

50376
1992
143

63392

50376
1992
143

N° d'ordre : 928

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE - FLANDRES ARTOIS**

pour obtenir

le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en spectrochimie

par

Eric LEVILLAIN

Ingénieur HEI



**MECANISMES D'OXYDOREDUCTION
DES IONS POLYSULFURES
DANS L'AMMONIAC LIQUIDE**

Soutenue le 4 JUIN 1992

Sommaire

Introduction Générale	4
Chapitre I :	
Les solutions de Soufre et de Polysulfures : Etude bibliographique	6
I.1. Introduction	7
I.2. Etudes spectroscopiques des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac	7
I.2.1. Les solutions de soufre dans l'ammoniac	7
I.2.2. Les solutions de polysulfures dans l'ammoniac	10
I.3. Etudes électrochimiques des solutions de soufre et de polysulfures	13
I.3.1. Etudes électrochimiques dans l'ammoniac	13
I.3.2. Etudes électrochimiques dans d'autres solvants	13
I.4. Les objectifs de ce travail	14
I.5. Les principaux résultats obtenus	15
I.6. Conclusion	19
I.7. Bibliographie	21
Chapitre II :	
Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide.	24
II.1. Introduction	26
II.2. Méthodes expérimentales	26
II.2.1. Principe de la voltampérométrie cyclique	26
II.2.2. Appareillage utilisé pour les expériences de voltampérométrie cyclique	28
II.2.3. Les cellules utilisées	28
II.2.4. Préparation des solutions	29
II.2.5. Choix de l'électrolyte support	31
II.3. Voltampérométrie des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide	36
II.3.1. Introduction	36
II.3.2. Présentation des voltammogrammes obtenus sur électrode d'or	38
II.3.3. Résultats - Discussion	47
II.4. Résultats observés sur électrode de carbone vitreux	87
II.5. Conclusion	91
II.6. Bibliographie	93

Chapitre III :	
Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures d'ammonium dans l'ammoniac liquide	95
II.1. Introduction	96
II.2. Résultats	97
III.2.1 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$	97
III.2.2 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$	97
III.2.3 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ pour $n < 4$	100
III.3. Discussion	102
III.3.1 Comparaison des pics R_1 , O_1 , O_2 dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ et Li_2S_6 : influence comparée de la vitesse de balayage.	102
III.3.2 Comparaison des pics R_2 et R_4 dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ et Li_2S_6 .	102
III.3.3 Comparaison des courants anodiques en milieu ammonium et en milieu lithium.	104
III.3.4 Interprétation des voltammogrammes pour $n < 4$.	104
III.4. Conclusion	106
III.5. Bibliographie	107
Chapitre IV :	
Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide	108
IV.1. Introduction	109
IV.2. Résultats et discussion	110
IV.2.1 Les réductions	110
IV.2.2 Les oxydations	114
IV.3. Conclusion	117
IV.4. Bibliographie	118
Chapitre V :	
Les impédances électrochimiques : Aspects théoriques et expérimentaux	120
V.1. Introduction	121
V.2. Analyse théorique des impédances électrochimiques	122
V.2.1. Principe	122
V.2.2. L'impédance de Gerischer	123
V.3. Partie expérimentale	129
V.3.1. Appareillage utilisé	129
V.3.2. Réalisation des expériences	129

V.4. Exploitation quantitative des impédances électrochimiques : traitement des données	134
V.4.1. Choix de la pondération	135
V.4.2. Prise en considération de l'aspect fractal de l'électrode	135
V.4.3. Expression de l'impédance Faradique pour le traitement quantitatif des données	137
V.5. Bibliographie	142
Chapitre VI :	
Etude de l'impédance électrochimique des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, Li_2S_n, $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ et S-NH_3, au potentiel d'équilibre sur électrode d'or.	144
VI.1. Introduction	145
VI.2. Impédance électrochimique des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$	146
VI.2.1 Influence de la température	147
VI.2.2 Influence de la concentration	153
VI.2.3 Influence de la stoechiométrie (n)	156
VI.3. Impédance électrochimique des solutions $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4\text{-NH}_3$	161
VI.4. Impédance électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$	164
VI.5. Impédance électrochimique des solutions S-NH_3	166
VI.6. Résultats - Interprétation - Discussion	169
VI.7. Conclusion	173
VI.8. Bibliographie	174
Conclusion Générale	175

Introduction Générale

L'objectif de ce travail est de réaliser une étude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide afin d'identifier et d'interpréter les phénomènes d'oxydoréduction présentés par les espèces en solution.

Des solutions de polysulfures dans des solvants non aqueux comme le DMF ou le DMSO ont déjà fait l'objet de quelques études électrochimiques publiées dans la littérature. Ces travaux cherchaient à étudier la réduction électrochimique du soufre. Une étude bibliographique de ces travaux sera présentée dans le premier chapitre de cette thèse, mais il faut mentionner que des solutions de polysulfures préparées par réduction électrochimique du soufre ne sont pas adaptées à une étude électrochimique approfondie.

L'ammoniac est un solvant idéal pour l'étude des polysulfures en solution parce qu'ils peuvent y être préparés *in situ*. Cette méthode de préparation utilise la propriété de l'ammoniac de solubiliser les métaux alcalins et le soufre. La réduction du soufre par le lithium (par exemple) dans l'ammoniac liquide permet donc de préparer des solutions de polysulfures de lithium Li_2S_n de composition et de concentration parfaitement contrôlées. L'ammoniac permet également de préparer des solutions de polysulfures d'ammonium en réduisant le soufre par le sulfure d'hydrogène. Ce changement de cation permet en fait d'étudier l'influence de l'acidité sur les polysulfures en solution, l'ion ammonium NH_4^+ étant l'acide le plus fort dans l'ammoniac. Nous verrons dans ce mémoire que l'acidité a une influence très importante sur les caractéristiques des polysulfures en solution. Cette influence provient d'abord de ce que S^{2-} est la forme la plus réduite du soufre en milieu neutre, tandis que HS^- joue ce rôle en milieu acide.

Ces solutions ont déjà été étudiées par différentes techniques spectroscopiques : spectrophotométrie, spectroscopie Raman, résonance paramagnétique électronique. Ces travaux ont permis d'obtenir des résultats, rappelés dans le chapitre I, qui ont été indispensables à l'interprétation des résultats électrochimiques. Inversement, nos expériences conduisent à modifier sensiblement certaines conclusions des expériences de spectrophotométrie.

Quelques résultats des expériences de spectrophotométrie seront constamment utilisés dans ce mémoire :

- S_6^{2-} est le polysulfure le moins réduit dans l'ammoniac. Il est partiellement dissocié et est en équilibre avec S_3^- , qui est le seul polysulfure radicalaire dans l'ammoniac. L'équilibre entre S_6^{2-} et S_3^- dépend beaucoup de la température ;
- de nombreux polysulfures sont dismutés ; cette dismutation dépend du polysulfure considéré et de l'acidité du milieu : les expériences de spectroscopie indiquent qu'en milieu lithium S_6^{2-} , S_3^{2-} et S_2^{2-} ne sont pas dismutés, tandis que S_4^{2-} est faiblement dismuté, et S_5^{2-} semble l'être totalement. En milieu ammonium, tous les polysulfures sont dismutés.

Il faut mentionner que ces résultats sont des caractéristiques des polysulfures en milieu ammoniac. Elles peuvent être significativement différentes dans d'autres solvants ; il est établi, par exemple, que dans des solvants comme le DMSO et le DMF, le polysulfure le moins réduit a un

degré supérieur à 6, mais qu'il est inférieur à cette valeur dans l'eau. Il nous semble cependant que l'ammoniac convient parfaitement à l'étude des polysulfures en solution. Il permet en effet de contrôler parfaitement la composition et la concentration des solutions. Il permet aussi d'étudier facilement l'influence de l'acidité. Il offre une large plage de potentiels accessibles pour les études électrochimiques. L'ammoniac offre aussi la possibilité de réaliser ces expériences dans une grande gamme de température. Nous montrons dans ce mémoire que l'étude des polysulfures en solution dans l'ammoniac peut être suffisamment approfondie pour servir de référence à des travaux dans d'autres solvants de manière à faire progresser la physico-chimie des polysulfures en solution.

Les solutions mentionnées ont déjà fait l'objet d'une étude électrochimique par Jehoulet *et al.*, relative essentiellement aux solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Ces travaux avaient montré que les deux espèces du couple redox $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ sont présentes à l'équilibre, comme conséquence de la dismutation de S_4^{2-} . Cette situation est assez inhabituelle dans des expériences de voltampérométrie. Les travaux de Jehoulet ont aussi mis en évidence le couplage entre la réaction de transfert et les équilibres en solution. Les expériences de voltampérométrie cyclique de Jehoulet ont été effectuées au voisinage du potentiel d'équilibre ; elles ont pu être effectuées sans électrolyte support parce que les espèces S_3^- et S_3^{2-} sont très minoritaires dans les solutions de tétrasulfure. Notre objectif a donc été de réaliser des expériences de voltampérométrie cyclique sur les différentes solutions de polysulfures en étudiant l'influence de la vitesse de balayage et de la température pour faciliter l'identification des équations chimiques couplées aux équations de transfert. Jehoulet avait effectué des mesures d'impédance pour des solutions de polysulfures dans l'ammoniac et il avait indiqué que les diagrammes expérimentaux dépendent considérablement de la composition (n), de la concentration et de la température. Nous avons eu pour objectif de parvenir à l'interprétation de l'ensemble de ces diagrammes d'impédance. Nous constaterons que les expériences de voltampérométrie cyclique et celles d'impédance se confirment mutuellement. Les expériences d'impédance mettront parfaitement en évidence le couplage de l'équation de transfert à des équilibres chimiques. Ce mécanisme conduit à un diagramme d'impédance d'allure caractéristique prédite par Gerischer en 1951. Nous appellerons donc les impédances correspondantes impédances de Gerischer. A notre connaissance, les systèmes étudiés illustrent pour la première fois ce type d'impédance.

Après le premier chapitre destiné à l'examen des caractéristiques déjà connues des solutions étudiées, nous présenterons trois chapitres relatifs aux travaux de voltampérométrie cyclique concernant successivement les solutions de polysulfures de lithium, de polysulfure d'ammonium et de soufre. Les deux derniers chapitres seront consacrés aux expériences d'impédance électrochimique et à leur interprétation.

Chapitre I

Les solutions de Soufre et de Polysulfures : Etude bibliographique

I.1. Introduction	7
I.2. Etudes spectroscopiques des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac	7
I.2.1. Les solutions de soufre dans l'ammoniac	7
I.2.2. Les solutions de polysulfures dans l'ammoniac	10
I.3. Etudes électrochimiques des solutions de soufre et de polysulfures	13
I.3.1. Etudes électrochimiques dans l'ammoniac	13
I.3.2. Etudes électrochimiques dans d'autres solvants	13
I.4. Les objectifs de ce travail	14
I.5. Les principaux résultats obtenus	15
I.6. Conclusion	19
I.7. Bibliographie	21

I.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique des solutions de soufre et de polysulfures, en considérant principalement les solutions dans l'ammoniac liquide. Cette étude présente d'abord les principales caractéristiques des espèces chimiques qui ont été identifiées dans ces solutions, ainsi que l'influence de l'acidité, de la stoechiométrie, de la concentration ou de la température. Nous effectuons ensuite une synthèse des travaux électrochimiques relatifs à ce type de solutions dans l'ammoniac liquide ou dans d'autres solvants. Nous donnons alors les objectifs de ce travail ainsi que les principaux résultats obtenus.

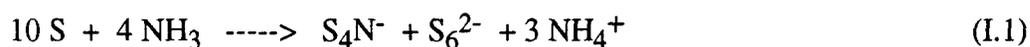
I.2. Etudes spectroscopiques des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac

I.2.1. Les solutions de soufre dans l'ammoniac

Connues depuis la fin du siècle dernier, les solutions de soufre dans l'ammoniac ont d'abord donné lieu à des travaux contradictoires que nous ne mentionnerons pas.

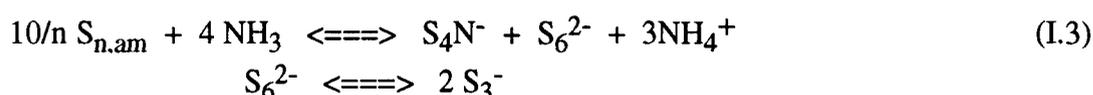
Leur compréhension a beaucoup progressé depuis la mise en évidence en 1982, par Chivers et Lau [1] et par Bernard *et al.* [2,3], de S_4N^- et de S_3^- , au moyen de la spectroscopie Raman. Chivers dans le cadre de travaux consacrés aux composés soufre-azote (S-N) avait identifié dans d'autres milieux l'anion S_4N^- [4,5,6,7] et le radical anion S_3^- [8]. Il avait suggéré dès 1977 que S_4N^- pouvait être le chromophore bleu des solutions de soufre dans l'ammoniac [9].

La mise en évidence d'une forme oxydée du soufre (S_4N^-) et d'une forme réduite (S_3^-) établissait que le passage en solution du soufre dans l'ammoniac s'effectue par un mécanisme de dismutation redox. Chivers [1] propose que la première étape de ce mécanisme est l'ouverture du cycle S_8 par attaque nucléophile de NH_2^- conduisant à l'espèce intermédiaire $S_8NH_2^-$ qui se dismute en donnant S_7N^- et HS^- . L'espèce S_4N^- serait alors formée par la dismutation de S_7N^- , comme il l'avait observé dans HMPA [5] ; des polysulfures d'ammonium seraient formés par réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène, le radical anion S_3^- résultant d'équilibres de dissociation ou de dismutation de polysulfures d'ammonium. Chivers ne proposait pas d'équation pour décrire les solutions à l'équilibre. Par contre, Bernard [2,3], en supposant que la dismutation de S_7N^- est complète et que le radical S_3^- résulte de la dissociation partielle de S_6^{2-} , propose les équations suivantes :



Dubois a alors entrepris une étude du spectre d'absorption et du spectre Raman de ces solutions en fonction de leur concentration, et de la température [10]. Pour identifier de manière convaincante les formes réduites du soufre en solution, il étudie également par les mêmes techniques, des solutions de polysulfures de lithium [11] et de polysulfures d'ammonium [12] dans

l'ammoniac ; nous ferons le bilan de cette étude dans la section I.2.2. La présence de l'ion NH_4^+ dans l'équation de dismutation proposée par Bernard (éq. I.1.) a naturellement conduit Dubois à examiner l'influence éventuelle de l'addition d'un amidure alcalin sur la concentration des formes oxydées et réduites du soufre en solution [13]. Prestel et Schindewolf [14-17] ayant publié des spectres d'absorption de solutions S- NH_3 , à -35°C , très différents de ceux qu'il avait obtenus, Dubois étudie aussi l'aspect cinétique de la solubilisation du soufre dans l'ammoniac [18,19]. Les expériences de Dubois montrent que la dismutation du soufre est incomplète dans l'ammoniac [18,19]. A l'équilibre, du soufre existe au degré d'oxydation zéro, mais sous une forme différente de S_8 cyclique. Cette espèce est notée S_{am} pour indiquer que cette espèce se trouve en solution dans l'ammoniac, mais il n'y a pas d'évidence que des molécules d'ammoniac interviennent dans sa composition. La concentration relative de S_{am} est estimée à 50 % pour les solutions diluées, ce qui signifie que la moitié du soufre solubilisé se retrouve dans cette espèce. Cette conclusion résulte de l'étude de l'influence de l'addition d'un amidure alcalin à une solution S- NH_3 [13]. Cette addition augmente progressivement l'oxydation des formes oxydées du soufre, et la réduction des formes réduites. L'addition d'un amidure se traduit d'abord par une forte augmentation de la concentration de S_4N^- , qui passe par un maximum ; l'espèce S_4N^- étant remplacée progressivement par S_3N^- dont la concentration passe aussi par un maximum. Mais il convient de dire que la mise en évidence de S_{am} était indirecte ; son absorption était localisée dans la région UV parce qu'on observe, sous l'influence d'un ajout d'amidure alcalin, la décroissance d'une bande située entre 250 et 300 nm. La concentration de S_{am} a été estimée en déterminant la concentration des autres espèces. En considérant que S_{am} contient n atomes de soufre, les solutions sont décrites par les équilibres suivants [19] :



Le travail de Dubois a montré que la cinétique de solubilisation du soufre est très lente. A 0°C , l'état d'équilibre n'est atteint qu'après plusieurs jours. Ceci permet de comprendre que plusieurs résultats, dans la littérature, avaient été obtenus pour des solutions qui étaient hors de l'équilibre. Les expériences de Dubois montrent que l'addition de chlorure d'ammonium à l'ammoniac ralentit les premières étapes de la solubilisation du soufre, tandis que l'addition d'un amidure alcalin les accélère [18]. Ceci confirme l'hypothèse de Chivers [1] sur le rôle de l'ion amidure NH_2^- dans le mécanisme d'attaque du cycle S_8 . Par contre, les expériences de Dubois montrent que l'ion S_7N^- n'est observé ni à l'équilibre, ni pendant la mise en solution et que S_4N^- est formé à partir de S_3N^- . Ceci conduit Dubois *et al.* [18] à modifier le mécanisme réactionnel proposé par Chivers.

Seelert et Schindewolf [20,21] ont effectué une étude chromatographique des solutions de soufre dans l'ammoniac en utilisant une détection spectrophotométrique. La séparation chromatographique des différentes espèces permet d'identifier les différentes bandes d'une espèce donnée. Les colonnes de chromatographie utilisées ne permettent pas cependant de mettre en évidence de manière satisfaisante les formes réduites (S_6^{2-} et S_3^-). On peut aussi se demander si la

méthode utilisée permet d'obtenir la concentration à l'équilibre des autres espèces. Seelert et Schindewolf ont aussi observé la grande influence de l'acidité sur les espèces en solution ; ils ont confirmé qu'une grande fraction du soufre solubilisé se trouve au degré d'oxydation zéro, mais ils ont trouvé que cette espèce est chargée négativement. L'analyse de leurs résultats expérimentaux les conduit à proposer pour l'espèce S_{am} la composition $S_4NH_2^-$. L'étude de Seelert et Schindewolf a confirmé les travaux de Dubois. Ils proposent pour l'espèce S_{am} la formule $S_4NH_2^-$.

Pinon [22,23] a étudié les solutions S-NH₃ par RPE. Il observe un signal RPE très large (150 G), de faible intensité et attribuable au radical anion S_3^- . Le signal est simple et Lorentzien. Son facteur g est égal à 2.029. La largeur de raie ΔH_{pp} du signal RPE augmente quand la température croît. Elle diminue faiblement lorsque la concentration de la solution augmente. Le mécanisme de relaxation est attribuable à un processus d'échange . Les études RPE montrent que le signal RPE de S_3^- , proportionnel à la concentration de S_3^- , augmente avec la température et que la concentration de S_3^- croît avec la concentration analytique et passe par un maximum en solution concentrée. Ce maximum est attribué à une compétition entre les forces coulombiennes de répulsion entre les S_3^- et les forces magnétiques qui tendent à l'appariement des spins. La concentration du radical est toujours faible : elle est au maximum égale à 3.10^{-3} M. Un résultat essentiel de ce travail est que S_3^- est le seul polysulfure radicalaire observable dans l'ammoniac.

Pinon [22,24] a aussi caractérisé les bandes d'absorption comprises entre 240 et 800 nm des différentes espèces en équilibre dans S-NH₃ (S_6^{2-} , S_3^- , S_{am} , S_4N^- et S_3N^-). Il confirme que S_7N^- n'est pas présent dans les solutions S-NH₃. Pour les solutions très diluées, S_3^- est l'espèce majoritaire à température ambiante et S_6^{2-} à 200K. Pour les solutions plus concentrées, le soufre de degré d'oxydation zéro, S_{am} , est l'espèce majoritaire. La décomposition des spectres d'absorption montre que S_{am} est caractérisée par trois bandes d'absorption. Cette espèce n'est donc pas encore caractérisée par sa composition chimique, mais son existence est indiscutable [22].

La non-observation de l'ion S_7N^- dans les solutions S-NH₃ a conduit Dubois [13,19] à étudier des solutions S_7NH-NH_3 . L'observation de l'ion S_4N^- et de S_{am} , par spectrophotométrie et par spectrométrie Raman, dans les solutions S_7NH-NH_3 montre que S_7N^- est dismuté. Dubois a également montré que S_3N^- et S_3^- sont présents, en faible quantité, dans ces solutions et que l'ajout d'amidure de potassium NH_2^- entraîne une diminution de la concentration de S_4N^- . Cette observation montre que l'ion S_7N^- est complètement dismuté dans l'ammoniac. En première approximation, la dismutation de S_7N^- peut donc s'écrire, en négligeant les concentrations des ions S_3^- et S_3N^- :



Il faut aussi prendre en considération que S_{am} , et S_4N^- , sont faiblement dismutés ce qui entraîne l'observation de faibles concentrations de S_3^- , S_6^{2-} et S_3N^- dans ces solutions.

Dans de récents travaux, Woolins *et al.* [25] interprètent leurs travaux de RMN ¹⁴N en affirmant que S_7N^- participe à 80 % des espèces S-N dans les solutions S-NH₃. Plus récemment, Chivers *et al.* [26] concluent de leurs travaux de RMN ¹⁴N et ¹⁵N que S_7N^- participe à 80 % des

Chivers *et al.* [26] concluent de leurs travaux de RMN ^{14}N et ^{15}N que S_7N^- participe à 80 % des espèces S-N dans les solutions S-NH₃. Les conclusions de ces auteurs sont déduites de la comparaison entre leurs études RMN des solutions $\text{S}_7\text{NH-NH}_3$ et S-NH₃. Leurs conclusions sont en désaccord avec les résultats de Dubois et de Schindewolf qui indiquent la dismutation complète de S_7N^- dans les solutions S-NH₃ et $\text{S}_7\text{NH-NH}_3$. Nous pensons que les expériences RMN et leur interprétation doivent être réexaminées [27].

I.2.2. Les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide

Bergstrom [28] a indiqué le premier la possibilité de faire réagir le soufre avec une solution d'un métal alcalin dans l'ammoniac pour réaliser la synthèse d'un polysulfure alcalin. Il a cherché à déterminer les polysulfures S_n^{2-} pouvant exister en solution dans l'ammoniac. Sa méthode était basée sur l'observation visuelle et sur la variation pondérale d'un barreau de soufre plongé dans la solution. Zintl *et al.* [29], Watt et Otto [30] ont abordé le problème par une méthode de dosage potentiométrique. Nelson et Lagowski [31] ont été les premiers à donner une certaine caractérisation spectrophotométrique des solutions de polysulfures alcalins en solution dans l'ammoniac liquide.

En vue d'identifier les formes réduites du soufre produites par la solubilisation du soufre dans l'ammoniac, Dubois a examiné à nouveau le problème des polysulfures en solution dans l'ammoniac liquide en utilisant la spectrophotométrie et la spectroscopie Raman ; il a examiné successivement le problème des polysulfures en milieu neutre [11] (polysulfure de lithium ; Li_2S_n) et celui des polysulfures en milieu acide [12] (polysulfures d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$). Il a montré que S_6^{2-} est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac et qu'il est en équilibre avec S_3^- . L'expérience a montré qu'à 200 K, S_3^- est complètement dimérisé en S_6^{2-} . Ses expériences ont indiqué qu'en milieu neutre, S_6^{2-} n'est pas dismuté ; par contre, pour une même concentration de solution, la concentration de S_3^- est plus faible en milieu ammonium qu'en milieu lithium, ce qui indique que S_6^{2-} est dismuté en milieu ammonium.

Les expériences de spectroscopie Raman [11] ont montré l'existence de S_4^{2-} en solution par comparaison avec les spectres Raman de tétrasulfures alcalins solides ou fondus. Les expériences de spectrophotométrie et de spectroscopie Raman permettent d'observer S_3^- dans les solutions dont la composition correspond globalement à Li_2S_4 ou à $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$, ce qui montre la dismutation de S_4^{2-} . D'après Dubois, la question de l'existence de S_5^{2-} est difficile à résoudre : cette espèce est au moins très fortement dismutée, mais aucune caractéristique qui serait propre à cette espèce n'a pu être mise en évidence. Pour S_3^{2-} , les expériences de Dubois indiquent qu'il n'est pas dismuté en milieu neutre, et qu'il l'est fortement en milieu acide.

Dubois a montré que les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ avec n égal ou supérieur à 4 peuvent être préparées avec des concentrations au moins égales à 3 M, alors que les solutions pour lesquelles n est égal ou inférieur à 3 sont saturées pour des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M. Par contre, les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ avec $n < 4$ peuvent être préparées avec des concentrations de l'ordre de 6 M. Cette propriété est liée à l'acidité du milieu et au fait que HS^- est la forme la plus réduite du

soufre en milieu acide et qu'elle est très soluble. Ceci conduit aussi à une dismutation plus forte des polysulfures en milieu ammonium.

Les résultats de Pinon [22,32] obtenus par RPE pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ sont similaires à ceux des solutions S-NH_3 . Le radical S_3^- est la seule espèce radicalaire détectée dans ces solutions. Sa concentration passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente. Le signal RPE de S_3^- des solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ a permis la calibration du spectromètre RPE par comparaison avec l'absorbance de cette espèce à 610 nm [33]. Cette méthode de calibration a permis de déterminer la concentration de S_3^- dans les différentes solutions étudiées [22,32]. La valeur de la concentration de S_3^- reste toujours assez faible : elle est égale à $12 \cdot 10^{-3}$ M au maximum observé dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$. Pinon montre également que la largeur de raie du signal RPE de S_3^- ne dépend pas du cation (Li^+ ou NH_4^+). Les études RPE confirment que S_6^{2-} n'est pas dismuté en milieu neutre, comme S_3^{2-} et S_2^{2-} . Par contre, S_6^{2-} et S_3^{2-} sont dismutés en milieu acide.

Les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ ont également joué un rôle essentiel dans la décomposition des spectres d'absorption des autres solutions car seuls S_3^- et S_6^{2-} sont présents dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ à l'équilibre [24]. Ces études ont permis de bien caractériser les polysulfures par de nouvelles bandes d'absorption (Tableau I.1.) de S_6^{2-} et de S_3^- .

Les principales caractéristiques des solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide peuvent être résumées ainsi, à la suite des différents travaux antérieurs :

* en milieu neutre : $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$

- si $1 < n < 3$, les S_n^{2-} ne sont pas dismutés.
- si $3 < n < 6$, les S_n^{2-} sont dismutés : S_4^{2-} faiblement et S_5^{2-} fortement.
- si $n = 6$, S_6^{2-} n'est pas dismuté et il est le seul polysulfure en équilibre avec S_3^- .
- si $n > 6$, ces milieux peuvent être considérés comme une solution de soufre dans une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$. Ces milieux sont donc d'autant plus acides que n est élevé, ce qui conduit évidemment à la dismutation de S_6^{2-} dans ces milieux.

Le polysulfure le plus réduit est S^{2-} , S_6^{2-} le moins réduit.

* en milieu acide : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$

- si $n > 1$, tous les polysulfures sont partiellement dismutés, et NH_4^+ est présent dans toutes les solutions. Pour les fortes stoechiométries, la dismutation de S_6^{2-} entraîne la présence de S_{am} en solution. Ces solutions, comme les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ont des propriétés d'autant plus voisines de celles des solutions S-NH_3 que n est élevé. La forme la plus réduite du soufre est HS^- . S_6^{2-} est le polysulfure le moins réduit.

La forte influence de la température sur l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est une caractéristique générale de ces solutions.

Tableau I.1 :

Caractéristiques spectrophotométriques des espèces présentes dans les solutions de soufre et polysulfures dans l'ammoniac liquide.

Espèces	Degré d'oxydation du soufre	λ (nm) au maximum d'absorbance	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	Commentaires
S_3N^-	+ 2/3	462, 292, 260	6500, 3700, 5300	Observé en faible concentration dans les solutions $S-NH_3$ diluées.
S_4N^-	+ 1/2	578, 376	16000	Principale forme oxydée du soufre observée dans les solutions $S-NH_3$.
S_7N^-	+ 2/7			Totalement dismuté dans l'ammoniac.
S_{am}	0	420, 300, 260 (par atome de soufre contenu dans S_{am})	310, 980, 1120	Espèce majoritaire dans les solutions $S-NH_3$, excepté en milieu très dilué.
S_6^{2-}	- 1/3	440, 330, 288, 244	2410, 6960, 4425, 9520	Polysulfure le moins réduit dans l'ammoniac. Seul polysulfure dissocié dans l'ammoniac.
S_3^-		610, 268	4300, 4000	Seul polysulfure radicalaire dans l'ammoniac.
S_5^{2-}	- 2/5			Semble totalement dismuté.
S_4^{2-}	- 1/2	406, 329, 260	1080, 3260, 7510	Modérément dismuté en milieu lithium.
S_3^{2-}	- 2/3	399, 322, 285-265, 248-233	540, 1980, CTTS, CTTS	Non dismuté et peu soluble en milieu lithium. Très dismuté en milieu ammonium.
S_2^{2-}	- 1	383, 310, 287-270, 246-232	---, ---, CTTS, CTTS	Non dismuté et peu soluble en milieu lithium. Très dismuté en milieu ammonium.
S^{2-} / HS^-	- 2			S^{2-} est la forme la plus réduite en milieu lithium HS^- est la forme la plus réduite en milieu acide.

I.3. Etudes électrochimiques des solutions de soufre et polysulfures

I.3.1. Etudes électrochimiques dans l'ammoniac liquide

D'un point de vue formel, le degré d'oxydation d'un ion polysulfure S_n^{2-} est $-2/n$. Les réactions entre polysulfures peuvent être considérées comme des réactions redox et étudiées par les techniques électrochimiques. Comme il a été indiqué dans la section précédente, de nombreux ions polysulfures sont plus ou moins dismutés. En conséquence, le niveau redox des solutions est bien défini et toutes les solutions présentent un potentiel d'équilibre stable et parfaitement défini.

Les seuls travaux électrochimiques antérieurs relatifs aux solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac ont été effectués par Jéhoulet [34]. Il a étudié le mécanisme de transfert de charge sur les solutions $Li_2S_4-NH_3$ [35], $Li_2S_6-NH_3$ et $(NH_4)_2S_4-NH_3$ [36,37] par voltampérométrie cyclique et par la méthode des impédances. Ses expériences de voltampérométrie cyclique ont été effectuées pour des surtensions inférieures à 500 mV du potentiel d'équilibre. Il a étudié l'influence de la température sur le mécanisme de transfert de charge. Ses expériences portent essentiellement sur les solutions de tétrasulfure en milieu neutre (Li_2S_4) et en milieu acide ($(NH_4)_2S_4$). Il montre que le transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre fait intervenir un transfert monoélectronique entre S_3^- et S_3^{2-} , ces deux espèces résultant de la dismutation de S_4^{2-} . Une étude théorique [38] a été développée pour traiter ce cas inhabituel en voltampérométrie cyclique d'une solution contenant les deux espèces conjuguées d'un même couple redox. Il montre que ce mécanisme de transfert de charge est pratiquement assimilable, en milieu neutre, à une réaction redox simple modérément rapide alors que cette réaction est fortement influencée par des réactions de dismutation des polysulfures en milieu acide. Ces conclusions sont confirmées par les expériences d'impédance électrochimique au potentiel d'équilibre. Les solutions $Li_2S_6-NH_3$ et $S-NH_3$ n'ont fait l'objet que d'une étude préliminaire.

Les travaux de Jéhoulet appelaient nécessairement une extension à toute la famille des solutions de polysulfures, et ses expériences de voltampérométrie nécessitaient une étude à des surtensions plus fortes.

I.3.2. Etudes électrochimiques dans d'autres solvants

La littérature présente quelques études de solutions de soufre dans des solvants non aqueux. Contrairement à l'observation faite dans l'ammoniac liquide et quelques amines, le soufre n'est pas dismuté dans ces solvants [39,40,41]. On admet que sa forme la plus stable en solution est la molécule cyclique S_8 [40,42,43]. Cependant, l'existence de molécules S_x , $x \neq 8$, a été envisagée en solution avec S_8 ; S_2 dans CS_2 [43], S_6 et S_7 dans l'acétonitrile, le méthanol, le DMSO ou cyclohexane [44]. Ces molécules seraient en très faible concentration ($< 1\%$ de la concentration totale) et leur stabilité dépendrait du caractère polaire du solvant.

Plusieurs auteurs ont étudié la réduction électrochimique du soufre dans des solvants non aqueux pour comprendre le mécanisme de formation de polysulfures à partir du soufre.

Merritt et Sawyer, en 1970 [45], furent les premiers à aborder ce problème dans le cas du DMSO. Martin [39] a ensuite repris cette étude en utilisant en parallèle la spectrophotométrie pour caractériser les espèces produites par la réduction de S_8 . Des études du même type ont été ensuite réalisées par d'autres auteurs pour le DMSO [40,41,46,47], le DMF [40,41], l'acétonitrile [48], le DMA [49,50,51] et CH_2Cl_2 [40,41].

La majorité de ces études utilisaient l'électrode à disque tournant, la coulométrie pour générer in situ, à partir du soufre S_8 , différentes stoechiométries globales S_n^{2-} , et la voltampérométrie cyclique, mais sans étude systématique de l'influence de la vitesse de balayage sur les courbes intensité-potentiel.

La conclusion principale de ces études est que la molécule S_8 est réductible, réduction mise en évidence par une vague de réduction. Lors d'une électrolyse au palier de diffusion de cette vague, le courant s'annule quand 8 électrons ont été consommés par 3 moles de S_8 ; la solution contient alors uniquement S_6^{2-} . C'est ce que traduit l'équation globale :



Différents mécanismes ont été proposés pour interpréter cette réaction.

En voltampérométrie cyclique, la réduction de S_8 est suivie, lors du balayage retour, d'un pic d'oxydation, souvent attribué à l'oxydation en S_8 de l'ion S_8^{2-} produit lors de la réduction. Cependant, à la lumière de nos travaux, cette oxydation devrait être attribuée à S_6^{2-} , ce qui repose le problème de la réduction de S_8 dans les solvants non aqueux. Il faut mentionner que pour tous les solvants étudiés, la stabilité des différents ions polysulfures et en particulier la nature du polysulfure le moins réduit (polysulfure supérieur), n'ont pas été clairement établies.

I.4. Les objectifs de ce travail

L'objectif central de cette étude est de comprendre le comportement électrochimique du soufre et des polysulfures dans l'ammoniac liquide. Cette étude est réalisée en milieu neutre et en milieu acide. Nous verrons que l'acidité influe considérablement sur les mécanismes de réarrangement des polysulfures formés à l'électrode.

Nous cherchons à identifier les différentes vagues d'oxydoréduction, observées par voltampérométrie cyclique dans le domaine de potentiel accessible dans l'ammoniac liquide puis à interpréter en terme de mécanismes simples et élémentaires les transferts de charge et les réarrangements chimiques qui interviennent.

La technique des impédances électrochimiques doit nous indiquer quantitativement les grandeurs des paramètres cinétiques des mécanismes réactionnels à l'équilibre.

Les deux techniques couplées nous permettent de comprendre l'influence de la température, de la concentration, de la stoechiométrie n et de l'acidité du milieu sur le comportement électrochimique des polysulfures.

I.5. Les principaux résultats obtenus

Pour faciliter la lecture de ce mémoire, nous présentons ci-dessous la synthèse des principaux résultats qui y sont développés. La voltampérométrie cyclique a permis d'établir les résultats suivants :

1- Les voltammogrammes expérimentaux sont toujours caractérisés par un potentiel d'équilibre bien défini, qui est associé à la présence, à l'équilibre, des deux espèces du couple redox S_3^-/S_3^{2-} . Le potentiel d'équilibre des solutions repéré par rapport au potentiel du couple S_3^-/S_3^{2-} , varie régulièrement avec la stoechiométrie n des solutions.

2- Pour des balayages cathodiques, l'espèce la plus facilement réductible est le radical S_3^- . Sa réduction est monoélectronique et réversible suivant :



A cause de l'équilibre



le pic de réduction de S_3^- est très sensible à la température et à la vitesse de balayage. A vitesse de balayage donnée, ce pic est d'autant plus faible que la température est plus basse. A température donnée, ce pic est d'autant plus intense que la vitesse de balayage est plus faible.

3- S_6^{2-} est réductible à un potentiel plus négatif que S_3^- . A basse température et vitesse élevée, la réversibilité de cette réduction est observée. L'intensité du pic de réduction et la simulation du mécanisme indiquent qu'il s'agit d'un processus monoélectronique :



Les difficultés d'observation de la réoxydation de S_6^{3-} montrent que cette espèce se décompose très rapidement. Les observations expérimentales suggèrent qu'elle se décompose suivant la réaction :



A basse température et forte vitesse, nous avons pu observer la réduction de S_6^{3-} . Nous n'avons pas pu observer la réversibilité de cette réduction, mais son influence sur la réoxydation de S_3^{2-} suggère le mécanisme :





4- Nous avons identifié le pic de réduction de NH_4^+ . Cette réduction produit l'hydrogène et est irréversible. Nous avons montré que ce pic est présent, mais de faible intensité dans les solutions Li_2S_4 , Li_2S_5 , Li_2S_6 et il croît dans l'ordre indiqué. Sa présence traduit la très faible dismutation de S_6^{2-} . Le polysulfure S_6^{2-} étant la forme la moins réduite du soufre dans l'ammoniac, sa dismutation va produire du soufre qui se solubilise en produisant NH_4^+ . Les travaux spectroscopiques antérieurs effectués au laboratoire avaient conduit à affirmer que S_6^{2-} n'était pas dismuté en milieu lithium. Les expériences de voltampérométrie montrent que S_6^{2-} est très légèrement dismuté ce qui semble compatible avec l'incertitude des expériences de spectroscopie. Notre observation est cependant capitale pour l'interprétation des diagrammes d'impédance.

5- Pour un potentiel plus négatif que celui de la réduction de NH_4^+ , on observe un pic qui doit être attribué à la réduction de S_4^{2-} . C'est en effet le pic cathodique le plus intense observé dans les solutions $Li_2S_4-NH_3$. Pour des potentiels plus négatifs, on observe d'autres pics de réduction dont certains sont associés à des espèces adsorbées. Ces pics n'ont pas pu être interprétés de manière sûre.

6- En direction anodique, la première oxydation rencontrée dépend de la stoechiométrie de la solution. Nous avons mis en évidence six vagues d'oxydation dans toutes les solutions, hormis celle de l'ammonium.

La première oxydation sur l'échelle des potentiels concerne l'oxydation de S_3^{2-} , son identification est facilitée par l'existence du couple S_3^-/S_3^{2-} .

La seconde oxydation est attribuée à S_4^{2-} . Ceci est mis en évidence par l'étude des solutions Li_2S_4 . Elle est totalement irréversible et conduit à l'augmentation de la concentration des polysulfures S_3^-/S_6^{2-} . Nous interprétons cette oxydation par un transfert monoélectronique qui conduit au radical S_4^- instable et nous proposons le mécanisme de réarrangement suivant :



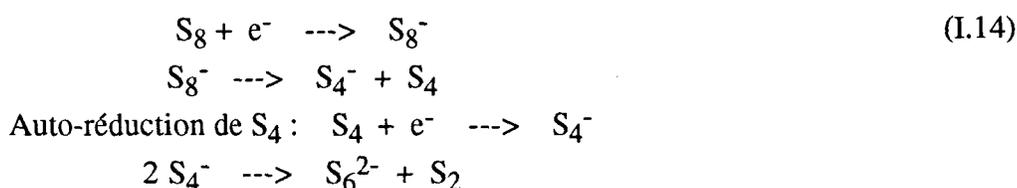
S_2 est une espèce non électroactive dans l'ammoniac.

Cette oxydation est suivie par celle qui ne peut être que l'oxydation de S_6^{2-} ; elle est aussi monoélectronique et irréversible. Elle conduit à S_6^- qui se décompose en $S_4^- + S_2$. Cette vague est exaltée par un mécanisme catalytique, liée au réarrangement de S_4^- qui produit S_6^{2-} .



La quatrième oxydation est peu séparée de l'oxydation de S_6^{2-} (# 100 mV). Elle est irréversible et monoélectronique. Elle est attribuée à l'oxydation de S_4^- et entraîne la formation de S_8 . Cette décomposition est en compétition avec la formation d'une espèce telle que S_6 ou S_3 , réductible à ces potentiels.

7- La réduction de S_8 est observée à des potentiels situés entre l'oxydation de S_3^{2-} et celle de l'oxydation de S_4^{2-} . Elle possède les caractéristiques de la réduction d'une espèce adsorbée à l'électrode et conduit à l'augmentation de la concentration des polysulfures S_3^-/S_6^{2-} . Nous interprétons la réduction de S_8 par un transfert monoélectronique suivant le mécanisme :

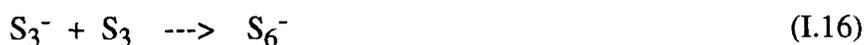


Il faut indiquer que la réduction de S_8 peut être observée dans l'ammoniac parce que sa solubilisation dans l'ammoniac est très lente.

8- La cinquième oxydation est attribuée à S_3^- . Elle est réversible et monoélectronique suivant :



Le profil de cette vague suggère une réaction couplée du type :



La dernière oxydation est interprétée par un transfert monoélectronique et réversible sur S_6^- suivant :



Toutes ces oxydations sont interprétées par des transferts monoélectroniques et par des mécanismes composés de réactions élémentaires. Elles sont présentes dans toutes les solutions étudiées et sont indépendantes de l'acidité et de la nature de l'électrode. Signalons enfin que ces mécanismes ne font pas intervenir des formes oxydées du soufre comme S_4N^- et S_3N^- , dont nous n'avons pu observer ni l'oxydation, ni la réduction.

9- Les résultats expérimentaux obtenus par la méthode des impédances présentent des variations considérables avec la température, la concentration et la stoechiométrie des solutions, mais ces

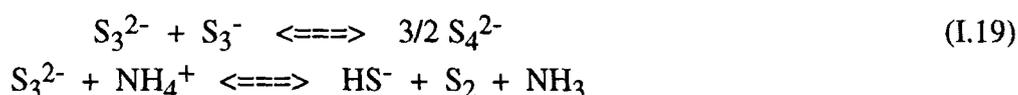
résultats peuvent être traités et interprétés par un modèle unique. Ils ont été traités par une méthode de moindres carrés non linéaires utilisant la procédure Levenberg-Marquardt.

10- Les résultats montrent que l'impédance expérimentale peut être analysée sur la base du modèle où la capacité de double couche C_{dc} est en parallèle sur l'impédance Faradique Z_F , qui est assimilée à la somme de la résistance de transfert de charge R_{ct} associée à l'équation électrochimique de transfert de charge en série avec une, deux ou trois impédances de Gerischer. Ces impédances de Gerischer sont caractéristiques du couplage cinétique d'une des espèces électroactives avec un équilibre chimique en solution. Ce genre d'impédance avait fait l'objet d'un travail théorique de Gerischer en 1951, mais aucune évidence expérimentale ne semble en avoir été donnée avant nos travaux. Une impédance de Gerischer Z_{Gi} peut être décrite par deux paramètres : A_{Gi} dépend des concentrations des espèces intervenant dans l'équation chimique couplée, et k_{Gi} qui est une fonction des constantes de vitesse de cette même équation. Nous avons montré qu'il est préférable d'introduire une pondération des résultats par le module de l'impédance. Nous avons aussi montré que l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est meilleur lorsque l'on tient compte de la dimension fractale de l'électrode. Cette dimension fractale de l'électrode devient un paramètre du modèle, qui est évidemment toujours proche de 1. L'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux permet d'obtenir les différents paramètres du modèle : résistance de solution R_s , capacité de double couche C_{dc} , résistance de transfert de charge R_{ct} , dimension fractale de l'électrode p , et autant de couples (A_{Gi}, k_{Gi}) que d'impédances de Gerischer dans le diagramme expérimental. Les valeurs obtenues pour ces paramètres présentent des continuités remarquables en fonction de la température, de la concentration et de la stoechiométrie des solutions.

11- La continuité des résultats montre que les impédances au potentiel d'équilibre des solutions sont gouvernées par la même équation redox :



12- Les études de voltampérométrie cyclique ont montré que l'équilibre entre S_3^- et S_6^{2-} a des constantes de vitesse très élevées. Cet équilibre n'aura pas d'influence sur les impédances dans la gamme des fréquences utilisées. Les études de voltampérométrie cyclique ont montré que S_3^{2-} intervient dans deux équilibres, que l'on peut qualifier d'équilibres associés au réarrangement de S_3^{2-} :



Les expériences ont finalement montré que le premier équilibre est moins "rapide" que le second, mais pour attribuer sans ambiguïté chaque impédance de Gerischer à un des équilibres ci-dessus,

nous avons étudié des solutions de tétrasulfures mixtes de lithium et d'ammonium $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ permettant d'examiner la continuité des modifications du diagramme en passant des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ (qui ont une concentration importante de NH_4^+) aux solutions Li_2S_4 (qui ont une concentration très faible en NH_4^+).

13- Dans toutes les solutions étudiées, l'impédance observée aux plus hautes fréquences doit être associée à la réaction équilibrée de S_3^{2-} et de NH_4^+ . Celle qui est observée aux fréquences plus basses, lorsqu'on observe seulement deux impédances de Gerischer, doit être attribuée à la réaction équilibrée de S_3^{2-} et de S_3^- . Une troisième impédance de Gerischer est observée dans les solutions de polysulfures d'ammonium à des températures supérieures à 30°C . Mais Z_{G2} et Z_{G3} sont alors peu séparées dans le domaine des fréquences, ce qui rend difficile l'attribution des équilibres associés à Z_{G2} et à Z_{G3} , mais un troisième équilibre doit inévitablement provenir de l'évolution de S_2 dans le milieu ammoniac, provenant de la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ , et produire, comme le fait le soufre dans l'ammoniac, le radical S_3^- parmi d'autres espèces chimiques.

I.6. Conclusion

Après ce chapitre d'introduction consacré à l'étude bibliographique des solutions étudiées, nous consacrerons les chapitres II, III et IV aux études de voltampérométrie cyclique et les chapitres V et VI aux méthodes d'impédance électrochimique. Deux annexes constituent la fin de ce mémoire ; l'annexe A présente la technique de simulation des mécanismes électrochimiques et l'annexe B présente le traitement mathématique des impédances de Gerischer.

Le tableau I.2 permettra de faciliter l'identification des vagues d'oxydoréduction des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide pour tout ce document.

Tableau I.2 :

Tableau d'identification des vagues d'oxydoréduction des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide.

(O : Oxydation - R : Réduction)

Nomenclature des vagues d'oxydoréduction	Identification	Degré d'oxydation par rapport au soufre	Position en mV par rapport au potentiel de S_3^-/S_3^{2-} (± 50 mV)
Oxydation du solvant	NH_3	-	> 1500
$O_6 / R(O_6)$	S_6^- / S_6	-1/6 / 0	+1400
$O_5 / R(O_5)$	S_3^- / S_3	-1/3 / 0	+1100
O_4	S_4^-	-1/4	+ 700
O_3	S_6^{2-}	-1/3	+ 600
O_2	S_4^{2-}	-1/2	+ 500
R_0	S_8	0	entre 100 et 400
R_1 / O_1	S_3^- / S_3^{2-}	-1/3 / -2/3	0
$R_2 / O(R_2)$	S_6^{2-} / S_6^{3-}	-1/3 / -1/2	- 200
$R_3 / O(R_3)$	S_6^{3-} / S_6^{4-}	-1/2 / -2/3	- 400
R_4	NH_4^+	-	entre - 500 et -700
R_5	S_4^{2-}	-1/2	- 800
R_6	S_3^{2-}	-2/3	-1200
R_7	S_2^{2-}	-1	-1400
electron solvaté du solvant	e^- solvaté de l'ammoniac	-	< - 1500

I.7. Bibliographie

1. T. Chivers, C. Lau
Inorg. Chem., 21, 453, 1982.
2. L. Bernard
Thèse de doctorat d'Ingénieur, Lille, 1982.
3. L. Bernard, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Nouv. J. Chim., 9, 199, 1985.
4. T. Chivers, I. Drummond
J. Chem. Soc., Chem. Commun, 734, 1973
5. T. Chivers, I. Drummond
Inorg. Chem., 13, 1222, 1974.
6. T. Chivers, W.G. Laidlaw, R.T. Oakley, M. Trsic
J. Am. Chem. Soc., 102, 5774, 1980.
7. T. Chivers, I. Drummond
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
8. T. Chivers
Nature, 252, 32, 1974.
9. T. Chivers
Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Hour Groups Elements
A.L. Rheinold ed., Chap. 22, p. 546, Elsevier, Amsterdam, 1977.
10. P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
11. P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
12. P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
13. P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
14. H. Prestel, V. Schindewolf
Der Bunsenges Phys. Chem., 90, 150, 1986.
15. H. Prestel, V. Schindewolf
Z. Anorg. Allg. Chem., 551, 21, 1987.
16. H. Prestel, V. Schindewolf
Z. Phys. Chem., 148, 97, 1986.
17. H. Prestel
Thèse, Université de Karlsruhe, 1986.
18. P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.

19. P. Dubois
Thèse de Doctorat, n° 114, Lille, 1987.
20. S. Seelert
Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.
21. S. Seelert, U. Schindewolf
Phosphorus and Sulfur, 48, 275, 1990.
22. V. Pinon
Thèse de Doctorat, n° 590, Lille, 1990.
23. V. Pinon, E. Levillain,, J.P. Lelieur
J. Phys. Chem., 95, 6462, 1991.
24. V. Pinon, J.P. Lelieur
Inorg. Chem., 30, 2260, 1991.
25. I.P. Parkin, J.D. Woolins
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 511, 1990.
26. T. Chivers, D.D. Mc Intyre, K.J. Schmidt, H.J. Vogel
J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1341, 1990.
27. J.P. Lelieur, A. Demortier, E. Levillain
Journal de Physique 1, C5 - 209, 1992.
28. F.W. Bergstrom
J. Am. Chem. Soc., 48, 146, 1926.
29. E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf
Z. Phys. Chem., A154, 1, 1931.
30. G.W. Watt, J.B. Otto
J. Electrochem. Soc., 98, 1, 1981.
31. J.T. Nelson, J.J. Lagowski
Inorg. Chem., 6, 862, 1967.
32. V. Pinon, E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur
Journal de Physique 1, C5 - 223, 1992.
33. V. Pinon, E. Levillain, J.P. Lelieur
J. Magn. Res., Vol. 96, 31, 1992.
34. C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
35. C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 292, 153, 1990.
36. C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
37. C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 296, 77, 1990.
38. A. Demortier, C. Jehoulet
J. Electroanal. Chem. 283, 15, 1990.

39. R.P. Martin, W.H. Doub, J.L. Roberts, D.T. Sawyer
Inorg. Chem., 12 (8), 1921, 1979.
40. M. Delamar, J.C. Marchon
J. Electroanal. Chem., 63, 351, 1975.
41. J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, G. Demange
Electrochimica Acta, 21, 119, 1976.
42. G.A. Ozin
J. Chem. Soc., A, 116, 1969.
43. C. Courty
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 273, 193, 1971.
44. B. Meyer
Sulfur, Energy and Environnement
Elsevier Amsterdam, 1977.
45. M.W. Merritt, D.T. Sawyer
Inorg. Chem., 9, 211, 1970.
46. Xie Nai-Xian, Huang Yi-Xiang
Acta Chimica Sinica, 46, 631-638, 1988.
47. Xie Nai-Xian, Huang Yi-Xiang
Acta Chimica Sinica, 47, 227-232, 1989.
48. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki, M. Hojo
Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 2851, 1980.
49. J. Paris, V. Plichon
Electrochimica Acta, 26 (12), 1823, 1981.
50. J. Paris
Thèse de Doctorat d'état ès-Sciences Physiques, Tours, 1984.
51. J. Paris, V. Plichon
Electrochimica Acta, 27 (10), 1501, 1982.

Chapitre II

Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide.

II.1. Introduction	26
II.2. Méthodes expérimentales	26
II.2.1. Principe de la voltampérométrie cyclique	26
II.2.2. Appareillage utilisé pour les expériences de voltampérométrie cyclique	28
II.2.3. Les cellules utilisées	28
II.2.4. Préparation des solutions	29
II.2.5. Choix de l'électrolyte support	31
II.3. Voltampérométrie des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide	36
II.3.1. Introduction	36
II.3.2. Présentation des voltammogrammes obtenus sur électrode d'or	38
II.3.3. Résultats - Discussion	47
II.3.3.1. Principales caractéristiques du couple S_3^- / S_3^{2-} .	47
II.3.3.2. Observation du couple S_3^- / S_3^{2-} dans les différentes stoechiométries.	47
II.3.3.3. L'intensité des pics O_1 et O_2 dépend de la cinétique de réarrangement de S_3^{2-} .	53
II.3.3.4. Le pic R_2 doit être attribué à la réduction de S_6^{2-} .	56
II.3.3.5. Caractéristique de la réduction de S_6^{2-} (R_2).	56
II.3.3.6. Le pic R_3 correspond à la réduction de S_6^{2-} .	60
II.3.3.7. Variation de R_1 avec n.	65
II.3.3.8. La vague R_4 correspond à la réduction de NH_4^+ .	67
II.3.3.9. Observations expérimentales relatives à O_2 .	69

II.3.3.10. Observations expérimentales relatives à O_3 et O_4 .	71
II.3.3.11. Observations expérimentales relatives à O_5 et O_6 .	75
II.3.3.12. Observations expérimentales relatives à R_0 .	75
II.3.3.13. Interprétation de O_2 , O_3 , O_4 , O_5 et O_6 .	78
II.3.3.14. Identification de la réduction R_0 .	84
II.3.3.15. Identification et interprétation de R_4 .	85
II.3.3.16. Identification et interprétation de R_6 .	87
II.4. Résultats observés sur électrode de carbone vitreux	87
II.5. Conclusion	91
II.6. Bibliographie	93

II.1. Introduction

L'étude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide est abordée par deux techniques : la voltampérométrie cyclique et les impédances électrochimiques.

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées pour les études de voltampérométrie cyclique (le chapitre IV sera consacré aux impédances électrochimiques) puis nous abordons l'étude par voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide.

II.2. Les méthodes expérimentales

II.2.1. Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier linéairement le potentiel avec le temps selon un cycle décrit par la figure II.1 et à enregistrer le courant pendant cette variation [1,2,3]. Le cycle décrit par la figure II.1 est un exemple théorique. Soit la réaction électrochimique suivante :



Nous notons E_0 le potentiel standard associé au couple Ox/R. Nous supposons le système réversible au sens des électrochimistes (transfert électronique infiniment rapide) et non perturbé par des réactions chimiques couplées à la réaction électrochimique. Si la concentration (C_0^*) à l'équilibre de l'espèce oxydée O est négligeable, on peut choisir un potentiel initial E_i plus négatif que E_0 afin de ne pas réaliser de réaction à l'électrode. Lorsqu'on applique un balayage linéaire du potentiel du type :

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

où E est le potentiel de l'électrode de travail, v la vitesse de balayage et t' le temps associé au potentiel d'inversion, on observe d'abord un courant résiduel. Lorsque le potentiel E se rapproche de E_0 , la vitesse d'oxydation de l'espèce réduite augmente, ce qui a pour effet d'augmenter le courant cathodique. Lorsque la vitesse de disparition de l'espèce réduite devient trop grande, sa concentration à l'électrode s'annule et les espèces réduites diffusent vers la surface de l'électrode. A ce moment, le courant est réduit à un courant de diffusion qui décroît avec le temps en $1/(\pi D t)^{-1/2}$ (dans des conditions de diffusion semi-infinie et pour une électrode plane, D est le coefficient de diffusion de l'espèce). On observe la décroissance du courant associé au potentiel E_λ (Fig. II.2.). A cet instant comme l'indiquent les profils de concentration de l'espèce réduite à la surface de l'électrode (Fig. II.3), la concentration de l'espèce réduite à la surface de l'électrode est nulle, alors que celle de l'espèce oxydée est importante. Lorsque le sens du balayage est inversé ($t > t'$), on se

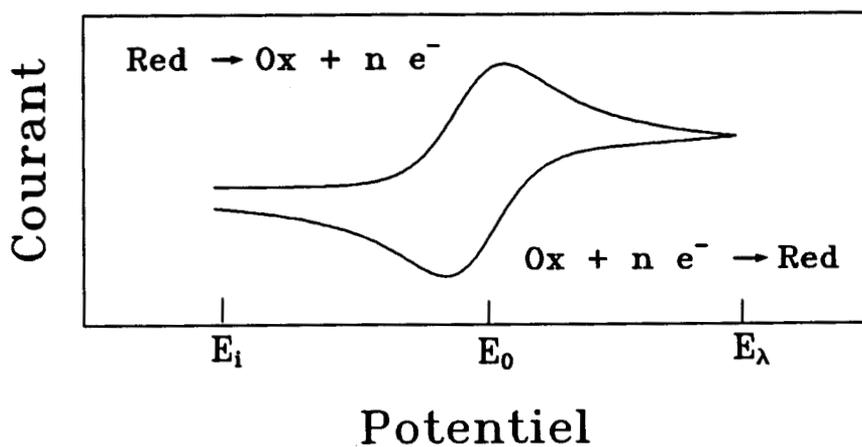


Fig. II.1. : Courbe intensité-potentiel (voltammogramme) obtenu lors d'un balayage cyclique de potentiel.

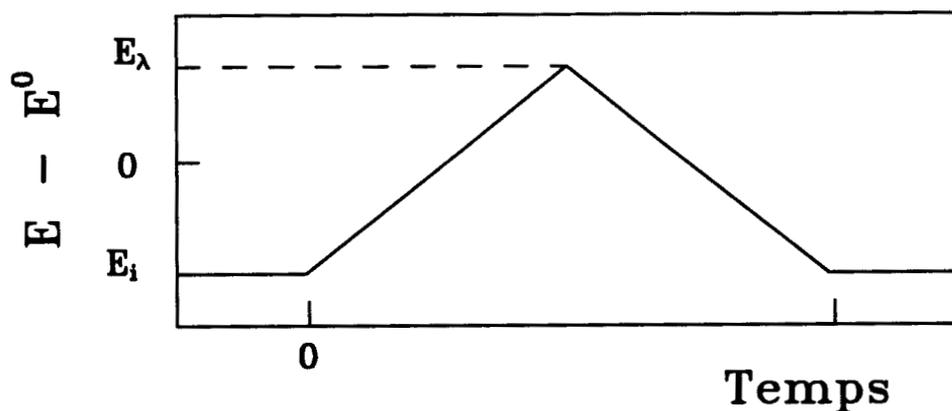


Fig. II.2. : Balayage cyclique de potentiel.

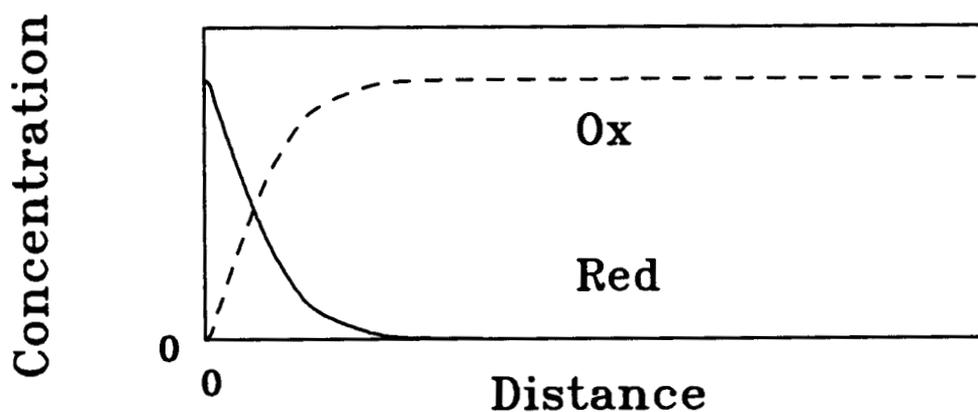


Fig. II.3. : Profil de concentration de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée à l'électrode à la fin de la première partie du balayage de potentiel.

retrouve dans des conditions similaires aux conditions de départ, le même phénomène va se produire mais, cette fois, du côté anodique. Dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide entre espèces stables et solubles, les potentiels de pics sont indépendants de la vitesse de balayage, les courants de pic sont proportionnels à la concentration de l'espèce électroactive et à la racine carrée de la vitesse de balayage v . Dans les figures de ce mémoire, sauf mention contraire, le courant est normalisé à $v^{1/2}$. Lorsque le système électrochimique s'écarte des conditions idéales, les variations des voltammogrammes avec la vitesse de balayage permettent un diagnostic rapide sur le système. C'est particulièrement le cas lorsque l'espèce produite par la réaction électrochimique est instable et réagit en solution. La vitesse de balayage est alors un paramètre important. A vitesse très élevée, la réaction chimique en phase homogène peut être considérée comme "gelée" : on obtient la réponse d'un système non perturbé. A l'opposé, pour une vitesse de balayage faible, la réaction chimique peut s'effectuer, la concentration de l'espèce électroactive produite par la réaction électrochimique diminue fortement : le courant associé à sa transformation électrochimique ne sera plus observé. Pour étudier des systèmes perturbés par des réactions chimiques rapides, il est donc indispensable de pouvoir utiliser des vitesses de balayage élevées.

Dans ce mémoire, les conventions de signe sont celles préconisées par l'IUPAC, les potentiels et les courants anodiques sont positifs ; les potentiels et les courants cathodiques sont négatifs.

II.2.2. Appareillage utilisé pour les expériences de voltampérométrie cyclique

Les courbes de voltampérométrie cyclique sont enregistrées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EGG 273. Les expériences sont pilotées par un ordinateur de type compatible IBM PC, sous un système d'exploitation MS-DOS, par un logiciel de notre conception. Les communications appareil de mesure-ordinateur se font par le bus IEEE (Standard GPIB).

Les balayages en potentiel sont effectués à partir d'un potentiel initial qui est l'origine des surtensions. Ce potentiel peut être le potentiel d'équilibre ou un potentiel imposé. Nous pouvons réaliser des surtensions de plus de 2 V par rapport au potentiel initial. Les vitesses de balayage utilisables varient de 1 mV/s à 50 V/s. En général, nous utilisons des vitesses variant de 20mV/s à quelques V/s. Pour minimiser les perturbations en potentiel ou en courant, l'amplificateur du potentiostat est placé le plus près possible de la cellule à étudier.

Une compensation de chute ohmique de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appliquée si nécessaire. Les expériences sont réalisées avec un montage à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode.

II.2.3. Les cellules utilisées

Les cellules électrochimiques ont deux parties : une partie en polyéthylène qui contient les électrodes et une partie en verre pour la préparation de la solution. La partie en polyéthylène a des dimensions assez réduites pour limiter l'encombrement, pour faciliter l'agitation de la cellule entre

des manipulations consécutives, pour optimiser le positionnement des électrodes et minimiser la correction de chute ohmique. Cette partie peut contenir entre 30 et 50 cm³ de solution. Elle est couplée à une verrerie qui comporte un ou deux ballons suivant la solution à préparer. Une fois l'équilibre chimique atteint, la solution est transférée dans la partie en polyéthylène. La verrerie est en partie éliminée par scellement ou déconnectée totalement et remplacée par un bouchon. Cette opération s'effectue à basse température pour limiter la pression de vapeur de l'ammoniac dans la cellule. Les joints d'étanchéité limitent l'utilisation de la cellule à environ - 50°C. Pour des températures inférieures, ces joints durcissent et perdent leur propriété d'élasticité.

Ce type de cellule nous permet de travailler à des températures maximales de l'ordre de 60°C. Au delà, la pression interne exercée par l'ammoniac augmente les risques de fuite. Les électrodes de travail peuvent être en or, en platine ou en carbone vitreux. Ce sont des embouts de type Tacussel de 2, 3 ou 5 mm. Avant chaque expérience, les électrodes de travail sont polies de façon classique par l'intermédiaire d'alumine de diverses tailles (0.02 à 0.3 μ). Il est à noter que nous travaillons toujours avec une électrode plane de géométrie bien définie.

La contre-électrode est une tige de tungstène de 2 mm de diamètre. Le tungstène est inerte chimiquement et électrochimiquement pour notre système. C'est de plus un bon conducteur.

L'électrode de référence est également une tige de tungstène. Nous utilisons donc une quasi-référence et non une électrode de référence absolue. Ce choix simplifie la réalisation des expériences et nous donne satisfaction. Nous observons toujours un potentiel d'équilibre stable et reproductible. Les expériences de voltampérométrie cyclique sont effectuées à partir du potentiel d'équilibre, qui est donc l'origine des surtensions. A partir du potentiel d'équilibre, la direction initiale du balayage en potentiel peut être positive (anodique) ou négative (cathodique). Dans la suite de ce mémoire, les termes départ anodique ou départ cathodique seront utilisés pour l'une ou l'autre situation.

II.2.4. Préparation des solutions

On examine ici brièvement la méthode de préparation de toutes les solutions utilisées dans ce travail.

II.2.4.1. Les solutions S-NH₃

Le soufre (Fluka, 99.999 %) ou l'heptasulfurimide (préparation au laboratoire) est pesé à 0,2 mg près avant d'être introduit dans la cellule. La cellule, connectée à une ligne à vide, est pompée sous vide secondaire (environ 10⁻⁶ Torr) pendant quelques heures. L'ammoniac, séché sur potassium, est alors condensé sur le soufre ou l'heptasulfurimide à la température de l'azote liquide. La quantité d'ammoniac est déterminée par volumétrie en phase gaz. La cellule est ensuite scellée et maintenue plusieurs jours à 0°C pour que la solubilisation soit complète.

La concentration des solutions est caractérisée par le rapport molaire :

$$R = \frac{NH_3}{S} \quad (II.3)$$

La molarité des solutions est alors donnée approximativement par :

$$C_0 = \frac{36}{R} \quad (II.4)$$

Cette définition de la molarité est la même dans les solutions de polysulfures d'ammonium et de lithium dont le rapport molaire R est défini ci-dessous.

II.2.4.2. Les solutions $(NH_4)_2S_n-NH_3$

Nous préparons ces solutions par réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène dans l'ammoniac suivant la réaction :

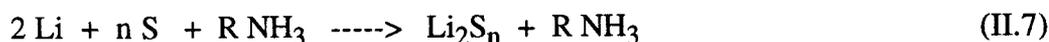


La quantité de H_2S est déterminée par volumétrie en phase gaz. L'incertitude sur la valeur n de la stoechiométrie est inférieure à 0,1. Le rapport molaire de ces solutions est défini par rapport à la quantité d'ammoniac qui n'a pas participé à la réaction

$$R = \frac{NH_3}{(NH_4)_2S_n} \quad (II.6)$$

II.2.4.3. Les solutions de polysulfures de lithium

Le lithium (Fluka, 99 %) et le soufre sont pesés en boîte à gants. Cette boîte fonctionne sous atmosphère d'argon et possède un système d'épuration pour l'eau, l'oxygène et l'azote. Cette épuration est indispensable pour éviter l'oxydation du lithium et sa nitruration. Le lithium est pesé à 0,1 mg près et la masse du soufre est ensuite déterminée afin d'obtenir une solution de composition Li_2S_n suivant la réaction :

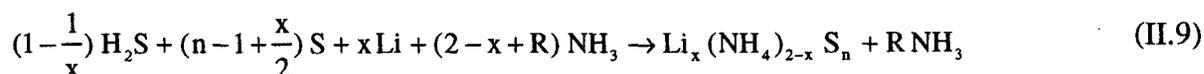


L'incertitude sur le coefficient stoechiométrique n est inférieure à 0.1. Le rapport molaire de ces solutions est défini par :

$$R = \frac{NH_3}{Li_2S_n} \quad (II.8)$$

II.2.4.4. Les solutions de polysulfures mixtes

Ces solutions n'ont été étudiées que par la méthode des impédances. L'intérêt de ces solutions apparaîtra dans les chapitres relatifs aux méthodes d'impédances. Les solutions de polysulfures mixtes sont un "mélange" de polysulfures de lithium et d'ammonium préparées suivant la réaction :



La préparation doit être faite en deux étapes. La première consiste à préparer une solution ($\text{Li}_x\text{S}_n + R \text{NH}_3$) comme une solution classique de polysulfure de lithium. Lorsque le lithium et le soufre sont passés en solution et ont réagi, la quantité nécessaire d' H_2S est ajoutée afin d'obtenir une solution $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_n + R \text{NH}_3$. Cette procédure en deux étapes suivant l'ordre indiqué est impérative pour éviter la formation d'hydrogène par réaction de NH_4^+ sur l'électron solvaté. Le rapport molaire R est défini par :

$$R = \frac{\text{NH}_3}{\text{Li}_x (\text{NH}_4)_{2-x} \text{S}_n} \quad (\text{II.10})$$

II.2.5. Choix de l'électrolyte support

Les études de Jéhoulet [4] effectuées pour de faibles surtensions avaient été réalisées sans électrolyte support. L'électrolyte support à utiliser doit être bien évidemment inerte pour les solutions étudiées. Il a pour rôle d'introduire des ions indifférents, c'est-à-dire non électroactifs, pour diminuer la contribution de la migration sur le transfert de matière des espèces électroactives et des produits des réactions électrochimiques. De plus, l'ajout d'électrolyte support diminue la résistance de la solution. Notre choix s'est porté sur le nitrate de lithium LiNO_3 pour toutes les raisons citées ci-dessus mais aussi parce qu'il possède le même cation Li^+ que les solutions de polysulfures neutres. Les conditions d'utilisation du nitrate de lithium sont rigoureuses car ce produit hygroscopique forme rapidement des hydrates [5]. Toutes les manipulations d'électrolyte support sont donc effectuées en boîte à gants, comme pour les préparations des solutions contenant du lithium. Les traces éventuelles d'eau sont éliminées lors du pompage des cellules sur ligne à vide. Par précaution, les ballons qui contiennent l'électrolyte support sont chauffés sous vide à plus de 80°C sous vide, température supérieure à la température de décomposition de l'hydrate $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (environ 60°C).

Les figures II.4 et II.5 illustrent les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ en présence ou non d'électrolyte support. L'absence d'électrolyte support déforme les vagues d'oxydoréduction et déplace considérablement les positions des vagues avec la vitesse de balayage et la température. Ces problèmes sont éliminés par l'ajout d'électrolyte. Les vagues sont bien résolues, la position des vagues se déplace peu avec la température et la vitesse de balayage. Tout se passe comme si l'ajout d'électrolyte accélérât les transferts électroniques. L'ajout

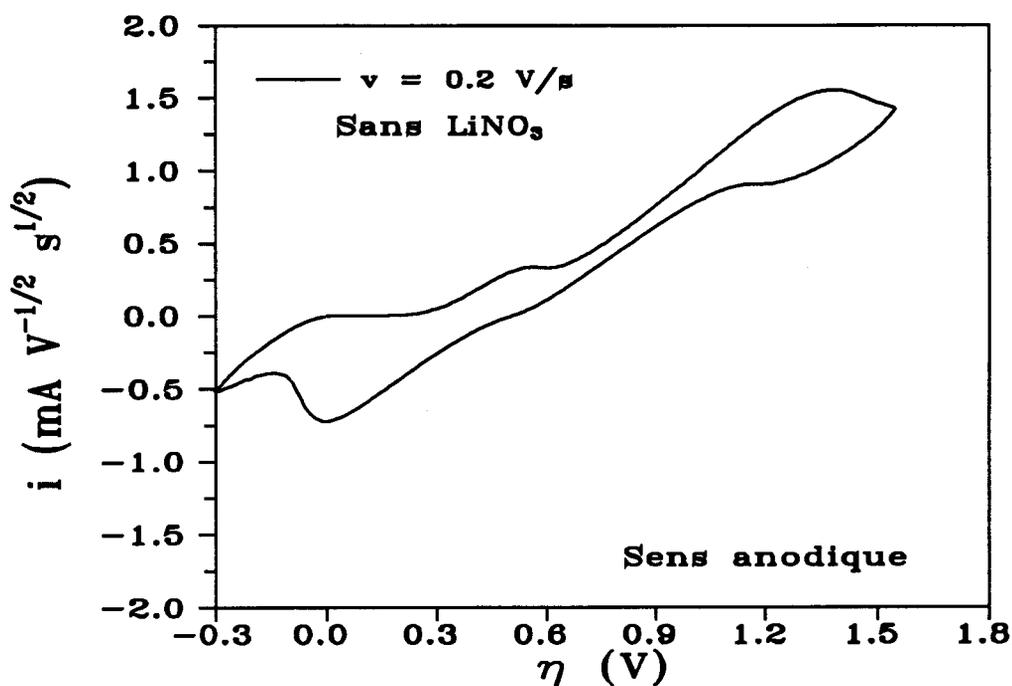


Fig. II.4. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en absence d'électrolyte support ($T = 0^\circ \text{ C}$).

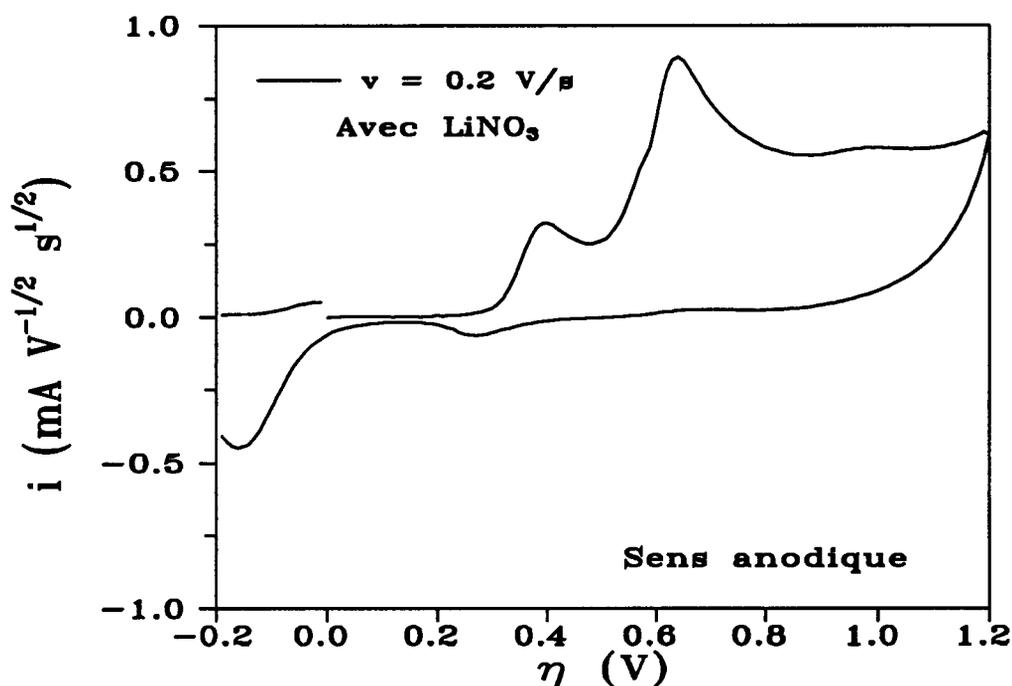


Fig. II.5. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en présence d'électrolyte support ($T = 0^\circ \text{ C}$).

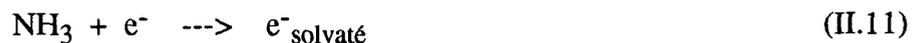
d'un électrolyte support est donc indispensable à la compréhension des voltammogrammes à fortes surtensions. Nous avons testé plusieurs concentrations d'électrolyte support.

Notre choix s'est porté sur un rapport de une mole de soluté (S, S₇NH, Li₂S_n ou (NH₄)₂S_n) pour 50 moles de LiNO₃. Ce rapport nous affranchit du problème de la solubilité de l'électrolyte support, ce qui ne serait pas le cas pour un rapport de l'ordre de 100. Pour toutes les études suivantes, l'électrolyte support sera toujours en rapport de 1 mole de soluté pour 50 moles d'électrolyte support.

Avant d'étudier les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac en présence d'électrolyte LiNO₃, nous avons effectué des voltammogrammes sur des solutions LiNO₃-NH₃, LiNO₃-NH₃ + H₂O, LiNO₃-NH₃ + NH₄Cl pour examiner l'influence de traces d'eau sur notre système. Cette étude a été menée sur des électrodes d'or et de carbone vitreux.

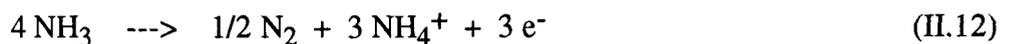
II.2.5.1. Voltampérométrie Cyclique des solutions LiNO₃-NH₃ sur électrode d'or

Dans ce milieu, le domaine de potentiel disponible s'étend sur environ 2,5 V (Fig.II.6). En direction cathodique, le domaine de réduction est limité par la formation de l'électron solvaté dans l'ammoniac suivant :



Pour de fortes surtensions cathodiques, on peut observer le pic de réoxydation de l'électron solvaté. Expérimentalement, la formation de l'électron solvaté est néfaste pour l'électrode : en effet, l'électron solvaté réagit avec le téflon de l'embout Tacussel et forme un cratère autour du disque de métal de l'électrode de travail.

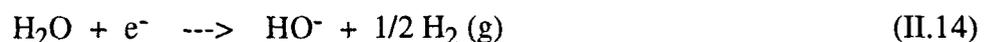
En direction anodique, l'oxydation du solvant en azote limite le domaine de potentiel en oxydation :



La formation de NH₄⁺ à l'électrode est mise en évidence lors du retour en balayage cathodique (Fig. II.7) par l'observation de la réduction de l'ion ammonium suivant [6] :



Cette observation est faite directement en départ cathodique lorsque l'on ajoute à la solution du chlorure d'ammonium NH₄Cl . Il en est de même avec un ajout d'eau, qui accroît la teneur en NH₄⁺ dans le milieu. On observe en plus la réduction de l'eau (Fig. II.8) suivant [6] :



juste avant la réduction du solvant.

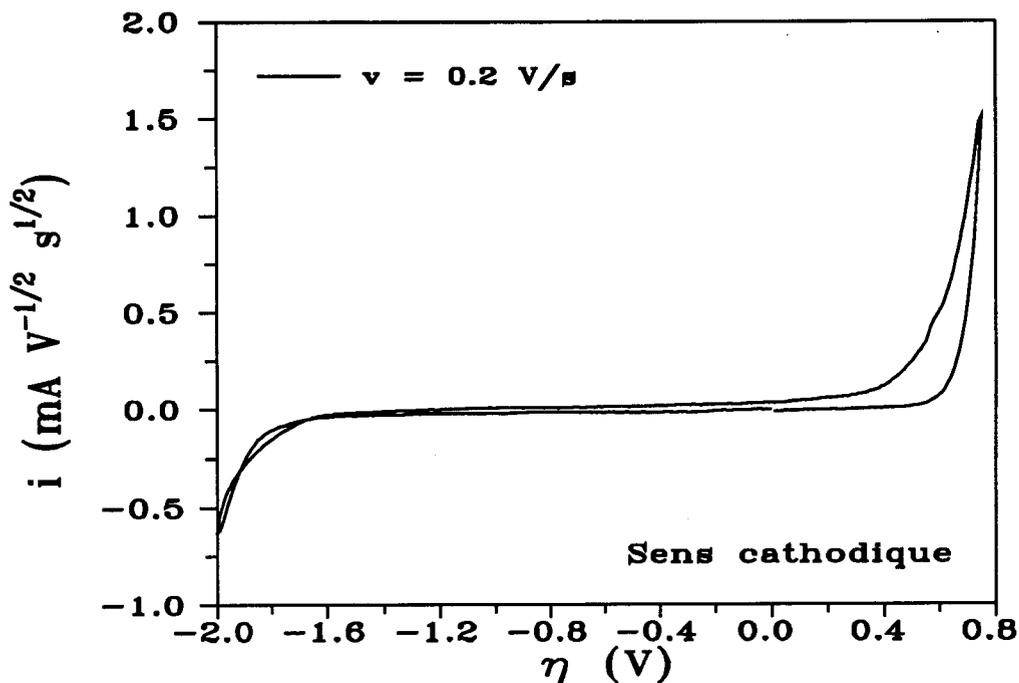


Fig. II.6. : Voltammogramme d'une solution $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ (0.5 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2)
($T = -30^\circ \text{ C}$)

Domaine de potentiel de l'ammoniac liquide en présence d'électrolyte support (LiNO_3) utilisé pour les solutions de soufre et de polysulfures. Absence des réductions de NH_4^+ et de H_2O .

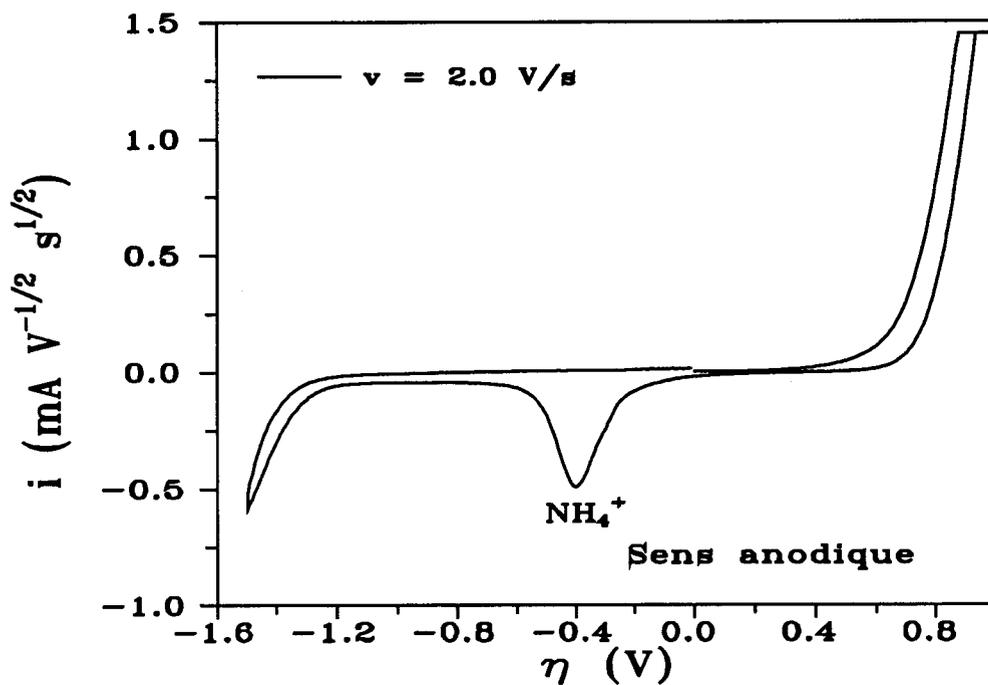


Fig. II.7. : Voltammogramme d'une solution $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2)
($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation de la réduction de NH_4^+ consécutive à un balayage anodique sur l'oxydation de NH_3 .

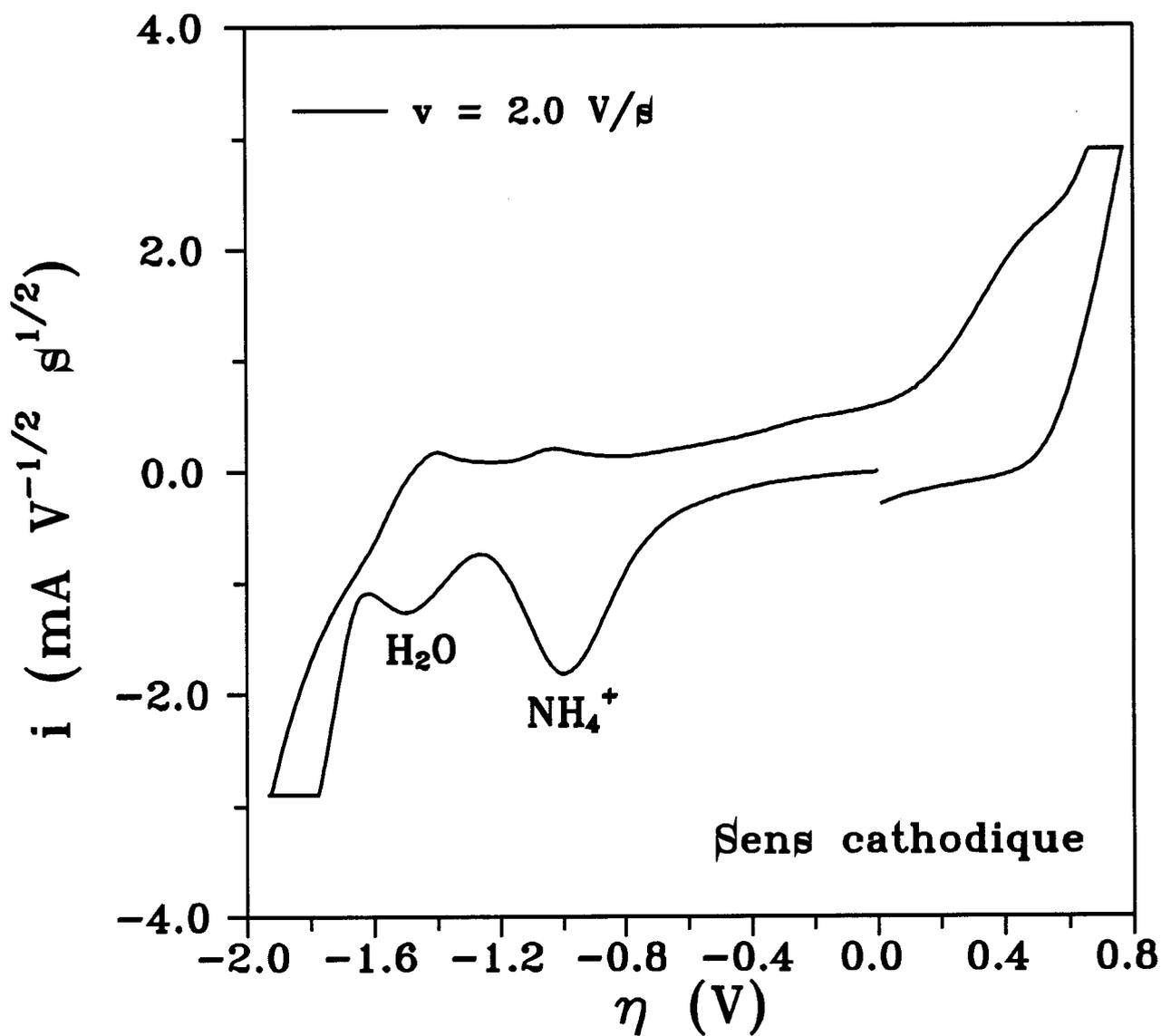


Fig. II.8. : Voltammogramme d'une solution $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ (0.5 M) en présence d'eau (0.01 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -30^\circ \text{ C}$)

La présence d'eau entraîne la formation de NH_4^+ par réaction acide base.
Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Guyomard et Herlem [6].

Nous savons donc qu'il est possible d'observer la réduction de l'ion NH_4^+ sur l'électrode d'or ; cela est intéressant et nous permettra de montrer que la plupart des solutions étudiées possèdent des ions NH_4^+ à l'équilibre.

II.2.5.2. Voltampérométrie cyclique des solutions $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ sur électrode de carbone vitreux

La voltampérométrie de cette solution sur carbone vitreux nous a surpris. Les voltammogrammes des solutions $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ avec ou sans ajout d'eau ou de NH_4Cl (Fig. II.9 et II.10) sont plats. Le domaine de potentiel est uniquement limité par la réduction ou l'oxydation de l'ammoniac. Ces observations sont probablement dues au fait que pour les réductions de l'eau et de l'ion NH_4^+ la constante de vitesse standard de la réaction de transfert électronique, k_0 , est très petite dans le cas de l'électrode de carbone vitreux.

II.3. Voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide.

II.3.1. Introduction

Les seuls travaux électrochimiques relatifs aux solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ont été réalisés par Jéhoulet [1-3]. Jéhoulet a étudié principalement les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ au voisinage du potentiel d'équilibre, en l'absence d'électrolyte support, par voltampérométrie cyclique et par la méthode des impédances électrochimiques sur électrode d'or et platine. Il a montré que (i) les espèces électroactives présentes à l'équilibre sont S_3^- et S_3^{2-} , que (ii) ces deux espèces sont les espèces conjuguées du couple redox $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$, que (iii) ce couple est régi par un transfert électronique à un électron et que (iiii) les voltammogrammes observés présentent en départ cathodique la réduction de S_3^- et en départ anodique l'oxydation de S_3^{2-} . Une extension de la théorie de la voltampérométrie cyclique a été développée [7] pour traiter ce cas inhabituel où les deux espèces conjuguées d'un couple redox sont présentes à l'équilibre. Jéhoulet avait également montré la nécessité de l'utilisation d'un électrolyte support pour mener à bien une étude plus approfondie.

Nous avons donc entrepris une étude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ sur électrode d'or et de carbone vitreux, en présence de LiNO_3 comme électrolyte support, dans tout le domaine de potentiel utilisable pour l'ammoniac liquide. Cette étude a pour but de comprendre les voltammogrammes observés en identifiant les différentes vagues d'oxydoréduction et en interprétant en termes de mécanisme électrochimique l'évolution de ces vagues avec les facteurs expérimentaux tels que la vitesse de balayage, la température, la nature de l'électrode de travail et la stoechiométrie n .

Cette étude est facilitée par la bonne connaissance des solutions à l'équilibre obtenue par des techniques spectroscopiques (UV visible, RPE) [8-13]. Par exemple, une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ contient essentiellement des polysulfures de degré d'oxydation $-1/3$, soit S_6^{2-} et son monomère S_3^- . Les premières vagues d'oxydoréduction observées ne peuvent donc être dues qu'à une de ces deux espèces. Une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ contient 80 % à 90 % de S_4^{2-} par rapport à la concentration totale

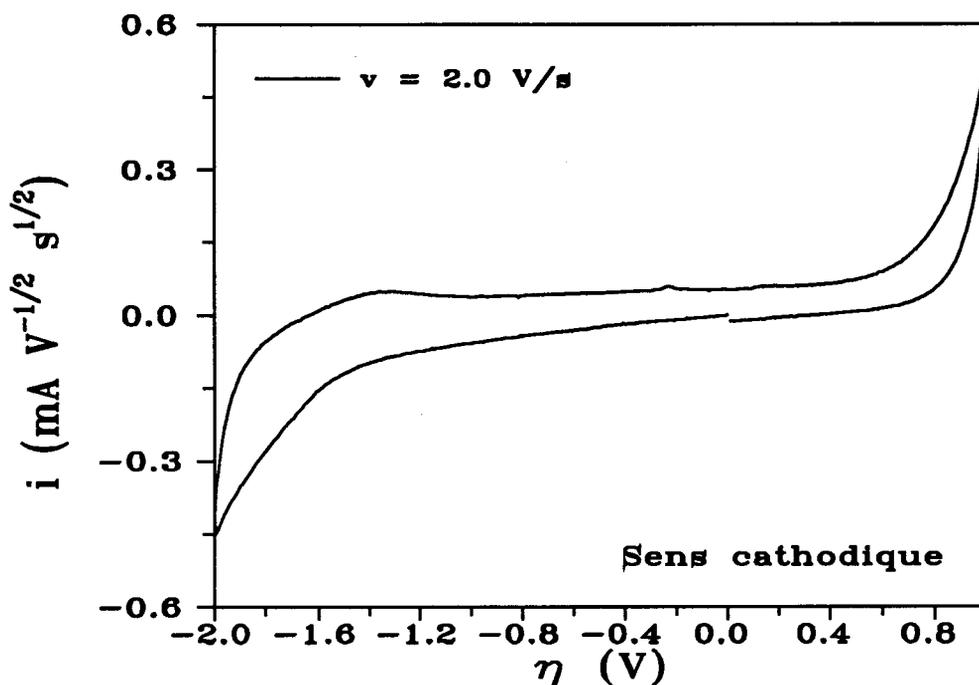


Fig. II.9. : Voltammogramme d'une solution $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence du domaine de potentiel en présence d'électrolyte support. A comparer avec la figure II.6.

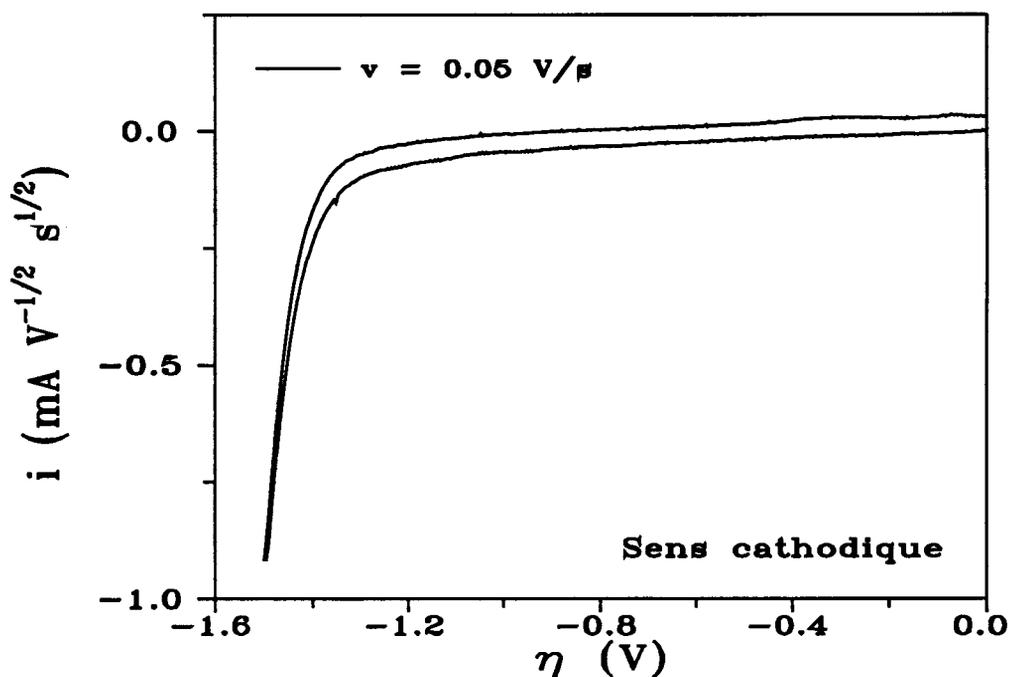


Fig. II.10. : Voltammogramme d'une solution $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$ (0.5 M) en présence de NH_4Cl (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2). On n'observe pas la réduction de NH_4^+ sur électrode de carbone vitreux, contrairement à une électrode d'or (Fig. II.7 et II.8). La constante de vitesse standard de la réduction de NH_4^+ sur électrode de carbone vitreux est donc très petite.

en polysulfure à l'équilibre ce qui traduit le fait que S_4^{2-} est faiblement dismuté. Une telle solution permet de mettre en évidence les vagues d'oxydoréduction attribuables à S_4^{2-} . L'influence de la stoechiométrie n et/ou de la température sont des paramètres essentiels pour la compréhension des voltammogrammes observés.

Le potentiel de départ des expériences de voltampérométrie cyclique est le potentiel d'équilibre car nous travaillons avec une quasi-référence. Ce potentiel est toujours stable, bien défini et reproductible. Pour une solution donnée, la position des pics est donc repérée sur une échelle relative. Il est cependant possible de ramener ces valeurs sur une même échelle de potentiel en utilisant comme origine le potentiel du couple redox S_3^- / S_3^{2-} . Toutes les vagues d'oxydoréduction sont donc repérées par rapport à la position du couple S_3^- / S_3^{2-} . Le passage de l'échelle relative à l'échelle absolue pourrait se faire en déterminant la position du couple dans l'ammoniac liquide.

Pour des raisons de clarté, les vagues de réduction observées en balayage cathodique seront identifiées par le symbole R_α (R : réduction et α : numéro de la vague). Les oxydations observées en retour anodique seront symbolisées par $O_{R\alpha}$ (O : oxydation). Par analogie, les vagues d'oxydation en balayage anodique seront nommées O_β et les retours cathodiques, $R_{O\beta}$. L'origine de cette numérotation est le couple redox S_3^- / S_3^{2-} . Nous avons noté:



Le couple S_3^- / S_3^{2-} étant à l'origine des potentiels, on conviendra, par commodité, de noter O_1 ce qui devrait être noté O_{R1} , et de noter R_1 ce qui devrait être noté R_{O1} . La numérotation utilisant α (ou β) est telle que plus α (ou β) est grand, plus la vague de réduction (ou d'oxydation) est éloignée du potentiel du couple S_3^- / S_3^{2-} .

II.3.2. Présentation des voltammogrammes obtenus sur électrode d'or

Les solutions $Li_2S_n-NH_3$ étudiées par voltampérométrie cyclique ont pour stoechiométrie $n = 4, 6, 8, 10$ et 16 . La concentration de ces solutions était de 10^{-2} M ou de $3.6 \cdot 10^{-2}$ M. Les voltammogrammes sont obtenus pour des surtensions assez élevées, variant de ± 2000 mV par rapport au potentiel d'équilibre. En général, les polysulfures les plus réduits sont observés du côté cathodique jusqu'à des surtensions de l'ordre de -2000 mV. Au delà, on peut observer l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide. Par contre, les espèces les plus réduites ne sont observées que pour des surtensions inférieures à 1500 mV. Au delà, le front d'oxydation de l'ammoniac est très rapide et très intense.

Pour une stoechiométrie n donnée, les voltammogrammes observés présentent toujours le même nombre de vagues d'oxydoréduction. L'influence des paramètres expérimentaux (température T , concentration C , vitesse de balayage v) se manifeste dans la position des vagues et dans leur intensité respective. Ces paramètres sont donc déterminants pour l'étude de la cinétique mise en jeu

dans les mécanismes électrochimiques mais n'influent pas sur le nombre d'espèces réduites ou oxydées.

Nous présentons ci-dessous les principaux résultats obtenus à partir de l'étude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ par voltampérométrie cyclique. Les résultats dont l'interprétation est la plus évidente seront présentés dans ce paragraphe. Les autres feront l'objet de la partie II.3.3.

Nous débutons notre présentation par les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$, qui ont été à l'origine de l'étude électrochimique des solutions de Li_2S_n dans l'ammoniac liquide, puis nous présenterons les solutions de stoechiométrie plus élevée : 6, 8, 10, 16.

II.3.2.1. Solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (Fig. II.11 et II.12)

Les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ ont été étudiées par des méthodes spectroscopiques. Les résultats de ces travaux montrent que dans ces solutions 80 à 90 % du soufre se trouve sous la forme d'anion tétrasulfure. Cet anion est faiblement dismuté suivant la réaction :



Si on compare les différents voltammogrammes des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (Fig. II.11 à II.20), on s'aperçoit immédiatement que pour les solutions Li_2S_4 , les vagues O_2 et R_5 sont très intenses relativement aux autres vagues. On peut considérer que O_2 et R_5 sont les premières vagues d'oxydoréduction rencontrées en départ anodique et cathodique. Jehoulet a montré que O_1 et R_1 doivent être attribuées respectivement à l'oxydation de S_3^{2-} et à la réduction de S_3^- . Notre connaissance de l'état d'équilibre des solutions Li_2S_4 , et les intensités relatives des vagues O_2 et R_5 , par comparaison avec les intensités des vagues O_1 et R_1 , nous permettent d'attribuer la vague O_2 à l'oxydation de S_4^{2-} et la vague R_5 à la réduction de S_4^{2-} . La vague O_2 joue un rôle important dans l'interprétation du mécanisme de réarrangement de S_3^{2-} pour les stoechiométries supérieures à 4. Ce réarrangement s'effectue par réaction de S_3^{2-} avec S_3^- pour former S_4^{2-} , ce qui peut être considéré comme "l'inverse" de la dismutation de S_4^{2-} . Nous verrons que S_3^{2-} peut aussi se réarranger par réaction avec NH_4^+ ; ce second mode de réarrangement de S_3^{2-} sera prépondérant en milieu acide. Nous montrons que le pic R_4 des figures II.11 et II.12 doit être attribué à NH_4^+ . Ceci montre la présence d'une faible concentration de NH_4^+ dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Ce résultat ne peut être interprété que par l'existence d'une faible dismutation de S_6^{2-} que les techniques spectroscopiques n'avaient pu mettre en évidence. Remarquons que la voltampérométrie cyclique est la première technique à identifier l'ion NH_4^+ dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$. La spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie Raman et la RMN n'ont pu identifier l'ion ammonium NH_4^+ dans ces solutions.

La réduction R_7 est attribuée à la réduction de S_2^{2-} . Elle est toujours observée consécutivement à R_5 . Il faut noter que S^{2-} , S_2^{2-} ou S_3^{2-} sont très faiblement solubles dans l'ammoniac liquide. Cette observation conduit à penser que la réduction de S_4^{2-} ne peut entraîner que la formation d'une espèce plus réduite qui ne pourra être que faiblement soluble. Ceci peut expliquer la forme triangulaire du pic R_5 .

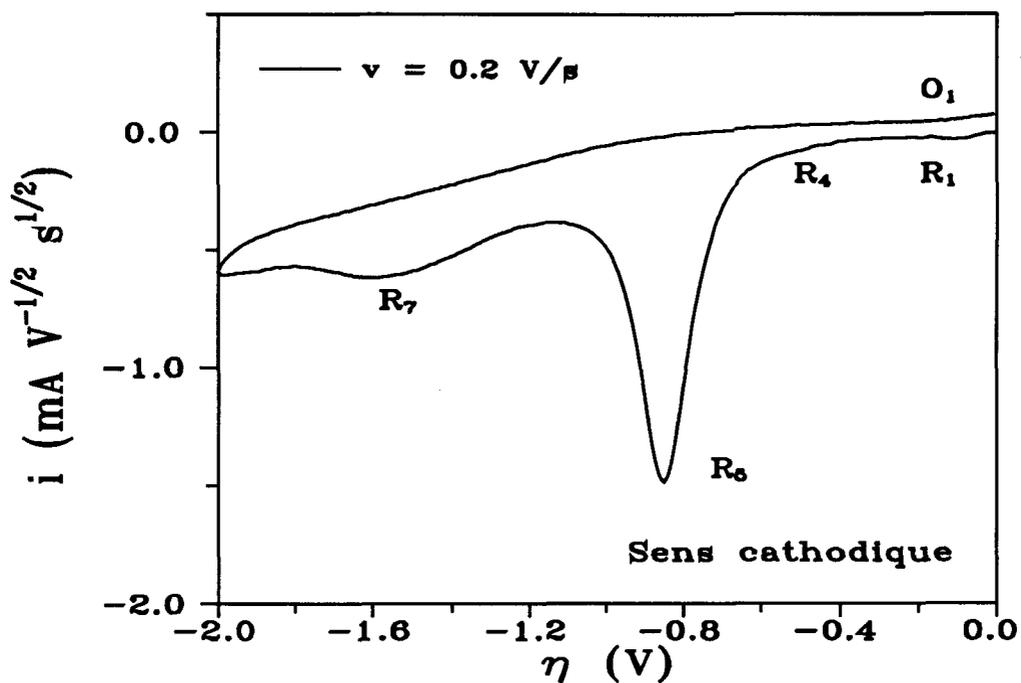


Fig. II.11. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence des vagues de réduction en départ cathodique. La réduction R_5 n'est prépondérante que pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Observation du couple $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ (R_1/R_0) au voisinage du potentiel d'équilibre.

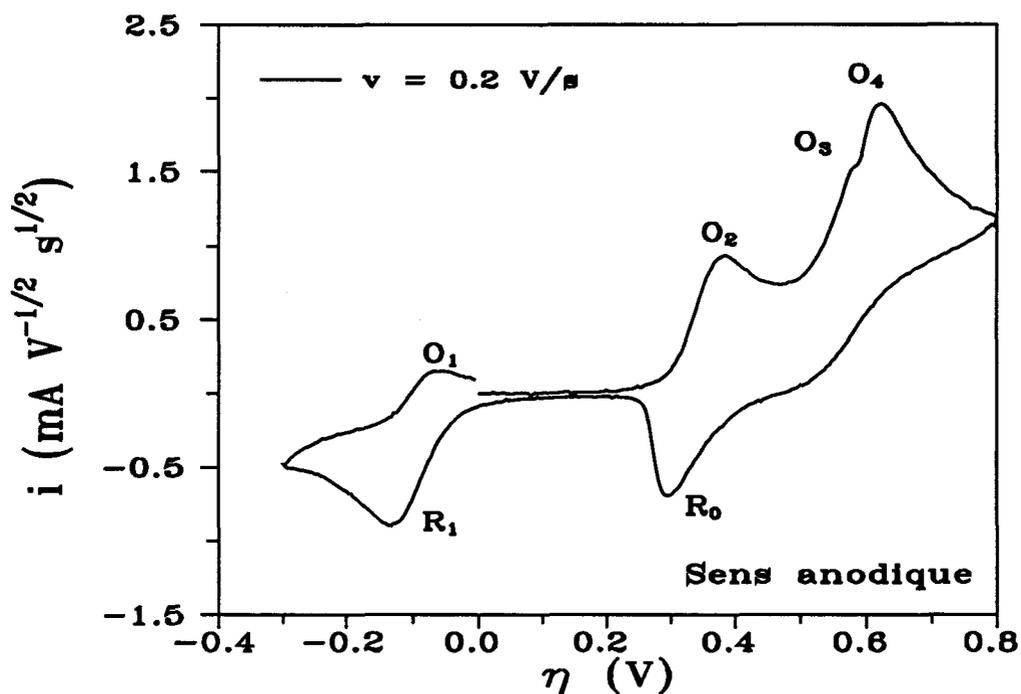


Fig. II.12. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence des vagues d'oxydation en départ anodique. L'oxydation O_2 est intense seulement pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Observation en retour de balayage de la réduction de S_8 (R_0).

Les vagues O₃ et O₄ sont attribuées à l'oxydation de S₆²⁻ et de S₄⁻ respectivement. Dans les solutions Li₂S₄-NH₃, ces vagues sont une conséquence de la vague O₂. Ces interprétations seront discutées au II.3.2.2.

II.3.2.2. Solutions Li₂S₆-NH₃ (Fig.II.13 et II.14)

Ces solutions vont permettre d'identifier les vagues d'oxydoréduction des espèces de degré d'oxydation -1/3. Les études spectroscopiques ont montré que les solutions Li₂S₆ contiennent essentiellement des espèces de degré d'oxydation -1/3. Ces espèces sont S₆²⁻ et S₃⁻. Elles sont liées entre elles par l'équilibre de dissociation de S₆²⁻ suivant



Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers le radical anion S₃⁻ que la température est élevée et que la concentration analytique de la solution est faible.

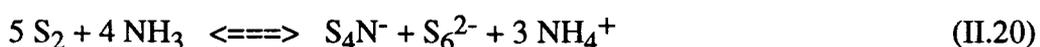
En départ cathodique, on observe d'abord la première réduction R₁, attribuée à la réduction de S₃⁻. Les solutions Li₂S₆ ont permis de mettre en évidence le mécanisme de réarrangement de S₃²⁻ qui se manifeste par les variations du pic O₁. L'influence de la vitesse de balayage et de la température montrent que R₂ est attribuable à la réduction de S₆²⁻. Cette réduction est réversible à très basse température. La réduction R₂ se fait à un électron et produit l'espèce S₆³⁻, relativement instable en solution. Les conditions qui permettent l'observation de la réversibilité de R₂ (O_{R2}) sont les mêmes que celles qui permettent l'observation de R₃ : basse température et vitesse élevée. Ceci nous a conduit à identifier R₄ (sur les figures II.13 et II.14, R₂ et R₃ ne sont pas favorisés parce que ces expériences sont effectuées à 273 K).

Nos résultats de voltampérométrie cyclique montrent toutefois que S₆²⁻ est légèrement dismuté. L'observation de la réduction R₄ dans ces solutions en fournit la preuve. Il faut noter toutefois que l'ajout d'électrolyte support (LiNO₃) peut déplacer les équilibres chimiques par le "biais" de l'augmentation de la force ionique de la solution directement liée aux coefficients d'activité. Comme les constantes d'équilibres sont des rapports d'activité d'espèces, il suffit que la somme des coefficients stoechiométriques ne soit pas la même des deux côtés de l'équilibre pour augmenter ou diminuer la constante d'équilibre en présence de sel par rapport à la constante d'équilibre sans ajout de sel.

Comme S₆²⁻ est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac liquide, la dismutation de S₆²⁻ peut s'écrire en tenant compte de ce que S₅²⁻ est totalement dismuté dans l'ammoniac :



Le soufre S₂ va passer en solution par dismutation redox suivant la réaction :



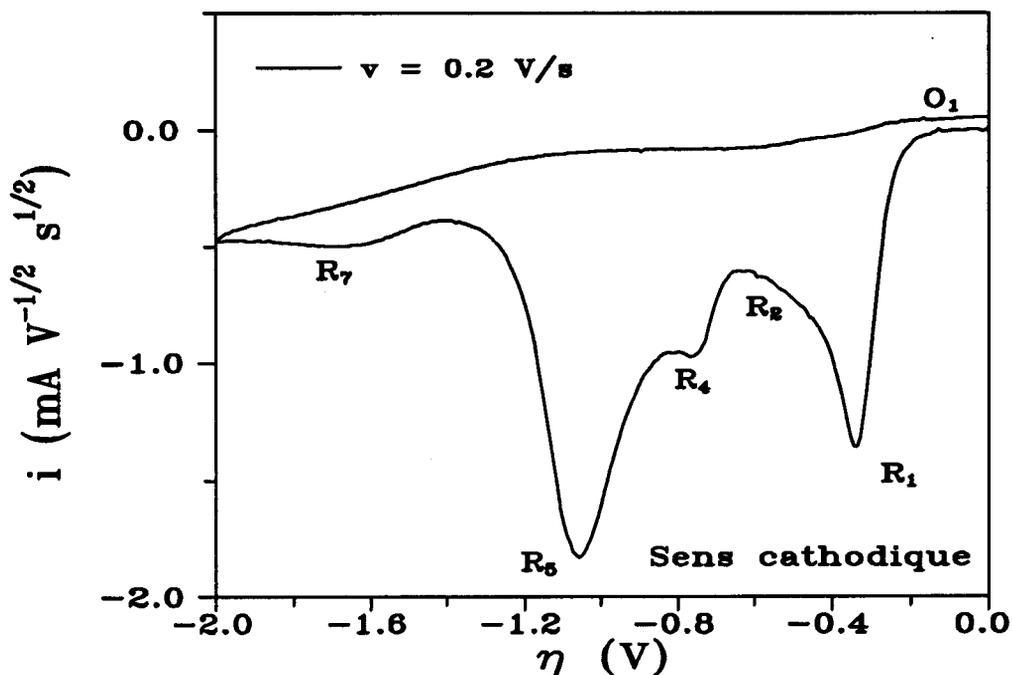


Fig. II.13. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation des vagues de réduction en départ cathodique. L'importance de l'intensité de R_5 est interprétée par le mode de réarrangement de S_3^{2-} en milieu neutre. Observation de la réduction de NH_4^+ (R_4) : S_6^{2-} est donc dismuté en milieu lithium.

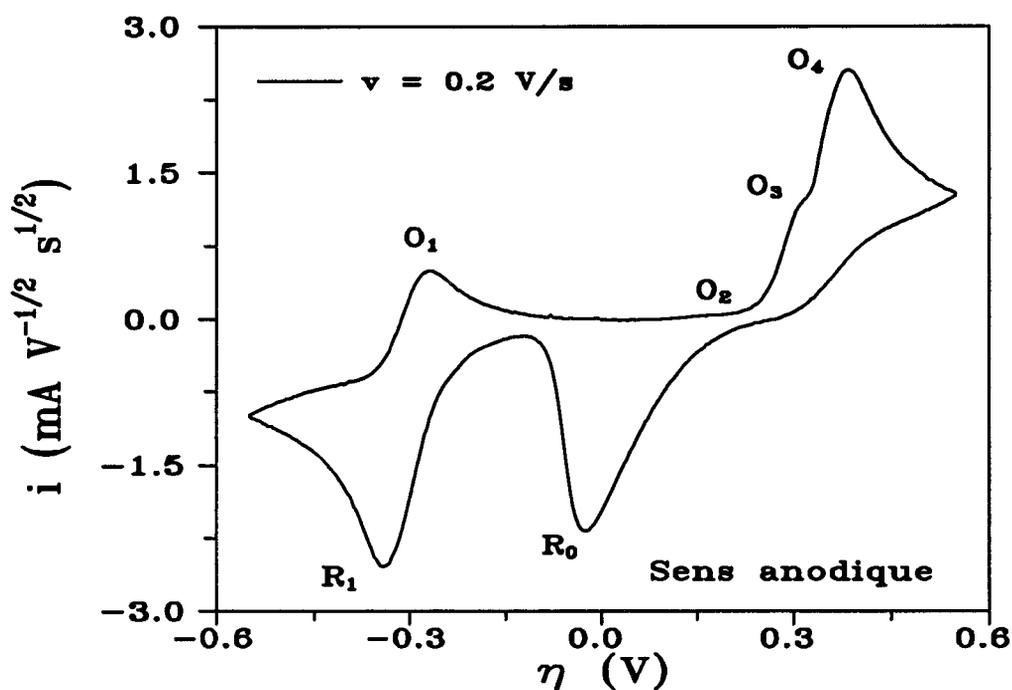


Fig. II.14. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation du massif d'oxydation en départ anodique et de la réduction de S_8 (R_0). Confirmation de la faible dismutation de S_6^{2-} par l'observation du pic peu intense O_2 dû à l'oxydation de S_4^{2-} .

L'observation de O_2 sur les voltammogrammes des solutions Li_2S_6 est attribuée au réarrangement de S_3^{2-} : S_3^{2-} réagit avec S_3^- pour former S_4^{2-} suivant "l'inverse" de la réaction de dismutation de S_4^{2-} . Nous montrerons que le réarrangement de S_3^{2-} par réaction avec S_3^- est beaucoup plus rapide que la dismutation de S_4^{2-} , ce qui est une conséquence de la faible valeur de la constante de dismutation de S_4^{2-} .

L'observation des voltammogrammes anodiques des solutions $Li_2S_6-NH_3$ met en évidence la faible concentration de S_4^{2-} à l'équilibre, car le pic O_2 est alors de faible intensité par rapport aux pics O_3 , O_4 .

Le massif O_3/O_4 est complexe ; il est suivi de deux oxydations O_5 et O_6 qui sont directement liées à O_4 . Nous avons mis en évidence la non-réversibilité de O_3 et celle de O_4 . Mais l'oxydation O_4 produit toujours en retour de balayage anodique la vague R_0 qui doit être attribuée à la réduction de S_8 . Cette attribution est cohérente avec la réduction d'une espèce déposée sur l'électrode. Nous avons également mis en évidence que la réduction R_0 contribue à augmenter l'intensité du pic R_1 , c'est-à-dire la concentration de S_3^- . Les vagues O_3-O_4 seront attribuées à l'oxydation de S_6^{2-} et de S_4^- respectivement et les vagues O_5-O_6 à celle de S_3^- et de S_6^- .

II.3.2.3. Solutions $Li_2S_n-NH_3$ avec $n = 8, 10, 16$ (Fig. II.15 à II.20)

Nous avons étudié par voltampérométrie quelques solutions de stoechiométrie supérieure à 6 : les solutions Li_2S_8 , Li_2S_{10} et Li_2S_{16} . Les solutions doivent donc être considérées comme des solutions de soufre dans une solution $Li_2S_6-NH_3$. Elles contiennent donc d'autant plus d'ions NH_4^+ que la stoechiométrie est plus élevée. Ces solutions contiennent aussi l'espèce S_{am} dont nous verrons au chapitre IV qu'elle est ni réductible, ni oxydable, comme S_4N^- et S_3N^- .

Les voltammogrammes présentés pour les solutions Li_2S_8 , Li_2S_{10} et Li_2S_{16} permettent d'observer la variation de l'intensité et de la position de R_4 . Il est bien connu que la position de la réduction de NH_4^+ dans l'ammoniac liquide dépend de sa concentration. Plus la concentration de NH_4^+ est élevée, plus son pic de réduction se déplace vers des potentiels positifs. Cette situation est mise en évidence lorsque l'on observe la variation de R_4 avec l'augmentation de la stoechiométrie n .

L'étude de ces solutions montre également l'influence de l'ion NH_4^+ sur les réductions R_1 et R_2 . Pour cela, il suffit de comparer l'intensité du massif O_3/O_4 et celles de R_1 et de R_2 . Quand n augmente : on observe que les pics R_1 et R_2 sont d'autant plus intenses que n est élevé tandis que l'intensité de O_3/O_4 est indépendante de n . Ceci montre que S_3^{2-} et S_6^{3-} se réarrangent avec l'ion ammonium NH_4^+ , ce qui conduit à une exaltation de ces pics par un effet catalytique. Ces solutions mettent donc en évidence un deuxième mode de réarrangement de S_3^{2-} . On peut déjà noter que ces différents modes de réarrangement de S_3^{2-} seront essentiels pour interpréter les diagrammes d'impédances des solutions Li_2S_n (ainsi que $(NH_4)_2S_n$ et $S-NH_3$) observés à l'équilibre.

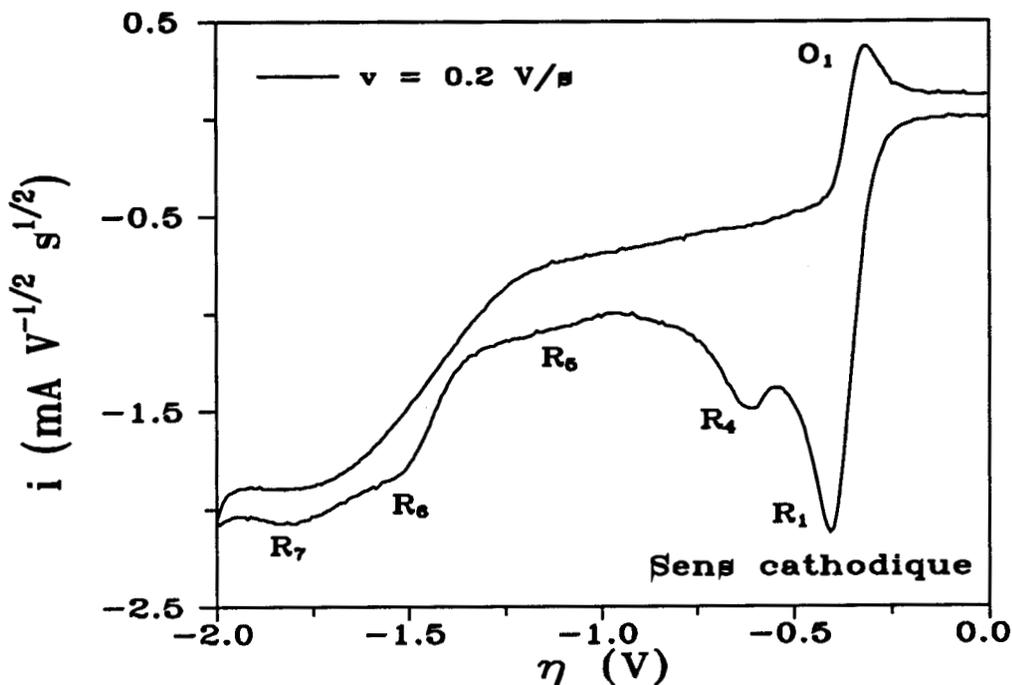


Fig. II.15. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation de vagues de réduction en départ cathodique. La première réduction observée est la réduction de S_3^- . Observation de l'exaltation de R_1 qui est interprétée par le réarrangement de S_3^{2-} en milieu acide.

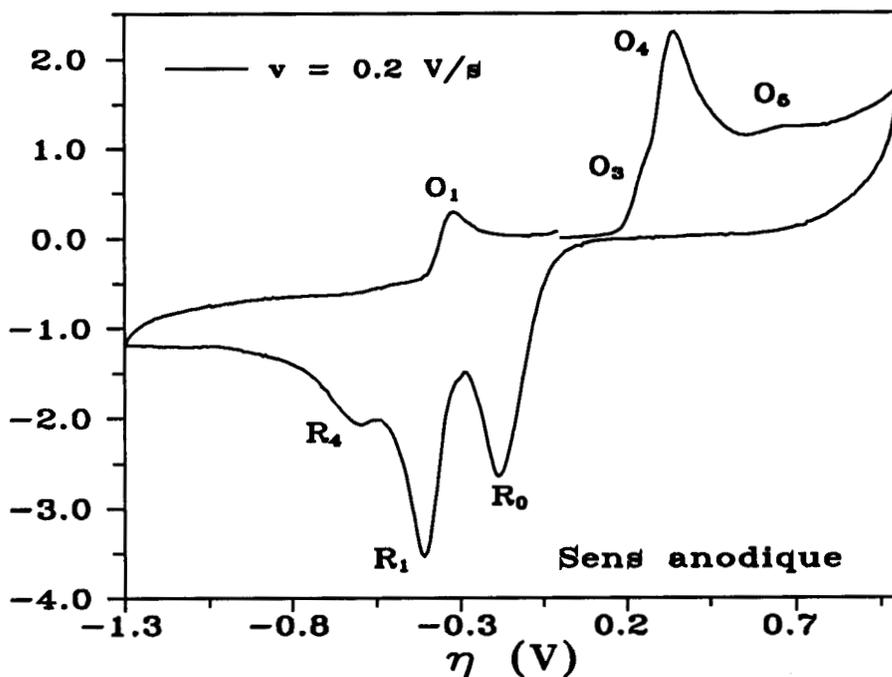


Fig. II.16. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation du massif d'oxydation en départ anodique. Observation de O_5 et non-observation significative de O_2 . Observation de la réduction de S_8 (R_0) consécutivement aux pics O_4 et O_5 .

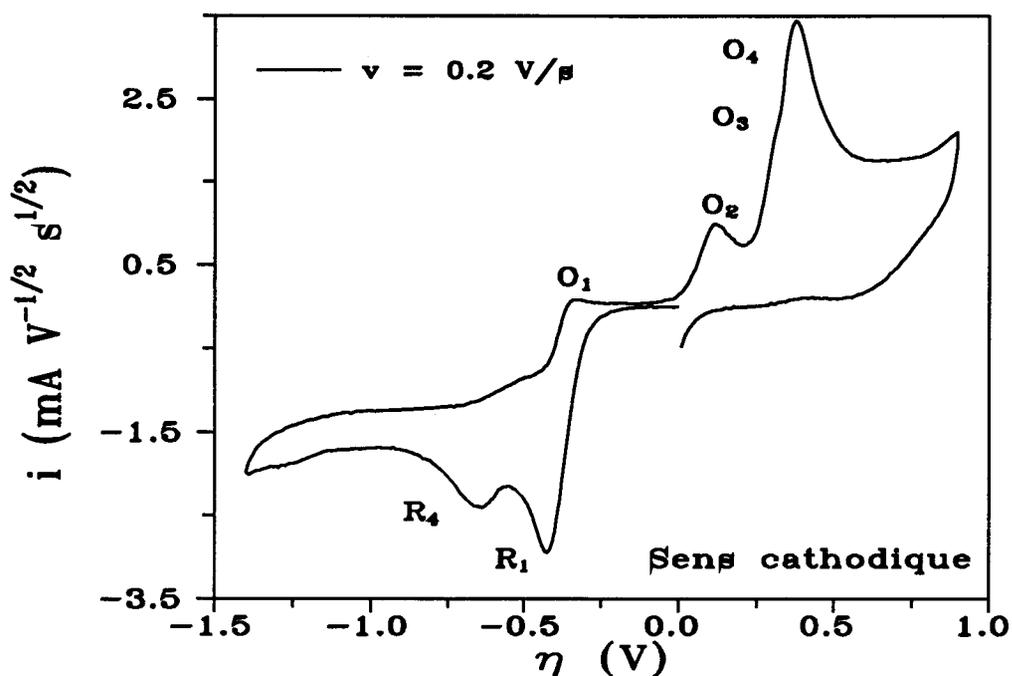


Fig. II.17. : Voltammogramme d'une solution $Li_2S_{10}-NH_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation des vagues de réduction pour un départ cathodique. On observe une grande similitude avec les voltammogrammes des solutions $Li_2S_8-NH_3$ (Fig. II.10). On constate une augmentation du pic R_4 (réduction de NH_4^+) quand n augmente.

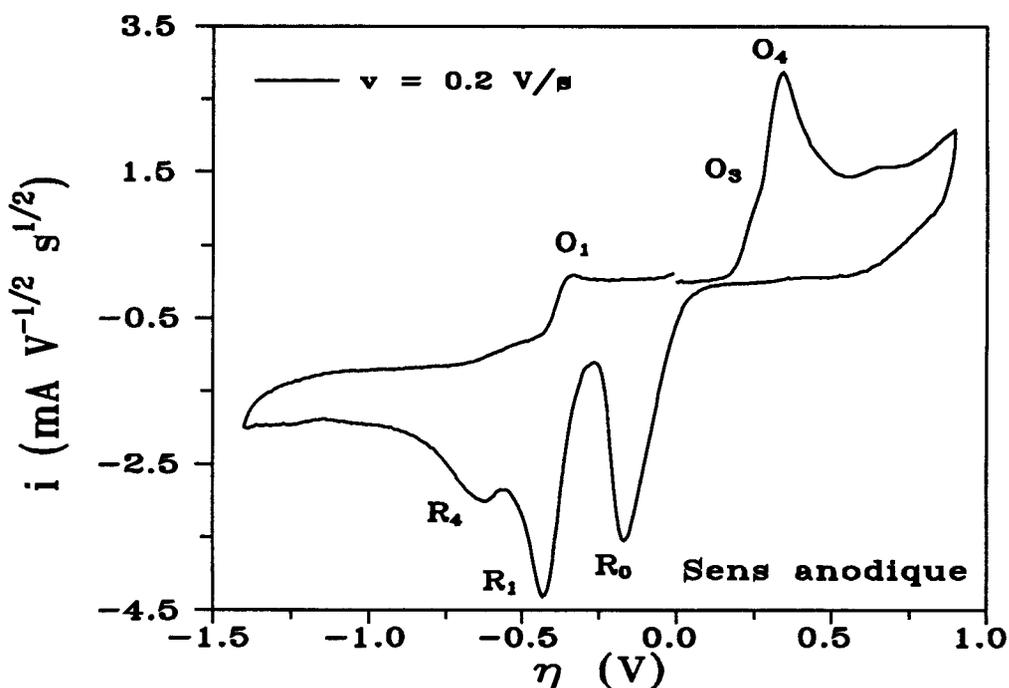


Fig. II.18. : Voltammogramme d'une solution $Li_2S_{10}-NH_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$)
Observation du massif d'oxydation pour un départ anodique.

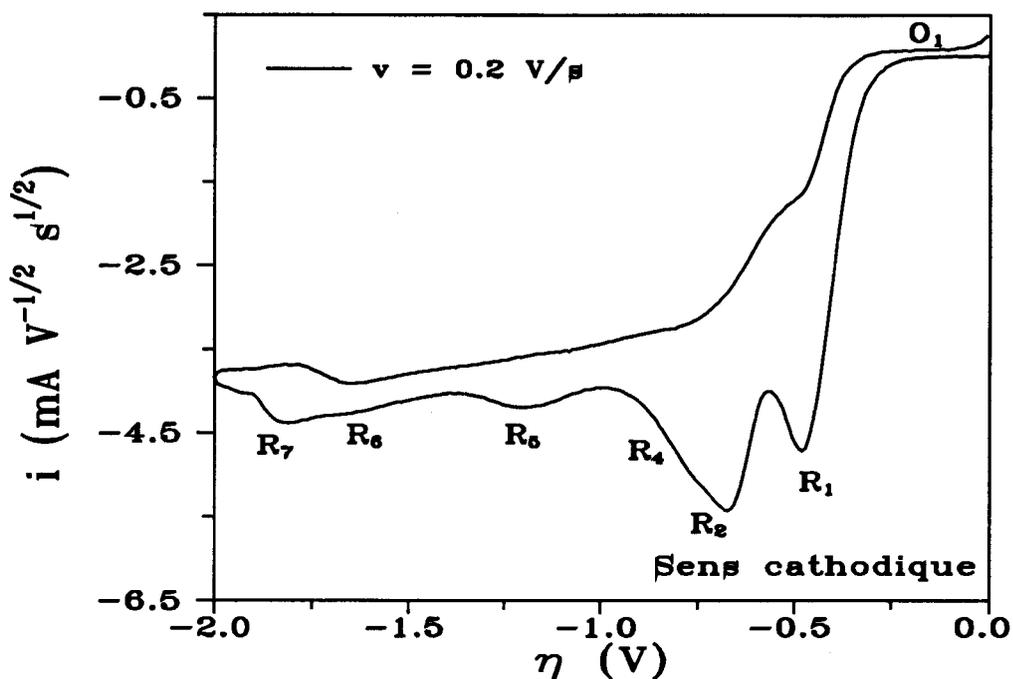


Fig. II.19. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_{16}\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$)

Observation des vagues de réduction pour un départ cathodique. Observation du rôle de NH_4^+ sur le réarrangement des espèces instables en solution : importance des réductions R_1 , R_2 et R_4 .

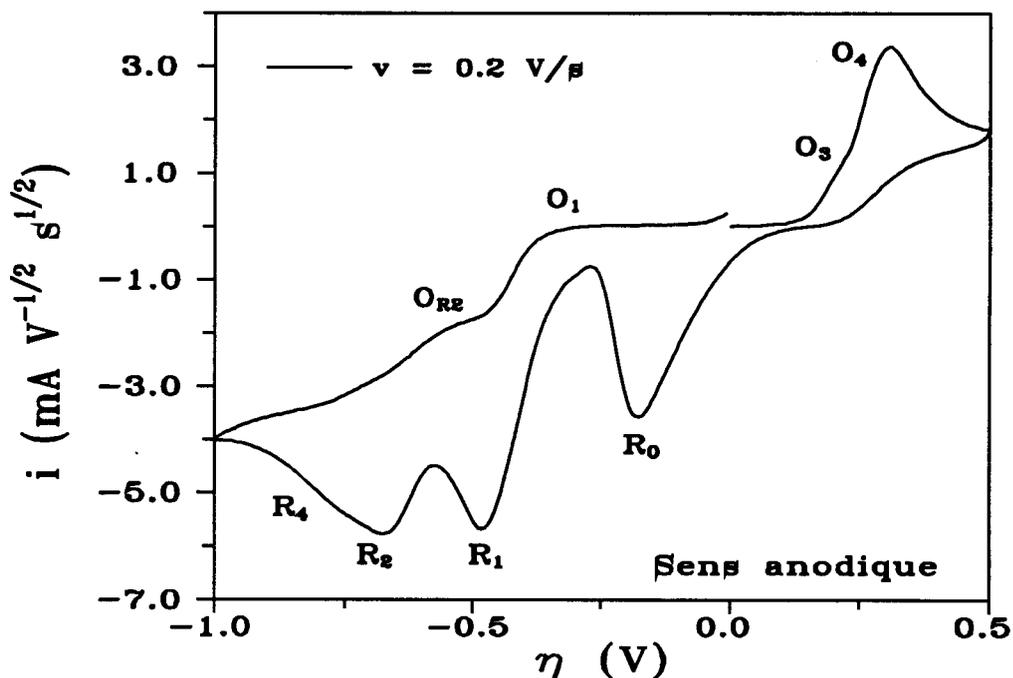


Fig. II.20. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_{16}\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$)

Observation du massif d'oxydation (O_3 , O_4).

II.3.3. Résultats - Discussions

II.3.3.1. Principales caractéristiques du couple S_3^-/S_3^{2-}

Les travaux de Jéhoulet [4] ont montré que les solutions Li_2S_4 et $(NH_4)_2S_4$ contiennent à l'équilibre les deux espèces conjuguées d'un même couple redox S_3^- et S_3^{2-} . Cette situation, inhabituelle en électrochimie, est la conséquence de la dismutation de S_4^{2-} suivant les réactions :



Les figures II.21 à II.24 montrent l'influence du sens initial du balayage, de la vitesse de balayage et de la température sur les courbes intensité-potential pour une solution Li_2S_4 concentrée, 0.3 M, en l'absence d'électrolyte support. Jéhoulet [4,7] a montré que ces courbes sont caractéristiques d'un transfert monoélectronique, modérément rapide entre S_3^- et S_3^{2-}



La variation de l'intensité des pics O_1 et R_1 avec la température montre que la dismutation de S_4^{2-} est d'autant plus forte que la température est élevée. La figure II.25 montre le même comportement pour une solution Li_2S_4 diluée (0.036 M) en présence d'électrolyte support.

L'étude des solutions Li_2S_4 a donc permis de mettre en évidence le couple S_3^-/S_3^{2-} caractérisé par les vagues R_1 / O_1 . Nous allons examiner dans le paragraphe suivant l'influence de la stoechiométrie sur les vagues O_1 / R_1 . Les effets observés vont nous conduire à proposer deux types de réarrangement de S_3^{2-} en solution : le premier est la réaction entre S_3^- et S_3^{2-} pour former S_4^{2-} (inverse de la réaction de dismutation de S_4^{2-}), le second est la conséquence de la présence de l'ion NH_4^+ dans les solutions.

II.3.3.2. Observation du couple S_3^-/S_3^{2-} dans les différentes stoechiométries

En départ cathodique, la première réduction observée est celle de S_3^- (R_1) pour les solutions Li_2S_n avec $n > 4$, et c'est toujours la première réduction observée pour des solutions de polysulfures dans l'ammoniac (Fig. II.26 à II.29). En départ anodique, l'oxydation de S_3^{2-} (O_1) n'est observée que pour les solutions Li_2S_n avec $n < 4$, c'est-à-dire dans les solutions Li_2S_4 et Li_2S_3 , parce que ce sont les seules solutions dans lesquelles la concentration de S_3^{2-} à l'équilibre est significative. Ces effets de stoechiométrie confirment l'attribution de R_1 à la réduction de S_3^- et de O_1 à l'oxydation de S_3^{2-} . Il y a concordance entre les variations de R_1 / O_1 et les résultats spectroscopiques.

La position du couple S_3^-/S_3^{2-} par rapport au potentiel d'équilibre se décale vers les surtensions cathodiques quand n augmente (Fig. II.30). Autrement dit, le potentiel d'équilibre des solutions est d'autant plus supérieur à celui du couple S_3^-/S_3^{2-} que n est élevé. Ceci traduit seulement le fait que les solutions sont globalement d'autant moins réduites que n est élevé.

La régularité de la variation du potentiel du couple S_3^-/S_3^{2-} par rapport au potentiel d'équilibre montre d'une part que le potentiel d'équilibre est bien défini, et d'autre part que ce couple peut servir d'origine à l'échelle des potentiels des autres vagues d'oxydoréduction. Cette

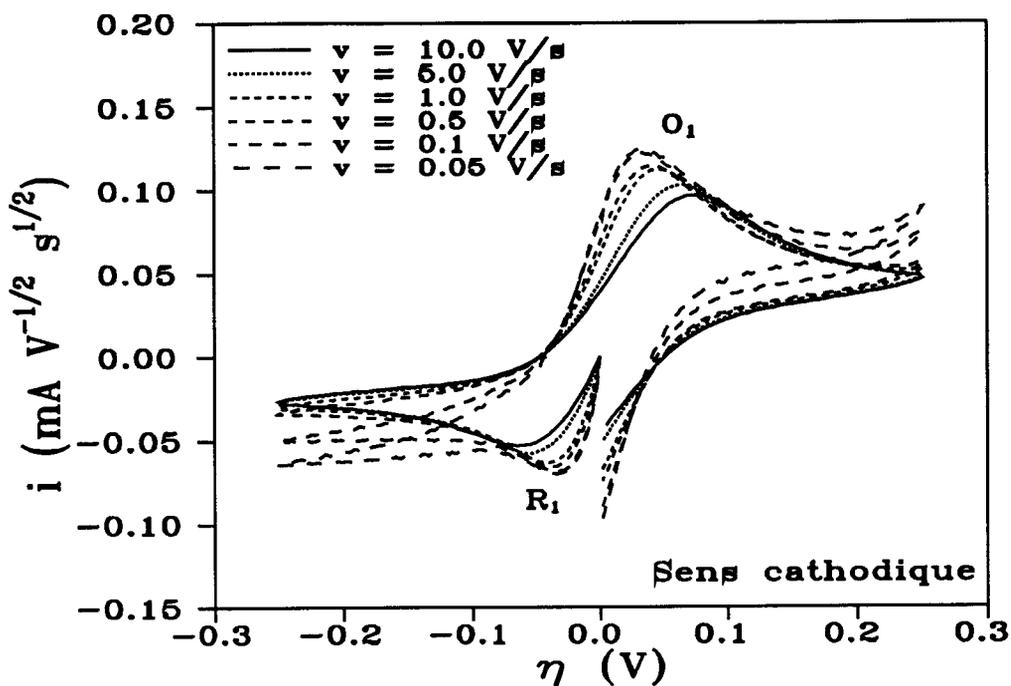


Fig. II.21. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.3 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en absence d'électrolyte support ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage. (Observation des pics R_1 / O_1 correspondant au couple $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$, pour un départ cathodique).

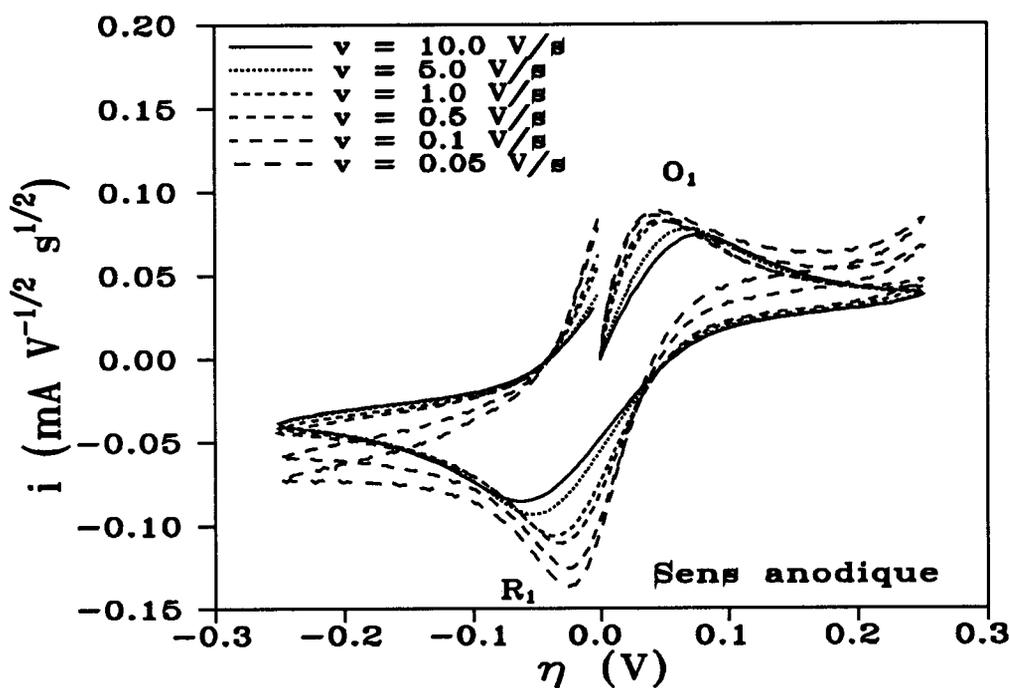


Fig. II.22. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.3 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en absence d'électrolyte support ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage. (Observation des pics R_1 / O_1 correspondant au couple $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$ pour un départ anodique) ; les deux espèces conjuguées du couple sont donc présentes à l'équilibre en solution.

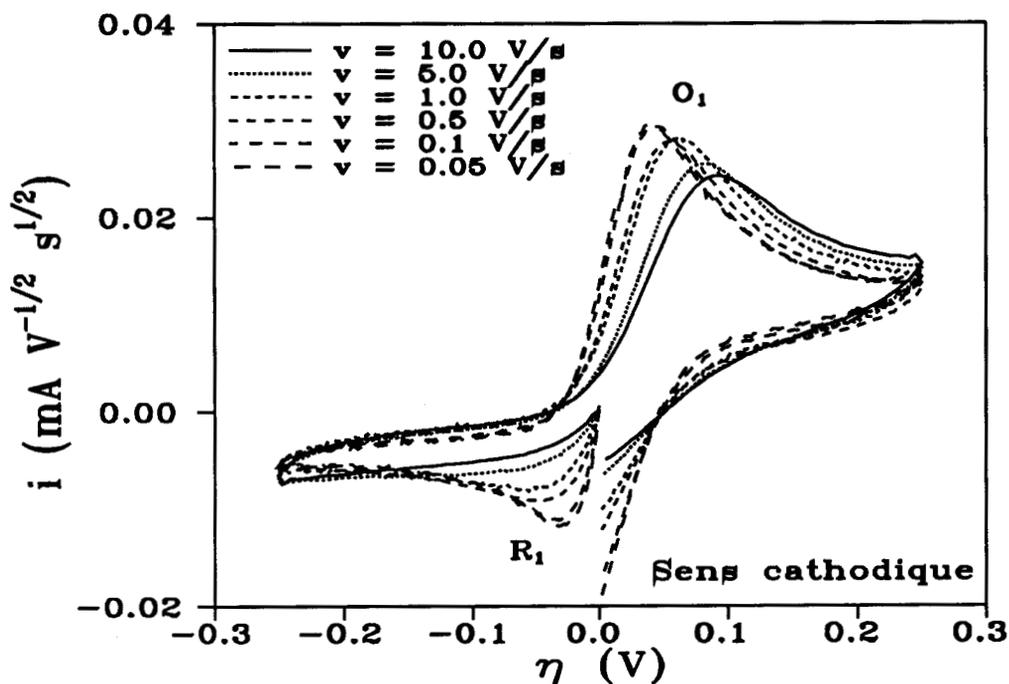


Fig. II.23. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.3 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en absence d'électrolyte support ($T = -40^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage, à basse température, en départ cathodique.

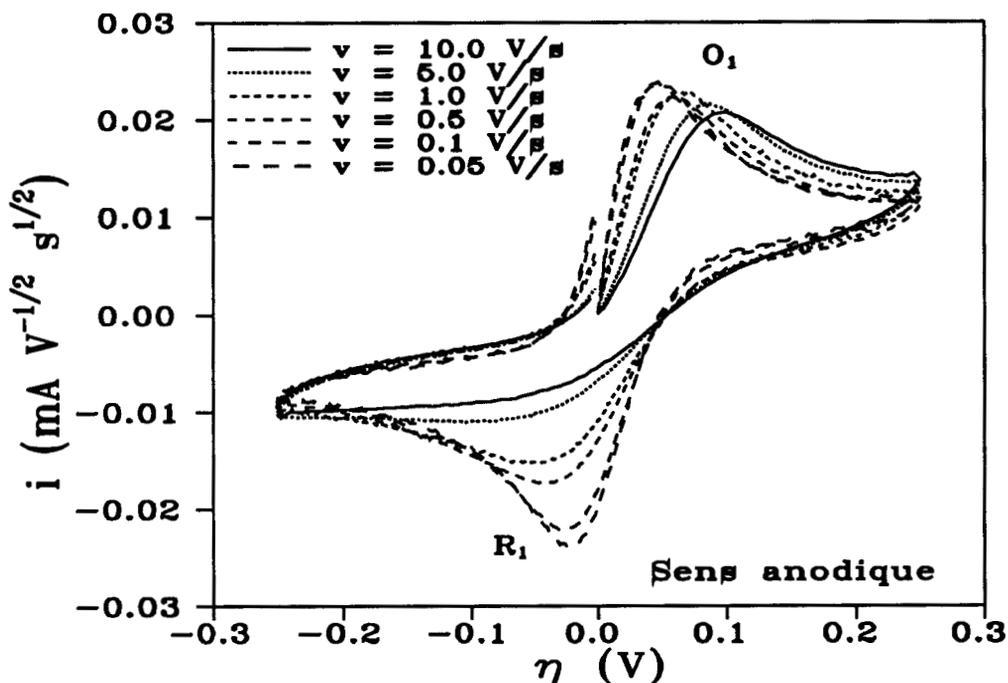


Fig. II.24. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.3 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) en absence d'électrolyte support ($T = -40^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage, à basse température, en départ anodique. On observe que les courants anodiques et cathodiques diminuent avec la température pour une même vitesse de balayage : ceci est la conséquence de la plus faible dismutations de S_4^{2-} quand la température diminue.

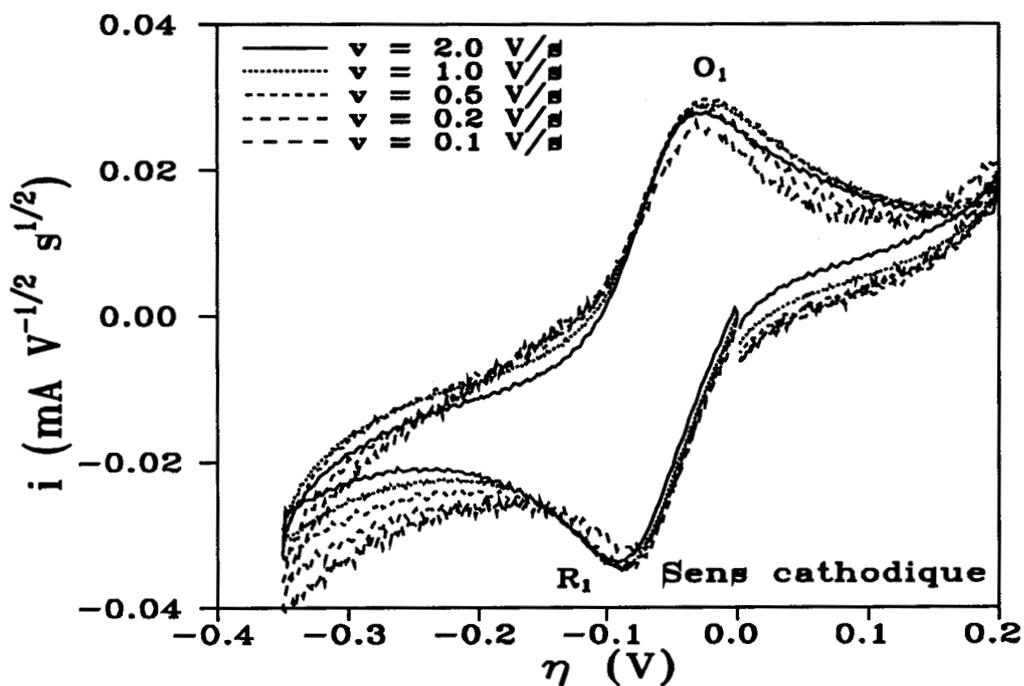


Fig. II.25. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage. Mise en évidence du couple redox $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$. Observation de l'influence de la concentration sur l'intensité des vagues par comparaison aux figures II.21 et II.23.

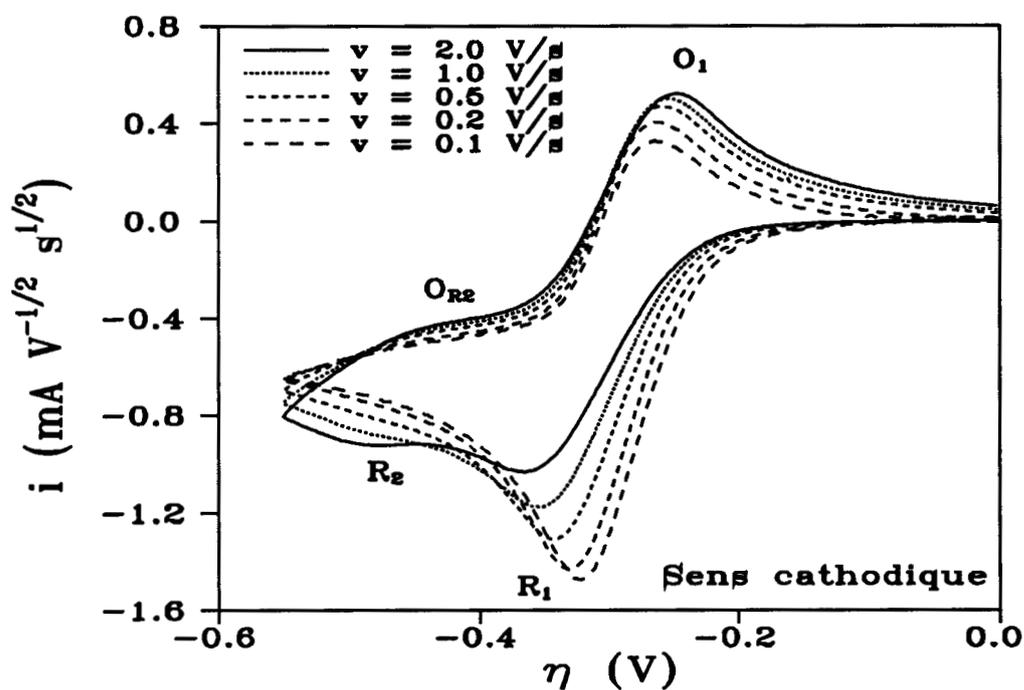


Fig. II.26. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions R_1 et R_2 . Mise en évidence de l'existence du couple $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$, de l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} et du réarrangement de S_3^{2-} .

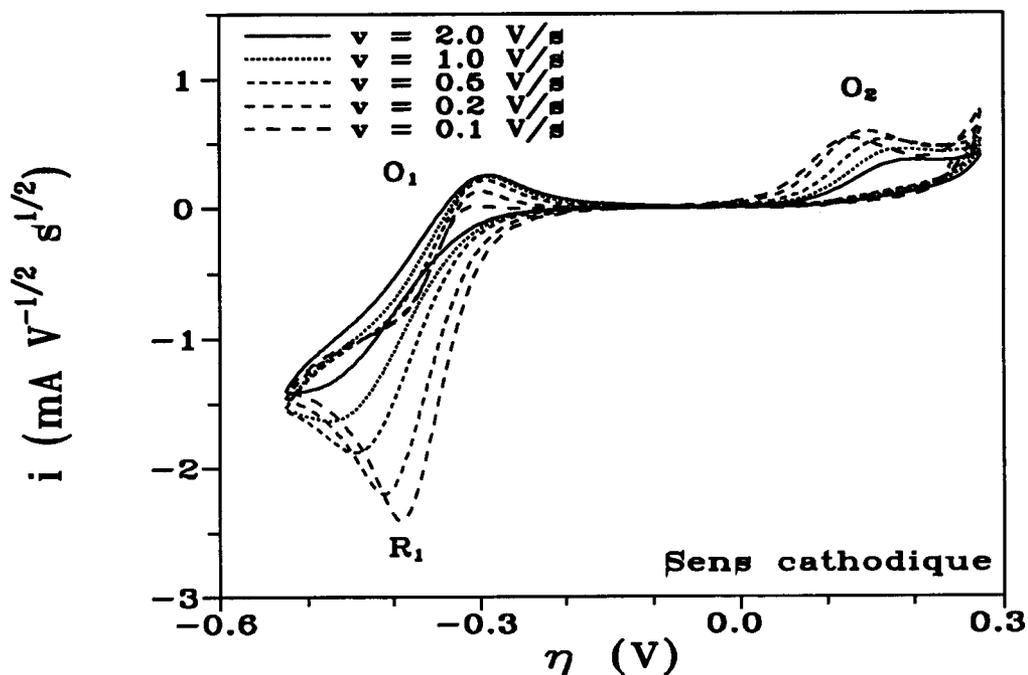


Fig. II.27. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation, en retour de balayage cathodique, de l'oxydation de S_4^{2-} : S_3^{2-} se réarrange donc et entraîne la production de S_4^{2-} .

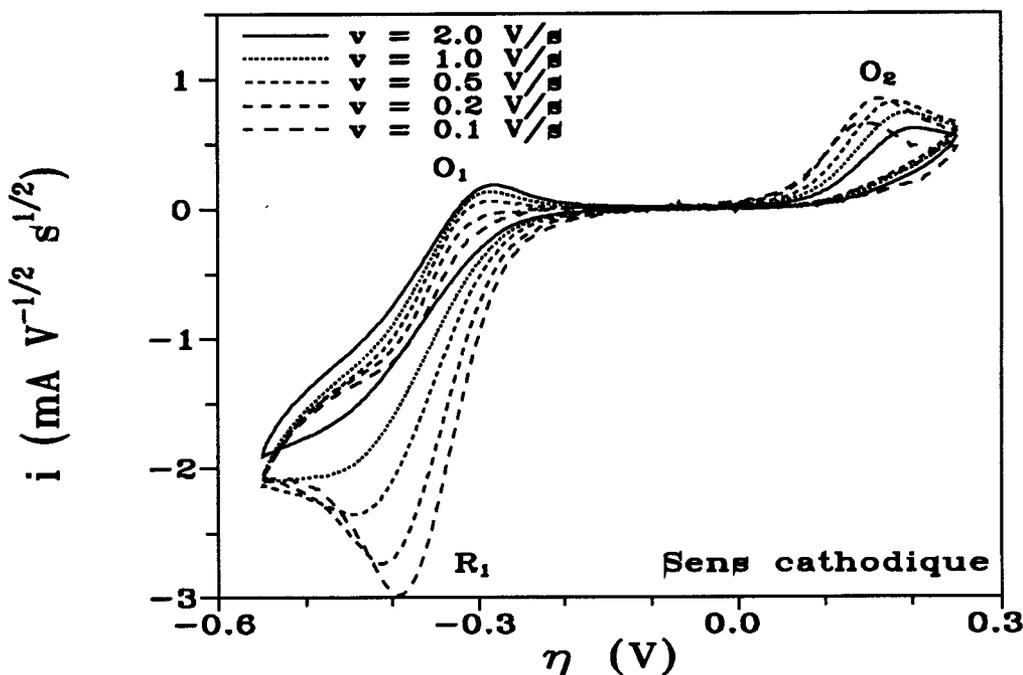


Fig. II.28. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_{10}\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage en départ cathodique. L'influence de la vitesse sur la réduction de S_3^- augmente avec la valeur de n ; ceci est la conséquence de l'influence de l'acidité sur le réarrangement de S_3^{2-} avec NH_4^+ .

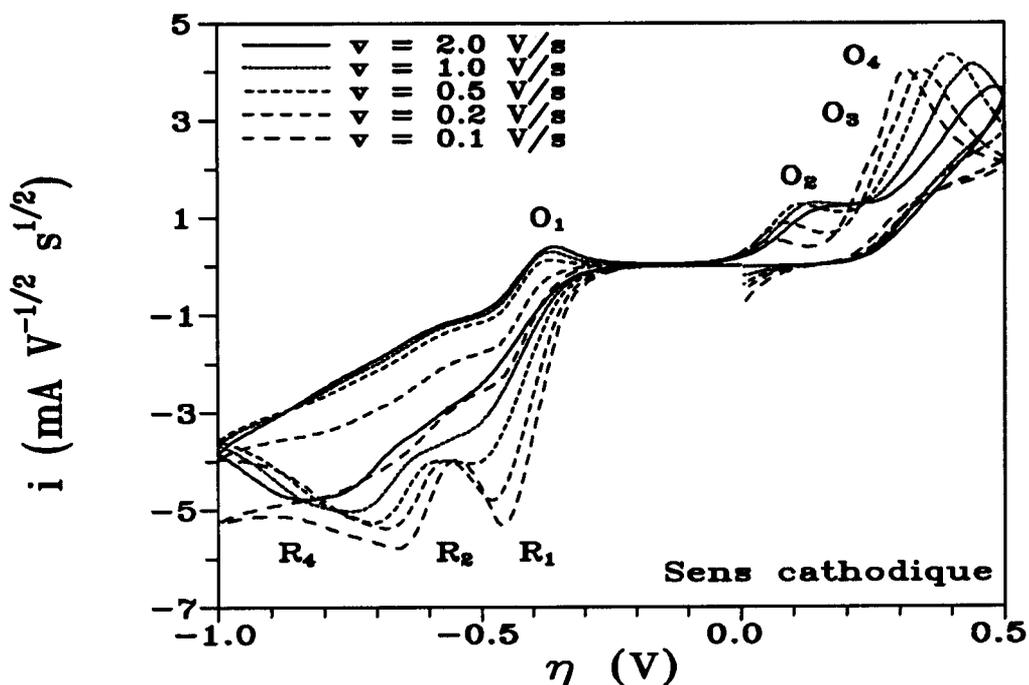


Fig. II.29. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_{16}\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions R_1 , R_2 et R_4 en départ cathodique. Mise en évidence du rôle de NH_4^+ sur les réarrangements de S_3^{2-} et de S_6^{3-} .

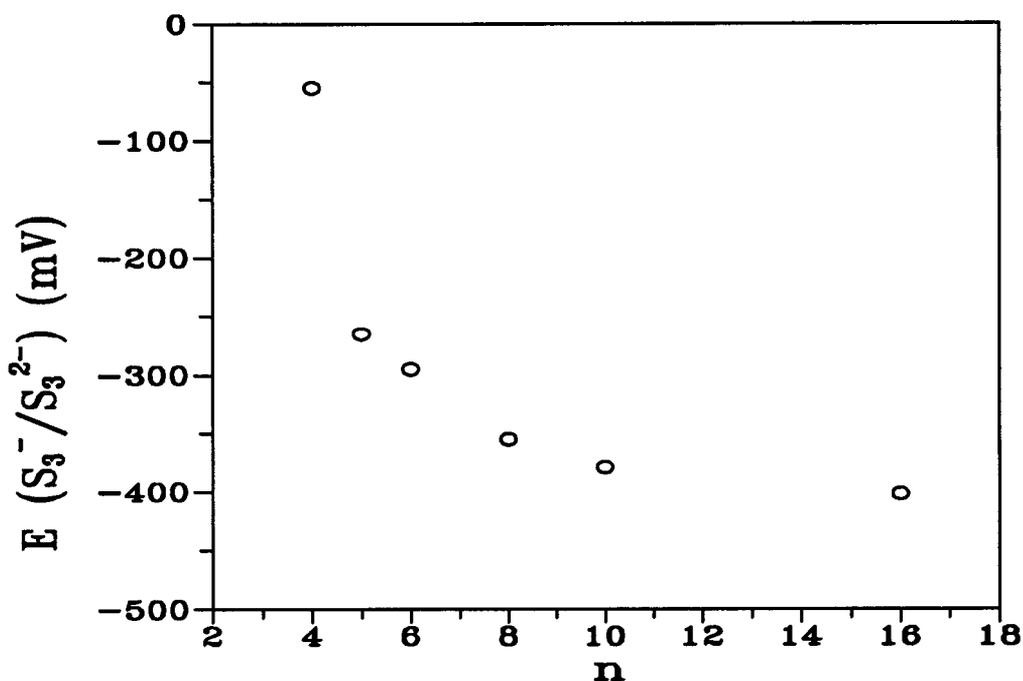


Fig. II.30. : Variation de la position du couple redox $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ avec la valeur n par rapport au potentiel d'équilibre ($v=200 \text{ mV/s}$). La régularité de cette courbe nous autorise à travailler dans une échelle relative du potentiel avec pour origine la position du couple $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$. Nous avons pris pour la position du couple redox la demi-somme des potentiels correspondant à R_1 et O_1 .

échelle est bien évidemment une échelle relative. Pour situer ces vagues sur une échelle absolue, il faudrait déterminer la position du couple S_3^- / S_3^{2-} par rapport à une référence connue dans l'ammoniac liquide. Cette mesure nécessite la réalisation d'autres expériences. Expérimentalement, la mesure du potentiel redox du couple S_3^- / S_3^{2-} dans l'ammoniac liquide est délicate. Il n'existe pas d'électrode de référence simple à mettre en oeuvre dans l'ammoniac liquide.

II.3.3.3. L'intensité des pics O_1 et O_2 dépend de la cinétique de réarrangement de S_3^{2-}

Dans une solution Li_2S_6 , on doit considérer que l'on a essentiellement en solution les espèces S_6^{2-} et S_3^- . Nous avons déjà vu que la réduction de S_3^- (R_1) ne peut produire à l'électrode que S_3^{2-} . L'influence de la vitesse de balayage sur le pic O_1 montre que S_3^{2-} se réarrange en solution. Ce réarrangement peut se faire par réaction avec une espèce présente en solution (S_3^- et/ou S_6^{2-}). L'hypothèse la plus simple est de considérer que cette réaction de réarrangement est l'inverse de l'équation de dismutation de S_4^{2-} :



A température donnée, l'intensité de O_1 augmente et celle de O_2 diminue lorsque la vitesse de balayage croît (Fig. II.31-II.34). L'observation de O_2 en retour de balayage cathodique confirme un réarrangement de S_3^{2-} en S_4^{2-} . La vague O_2 est observée à toute vitesse de balayage, même lorsqu'il n'y a plus de réversibilité de R_1 . Pour des vitesses de balayage faibles (# 10 m V/s), le pic O_2 passe par un maximum. Ces observations nous conduisent à considérer que le réarrangement de S_3^{2-} est plus rapide que celui de S_4^{2-} .

Les techniques spectroscopiques ont montré que la dismutation de S_4^{2-} est très faible et que celle-ci augmente légèrement quand la température croît [9,14]. La constante de dismutation de S_4^{2-} (eq. II.23) est définie par l'expression :

$$K_d(S_4^{2-}) = [S_3^-]^2 [S_3^{2-}]^2 / [S_4^{2-}]^3 = k_f / k_b \quad (II.24)$$

La dismutation de S_4^{2-} étant faible, cette constante de dismutation est beaucoup plus petite que 1 et on s'aperçoit que la constante de vitesse de formation de S_4^{2-} (k_b) est beaucoup plus grande que la constante de vitesse de dismutation (k_f).

Le mécanisme de réarrangement de S_3^{2-} en l'absence d'ions ammonium est donc gouverné par l'équilibre décrit par l'équation II.23.

Dès à présent, il faut noter que ce mécanisme de réarrangement de S_3^{2-} joue un rôle très important dans l'interprétation des diagrammes d'impédance observés à l'équilibre dans les solutions $Li_2S_n-NH_3$.

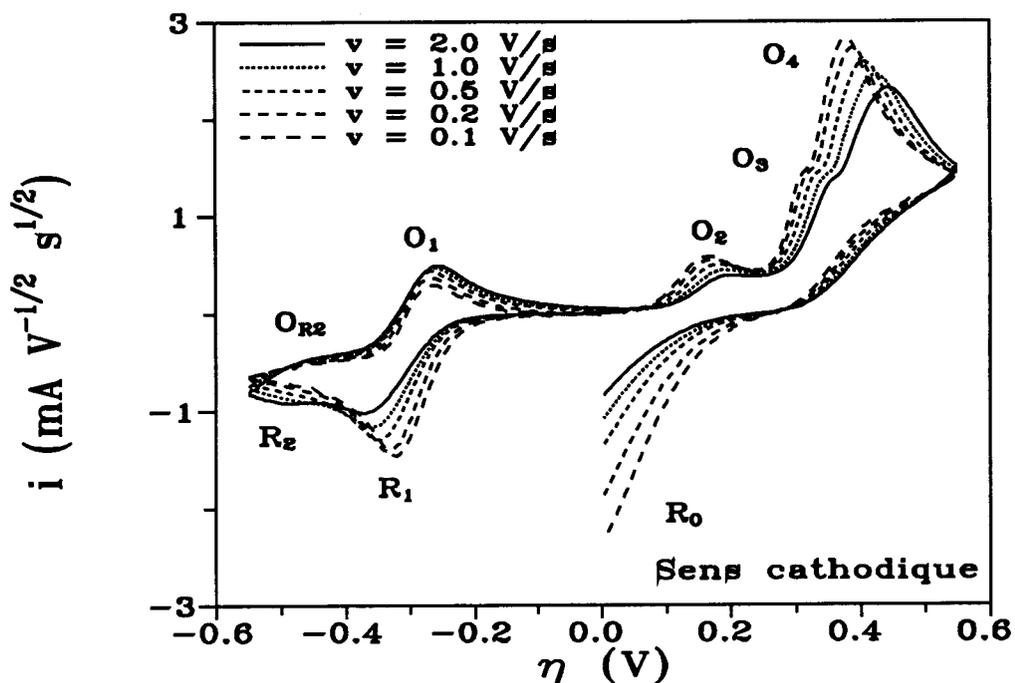


Fig. II.31. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S_3^- et S_6^{2-} : mise en évidence du réarrangement de S_3^{2-} et de l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

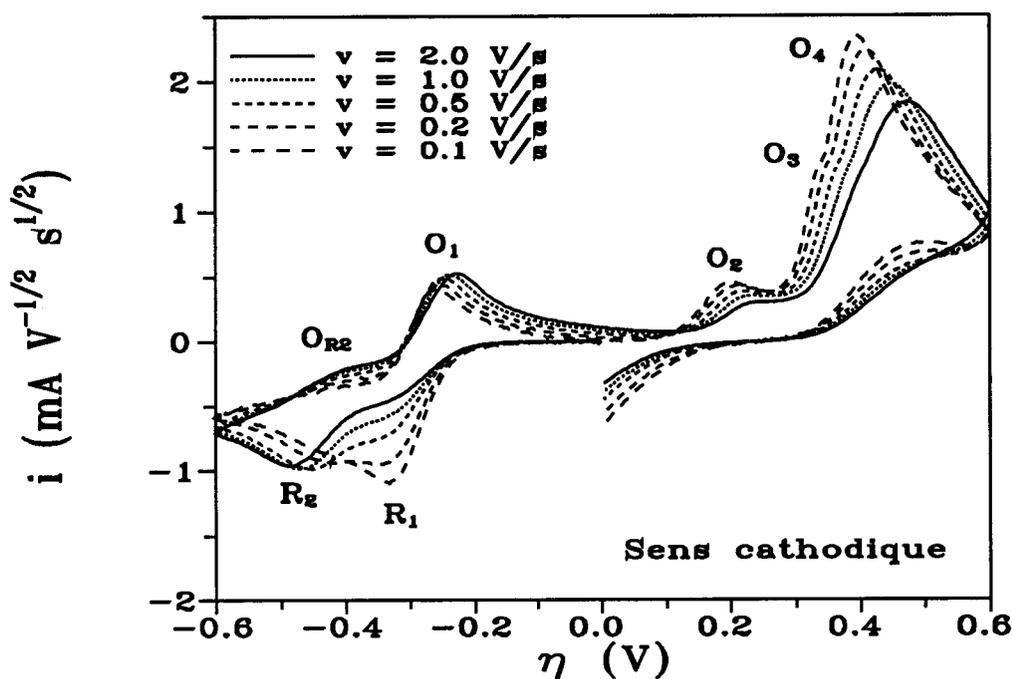


Fig. II.32. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -20^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S_3^- et S_6^{2-} : mise en évidence du réarrangement de S_3^{2-} et de l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

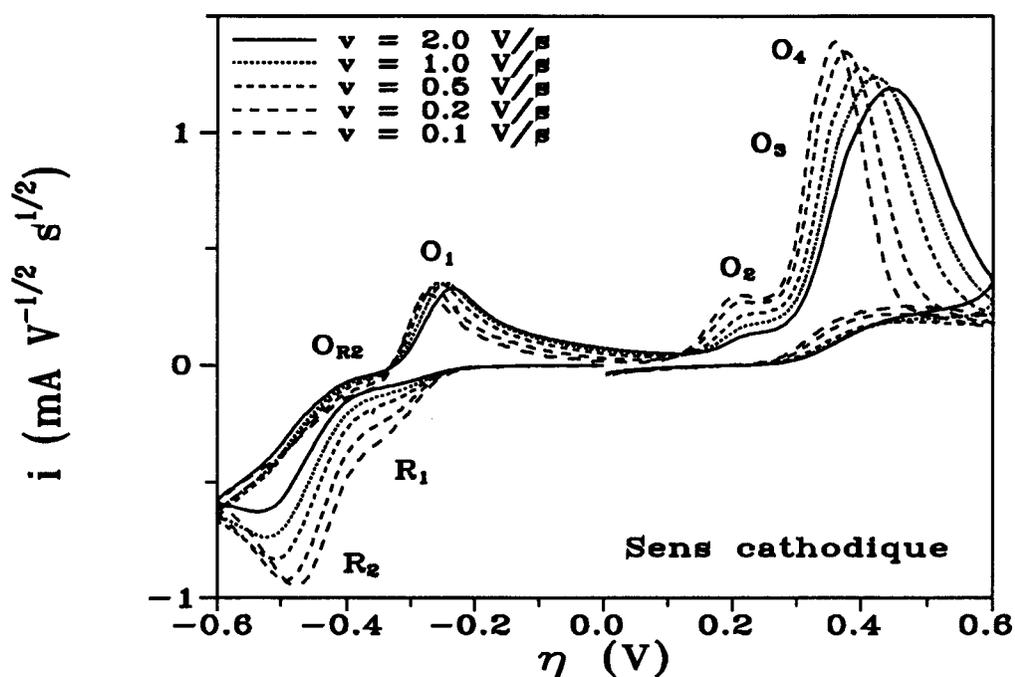


Fig. II.33. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -40^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S_3^{2-} et de S_6^{2-} : mise en évidence du réarrangement de S_3^{2-} et du rôle de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

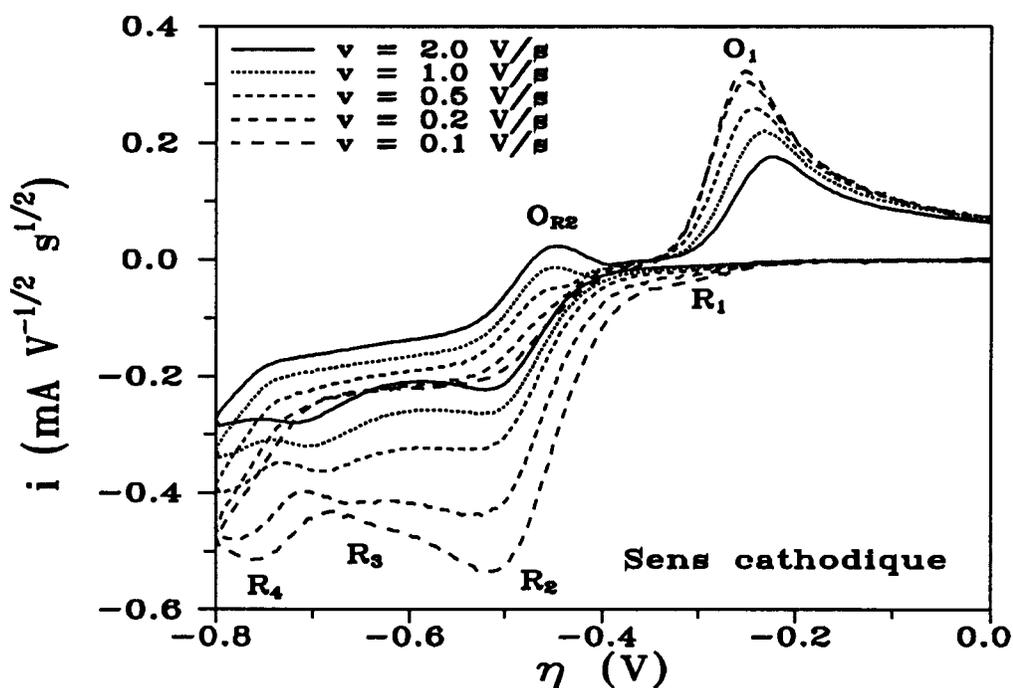


Fig. II.34. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -60^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S_3^{2-} et de S_6^{2-} : mise en évidence du réarrangement de S_3^{2-} et du rôle de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

Si on examine l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction R_1 (Fig. II.31 à II.34), on s'aperçoit que l'augmentation de R_1 quand la vitesse de balayage décroît est d'autant plus marquée que n est élevé. Cette observation est interprétée par une compétition de réarrangement de S_3^{2-} entre le mécanisme précédemment cité et la réaction de S_3^{2-} avec l'ion ammonium NH_4^+ . Ce réarrangement de S_3^{2-} en milieu acide est également très important pour la compréhension des diagrammes d'impédance observés à l'équilibre pour toutes les solutions étudiées.

II.3.3.4. Le pic R_2 doit être attribué à la réduction de S_6^{2-}

Lorsque l'on effectue un balayage cathodique plus étendu c'est-à-dire au-delà de la réduction R_1 , on observe le pic R_2 . Pour une vitesse de balayage donnée, la température a une influence importante sur les pics R_1 et R_2 . On observe un effet de "bascule" entre R_1 et R_2 (Fig. II.35) : lorsque la température décroît, l'intensité de R_2 augmente tandis que celle de R_1 diminue.

L'influence de la vitesse de balayage sur R_1 et R_2 dépend de la gamme de température considérée. Pour des températures de l'ordre de $0^\circ C$ (ou plus élevées), on observe essentiellement le pic R_1 , le pic R_2 n'étant observable qu'à des vitesses élevées. Aux plus basses températures étudiées (de l'ordre de $-60^\circ C$), l'effet est inversé et on n'observe que le pic R_2 . Dans la gamme des températures intermédiaires, on observe simultanément les deux pics (Fig. II.36).

Ces variations ne peuvent être attribuées qu'à l'influence de l'équilibre entre S_3^- et S_6^{2-} . Les températures élevées favorisent S_3^- : le pic R_1 correspond à la réduction de S_3^- . Les basses températures favorisent S_6^{2-} : le pic R_2 correspond donc à la réduction de S_6^{2-} .

Ces effets sont similaires à ceux observés quand une espèce en solution est en équilibre avec un ou plusieurs isomères et lorsque cet équilibre dépend la température [15].

II.3.3.5. Caractéristique de la réduction de S_6^{2-} (R_2)

La réduction de S_6^{2-} est réversible. Cette réversibilité n'est observée qu'à très basse température ($-60^\circ C$). Elle est de moins en moins apparente quand la température augmente. A basse température (de l'ordre de $-60^\circ C$), la réversibilité est d'autant plus apparente que la vitesse de balayage est plus élevée (Fig. II.36).

Ces deux observations montrent que la réduction de S_6^{2-} produit une espèce qui se réarrange rapidement en solution. L'influence de la décomposition de cette espèce est mise en évidence sur l'intensité du pic O_1 : le pic O_1 augmente après la réduction de S_6^{2-} à vitesse assez faible.

L'écart à vitesse élevée entre les pics R_2 et OR_2 correspond plus à un transfert à un électron qu'à deux électrons. Si on considère qu'à haute vitesse le transfert est réversible au sens Nernstien, on doit observer un écart de :

$$\Delta E_p = 2.2. RT/nF \quad (II.25)$$

Soit à $T = -60^\circ C$, $\Delta E_p = (40/n) mV$

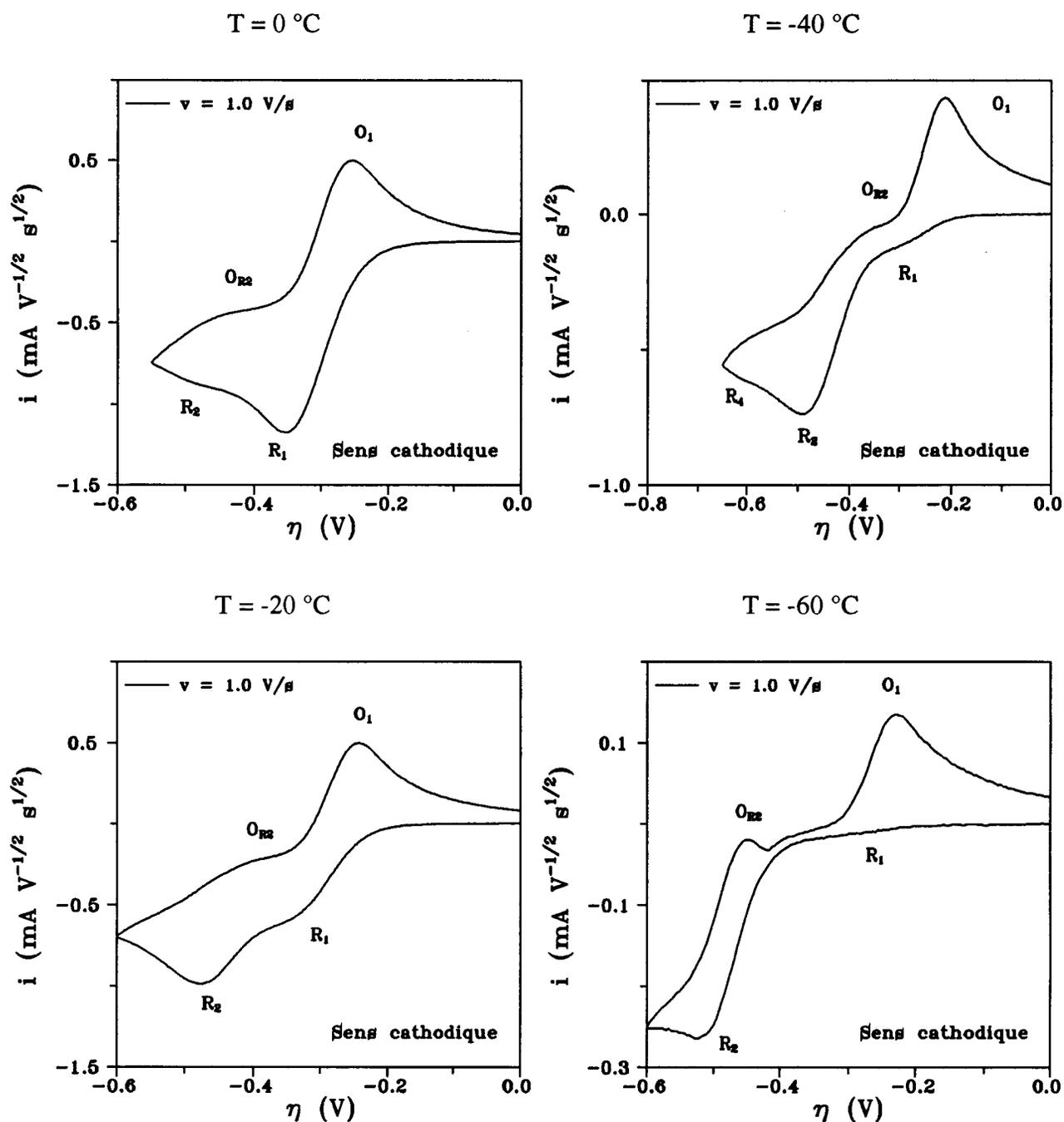


Fig. II.35. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2). Influence de la température sur les réductions R_1 et R_2 .
Mise en évidence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

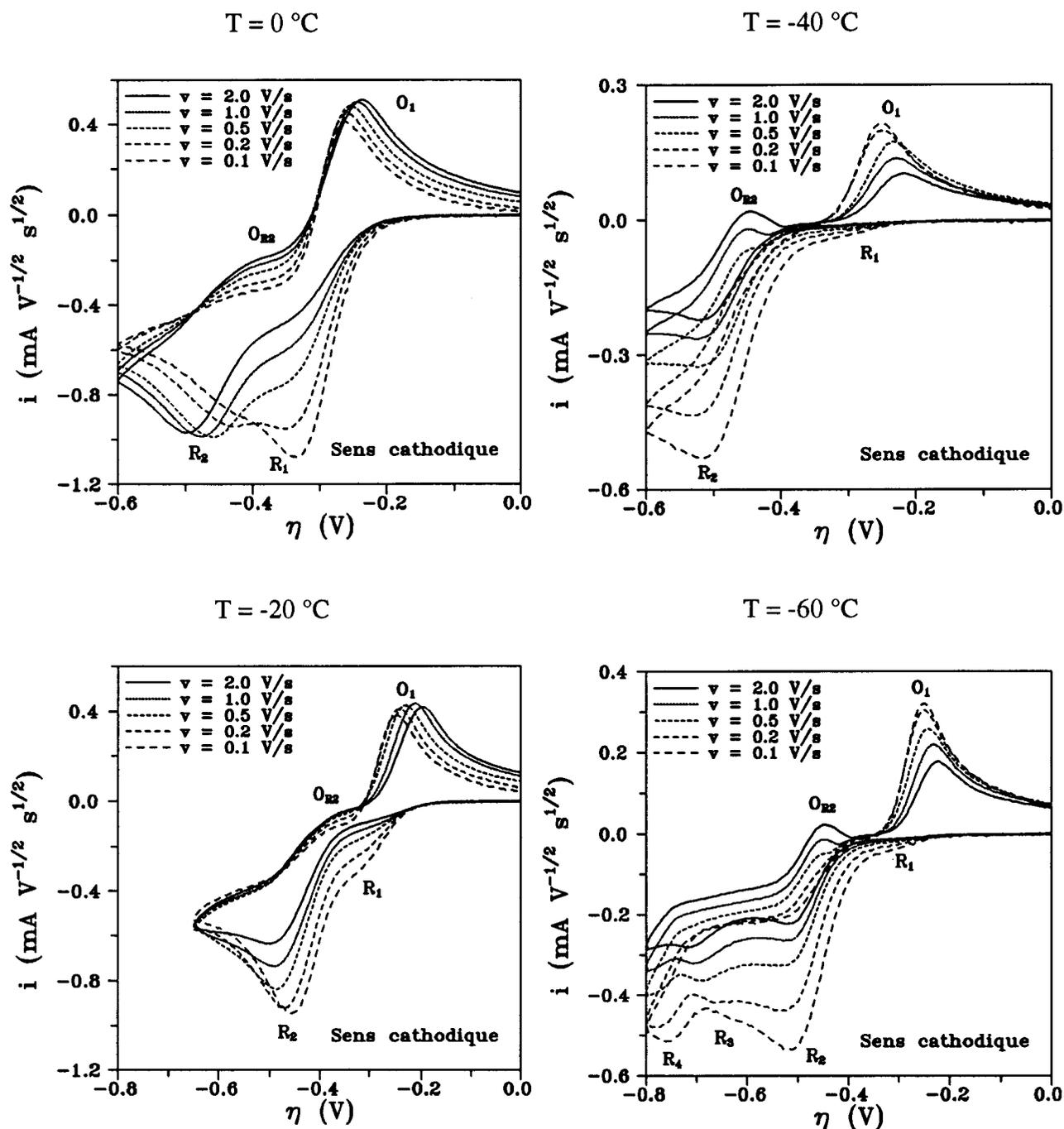


Fig. II.36. : Voltammogramme d'une solution $Li_2S_6-NH_3$ (0.036 M) sur électrode d'or ($0.0314 cm^2$). Influence de la température et de la vitesse de balayage sur les réductions R_1 et R_2 . Mise en évidence de l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

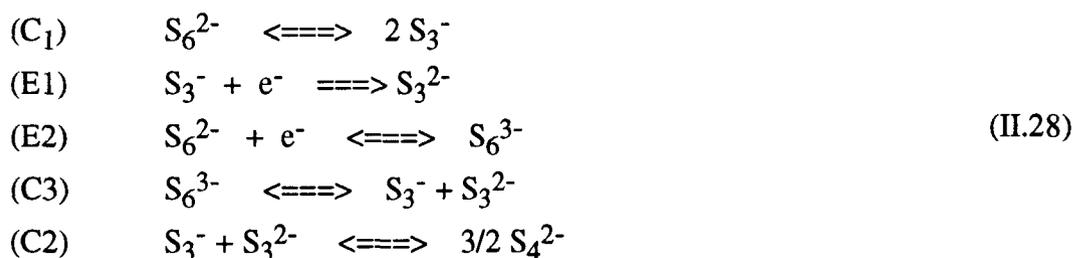
A 50 V/s, l'écart est de l'ordre de 100 mV. Compte tenu du fait que le transfert est quasi-réversible, le transfert ne peut s'effectuer à deux électrons. Ceci sera confirmé par la simulation du mécanisme global décrivant les pics R₁ et R₂. A partir de ces observations, la réduction R₂ peut être décrite par la réaction :



L'espèce S₆³⁻ est très instable en solution ; l'hypothèse la plus simple pour sa décomposition consiste à écrire :

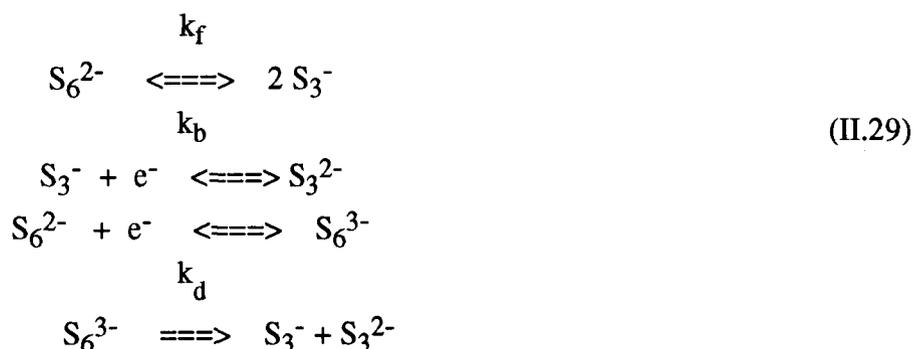


Nous pouvons donc donner maintenant le mécanisme qui régit les vagues R₁/O₁ et R₂/O_{R2}. Il est à noter que le réarrangement de S₃²⁻ existe toujours. Ce mécanisme est le suivant :

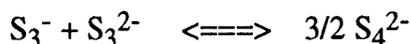


Nous ne connaissons pas les constantes de vitesse qui régissent les vitesses de réarrangement de S₃²⁻ et S₆³⁻.

Nous avons montré que les deux espèces de degré d'oxydation -1/3, S₃⁻ et S₆²⁻ sont réductibles à des potentiels différents. Or, ces deux espèces sont en équilibre et il convient d'examiner l'influence de la cinétique de cet équilibre sur les courbes intensité-potentiel. Pour ces espèces, le mécanisme de réduction est le suivant :



Comme précédemment, il conviendrait d'ajouter également la réaction :



dont nous ne tenons pas compte pour l'instant.

A $T = 0^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre k_f/k_b est égale à $1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [9,10,13]. Pour une solution Li_2S_6 (0.036 M) les concentrations à l'équilibre de S_3^- et S_6^{2-} sont :

$$\begin{aligned} [\text{S}_3^-] &= 6.38 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{S}_6^{2-}] &= 3.28 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

S_6^{2-} est donc l'espèce majoritaire ; à vitesse de balayage infiniment rapide, en absence de toute perturbation cinétique, le voltammogramme serait donné par la figure II.36a : l'intensité du pic R_2 serait très supérieure à celle du pic R_1 . La figure II.36 montre que pour les faibles vitesses de balayage ($0.1 < v < 0.2 \text{ V/s}$) l'intensité du pic R_1 est toujours plus importante, ce qui démontre l'approvisionnement de S_3^- par la dissociation de S_6^{2-} . La figure II.36b présente les voltammogrammes obtenus par simulation pour des réactions de transfert électronique et pour différentes valeurs du paramètre cinétique λ_f ($\lambda_f = k_f RT / nFv$). λ_b est donné par $\lambda_f / K_{\text{eq}}$ et λ_b a été pris égal à $5 \lambda_f$. Puisque la simulation reproduit assez bien les courbes expérimentales, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de k_f . Si la courbe 1 de la figure correspond à $v=0.1 \text{ V/s}$, on obtient $k_f = 8.5 \cdot 10^{+2} \text{ s}^{-1}$ et $k_b = 6.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ces valeurs qui correspondent à des réactions rapides sont en fait minimisées car la réaction de formation de S_4^{2-} n'a pas été prise en compte dans le calcul. Il devrait en principe être possible d'optimiser l'accord entre l'expérience et le calcul en variant les valeurs de λ_f et λ_d . Cependant un tel travail supposerait de nombreux essais et des temps de calculs prohibitifs car la méthode de simulation est peu adaptée au traitement de réactions chimiques rapides (cf. Annexe A). Nous avons néanmoins simulé le mécanisme global décrit par l'équation II.28 à partir de constantes de vitesses empiriques (Fig. II.36c). Nous obtenons un très bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux (Fig. II.31)

Il convient cependant de noter que ce mécanisme ne rend pas compte de l'effet d'exaltation de R_1 et de R_2 observée aux très faibles vitesses (Fig. II.37). Cet effet, important pour des valeurs élevées de n , est dû aux ions NH_4^+ et sera analysé dans un paragraphe ultérieur.

II.3.3.6. Le pic R_3 correspond à la réduction de S_6^{3-}

En balayant à des potentiels plus négatifs que R_2 , on observe un pic R_3 qui n'est pas réversible dans la gamme de vitesse de balayage utilisée, même à basse température (Fig. II.38). Ce pic R_3 n'est observé que dans les conditions qui permettent l'observation de O_{R_2} . Nous en avons déduit que cette réduction R_3 est celle de S_6^{3-} .

Par l'examen des intensités, il semble que cette réduction s'effectue aussi à un électron (Fig. II.39). Le mécanisme qui régit la réduction R_3 s'exprime donc par :



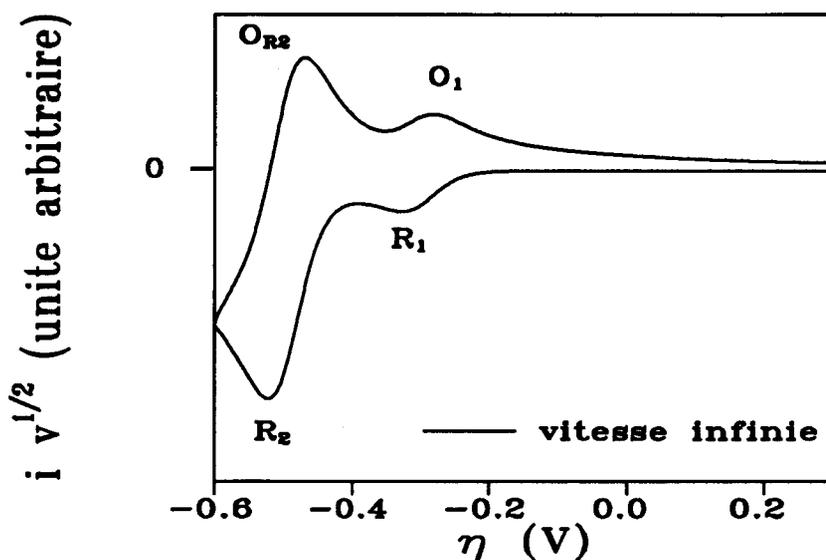
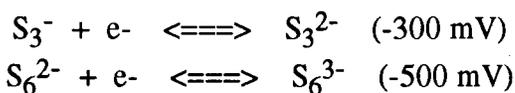


Fig. II.36a : Simulation du mécanisme



à vitesse de balayage infinie. L'intensité relative des réductions R_1 et R_2 ne correspond pas à l'observation expérimentale (Fig. II.36).

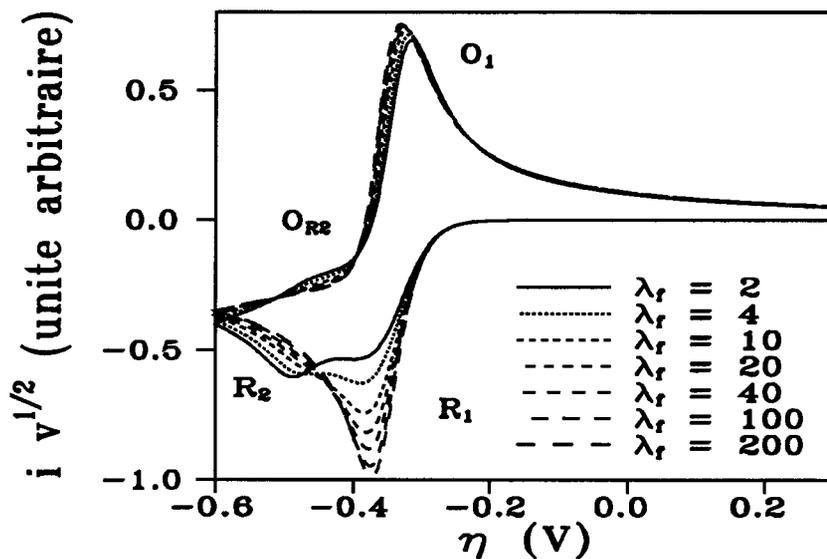


Fig. II.36b : Simulation du mécanisme décrit par l'équation II.29

$$\lambda_f = 5 \lambda_b$$

Très bonne cohérence avec les voltammogrammes expérimentaux à 0°C (Fig. II.36)

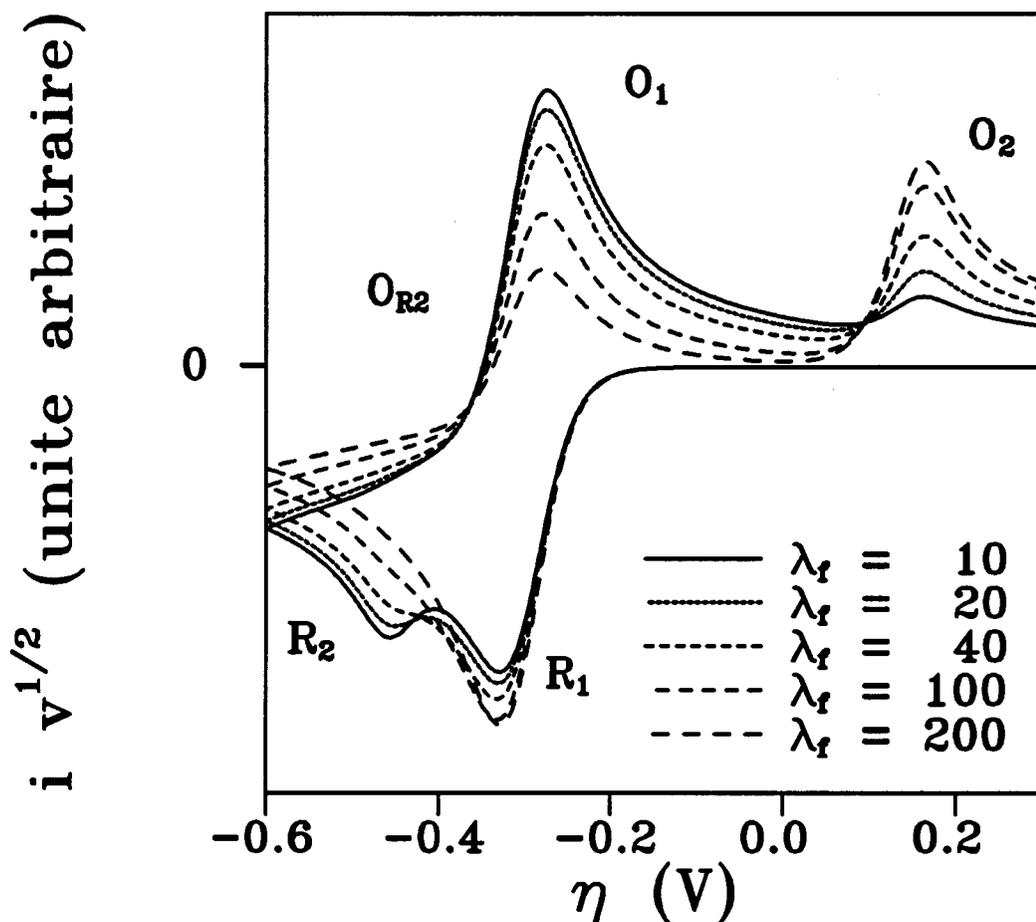


Fig. II.36c : Simulation à partir de paramètres cinétiques empiriques du mécanisme décrit par l'équation II.28.

Cohérence d'ensemble avec les voltammogrammes expérimentaux (Fig. II.38)

L'influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S_3^- , S_6^{2-} et sur les oxydations de S_6^{3-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} est conforme aux observations expérimentales. Le réarrangement de S_3^{2-} par consommation de S_3^- entraîne l'apparition de l'oxydation de S_4^{2-} . La diminution de la concentration de S_3^- par réaction avec S_3^{2-} est beaucoup plus lente que l'approvisionnement de S_3^- par l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

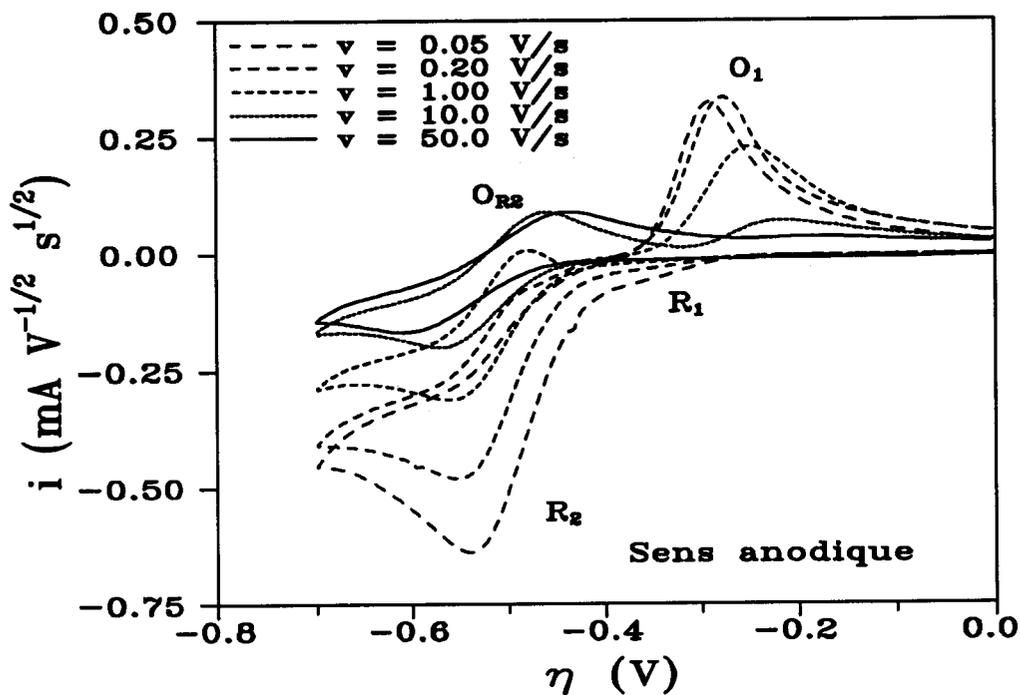


Fig. II.37. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -60^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur les réductions S_3^- et S_6^{2-} . Mise en évidence de la réversibilité de R_2 à toute vitesse de balayage et du réarrangement de S_6^{3-} par formation de S_3^{2-} et S_3^- .

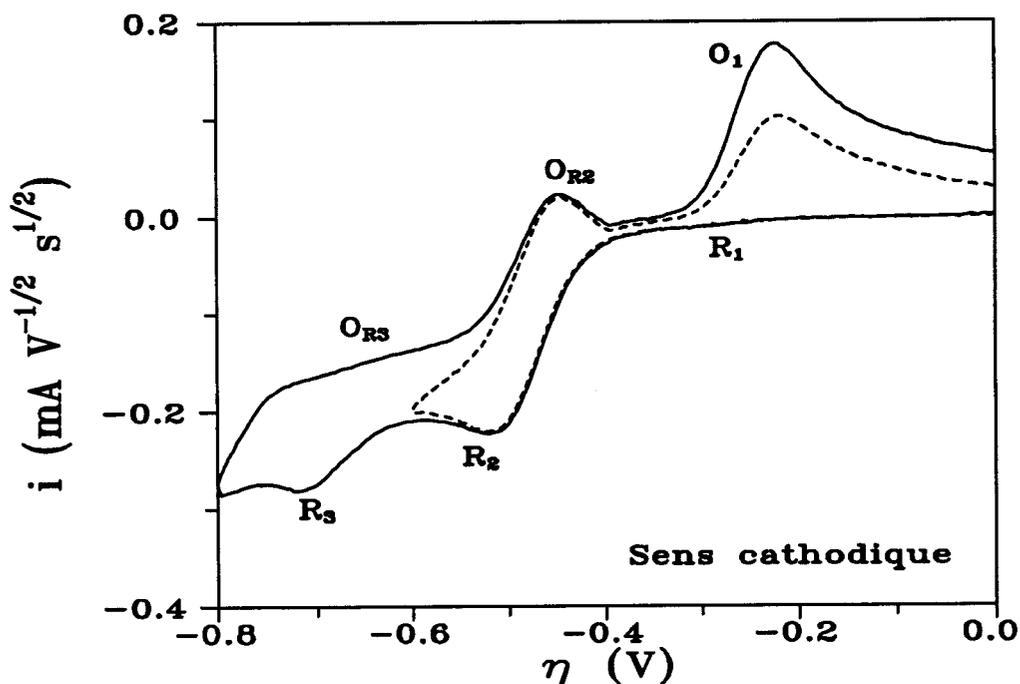


Fig. II.38. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -60^\circ \text{ C}$ - 2 V/s). Mise en évidence de la réduction de S_6^{3-} (R_3) et de sa non-réversibilité ($\text{O}_{\text{R}3}$).

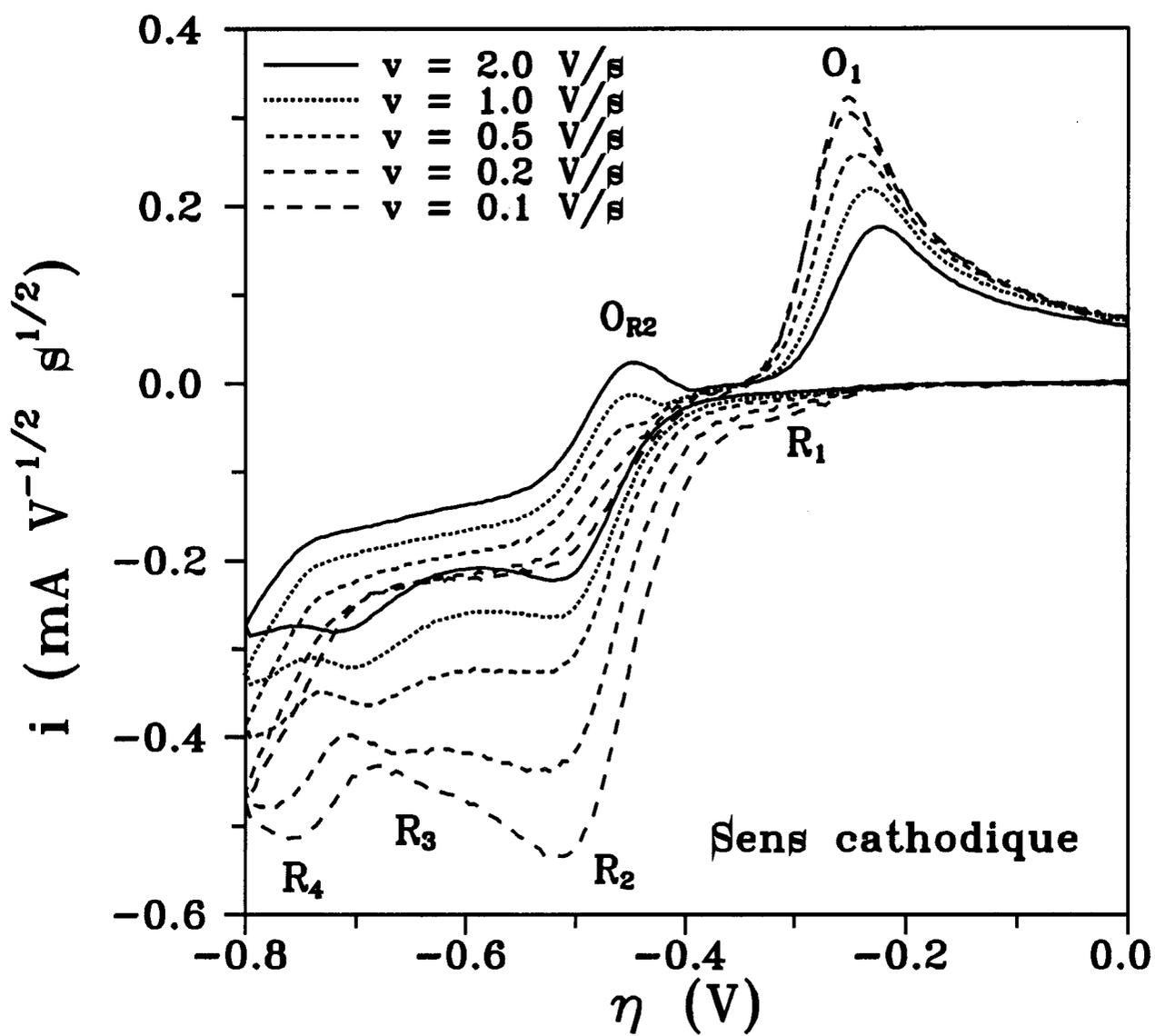


Fig. II.39. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -60^\circ \text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage sur les réductions R_1 , R_2 , R_3 et R_4 .

Les expériences indiquent que la décomposition de S_6^{4-} est beaucoup plus rapide que celle de S_6^{3-} en S_3^- et S_3^{2-} .

Nous avons simulé l'ensemble du mécanisme des vagues de réduction R_1 , R_2 et R_3 et nous avons obtenu une bonne cohérence d'ensemble avec les résultats expérimentaux. Mais les observations aux très basses vitesses de balayage ne sont pas parfaitement reproduites pour les raisons indiquées au paragraphe précédent.

II.3.3.7. Variation de R_1 avec n

Les expériences de spectrophotométrie ont montré que dans les solutions Li_2S_n diluées, la concentration de S_3^- passe par un maximum pour $n = 6$. Lorsque l'on examine les intensités relatives des vagues de réduction R_1 et R_2 pour des balayages cathodiques, on s'aperçoit que l'intensité de R_1 et celle de R_2 augmentent de façon monotone avec la stoechiométrie n , alors que celle du massif O_3 et O_4 pour des départs anodiques est pratiquement indépendante de n . Il y a donc une forte dissymétrie entre les variations de R_1 et R_2 d'une part, et celles de O_3 et O_4 d'autre part.

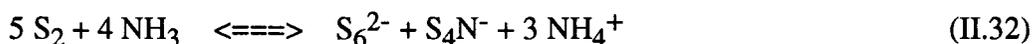
Notons que pour une valeur de n donnée, la vague R_1 normalisée à la racine carrée de la vitesse, augmente quand la vitesse de balayage croît. Mais cette augmentation est d'autant plus forte que n est élevé. L'exaltation des vagues R_1 et R_2 ne peut donc être due qu'à la présence de l'ion NH_4^+ en solution parce que nous savons que sa concentration ne fait qu'augmenter avec la valeur de n .

L'ion ammonium NH_4^+ est un acide fort dans l'ammoniac liquide. Il peut donc facilement échanger son proton avec une espèce instable produite à l'électrode [16].

Les espèces produites lors des réductions R_1 et R_2 sont respectivement S_3^{2-} et S_6^{3-} . Nos travaux de spectroscopie ont montré que l'ion ammonium NH_4^+ entraîne la dismutation de S_3^{2-} en solution. Mais cette dismutation n'est pas complète. La voltampérométrie des solutions $(NH_4)_2S_4$ montre l'existence d'un palier de diffusion sur la vague O_1 en départ anodique. De plus, l'étude des solutions Li_2S_4 au voisinage du potentiel d'équilibre montre que S_3^{2-} est présent à l'équilibre, ainsi qu'une faible concentration de NH_4^+ . La réaction entre S_3^{2-} et NH_4^+ ne peut donc être totale. Si elle exalte R_1 , cela signifie que cette réaction produit ou entraîne la production de S_3^- . Cette production n'est pas infiniment rapide parce que l'on observe encore le pic de O_1 à forte vitesse. Notre connaissance des solutions de soufre et de polysulfures nous permet de proposer le mécanisme suivant :



Cette équation peut être considérée comme la dismutation de S_3^{2-} en milieu ammonium. Elle prend en compte le fait que l'espèce la plus réduite qui résulte de cette dismutation est HS^- . On est alors conduit à écrire l'équation ci-dessus, mais le soufre S_2 va être solubilisé dans l'ammoniac suivant l'équation :



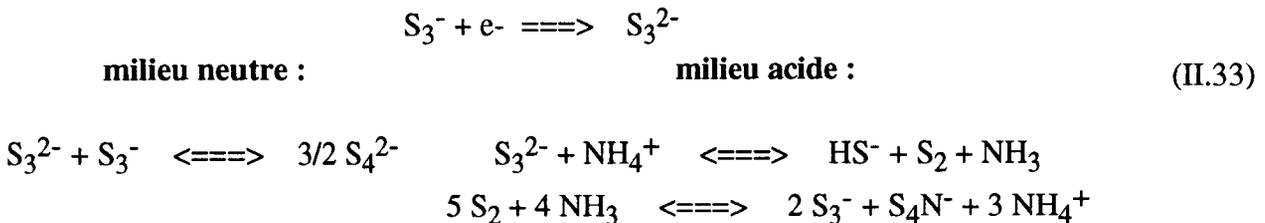
Les observations indiquent que la réaction II.31 est très rapide alors que la réaction II.32 est beaucoup plus lente.

Ce schéma réactionnel est probablement simplifié parce que d'autres réactions parallèles peuvent être imaginées et seraient associées au réarrangement d'espèces telles que HS⁻ ou S₄N⁻.

Il faut noter que le mécanisme proposé n'entraîne pas une consommation totale de NH₄⁺. NH₄⁺ joue à peu près le rôle d'un catalyseur mais il n'est jamais régénéré en totalité.

Il y a donc deux modes de réarrangement de S₃²⁻ : l'un fait intervenir NH₄⁺ et est prépondérant en milieu acide ; l'autre fait intervenir S₃⁻ et est prépondérant en milieu neutre. La comparaison des solutions (NH₄)₂S₆ et Li₂S₆ montre (Chap. III) que la réaction de S₃²⁻ avec NH₄⁺ est beaucoup plus rapide que la réaction de S₃²⁻ avec S₃⁻. Cette observation sera confirmée par les travaux des impédances électrochimiques (Chap. V).

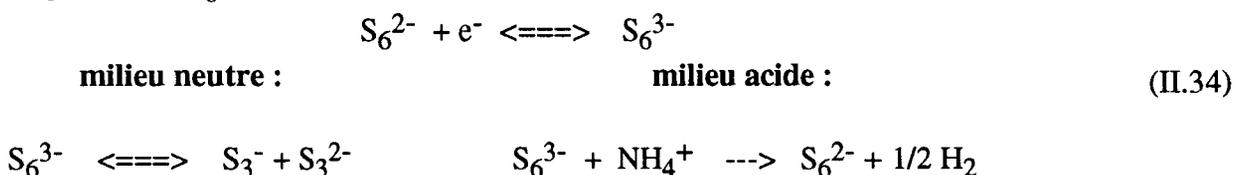
Nous pouvons donc écrire le mécanisme qui régit le réarrangement de S₃²⁻ en milieu neutre et en milieu acide :



Ce mécanisme est en fait plus complexe car il faut aussi tenir compte de l'équilibre de dissociation de S₆²⁻ et de la réduction de S₆²⁻ (R₂).

L'examen des pics du massif de réduction R₂ et R₄ montre l'exaltation de R₂ quand n augmente. Ce massif est fortement déplacé vers la réduction de R₂ à faible vitesse de balayage. On observe également une forte perturbation du potentiel à faible vitesse de balayage. Nous savons que la réduction de S₆²⁻ (R₂) conduit à la formation d'une espèce instable S₆³⁻. Le comportement de la réduction R₂ conduit aux mêmes observations que la réduction R₁ mais elle est beaucoup plus exaltée que R₁. A 0° C, il est surprenant d'observer autant de S₆²⁻ par rapport à S₃⁻. Nous allons donc maintenant proposer une interprétation de l'exaltation du pic R₂ pour des valeurs élevées de n (n = 8, 10, 16).

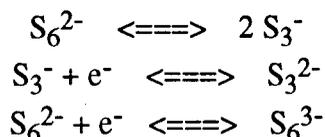
Contrairement à S₃²⁻, S₆³⁻ n'a jamais été mise en évidence à l'équilibre dans une solution de soufre ou de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Il est donc clair que S₆³⁻ n'est qu'une espèce intermédiaire résultant de la réduction R₂. Nous suggérons que l'exaltation de R₂ provient de la réaction de S₆³⁻ avec l'ion ammonium NH₄⁺. Comme S₆³⁻ est très instable, la réaction avec NH₄⁺ est probablement rapide et irréversible. Cette réaction est également en compétition avec le réarrangement de S₆³⁻ en milieu neutre. Nous proposons donc les mécanismes suivants de réarrangement de S₆³⁻ :



Les dégagements d'hydrogène sont une explication possible des perturbations du potentiel que nous avons observées à faible vitesse de balayage.

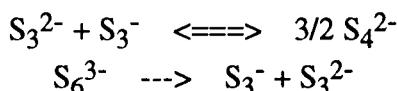
Le bilan des mécanismes électrochimiques des vagues R₁ et R₂ montre que l'augmentation de la concentration de NH₄⁺ avec n joue un rôle considérable sur les modes de réarrangement des espèces formées par réduction de S₃⁻ et S₆²⁻.

En conclusion, les résultats expérimentaux relatifs à R₁ et à R₂ peuvent donc s'interpréter par le mécanisme suivant :

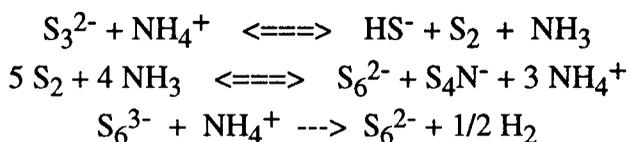


Il faut ajouter à ces équations celles qui gouvernent le réarrangement de S₃²⁻ et la décomposition de S₆³⁻. Ces équations sont différentes en milieu neutre et en milieu acide :

milieu "neutre" :



milieu acide :

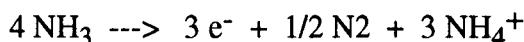


II.3.3.8. La vague R₄ correspond à la réduction de NH₄⁺

La réduction de l'ion ammonium NH₄⁺ dans l'ammoniac est connue :



Les faits expérimentaux montrent que R₄ augmente avec la stoechiométrie n. Sa position est fonction de la concentration de NH₄⁺ à l'équilibre en solution (Fig. II.40). Elle se déplace vers des potentiels plus positifs quand n croît. Le pic R₄ est d'autant plus exalté en retour anodique que l'on monte sur l'oxydation de l'ammoniac (Fig. II.41). L'oxydation de NH₃ produit une grande quantité de NH₄⁺ :



Pour les solutions Li₂S₁₆-NH₃, le pic R₄ est à la même position que le pic attribué à la réduction de NH₄⁺ dans les solutions (NH₄)₂S_n dans lesquelles la concentration de NH₄⁺ est élevée, puisqu'elle est de l'ordre de deux fois la concentration analytique de la solution.

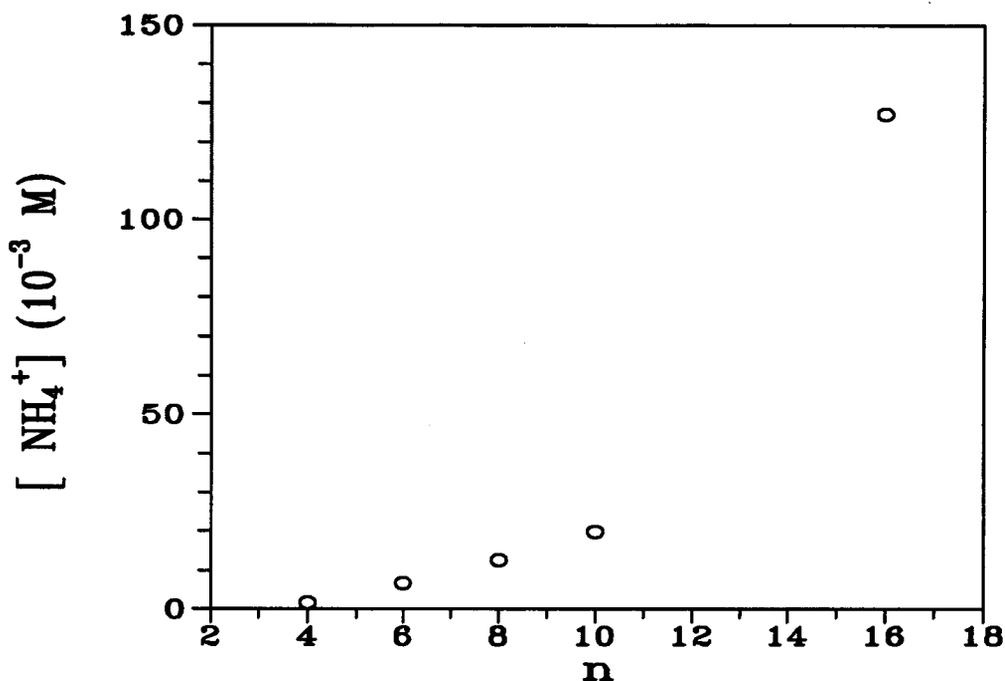


Fig. II.40. : Variation de la concentration de NH_4^+ dans les solutions Li_2S_n (0.036 M - 0°C - 1 V/s)

Estimation obtenue à partir des courants de pic de R_4 suivant la relation :

$$i_p = 0.4463 n F A [\text{NH}_4^+] (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2}$$

n : nombre d'électrons (1)

T : température (273 K)

A : surface de l'électrode (0.0314 cm²)

D : coefficient de diffusion (10⁻⁵ cm²/s)

v : vitesse de balayage (1.0 V/s)

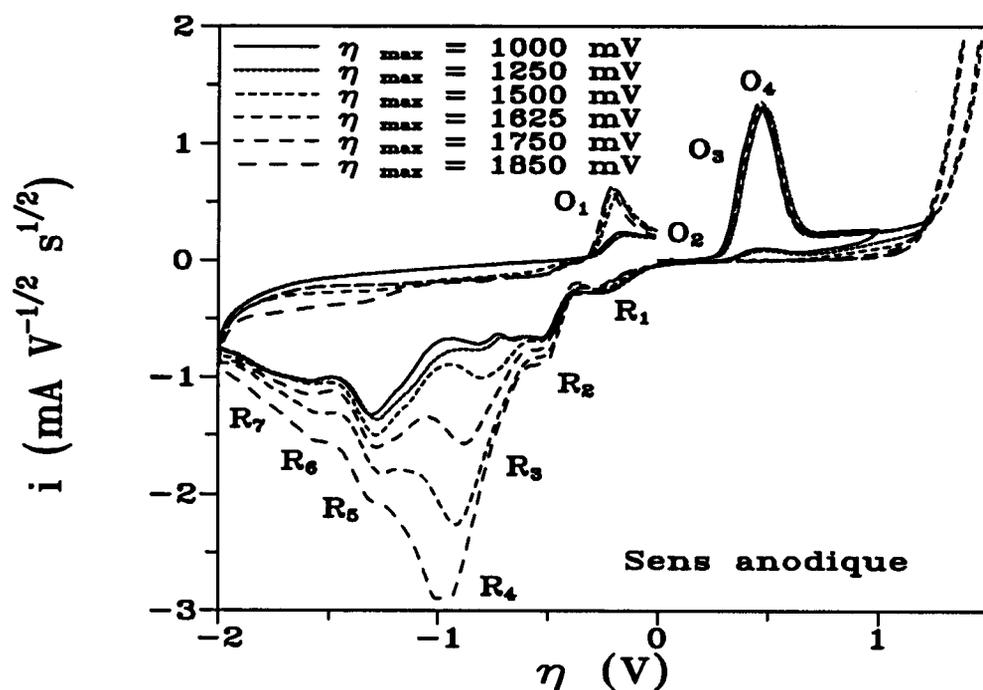


Fig. II.41. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -40° C - 2 V/s). Influence d'une forte surtension anodique sur le comportement des vagues de réduction en retour de balayage : l'exaltation de la réduction de NH_4^+ (R_4) est d'autant plus grande que la surtension anodique est plus forte.

L'observation de R_4 à faible vitesse de balayage conduit toujours à des fluctuations d'intensité et à des perturbations du potentiel d'équilibre, qui peuvent être interprétées par un dégagement gazeux.

Ce pic R_4 ne peut être associé à une adsorption : l'influence de la température et de la vitesse de balayage sur le pic R_4 ne sont pas compatibles avec un phénomène d'adsorption.

L'ensemble de ces observations nous conduit à attribuer R_4 à la réduction de NH_4^+ en solution. C'est la première technique permettant d'identifier l'ion NH_4^+ dans les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide.

L'observation de R_4 dans les solutions Li_2S_n pour $n = 4, 5, 6$ traduit nécessairement la dismutation de S_6^{2-} . S_6^{2-} étant le polysulfure de degré supérieur, sa dismutation va donner du soufre au degré d'oxydation zéro qui passe en solution en donnant du NH_4^+ . Puisque S_5^{2-} est totalement dismuté, et S_4^{2-} partiellement, le pic R_4 est observé aussi dans les solutions Li_2S_5 et Li_2S_4 , mais avec une intensité décroissante. L'estimation de la concentration de NH_4^+ correspondant au pic R_4 (Fig. II.40) montre que la dismutation de S_6^{2-} est très faible, ce qui explique qu'elle n'ait pas été décelée dans les expériences de spectrophotométrie. Plusieurs résultats expérimentaux confirment la dismutation de S_6^{2-} :

a) Pour un départ anodique, le voltammogramme d'une solution Li_2S_6 montre d'abord un pic peu intense (O_2) qui doit être attribué à l'oxydation de S_4^{2-} . La dismutation, même très faible, de S_6^{2-} et la totale dismutation de S_5^{2-} entraînent en effet une concentration très faible de S_4^{2-} dans les solutions Li_2S_6 .

b) Nous avons vu que le potentiel d'équilibre des solutions Li_2S_n varie de façon monotone avec n . La non-dismutation de S_6^{2-} aurait donné aux solutions Li_2S_n des caractéristiques très différentes pour n inférieur à 6 et pour n supérieur à 6. De manière générale, on observe une modification continue des propriétés quand n augmente dans les solutions Li_2S_n comme dans les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.

c) Des expériences de spectroscopie Raman ont permis d'observer une vibration caractéristique de S_4N^- à 710 cm^{-1} dans les solutions concentrées Li_2S_6 et Li_2S_5 . Ce signal a été observé dans des conditions de résonance et il était de faible intensité. Mais son observation, en particulier dans les solutions Li_2S_5 , montre la faible dismutation de S_6^{2-} . Ces solutions ne contenaient pas d'électrolyte support. On doit donc conclure que S_6^{2-} est très faiblement dismuté.

II.3.3.9. Observations expérimentales relatives à O_2

Nous avons montré dans la présentation générale des voltammogrammes de Li_2S_n que O_2 doit être attribué à l'oxydation de S_4^{2-} . Ses caractéristiques seront mieux établies pour les solutions Li_2S_4 . Pour les autres solutions, l'intensité de O_2 est trop faible pour en donner des caractéristiques précises.

L'intensité et la position de O_2 varient peu avec la température et/ou la vitesse de balayage (Fig. II.42). Ces observations sont synonymes d'un transfert électronique relativement rapide. La vague O_2 est irréversible, comme la vague O_3 .

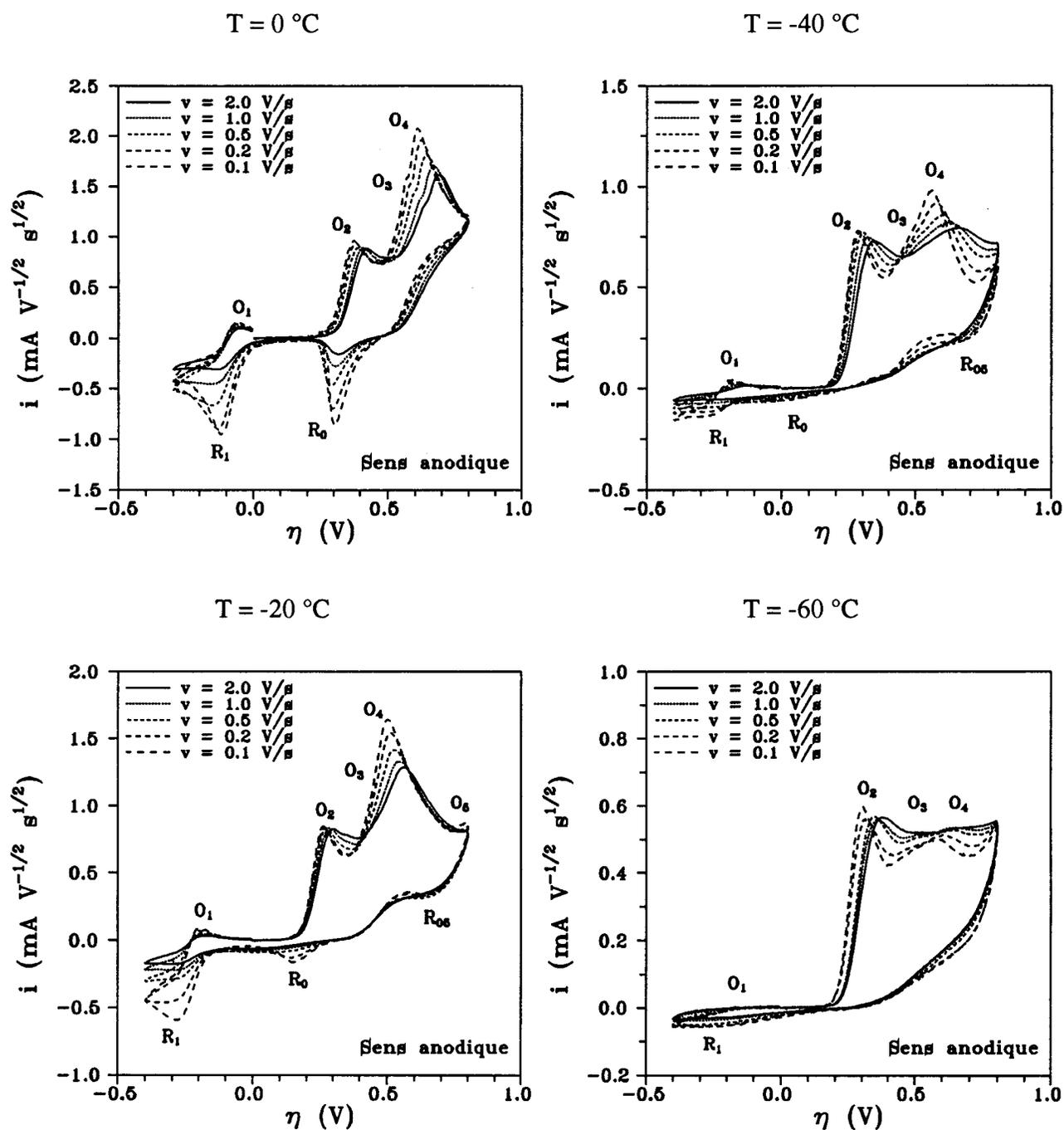


Fig. II.42. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2).

Influence de la vitesse de balayage sur le massif anodique O_2 , O_3 , O_4 . Mise en évidence de la réduction R_0 consécutive à O_4 . L'oxydation de S_4^{2-} (O_2) est irréversible et produit, même aux basses températures, des espèces de degré d'oxydation $-1/3$.

A haute température, un retour d'un balayage anodique sur la réduction R_1 consécutif à O_2 montre une exaltation de la réduction de S_3^- (Fig. II.43). Cette exaltation est d'autant plus importante que la vitesse de balayage est faible. Lorsque la température diminue, cet effet décroît rapidement.

Une excursion anodique consécutive à O_2 montre indiscutablement que l'oxydation de S_4^{2-} engendre une espèce dont l'oxydation correspond à la vague O_3 , dont l'intensité est d'autant plus importante que la température est élevée. Nous verrons que cette espèce n'est pas le produit de l'oxydation de S_4^{2-} , mais une conséquence de cette oxydation.

O_2 ne conduit pas à l'observation de la réduction de S_8 (vague R_0).

II.3.3.10. Observations expérimentales relatives à O_3 et O_4

Le massif O_3 et O_4 est composé de deux oxydations non réversibles, dont les potentiels sont très rapprochés (# 100 mV). A température et vitesse de balayage données, ce massif augmente avec la valeur de n (Fig. II.44 et II.45). Pour les solutions Li_2S_6 , ces oxydations sont très intenses. Si on néglige la présence de O_2 dont l'intensité est très faible, ce massif est le premier rencontré en départ anodique. Il est donc évident que O_3 est l'oxydation d'une espèce de degré d'oxydation $-1/3$: S_3^- ou S_6^{2-} .

Les expériences réalisées à très basses températures ($-60^\circ C$) pour une solution Li_2S_6 montrent que O_3 est très intense (Fig. II.45). A $-60^\circ C$, l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est très fortement déplacé vers S_6^{2-} et la constante de vitesse de dimérisation de S_3^- est très importante. La vague O_3 ne peut pas être attribuable à l'oxydation de S_3^- ; elle ne peut être attribuable qu'à l'oxydation de S_6^{2-} .

De manière très similaire aux variations de O_2 , l'intensité et la position de O_3 varient peu avec la température et/ou la vitesse de balayage. O_3 est irréversible ne conduit pas à l'observation de la réduction de R_0 .

Contrairement à ce qui est observé pour O_3 , l'intensité et la position de O_4 varient considérablement avec la température et la vitesse de balayage. L'intensité de O_4 croît très fortement lorsque la vitesse diminue. La position de O_4 se déplace vers des potentiels cathodiques d'autant plus fortement que la température est basse. A $-60^\circ C$, O_4 chevauche O_3 aux basses vitesses de balayages (Fig. II.45). Son profil est alors triangulaire. O_4 est à l'origine de l'observation de R_0 . Cette observation est favorisée par les températures élevées. A $-60^\circ C$, la réduction R_0 n'est plus observée. Le profil de R_0 est caractéristique de la réduction d'une espèce absorbée à l'électrode (déplacement important de la position du pic avec la vitesse de balayage; chute brutale du courant cathodique du maximum du pic).

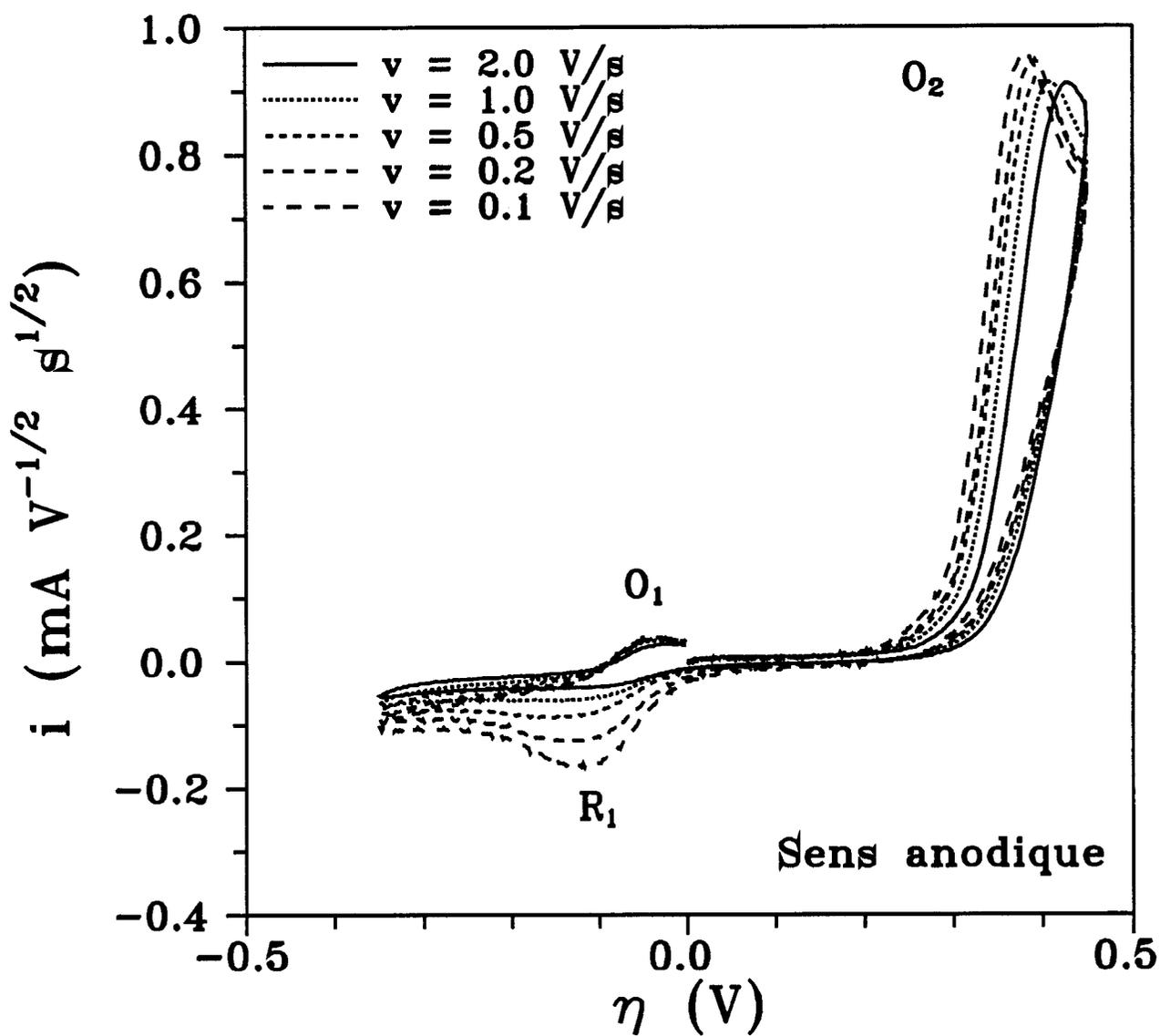


Fig. II.43. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation de S_4^{2-} (O_2). Mise en évidence de sa non réversibilité et de l'influence du balayage retour sur la réduction de S_3^- (R_1).

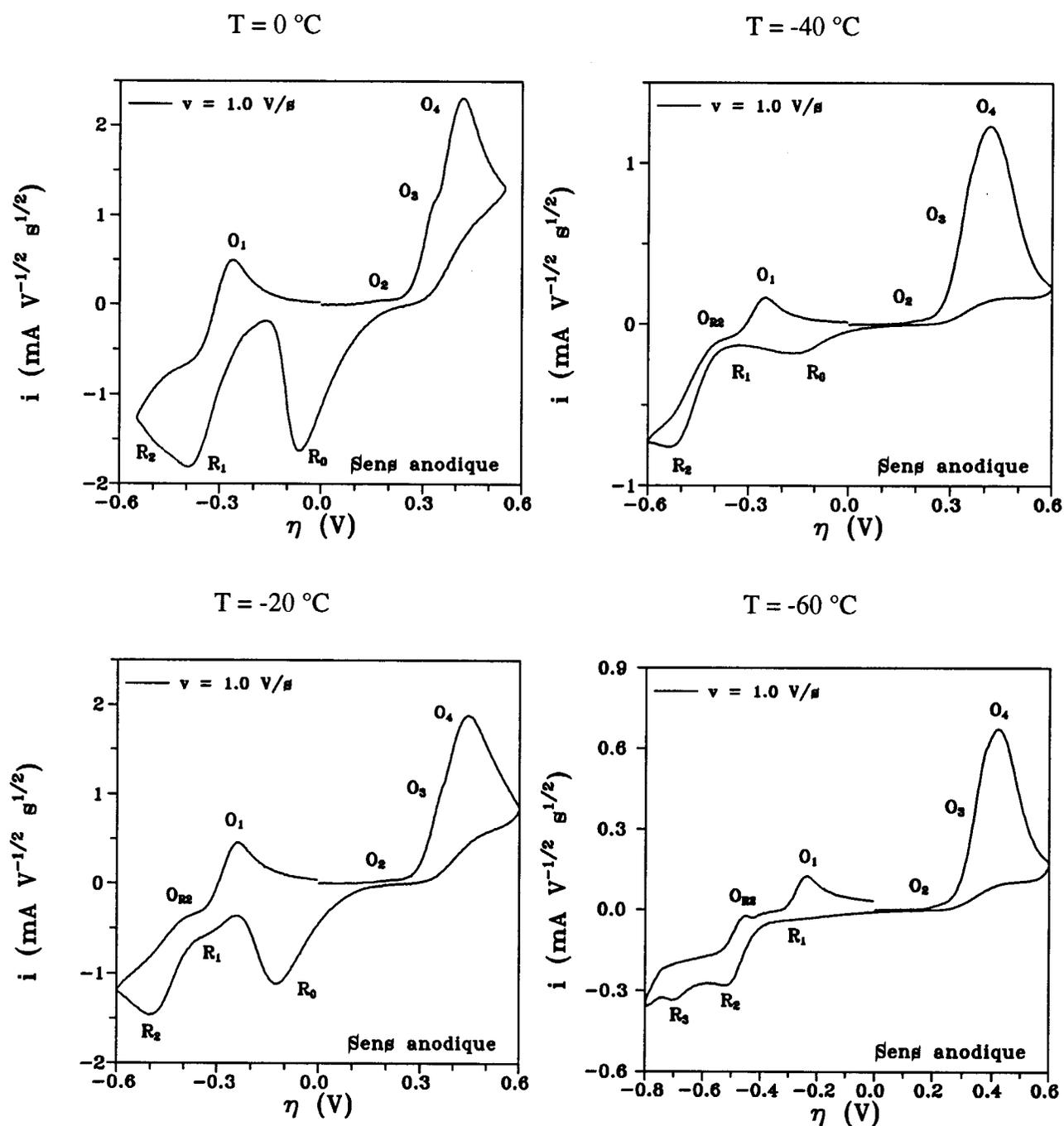


Fig. II.44. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2)

Influence de la température sur le massif d'oxydation O_2 , O_3 et O_4 : l'influence de la température sur les pics O_3 et O_4 est faible si on la compare à son influence sur l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

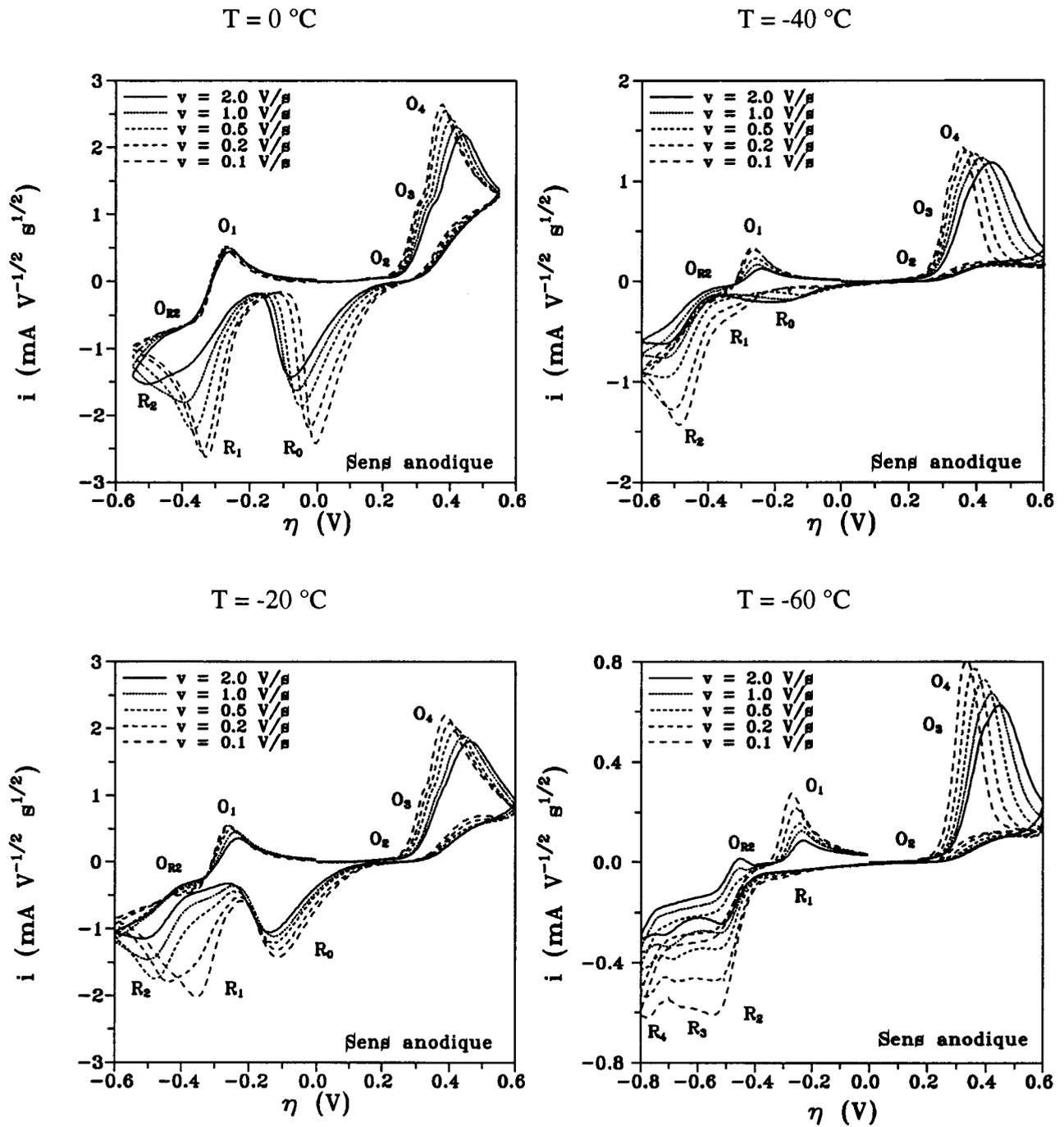


Fig. II.45. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2)

Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation O_2 , O_3 , O_4 et sur la réduction R_0 consécutive à O_4 . Aux très basses températures (-40° et -60°C), la cinétique de formation de S_8 est "gelée", on n'observe plus de réduction R_0 .

II.3.3.11. Observations relatives à O₅ et O₆

Au-delà des oxydations O₃ et O₄, on observe deux autres oxydations O₅ et O₆. Ces deux vagues sont observées dans toutes les solutions Li₂S_n. Elles sont favorisées par les températures élevées et les faibles vitesses de balayage (Fig. II.46 - II.47).

O₅ est réversible (Fig. II.48). Sa réversibilité est obtenue à toute vitesse de balayage. Mais la forme de cette oxydation indique que des réactions chimiques sont couplées au transfert électrochimique parce que le retour cathodique sur R_{O5} est rapide et décalé vers les courants anodiques. Ceci peut s'interpréter par l'existence d'un équilibre chimique couplé à O₅ qui entraîne la production d'une espèce qui s'auto-oxyde.

Il faut noter que l'intensité O₅ est d'autant plus importante en intensité par rapport à celle de O₃/O₄ que la concentration de la solution est faible. Ceci semble indiquer que l'influence de l'équilibre de dissociation de S₆²⁻ joue un rôle important sur O₅ : O₅ pourrait être l'oxydation de S₃⁻.

La vague O₆ est toujours couplée à l'observation de O₅. Elle est peu intense et placée sur la montée du front anodique de l'ammoniac. O₆ est donc déformée en profil, en intensité et en position. O₆ est réversible mais cette réversibilité est difficile à observer à cause du front anodique de l'ammoniac.

Il faut remarquer que les oxydations O₅ et O₆ ne contribuent pas à diminuer la réduction R₀ (Fig. II.49). Seule une forte excursion sur le front anodique du solvant fait disparaître R₀.

II.3.3.12. Observations expérimentales relatives à R₀

La réduction R₀ n'est jamais observée en départ cathodique. Elle est toujours consécutive à l'oxydation O₄. R₀ est observée dans toutes les solutions Li₂S_n. Son observation est favorisée à hautes températures et à basses vitesses de balayage. Son profil est caractéristique de la réduction d'une espèce absorbée à l'électrode ; la position de R₀ se déplace fortement avec la vitesse de balayage et la température, son profil est triangulaire et le courant cathodique chute brutalement au-delà du maximum de R₀. Il est surprenant de constater que la formation de S₈ consécutive à O₄ ne "bloque" pas totalement l'électrode parce que l'on observe les oxydations O₅ et O₆.

Par comparaison avec des expériences de voltampérométrie cyclique sur des solutions de soufre dans le DMF, la seule espèce, de degré d'oxydation supérieure à -1/3, pouvant bloquer partiellement l'électrode est le soufre S₈.

D'après la littérature, la réduction de S₈ est complexe (cf. Chap. I). Mais il est établi que cette réduction conduit à une production très importante de S₆²⁻/S₃⁻. Dans nos expériences, l'intensité de R₁ et/ou de R₂ sont toujours comparable à celle de R₀. Tout se passe comme si la totalité des espèces S₈ se réduisait en S₆²⁻/S₃⁻ suivant la réaction



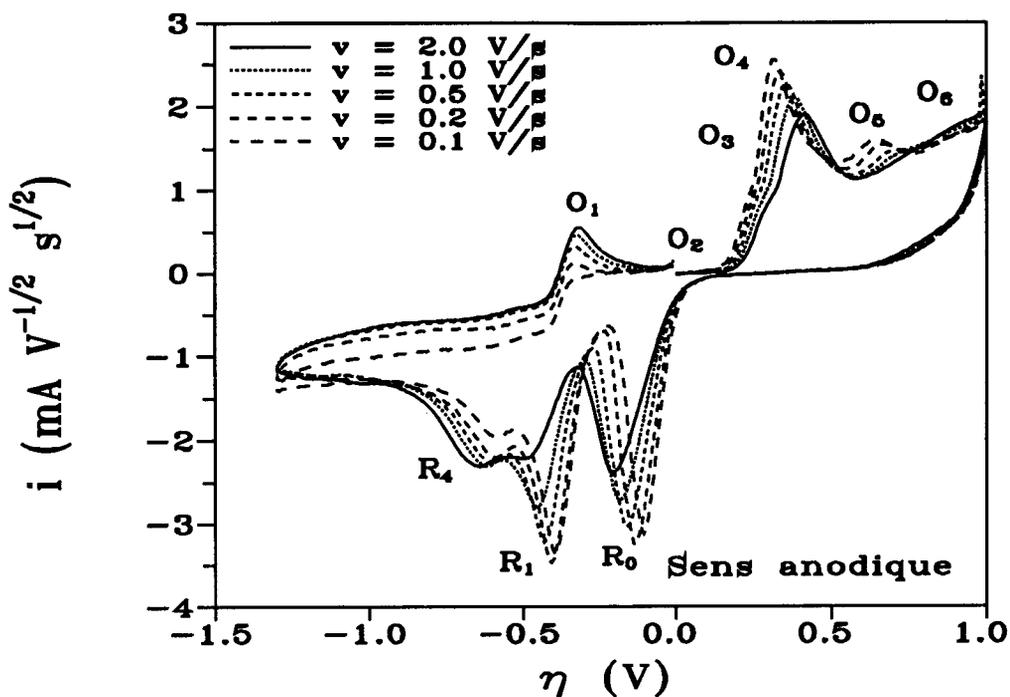


Fig. II.46. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = +10^\circ \text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage et mise en évidence des oxydations O_5 , et O_6 .

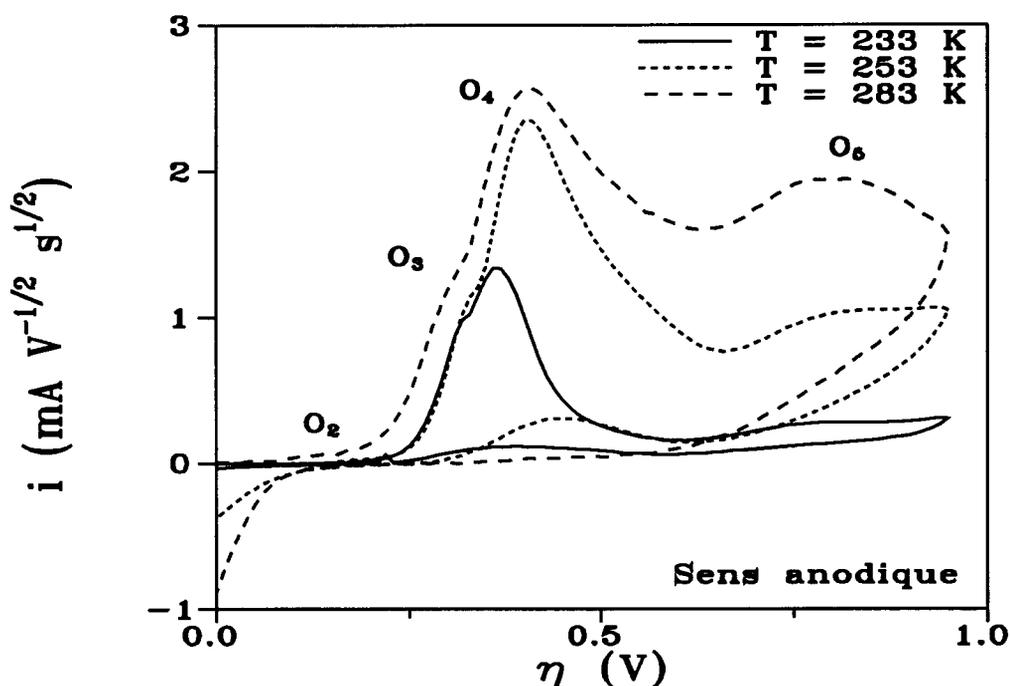


Fig. II.47. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($v = 0.2 \text{ V/s}$).

Influence de la température sur le massif anodique O_2 , O_3 , O_4 et O_5 : l'intensité de la vague O_5 diminue avec la température.

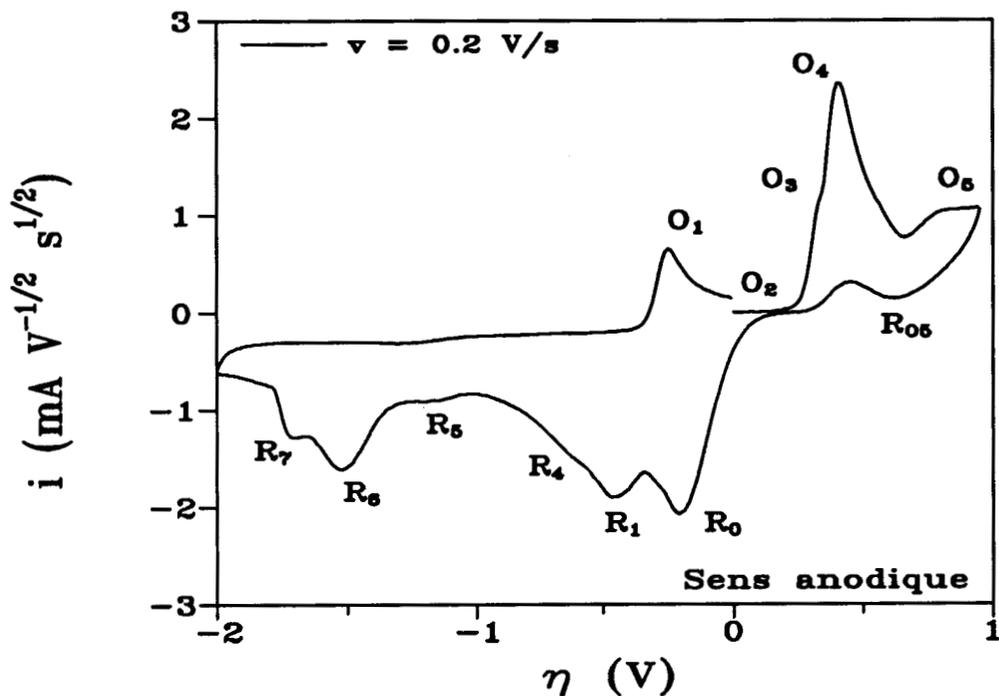


Fig. II.48. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -20^\circ \text{ C}$). Observation du domaine de potentiel accessible dans l'ammoniac liquide.

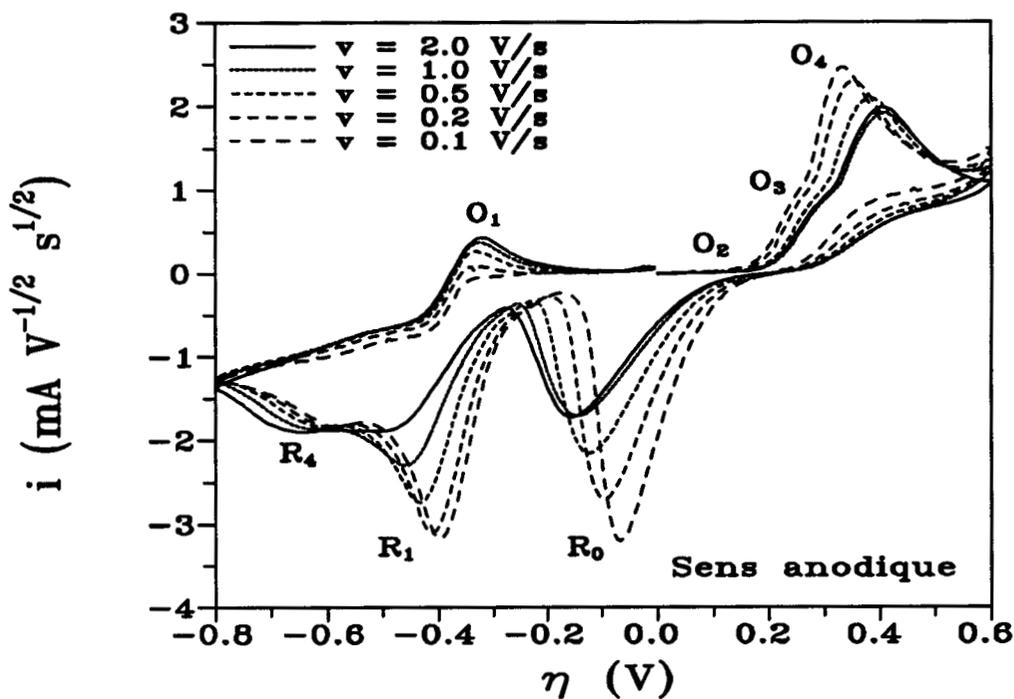


Fig. II.49. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 10^\circ \text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation O_2 , O_3 , O_4 et sur les conséquences de la réduction de S_8 (R_0) sur la réduction de S_3^- (R_1).

II.3.3.13. Interprétation de O₂, O₃, O₄, O₅ et O₆

Il semble donc que les oxydations O₂, O₃, O₄, O₅ et O₆ soient uniquement liées aux conséquences des oxydations de S₄²⁻, S₆²⁻ et S₃⁻ ou à leur conséquence. Dans ce qui suit, nous écartons la possibilité d'oxyder des chaînes de soufre de degré d'oxydation zéro, ce qui conduirait à la formation de cation soufré S_n⁺. Cette hypothèse est peu réaliste.

a. Interprétation de O₂ :

O₂ est l'oxydation de S₄²⁻. Elle est caractérisée par un transfert irréversible et par la production des polysulfures S₆²⁻/S₃⁻. Elle n'entraîne pas la réduction R₀.

Nous excluons un transfert à deux électrons sur O₂. Ceci entraînerait la formation de S₄ et il est difficile d'écrire un mécanisme simple de production de S₆²⁻/S₃⁻ à partir S₄ sans consommer S₄²⁻. Si on considère un transfert monoélectronique, O₂ s'écrit :



O₂ est totalement irréversible : S₄⁻ se décompose donc très rapidement. Sa décomposition la plus naturelle est une dissociation suivant



Nous savons que le seul équilibre de dissociation présent dans les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide est celui de S₆²⁻. S₂⁻ n'est donc pas stable en solution. Son réarrangement le plus simple est sa dimérisation en S₄²⁻, soit :



S₂ est une espèce non électroactive (cf. Chap. IV), l'existence d'un couple S₂/S₂⁻ est exclue. Une réaction simple de formation de S₆²⁻ à partir de S₂ et S₄²⁻ est



Nous avons donc un schéma réactionnel de décomposition de S₄⁻ en trois étapes élémentaires :



Le bilan global est donc



Ce mécanisme rend compte de la non réversibilité de O_2 , de la formation de S_6^{2-} , à toute température, et donc de l'observation de O_3 .

b. Interprétation de l'oxydation O_3

La vague O_3 est l'oxydation de S_6^{2-} . L'effet de température le montre de manière indiscutable. Elle est caractérisée par un transfert irréversible. Elle ne participe pas à la formation de S_8 qui va être réduite en R_0 . Ses variations en intensité et en position sont semblables à celles de O_2 .

Nous excluons un transfert biélectronique sur O_3 . Ceci entraînerait la formation de S_6 et le seul chemin possible de décomposition de S_6 , sans consommation de S_6^{2-} , serait



Or S_3 est l'espèce oxydée du couple S_3/S_3^- suivant un transfert monoélectronique



Si S_3^- est oxydable à des potentiels plus positifs que O_3 , la décomposition de S_6 en S_3 ne peut conduire qu'à un courant cathodique, dû à la réduction de S_3 en S_3^- , d'autant plus important que la vitesse de balayage est faible (Fig. II.45a). Ceci est à l'opposé des faits expérimentaux (Fig. II.44 et II.45). Un transfert biélectronique conduit donc à une impasse.

Si on considère un transfert monoélectronique, l'oxydation de S_6^{2-} s'écrit



O_3 est totalement irréversible, S_6^- se décompose donc très rapidement. Une décomposition naturelle serait



Or, la formation de S_3 ne peut conduire qu'à des courants cathodiques. Les raisons sont identiques à celles invoquées pour la décomposition de S_6 . Cette décomposition est donc à exclure.

Une autre décomposition peut être envisagée avec production de S_4^- suivant la réaction :



Nous avons alors la formation d'une espèce non électroactive S_2 et du radical anion S_4^- . Nous avons vu que la décomposition naturelle de S_4^- entraîne la formation de S_6^{2-} . Nous sommes

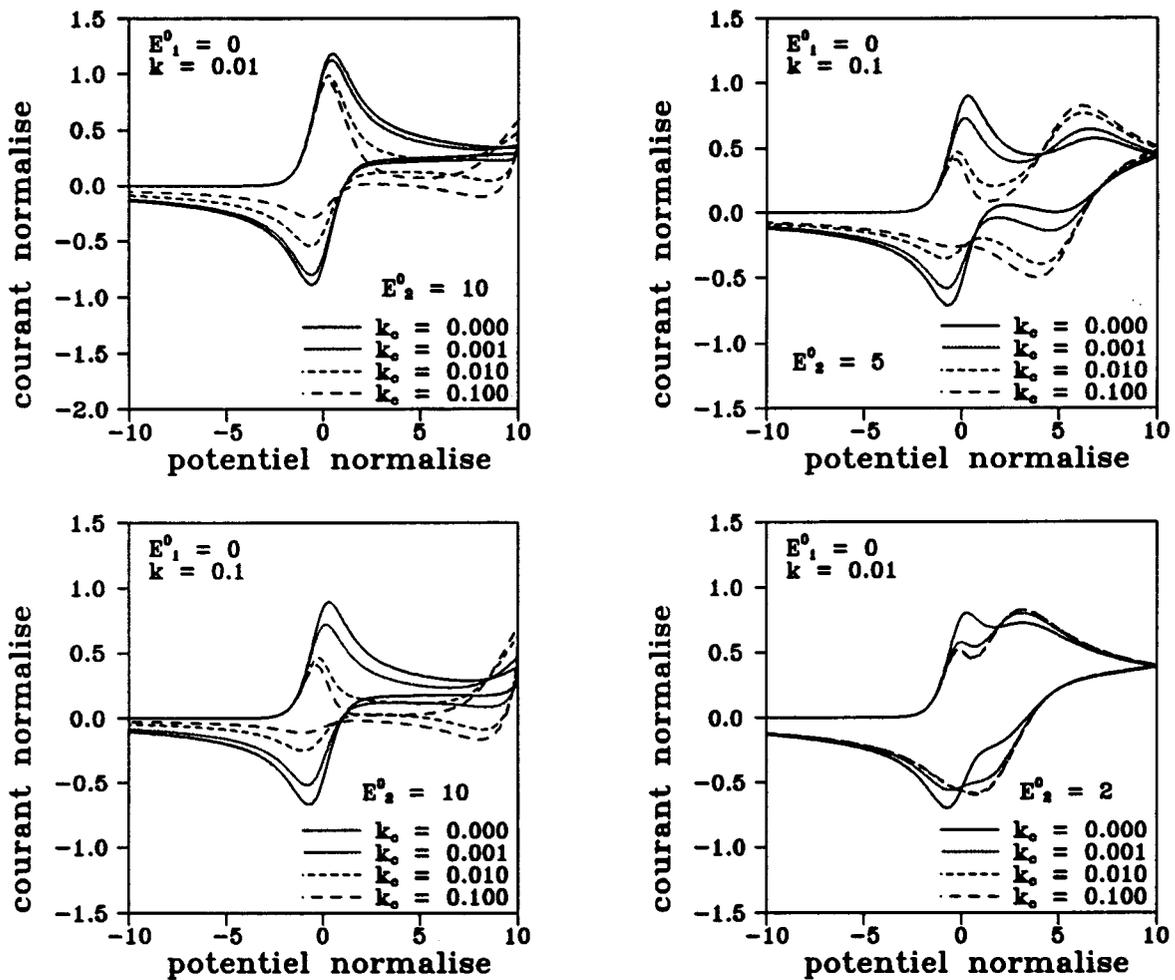
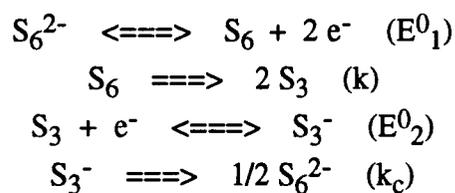


Fig. II.45a : Simulation du mécanisme :



Mise en évidence de l'influence des positions des potentiels redox E_1^0 et E_2^0 et des constantes cinétiques k et k_c . L'influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation de S_6^{2-} ne correspond pas aux observations expérimentales (Fig. II.45). Ceci montre que l'oxydation de S_6^{2-} ne peut s'effectuer à deux électrons, suivie d'une décomposition rapide de S_6 en S_3 .

donc en présence d'un phénomène catalytique sur O_3 qui explique la différence d'intensité relative entre la réduction de S_6^{2-} à un électron et l'oxydation de S_6^{2-} à un électron (Fig. II.50).

Ce mécanisme rend compte de la non-réversibilité de O_3 , de son intensité élevée et de l'absence de formation de S_8 .

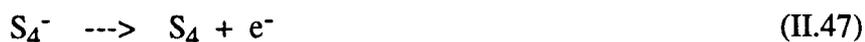
c. Interprétation de l'oxydation O_4 .

Les faits expérimentaux excluent l'attribution de O_4 à l'oxydation de S_3^- parce qu'une forte concentration de S_3^- à très basse température n'est pas cohérente avec le déplacement de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

O_4 ne peut correspondre qu'à l'oxydation d'une espèce produite par l'oxydation de S_6^{2-} . Ces espèces sont : S_2 , S_2^- , S_4^- , S_6^- . S_2 et S_2^- sont à exclure parce que S_2 est une espèce non électroactive et la position du couple S_2/S_2^- au potentiel de O_4 entraînerait automatiquement l'auto-réduction de S_2 à l'équilibre et lors des oxydations de S_4^{2-} et S_6^{2-} .

Il est peu probable que O_4 doive être attribuée à l'oxydation de S_6^- parce que l'oxydation de S_6^{2-} est irréversible. Il est donc impossible d'observer l'oxydation de S_6^- consécutivement à O_3 .

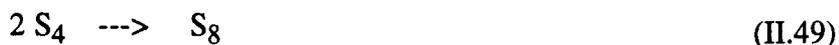
La seule interprétation envisageable pour le pic O_4 est l'oxydation de S_4^- à un électron suivant :



O_4 est irréversible. S_4 se décompose donc rapidement. Les faits expérimentaux nous indiquent que la décomposition de S_4 entraîne la formation de S_8 , qui est à l'origine de l'observation de R_0 . S_8 se réduit donc à un potentiel plus négatif que l'oxydation de S_4^- et on peut considérer que la réduction de S_8 se fait à un électron suivant



Pour l'instant, nous ne discuterons pas davantage la réduction de S_8 . La formation de S_8 par décomposition rapide de S_4 est alors simple :



Mais ce type de décomposition ne rend pas compte de l'effet observé à basse température (-60°C) sur O_4 . A -60°C , la formation de S_8 disparaît, puisqu'il n'y a pas d'observation de R_0 consécutive à O_4 . Le profil de O_4 est triangulaire, le courant anodique chute brutalement au-delà du maximum de O_4 (Fig. II.45). Il semble donc que la formation de S_8 ne soit qu'une des voies possibles de décomposition de S_4 .

Pour obtenir une chute brutale du courant anodique, il suffirait de former par décomposition de S_4 une espèce auto-réductible. Ceci pourrait être le cas si S_4 se décompose en S_6 ou S_3 suivant

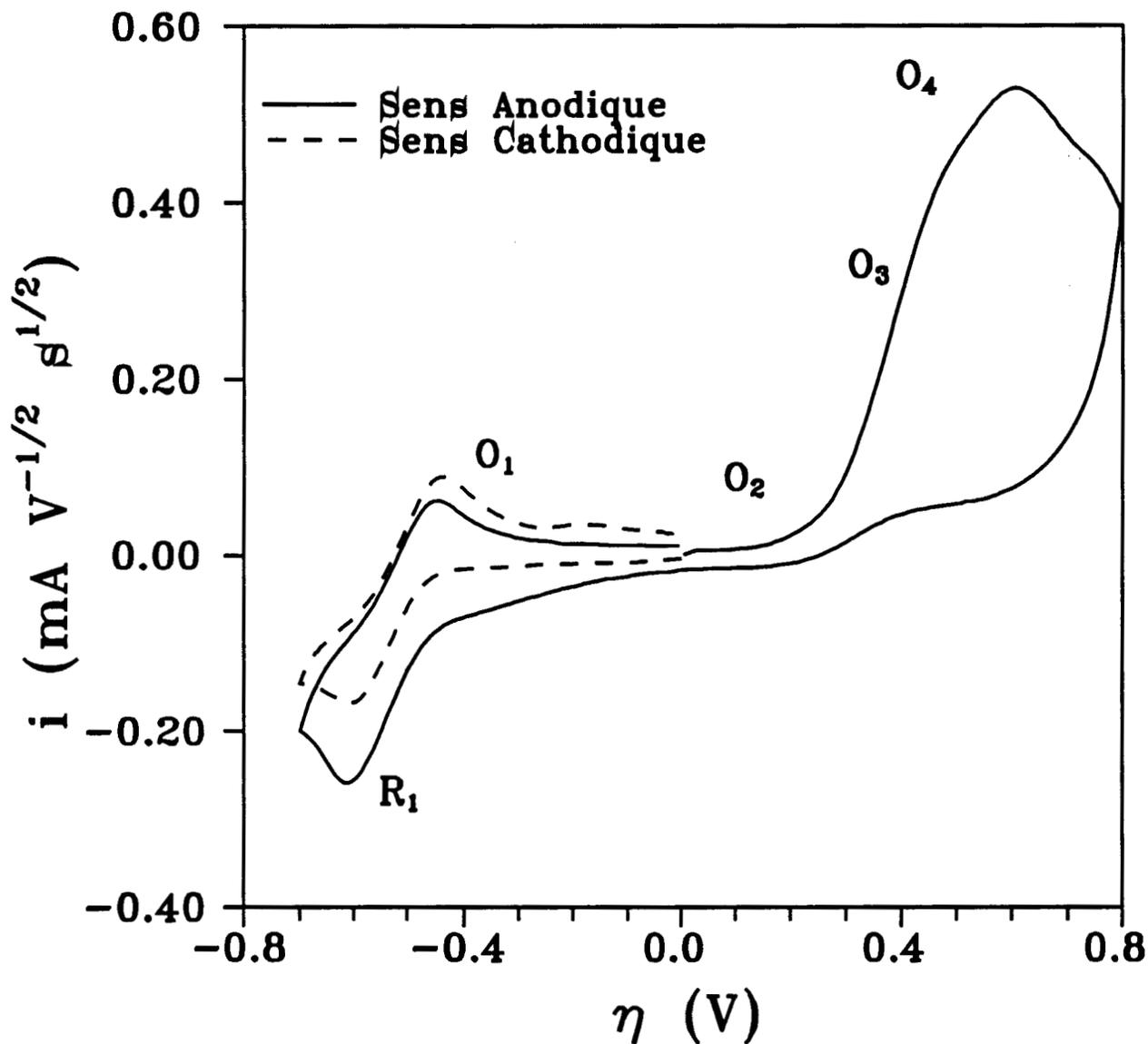


Fig. II.50. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -60^\circ \text{ C}$).

Comparaison du courant cathodique de réduction de S_6^{2-} , et du courant anodique d'oxydation de S_6^{2-} (O_3) à vitesse de balayage élevée (50 V/s). Cette comparaison montre l'influence d'un effet catalytique sur O_3 .



Pour cela, il faut prendre en compte l'existence des couples S_3/S_3^- et S_6/S_6^- à des potentiels redox plus positifs que le potentiel de O_4 .

Si on considère la décomposition de S_4 en S_6 , il y a donc production de S_6^- par auto-réduction et compétition entre la création d'un courant cathodique et la décomposition rapide de S_6^- qui exalte O_4 par formation de S_4^- .

Si on considère la décomposition de S_4 en S_3 , il y a production de S_3^- par auto-réduction et compétition entre un courant cathodique et la dimérisation à basse température de S_3^- en S_6^{2-} , que produit un courant d'auto-oxydation de S_6^{2-} suivi d'une formation de S_4^- par S_6^- .

Dans les deux cas, la formation d'une espèce qui s'auto-réduit provoque des réactions en cascade susceptibles de contrer ce courant de réduction.

La décomposition de S_4 est donc complexe parce qu'elle peut s'effectuer de plusieurs manières différentes. La formation de S_8 à haute température bloque la formation de S_6 ou S_3 et donc l'observation d'un courant de réduction. A basse température, l'effet est inversé.

d. Interprétation des oxydations O_5 et O_6

Les espèces susceptibles de s'oxyder à ces potentiels sont S_3^- et S_6^- . Les autres espèces sont déjà oxydées, ou non électroactives.

Les faits expérimentaux montrent que O_5 et O_6 sont réversibles. L'intensité de O_5 est toujours importante par rapport à l'intensité de O_6 . L'observation de O_5 est favorisée à haute température et en milieu dilué. Il semble donc que l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} joue un rôle important sur O_5 . Il est alors raisonnable d'attribuer O_5 à l'oxydation de S_3^- suivant la réaction



Le profil de O_5 dénote une ou plusieurs réactions couplées au transfert électronique car la réduction R_{O_5} se positionne sur un courant anodique. La décomposition partielle de S_3 entraîne donc la formation d'une espèce qui s'auto-oxyde au potentiel proche de O_5 . Nous pouvons suggérer la réaction suivante



La décomposition de S_6^- ne peut alors produire qu'un courant anodique par oxydation de S_4^- .

L'oxydation O_6 est donc probablement celle de S_6^- à 1 électron suivant :



En conclusion, les mécanismes utilisés pour interpréter les oxydations O_2 , O_3 , O_4 , O_5 et O_6 sont basés sur :

- un transfert monoélectronique ; le courant mis en jeu dans la vague correspondante est dans la plupart des cas perturbé par différents mécanismes : effet catalytique des espèces produites.
- la décomposition des polysulfures radicalaires instables.
- la valeur des potentiels redox des couples mis en jeu ; cette valeur va conditionner l'auto-réduction ou auto-oxydation de certaines espèces.
- des réactions élémentaires.
- Nous ne faisons pas intervenir de transfert biélectronique comme la plupart des auteurs (cf Chap. I). L'hypothèse de l'oxydation et/ou de la réduction d'un polysulfure S_n^{2-} à deux électrons nous semble donc peu probable.

II.3.3.14. Interprétation de R_0

Les caractéristiques de R_1 ont été décrites dans le paragraphe II.3.3.13. R_0 est attribué à la réduction de S_8 . Cette réduction est très intense et entraîne toujours la formation de polysulfures S_3^-/S_6^{2-} réductibles en R_1/R_2 .

La réduction de S_8 est irréversible [17-25]. L'espèce formée au cours de la réduction se décompose donc très rapidement comme pour les oxydations O_2 , O_3 et O_4 . Si on considère que le transfert sur R_0 est monoélectronique, on obtient :

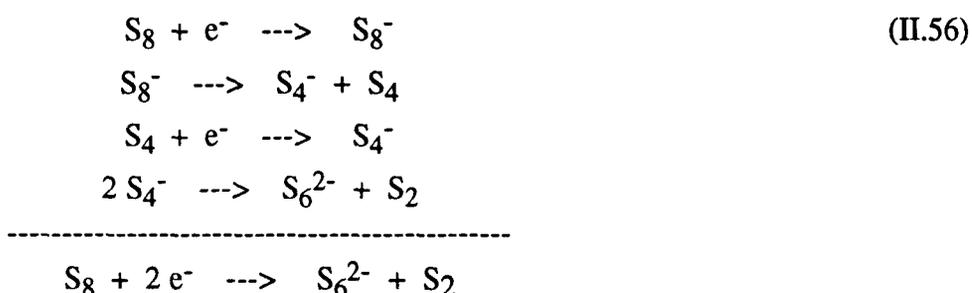


R_0 est irréversible, S_8^- se décompose donc totalement. Une décomposition "naturelle" est décrite par la réaction :



Or la formation de S_4 à un potentiel plus négatif que le potentiel redox de S_4/S_4^- conduit à l'auto-réduction de S_4 en S_4^- et à l'augmentation du courant cathodique. La réduction R_0 apparaît alors biélectronique.

Nous avons décrit la décomposition de S_4^{2-} (cf. II.3.3.9) et elle conduit à la formation globale de S_6^{2-} et de S_2 . Un bilan global de ce mécanisme est décrit par les réactions suivantes :



Ce mécanisme rend donc compte des faits expérimentaux et il est surtout basé sur des réactions élémentaires contrairement aux mécanismes présentés dans la littérature.

L'équilibre de dissociation de S_6^{2-} ne joue qu'un rôle secondaire pour répartir les polysulfures S_6^{2-} et S_3^- en fonction de la température.

II.3.3.15. Identification et interprétation de R_5

Nous avons montré dans la présentation générale des voltammogrammes de Li_2S_4 que R_5 est attribuable à la réduction de S_4^{2-} . Cette identification est facilitée par la faible dismutation de S_4^{2-} . Les caractéristiques de R_5 ne peuvent être déterminées que pour les solutions Li_2S_4 car, pour les autres solutions, les réductions antécédentes ont des intensité importantes. R_5 a les caractéristiques de la réduction d'une espèce en solution qui entraîne la formation d'espèces adsorbées à l'électrode :

1. R_5 varie fortement avec la vitesse de balayage ; son intensité augmente et sa position se déplace vers les potentiels positifs lorsque la vitesse décroît (Fig. II.51).

2. L'intensité de R_5 n'est pas constante en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage ; ce n'est donc pas une espèce initialement adsorbée à l'électrode (Fig. II.52).

3. R_5 ne varie pas beaucoup avec la température. On peut penser que ce pic ne dépend de la température que par l'intermédiaire du coefficient de diffusion.

4. Son profil est triangulaire au delà de son maximum d'intensité.

R_5 est irréversible. Ceci peut être interprété par l'existence d'un mécanisme EC. L'espèce produite se réarrange donc rapidement pour produire des polysulfures peu solubles et adsorbés à l'électrode. Au delà de R_5 , on observe uniquement R_7 pour les solutions Li_2S_4 . Par contre, pour les autres solutions, la réduction R_6 s'intercale entre R_5 et R_7 . R_7 semble donc être une conséquence de la réduction de S_4^{2-} .

Si on considère un transfert monoélectronique sur R_5 , on obtient :



S_4^{3-} doit se réarranger rapidement. Une décomposition "naturelle" serait :



Nous avons vu que le polysulfure radicalaire S_2^- est instable et se dimérise en S_4^{2-} . Ceci nous conduit alors à un phénomène d'exaltation qui peut expliquer la forte intensité de R_5 . La formation à l'électrode de S_2^{2-} en concentration élevée ne peut alors conduire qu'à un dépôt parce que cette espèce est peu soluble.

Pour les autres solutions Li_2S_n , la réduction R_5 est consécutive aux réductions de S_3^- , S_6^{2-} et S_6^{3-} . Les réarrangements de S_3^{2-} conduisent toujours à la formation de S_4^{2-} . Il est donc logique d'observer R_5 dans toutes les solutions étudiées.

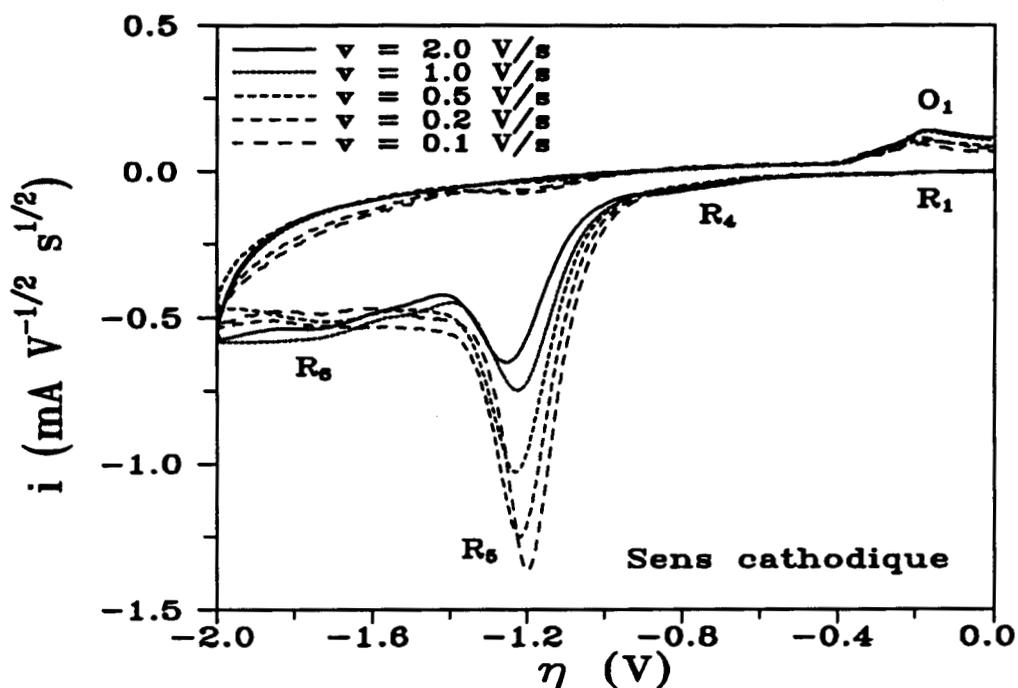


Fig. II.51. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -40^\circ \text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage sur la réduction de S_4^{2-} (R_5).

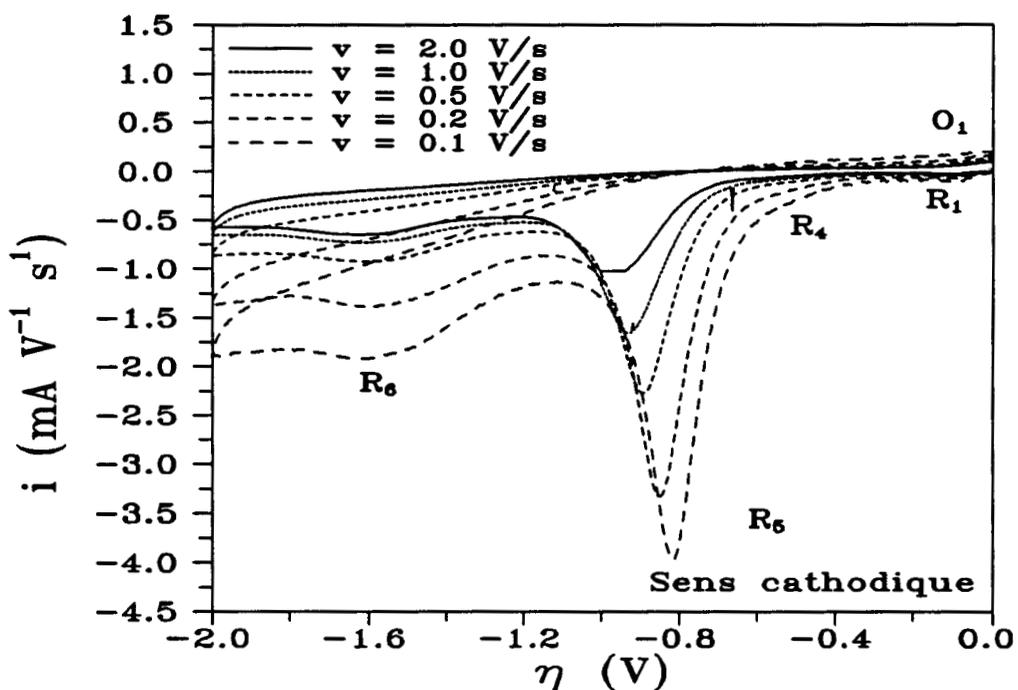


Fig. II.52. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -20^\circ \text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage sur la réduction de S_4^{2-} (R_5). Le courant est normalisé à la vitesse de balayage : le courant de réduction de S_4^{2-} n'est pas proportionnel à la vitesse de balayage. On conclut que S_4^{2-} n'est pas adsorbé à l'électrode.

II.3.3.16. Identification et interprétation de R₆

La réduction R₆ n'est jamais observée dans les solutions Li₂S₄-NH₃. Elle se situe entre les réductions R₅ et R₇. Nous en concluons que l'espèce mise en jeu dans R₆ n'est pas produite par la réduction de S₄²⁻.

La vague R₆ est irréversible. Cette irréversibilité est comparable à celle de R₅. L'espèce produite en R₆ se réarrange donc très vite en solution.

L'observation de la vague R₆ se fait toujours dans des conditions où les réductions R₁ et R₂ sont intenses (Fig. II.53). Il semble donc que R₆ soit en rapport avec la présence d'une forte concentration de S₆²⁻ et/ou S₃⁻ à l'équilibre. La vague R₆ est observée aussi bien en présence de NH₄⁺ qu'en son absence. Elle n'est donc pas directement liée aux réarrangements de S₃²⁻.

La réduction R₆ se situe dans un domaine de potentiel où les phénomènes d'adsorption sont importants. Or nous savons que les polysulfures de faible degré (S₃²⁻, S₂²⁻) sont peu solubles dans l'ammoniac. Le seul polysulfure de faible degré produit par R₁ et/ou R₂ est S₃²⁻.

Au potentiel de R₆, toutes les espèces participant aux réarrangements de S₃²⁻ ont été réduites : NH₄⁺, S₃⁻ et S₄²⁻. A ces potentiels, il n'existe plus d'espèces "tampons" pour ralentir la formation de S₃²⁻ produite par la diffusion des espèces de degré d'oxydation -1/3.

L'analyse de ces observations nous conduit à interpréter la vague R₆ par la réduction de S₃²⁻. Nous ne pouvons pas établir définitivement le nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction de S₃²⁻. Nous proposons cependant le mécanisme suivant :



Le pic R₆ conduit donc à des espèces peu solubles dans l'ammoniac, facilitant les phénomènes d'adsorption.

II.4. Résultats observés sur électrode de carbone vitreux

Nous avons étudié sur carbone vitreux les solutions Li₂S₄ et Li₂S₆ dans l'ammoniac liquide. Ces solutions étaient plus diluées que les solutions étudiées sur or. Leur concentration était de 10⁻³ M au lieu de 0.036 M.

Quelque soit la solution étudiée (Fig. II.54 à II.57) , nous avons observé une grande similitude avec les résultats obtenus sur or pour les vagues d'oxydoréduction comprises entre le pic R₂ et le front d'oxydation de l'ammoniac. Par contre, quelques différences sont observables. Le front d'oxydation de l'ammoniac apparaît beaucoup plus rapidement sur carbone vitreux que sur or. De ce fait, les potentiels des oxydations O₃ et O₄ se situent très rapidement sur le front de l'ammoniac. La position de O₂ est située vers des potentiels plus négatifs par rapport au massif O₃-O₄ que sur or.

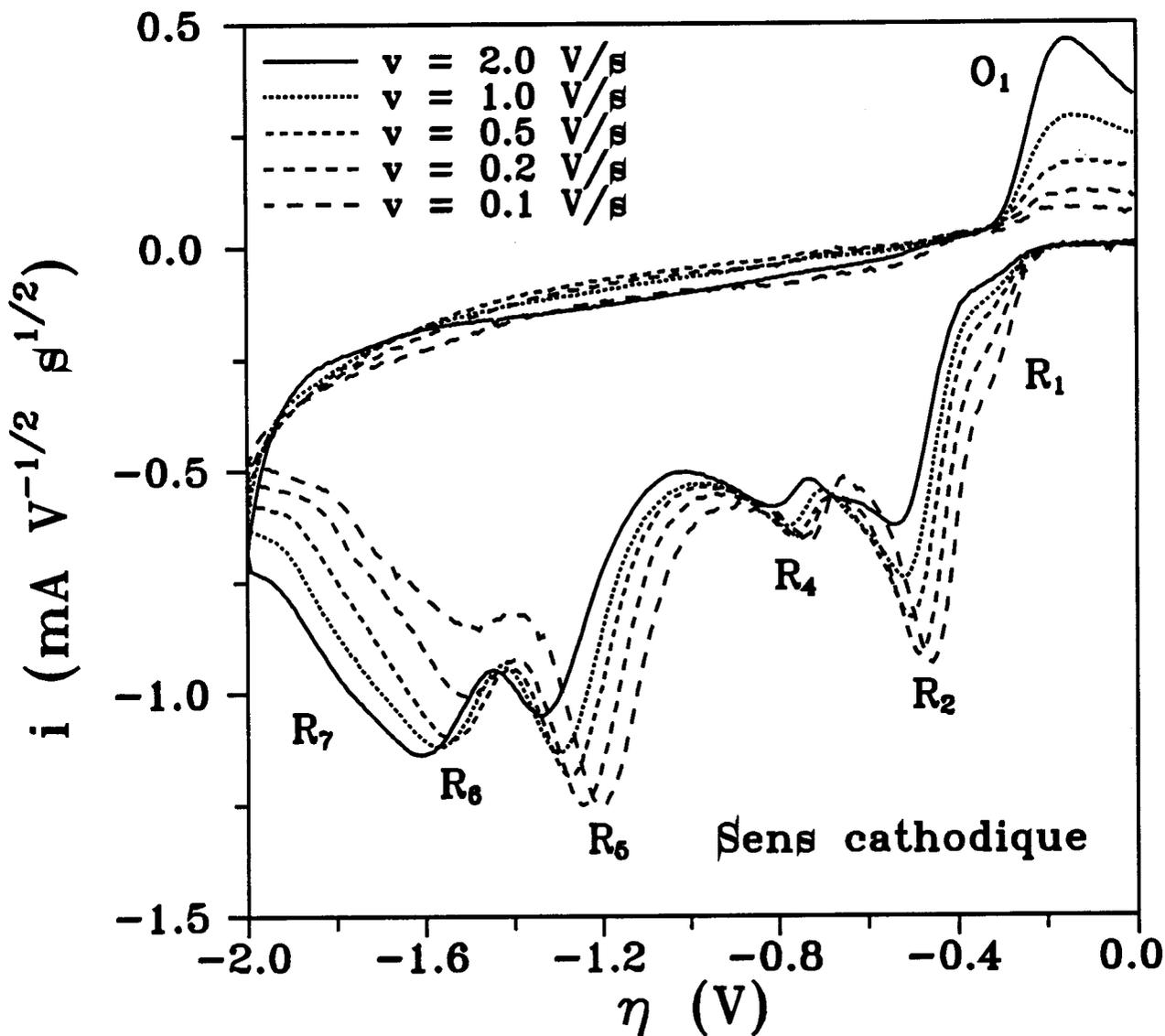


Fig. II.53. : Voltammogrammes d'une solution $Li_2S_6-NH_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -40^\circ\text{ C}$).

Influence de la vitesse de balayage sur l'ensemble des réductions observées pour des dépôts cathodiques. Observation des réductions R_5 , R_6 et R_7 .

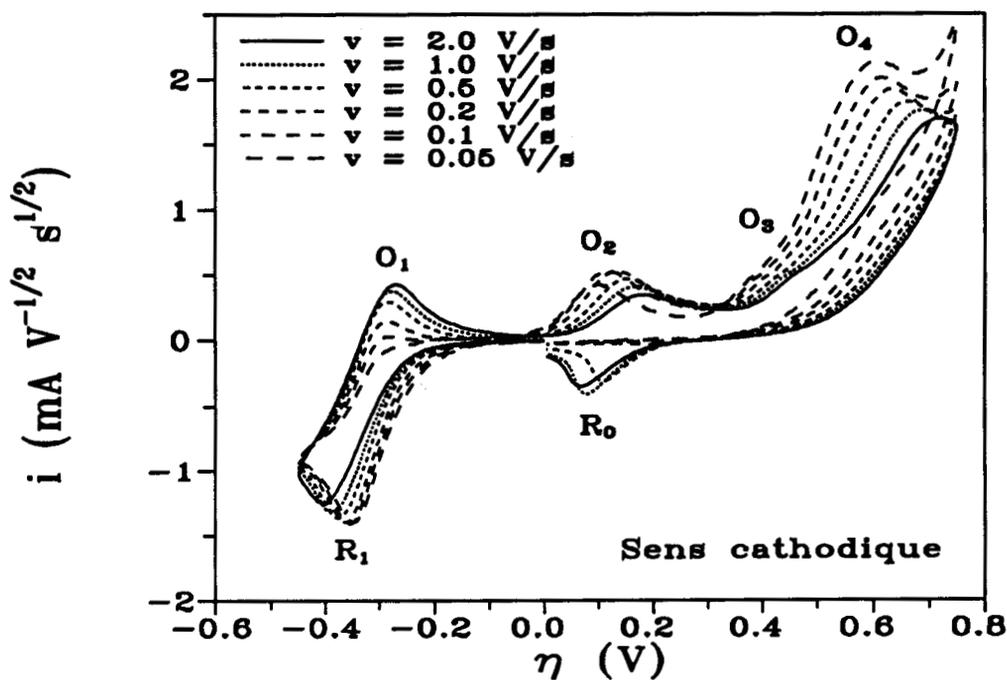


Fig. II.54. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 20^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage pour un départ cathodique. Mise en évidence de la similitude avec les voltammogrammes sur électrode d'or (Fig. II.31).

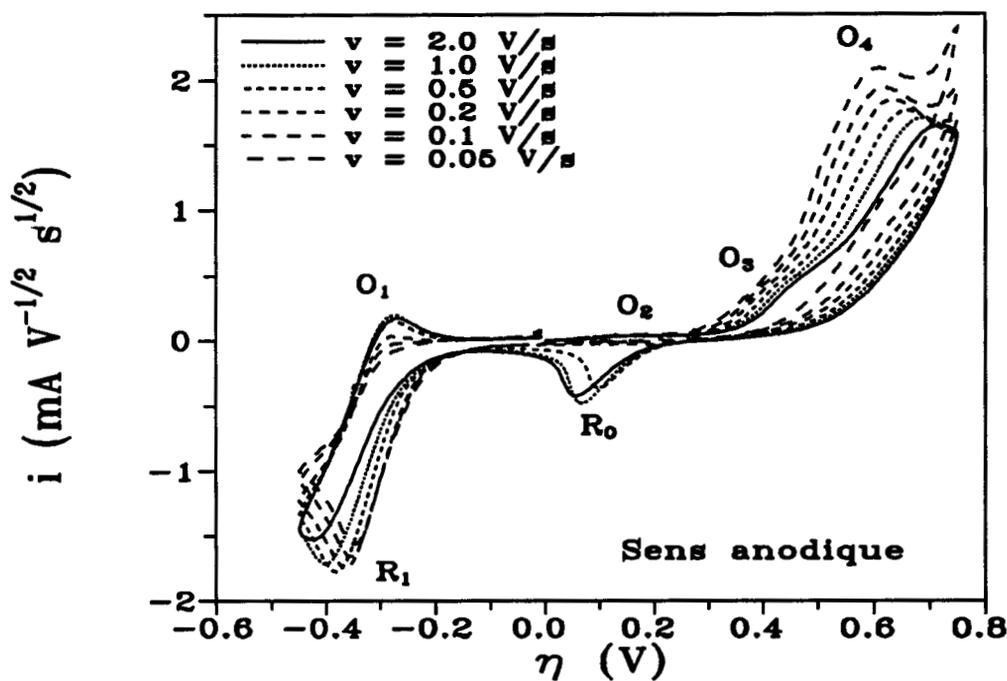


Fig. II.55. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 20^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage pour un départ anodique. Mise en évidence de la similitude avec les voltammogrammes sur électrode d'or (Fig.II.45).

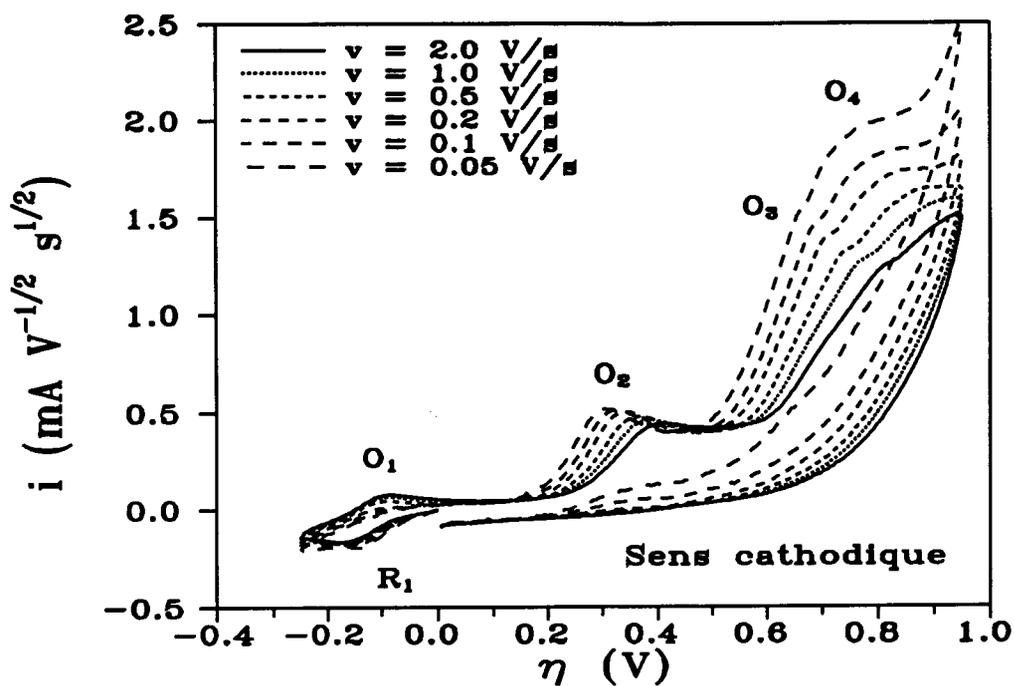


Fig. II.56. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 20^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage pour un départ cathodique. Mise en évidence de la similitude avec les voltammogrammes sur électrode d'or (Fig. II.25).

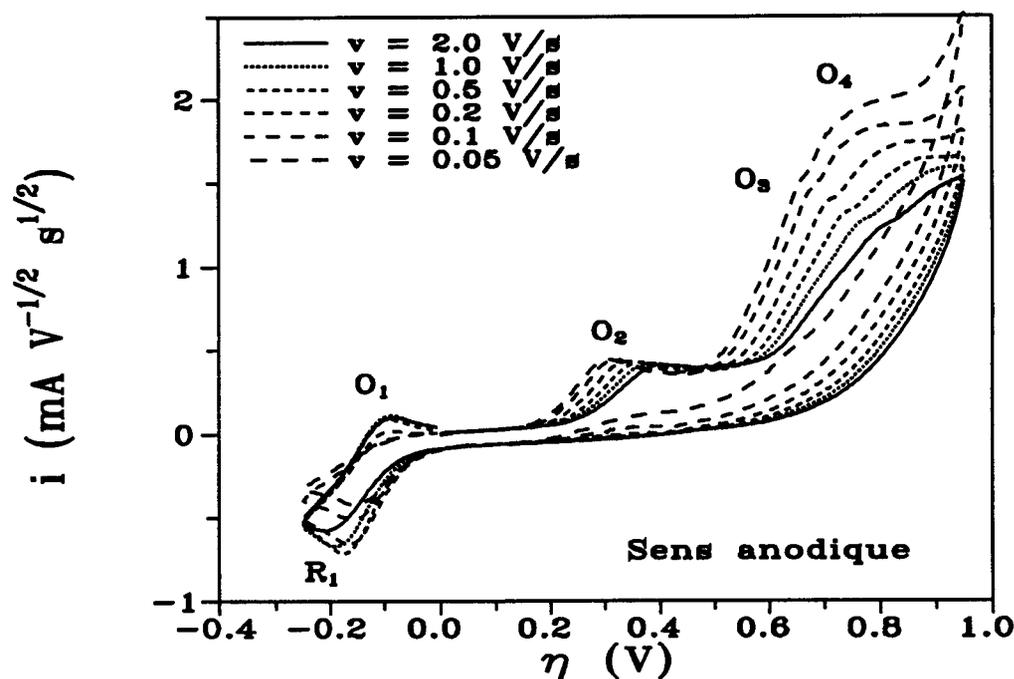


Fig. II.57. : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 20^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage pour un départ cathodique. Mise en évidence de la similitude avec les voltammogrammes sur électrode d'or (Fig. II.42).

Les positions des vagues d'oxydoréduction se déplacent plus fortement sur carbone vitreux que sur or.

L'ensemble de ces observations semble indiquer que les transferts électroniques sur carbone vitreux sont moins rapides que sur or. Cette remarque est probablement à l'origine de la non-observation de la réduction de NH_4^+ sur carbone vitreux.

Pour les fortes réductions situées au-delà de la vague R_2 , de très fortes différences sont observables. Les réductions R_5 , R_6 et R_7 ne sont pas observées sur carbone vitreux. Elles sont remplacées par une seule réduction (Fig. II.58) très intense. Cette réduction bloque totalement l'électrode. Il n'y a pas comme sur électrode d'or la possibilité d'observer d'autres réductions. Nous ne savons pas identifier cette réduction. Sa position se situe au voisinage de la réduction de S_4^{2-} sur électrode d'or.

Une interprétation vraisemblable serait que la réduction de S_4^{2-} entraîne la formation d'une espèce fortement adsorbée sur électrode de carbone vitreux, qui bloque totalement l'électrode. Ceci nous montre que les phénomènes d'adsorption sur carbone vitreux et sur or sont différents. L'adsorption sur or n'entraîne pas de blocage total de l'électrode mais plutôt un blocage partiel qui permet toujours le passage d'un flux de courant. Sur électrode de carbone vitreux, ce flux est nul.

En résumé, les principales différences de comportement des électrodes de carbone vitreux et d'or se situent au niveau des transferts électroniques et des phénomènes d'adsorption : le second étant probablement la conséquence du premier.

II.5. Conclusion

L'étude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ par voltampérométrie cyclique a permis d'observer le comportement des vagues d'oxydoréduction des polysulfures et de la réduction de NH_4^+ dans tout le domaine de potentiel accessible dans l'ammoniac liquide.

Les travaux réalisés avec une quasi-référence montrent que le couple $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ joue un rôle considérable dans la définition du potentiel d'équilibre. Cette propriété nous permet de travailler dans une échelle relative par rapport au potentiel redox de ce couple.

Les résultats montrent que les espèces de degré d'oxydation $-1/3$ interviennent au voisinage du potentiel d'équilibre. Le rôle de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est clairement mis en évidence.

Les différents types de réarrangement de S_3^{2-} sont caractérisés. L'acidité joue un rôle très important dans le mode de réarrangement des espèces instables en solution. Nous montrons que l'ion ammonium NH_4^+ est identifié en voltampérométrie cyclique par une réduction située à mi-chemin des réductions de S_6^{2-} et celle de S_4^{2-} . C'est la première fois que l'on peut identifier sans ambiguïté NH_4^+ dans les solutions de polysulfures de lithium. Cette observation établit que S_6^{2-} est faiblement dismuté en milieu lithium et ce résultat permet de comprendre la remarquable continuité des résultats obtenus pour les solutions Li_2S_n .

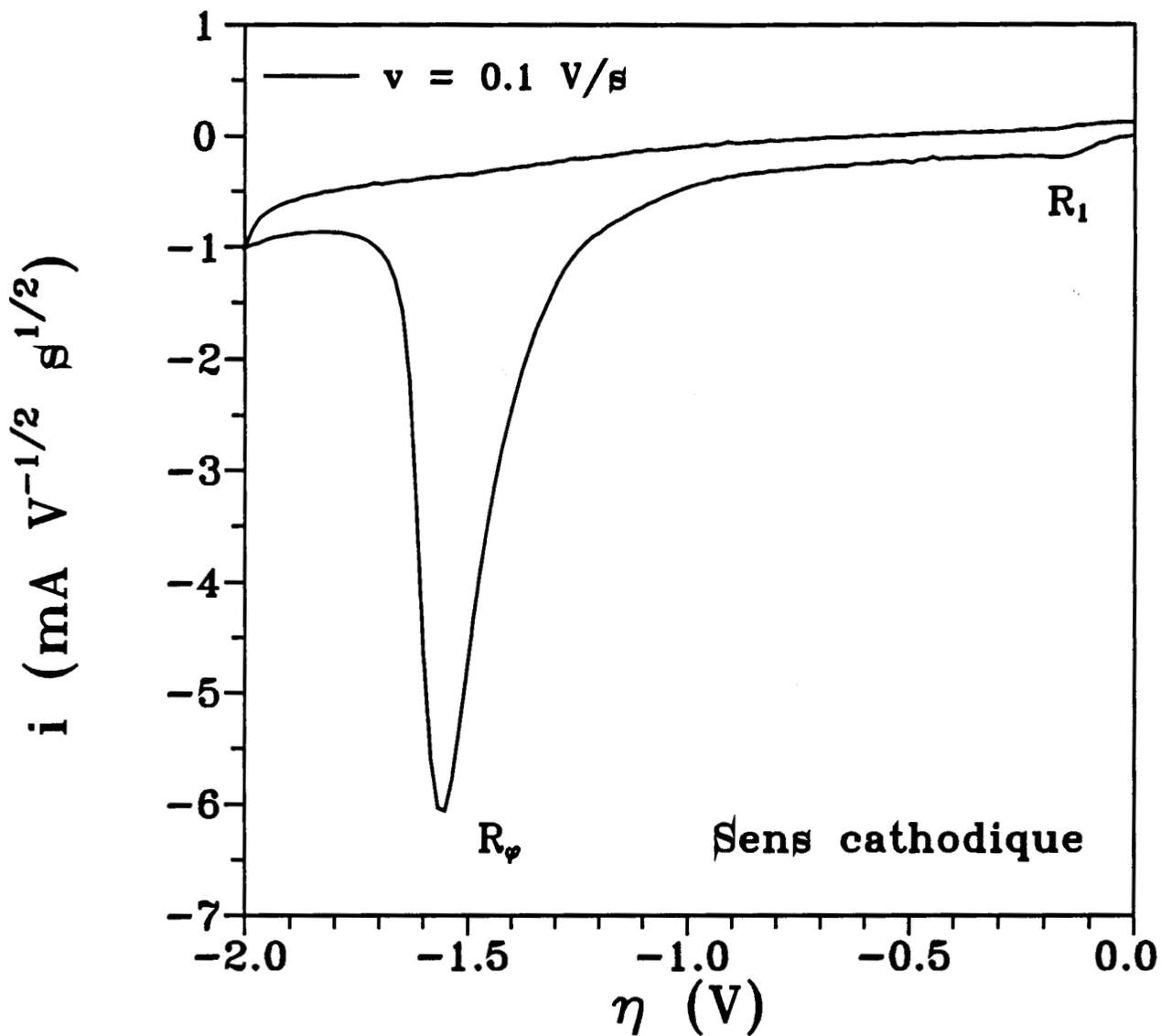


Fig. II.58. : Voltammogramme d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.01 M) sur électrode de carbone vitreux (0.0707 cm^2) ($T = 20^\circ \text{ C}$).

Mise en évidence des différences observées pour les fortes surtensions cathodiques avec les voltammogrammes sur électrode d'or (Fig. II.51).

II.6. Bibliographie.

- 1 A. J. Bard, L. R. Faulkner
Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Masson, Paris, 9, 1983.
- 2 R.S. Nicholson
Anal. Chem., 37, 1351, 1965.
- 3 J.M. Saveant, E. Vianello
Electrochim. Acta, 12, 629, 1967.
- 4.a C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
- 4.b C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 292, 153, 1990.
- 4.c C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
- 4.d C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 296, 77, 1990.
- 5 A.P. Rollet
Nouveau traité de Chimie minérale, P. Pascal Ed., I, 100.
- 6 D. Guyomard
Thèse de Doctorat d'état ès-Sciences-Physiques, Paris VI, 1985.
- 7 A. Demortier, C. Jehoulet
J. Electroanal. Chem. 283, 15, 1990.
- 8 P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
- 9 V. Pinon
Thèse de Doctorat, n° 590, Lille, 1990.
- 10 V. Pinon, E. Levillain, J.P. Lelieur
J. Phys. Chem., 95, 6462, 1991.
- 11 V. Pinon, E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Phys 1, C5 - 223, 1991.
- 12 V. Pinon, E. Levillain, J.P. Lelieur
J. Mag. Res., Vol. 96, 31, 1992.
- 13 V. Pinon, J.P. Lelieur
Inorg. Chem., 30, 2260, 1991.
- 14 P.Dubois
Thèse de Doctorat, n°114, Lille, 1987.
- 15 A.J. Bard
Electroanalytical Chemistry, M.Dekker, Inc., New-York, Vol. 1, 1966.
- 16 W.H. Smith, A.J. Bard
J. Am. Chem. Soc., 97, 18, 5203, 1975.

- 17 R.P. Martin, W. H. Doub, J.L. Roberts, D.T. Sawyer
Inorg. Chem., 12 (8), 1921, 1979.
- 18 M. Delamar, J.C. Marchon
J. Electroanal. Chem., 63, 351, 1975.
- 19 J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, G. Demange
Electrochimica Acta, 21, 119, 1976.
- 20 M.W. Merritt, D.T. Sawyer
Inorg. Chem., 9, 211, 1970.
- 21 Xie Nai-Xian, Huang Yi-Xiang
Acta Chimica Sinica, 46, 631, 1988.
- 22 Xie Nai-Xian, Huang Yi-Xiang
Acta Chimica, Sinica, 47, 227, 1989.
- 23 T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki, M. Hojo
Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 2851, 1980.
- 24 J. Paris, V. Plichon
Electrochimica Acta, 26 (12), 1823, 1981.
- 25 J. Paris
Thèse de Doctorat d'état ès-Sciences Physiques, Tours, 1984.

Chapitre III

Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de polysulfures d'ammonium dans l'ammoniac liquide

II.1. Introduction	96
II.2. Résultats	97
III.2.1 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$	97
III.2.2 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$	97
III.2.3 Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ pour $n < 4$	100
III.3. Discussion	102
III.3.1 Comparaison des pics R_1 , O_1 , O_2 dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ et Li_2S_6 : influence comparée de la vitesse de balayage.	102
III.3.2 Comparaison des pics R_2 et R_4 dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ et Li_2S_6 .	102
III.3.3 Comparaison des courants anodiques en milieu ammonium et en milieu lithium.	104
III.3.4 Interprétation des voltammogrammes pour $n < 4$.	104
III.4. Conclusion	106
III.5. Bibliographie	107

III.1. Introduction

Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ont été étudiées par voltampérométrie cyclique pour $n = 2, 3, 4, 5$ et 6 . La concentration de ces solutions était égale $3.6.10^{-2}$ M, comme pour les solutions Li_2S_n étudiées sur électrode d'or. Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ n'ont été étudiées que sur électrode d'or. Elles sont évidemment caractérisées par la présence de l'ion ammonium NH_4^+ . Les travaux spectroscopiques antérieurs avaient montré que la dismutation des polysulfures S_n^{2-} est systématiquement plus grande en milieu ammonium qu'en milieu lithium [1,2]. Cette propriété est due au fait que HS^- est la forme la plus réduite en milieu acide et qu'elle est très soluble dans l'ammoniac. Contrairement à ce qui est observé dans le milieu lithium, les solutions pour lesquelles les valeurs de n sont inférieures ou égales à 3 peuvent être concentrées et elles sont facilement étudiées. Cette caractéristique sera surtout intéressante pour l'utilisation de la méthode des impédances électrochimiques (Chap. VI). Les solutions de polysulfures d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ montrent donc la présence de S_3^- dès que n est supérieur à 1. La concentration de S_3^- dans ces solutions augmente régulièrement avec n et passe par un maximum pour $n=6$. Il faut rappeler que pour une même concentration analytique de la solution, les concentrations de S_3^- et S_6^{2-} sont plus faibles dans les solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ que dans les solutions Li_2S_6 [1,2,3,4].

Les seuls travaux électrochimiques antérieurs relatifs aux solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ont été effectués par Jehoulet [5,6,7]. Il a uniquement étudié les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ par voltampérométrie cyclique au voisinage du potentiel d'équilibre. Il a montré que le transfert électronique au voisinage du potentiel d'équilibre fait intervenir une réaction monoélectronique entre le radical S_3^- et le polysulfure S_3^{2-} , que ces deux espèces sont présentes à l'équilibre et que le mécanisme de transfert de charge est influencé par les réactions de dismutation des polysulfures.

Nous allons établir dans ce chapitre les résultats suivants :

1. L'ion ammonium NH_4^+ joue un rôle capital dans le réarrangement de S_3^{2-} produit par la réduction de S_3^- . Ce mode de réarrangement est plus rapide que celui qui fait intervenir S_3^- .

2. Les voltammogrammes expérimentaux des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ pour $n > 3$ présentent une forte analogie avec ceux des solutions de polysulfures de lithium. Cette analogie est d'autant plus marquée que la valeur de n est élevée.

3. Le massif d'oxydation $\text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_5$ (pour n supérieur à 4) est très semblable à celui observé pour les solutions Li_2S_n , ce qui indique que l'ion ammonium n'intervient pas dans les mécanismes correspondants.

4. Des différences notables sont observées pour les réductions R_1 et R_2 par rapport au milieu lithium : les pics R_1 et R_2 sont exaltés par rapport à la concentration supposée de S_3^- et de S_6^{2-} en solution. Cette exaltation sera attribuée à l'intervention de l'ion ammonium dans le réarrangement des espèces instables en solution ($\text{S}_3^{2-}, \text{S}_6^{3-}$). On retrouve dans ces solutions les caractéristiques déjà observées dans les solutions Li_2S_n dans lesquelles n est supérieur à 6, ce qui est normal puisque ces dernières solutions ont une concentration de NH_4^+ qui augmente avec n .

5. Les voltammogrammes des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ pour $n < 4$ n'ont pu être interprétés. Ces solutions sont caractérisées par une forte concentration de HS^- et une faible teneur en S_3^- . Les

voltammogrammes expérimentaux indiquent également une faible concentration de NH_4^+ en solution, à l'équilibre.

III.2. Résultats

Nous présentons d'abord brièvement les voltammogrammes observés pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. Nous indiquons d'abord les interprétations qui peuvent être faites directement par analogie avec les voltammogrammes des solutions Li_2S_n . Nous discuterons ensuite les points pour lesquels les différences avec les solutions de polysulfures de lithium sont importantes.

III.2.1. Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (Fig. III.1 et III.2)

L'étude globale des voltammogrammes des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ montre, par comparaison avec ceux obtenus pour les solutions Li_2S_6 (Fig. II.8 et II.9), que le milieu acide ne permet pas l'observation de réductions et d'oxydations autres que celles observées en milieu lithium. Les différences essentielles que nous allons examiner se situent dans la valeur des intensités observées dans les deux milieux. Ces différences sont attribuables à la forte concentration de NH_4^+ à l'équilibre en milieu ammonium. En départ cathodique, nous identifions immédiatement les pics R_1 , R_2 , R_4 et O_1 : ils sont dus respectivement à la réduction de S_3^- , de S_6^{2-} , de NH_4^+ et à l'oxydation de S_3^{2-} . Par comparaison aux solutions Li_2S_6 , nous observons des différences importantes pour les réductions de S_6^{2-} et de NH_4^+ (pics R_2 et R_4 respectivement). A même vitesse et même température, ces deux réductions sont plus intenses qu'en milieu lithium. Il est naturel que le pic R_4 soit plus intense que dans Li_2S_6 , mais il est inattendu que R_2 soit aussi plus intense. Nous verrons que l'exaltation de R_2 est due à NH_4^+ . Pour un balayage anodique, nous observons un massif d'oxydation (O_2 , O_3 et O_4 sur la figure III.2) très semblable à celui que nous avons observé pour les solutions Li_2S_6 . Nous l'interprétons donc de la même façon : O_2 , O_3 et O_4 sont dus à l'oxydation de S_4^{2-} , S_6^{2-} et S_4^- respectivement. L'intensité de O_2 semble faible si on considère que la dismutation de S_6^{2-} est importante, mais celle de S_4^{2-} est aussi plus importante en milieu ammonium qu'en milieu lithium. Le massif $\text{O}_3\text{-O}_4$ est pratiquement identique à celui observé dans Li_2S_6 . Ceci peut surprendre parce que la concentration de S_6^{2-} est plus faible dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ que dans Li_2S_6 , mais nous avons vu que le pic O_3 est dû à l'oxydation de S_6^{2-} avec une exaltation catalytique. En retour de balayage anodique, on observe également la réduction de S_8 (pic R_0) comme pour les solutions Li_2S_6 .

III.2.2. Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ (Fig. III.3, III.4, III.5, III.6)

Les voltammogrammes des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ sont peu différents de ceux des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$. Ceci est la conséquence de la dismutation des polysulfures plus forte en milieu ammonium qu'en milieu lithium : si on considère la distribution des espèces chimiques, il y a moins de différences entre les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ qu'entre les solutions Li_2S_6 et Li_2S_4 .

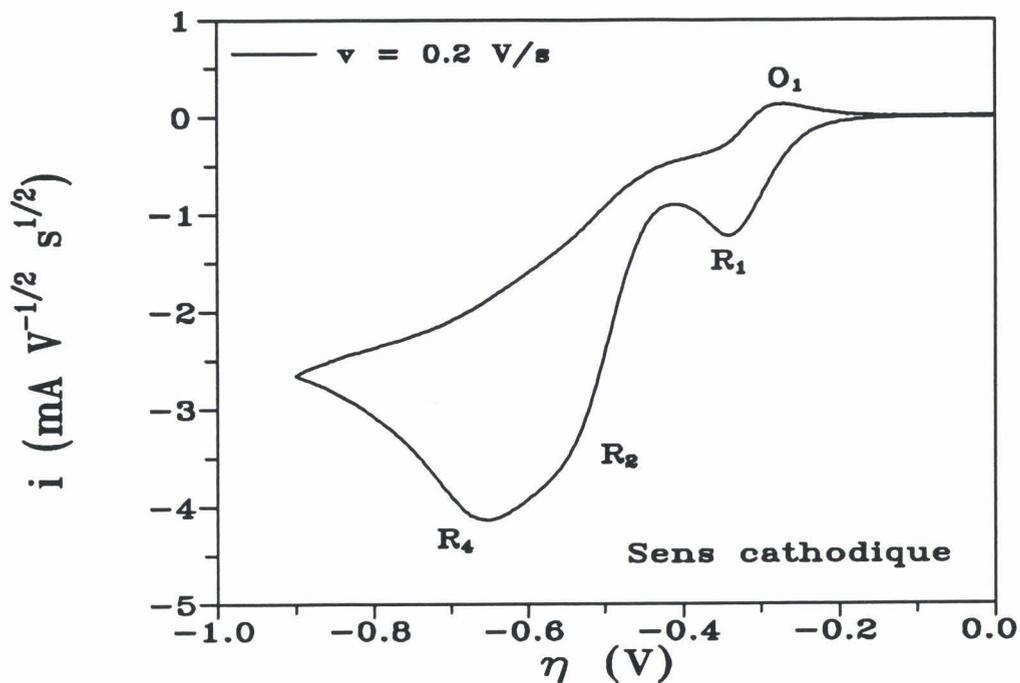


Fig. III.1. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Réductions observées en départ cathodique. L'influence de l'acidité du milieu se manifeste par l'intensité du pic R_4 dû à la réduction de NH_4^+ (à comparer à Fig. II.13)

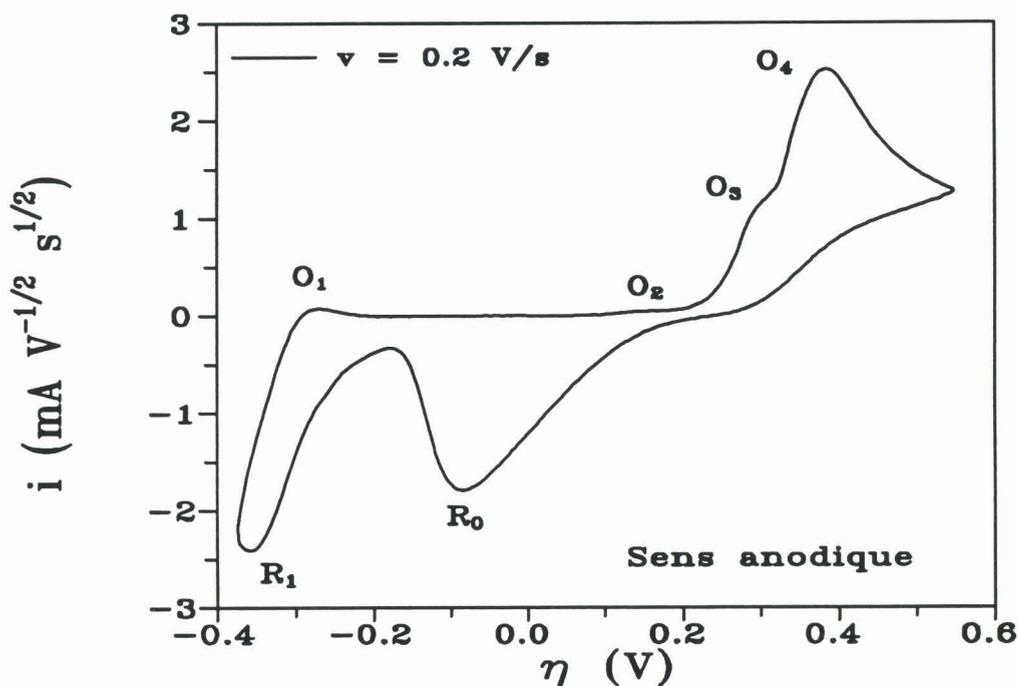


Fig. III.2. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Oxydations observées en départ anodique. Pas d'influence du milieu acide. Elles sont très semblables à ce qui est observé en milieu neutre. Il n'y a pas ici d'influence de l'acidité du milieu. O_2 , O_3 et O_4 correspondent à l'oxydation de S_4^{2-} , S_6^{2-} et S_4^- respectivement. R_0 est dû à la réduction de S_8 ; cette réduction exalte le pic R_1 .

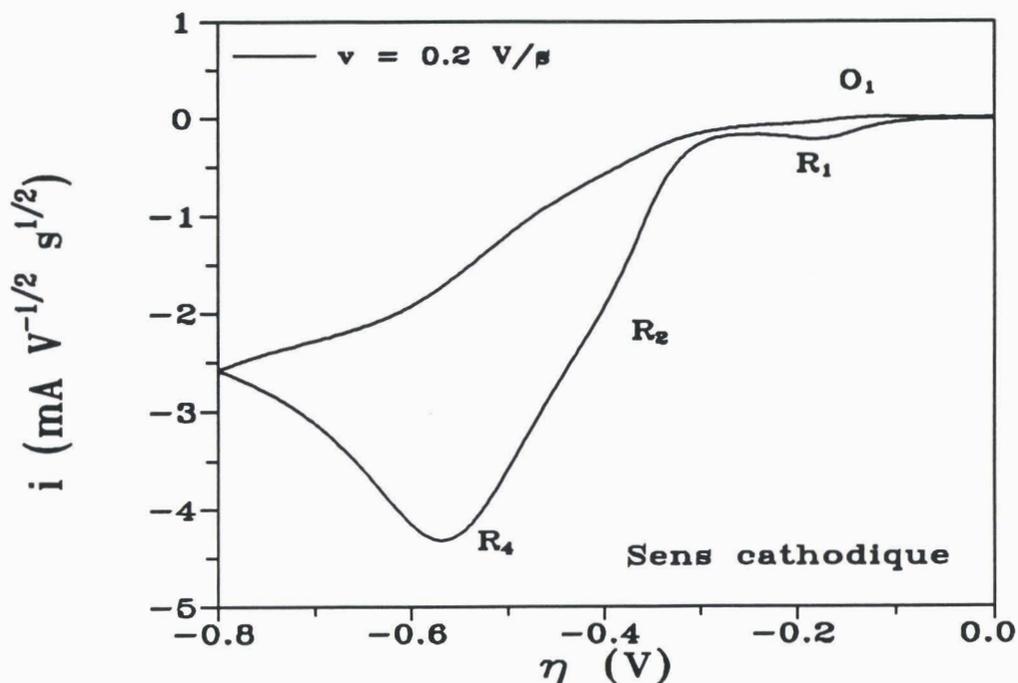


Fig. III.3. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence des réductions observées après un départ cathodique.

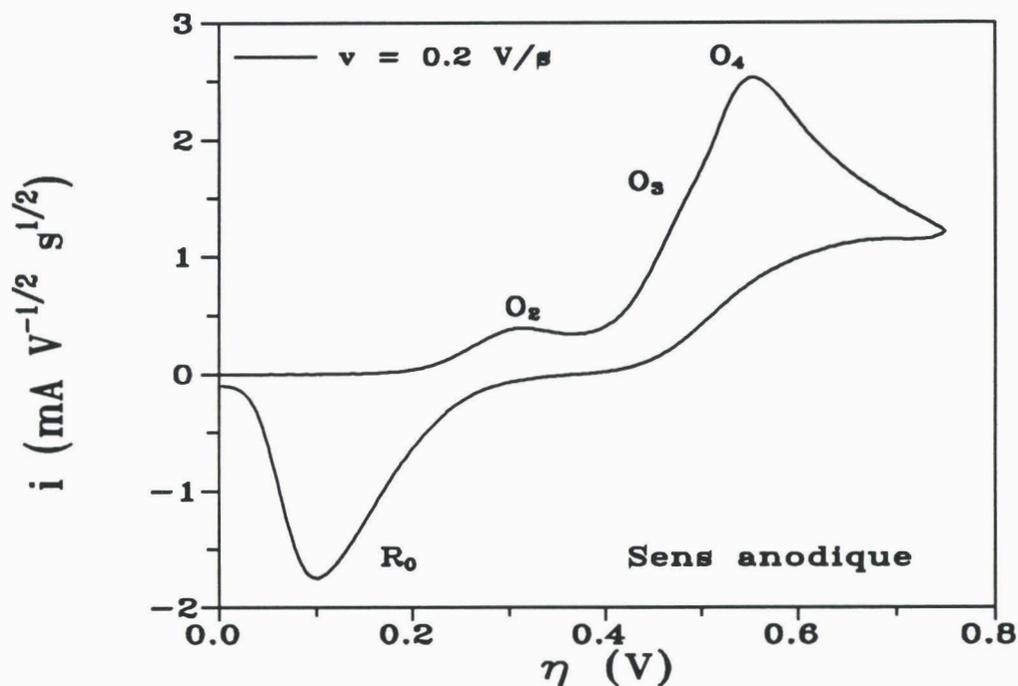


Fig. III.4. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence des oxydations observées après un départ anodique. Pas d'influence du milieu acide. Observation de l'oxydation de S_4^{2-} et de la réduction de S_8 . On note que le pic O_2 dû à l'oxydation de S_4^{2-} est plus intense que dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$.

L'interprétation des voltammogrammes observés ne présente pas de difficulté. Le pic R_1 est attribuable à la réduction de S_3^- : il est, comme prévu, de plus faible intensité dans $(NH_4)_2S_4$ que dans $(NH_4)_2S_5$ et dans $(NH_4)_2S_5$ que dans $(NH_4)_2S_6$. Le pic R_2 est attribuable à la réduction de S_6^{2-} , et présente les mêmes variations avec n que le pic R_1 .

On observe que le pic R_4 , attribuable à la réduction de NH_4^+ , a la même intensité dans les solutions $(NH_4)_2S_n$ pour lesquelles $n=4, 5$ ou 6 . Ceci est normal parce que la composition globale des solutions de $(NH_4)_2S_n$ entraîne une concentration constante de NH_4^+ mais nous avons observé que cette propriété n'est plus valable pour les valeurs de n inférieures à 4 : pour une même concentration analytique de solution, la concentration de NH_4^+ estimée à partir du pic R_4 décroît pour les valeurs de n inférieures à 4 .

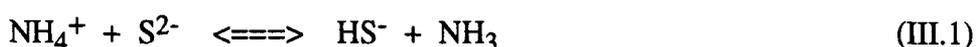
En départ anodique, l'intensité de O_2 augmente régulièrement quand n décroît de 6 à 4 . Le massif d'oxydation (O_2, O_3 et O_4) est alors semblable à celui des solutions Li_2S_4 , l'intensité relative de O_2 étant cependant plus élevée, comme prévu, dans Li_2S_4 que dans $(NH_4)_2S_4$.

III.2.3. Les solutions $(NH_4)_2S_n$ pour $n < 4$

Les solutions $(NH_4)_2S_n$ pour $n < 4$ sont assez particulières parce que la concentration de HS^- y est relativement forte. La concentration de HS^- augmente quand n décroît. Par contre, la concentration des espèces de degré d'oxydation $-1/3$ y est faible : elle décroît avec n ; elle est nulle pour $n=1$.

Nous ne présentons pas les voltammogrammes des solutions $(NH_4)_2S_3$ et $(NH_4)_2S_2$ parce que nous n'avons pas su les interpréter de manière détaillée. Ce but ne pourra être atteint que par de nouvelles expériences. On peut penser que les modifications importantes des voltammogrammes doivent être attribuées à la forme la plus réduite du soufre dans ces solutions, HS^- , dont la concentration augmente évidemment quand n décroît.

Les voltammogrammes obtenus permettent cependant d'identifier la réduction de NH_4^+ (pic noté R_4 dans les autres solutions). L'identification de cette réduction est confirmée parce qu'elle est toujours suivie de fortes perturbations du potentiel pour de faibles vitesses de balayage. On observe que l'intensité de ce pic décroît quand on passe de $(NH_4)_2S_4$ à $(NH_4)_2S_3$ puis à $(NH_4)_2S_2$; elle est encore plus faible dans une solution H_2S-NH_3 . Il y a donc de moins en moins de NH_4^+ réductible dans ces solutions. Ceci doit être attribué à la concentration croissante de HS^- quand n décroît par déplacement de l'équilibre :



Si on considère, par exemple, que S_2^{2-} est très fortement dismutée, la moitié de la concentration analytique de NH_4^+ d'une solution $(NH_4)_2S_2$ est consommée dans l'équilibre ci-dessus pour former HS^- . On comprend donc qualitativement que la concentration de NH_4^+ décroisse avec n .

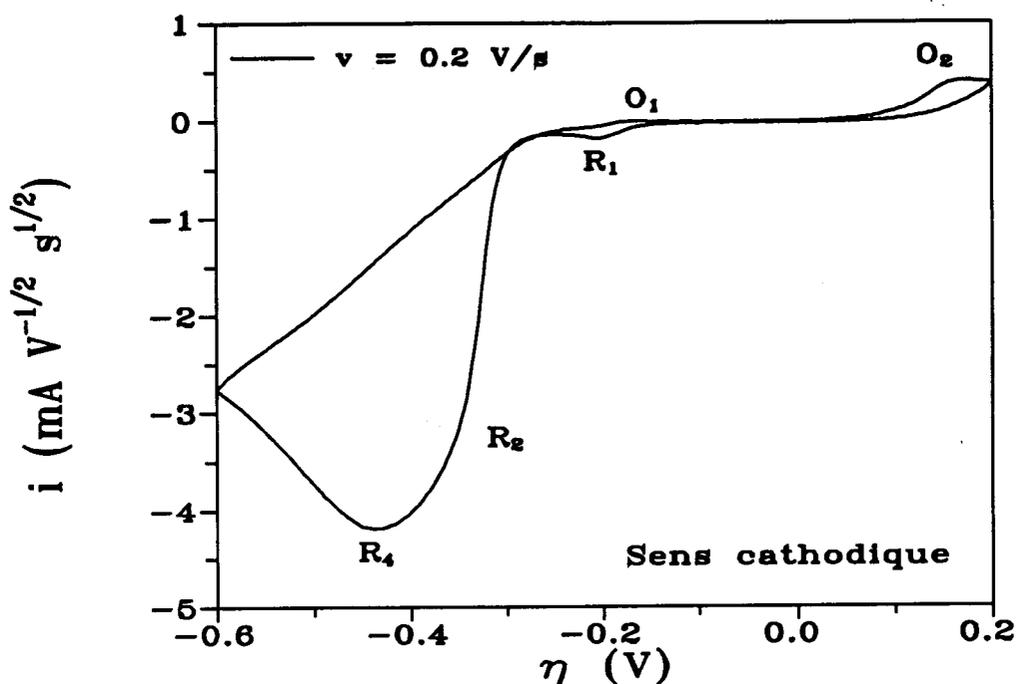


Fig. III.5. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Observation des réductions après un départ cathodique : R_1 (S_3^-), R_2 (S_6^{2-}), R_4 (NH_4^+) suivie de O_1 (S_3^{2-}) et O_2 (S_4^{2-}).

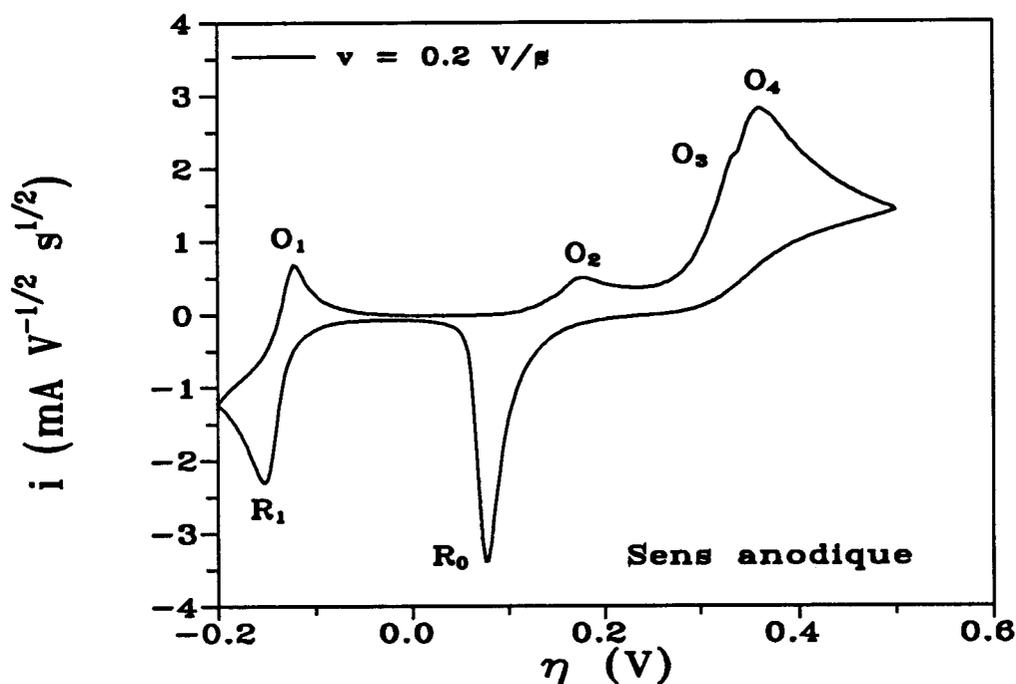


Fig. III.6. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$).

Observation des oxydations après un départ anodique : O_2 (S_4^{2-}), O_3 (S_6^{2-}), O_4 (S_4^-), suivie des réductions en balayage retour ; R_0 (S_8) ; R_1 (S_3^-). On note que R_1 est beaucoup plus intense que pour un balayage cathodique parce qu'il est consécutif à la réduction de S_8 .

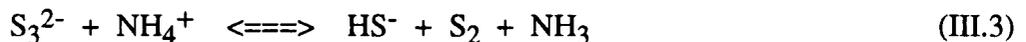
III.3. Discussion

III.3.1. Comparaison des pics R₁, O₁, O₂ dans (NH₄)₂S₆ et Li₂S₆ : influence comparée de la vitesse de balayage

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur les pics R₁ et O₁ de solutions de Li₂S₆ et (NH₄)₂S₆ dans les mêmes conditions expérimentales montre que, lorsque la vitesse de balayage décroît, la diminution de l'intensité de O₁, c'est à dire de la concentration de S₃²⁻, est beaucoup plus rapide en milieu acide qu'en milieu neutre (Fig. III.7). Cette différence est due à la réaction entre S₃²⁻ produit par la réduction de S₃⁻, et NH₄⁺. Nous avons vu au chapitre précédent que le réarrangement de S₃²⁻ fait intervenir deux mécanismes. Un mode de réarrangement de S₃²⁻ fait intervenir le radical S₃⁻ :



L'autre mode de réarrangement de S₃⁻ fait intervenir NH₄⁺ :



Le premier mode est prépondérant dans les solutions de lithium pour lesquelles n est inférieur à 6, et le second dans les solutions d'ammonium.

Ces mécanismes de réarrangement de S₃²⁻ sont la base de l'interprétation des diagrammes d'impédance des différentes solutions étudiées. Le réarrangement de S₃²⁻ par NH₄⁺ est très rapide et la cinétique sera d'autant plus rapide que la concentration de NH₄⁺ à l'équilibre sera importante.

III.3.2. Comparaison des pics R₂ et R₄ dans (NH₄)₂S₆ et Li₂S₆

Les expériences de voltampérométrie cyclique effectuées sur les solutions (NH₄)₂S₆ ont été réalisées uniquement à haute température (T > -20°C). Nous étions donc dans des conditions où la réversibilité de la réduction de S₆²⁻ n'était pas observable.

En départ cathodique (Fig. III.8), au-delà de la réduction de S₃⁻ (R₁), on observe deux réductions. La plus intense doit être attribuée à NH₄⁺. La réduction de S₆²⁻ est observée sur le front de réduction de NH₄⁺.

Pour une température assez élevée, le pic R₂ croît quand la vitesse de balayage diminue. Dans les solutions Li₂S₆, pour des conditions expérimentales identiques, ce pic décroît. Les deux effets sont donc opposés. L'ion ammonium joue donc un rôle important sur la réduction R₂. Nous avons vu que la réduction de S₃⁻ produit S₃²⁻. En milieu ammonium, S₃²⁻ se réarrange essentiellement par réaction avec NH₄⁺. Pour des potentiels inférieurs à celui de la réduction de S₃⁻, il y a toujours production de S₃²⁻ par diffusion de S₃⁻.

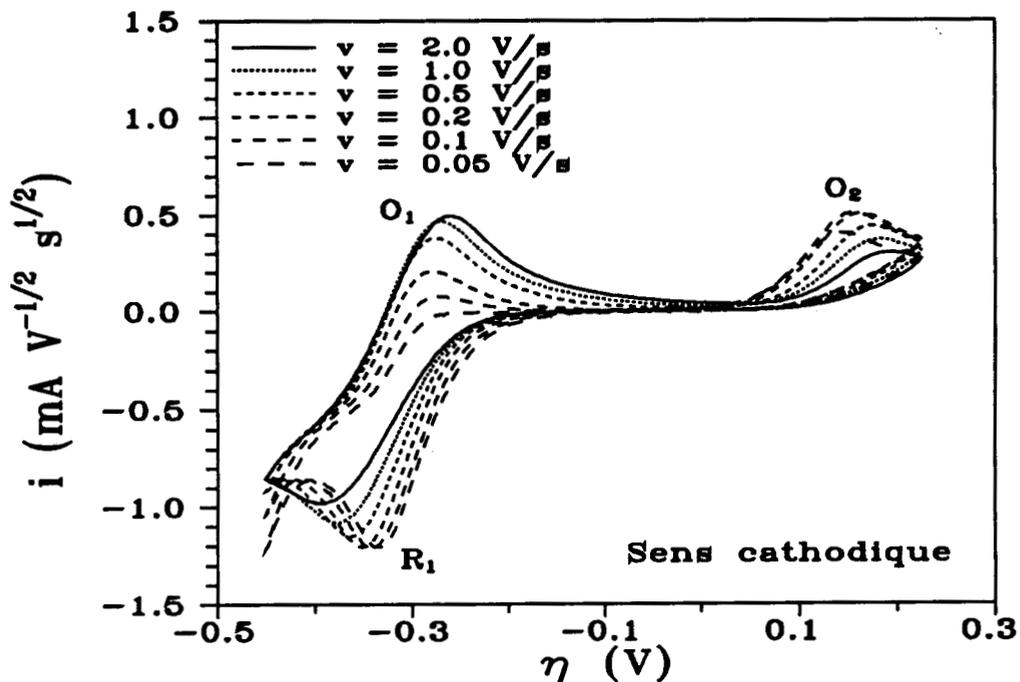


Fig. III.7. : Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$) Influence de la vitesse de balayage sur le système R_1/O_1 et O_2 : Mise en évidence du réarrangement de S_3^{2-} avec NH_4^+ par comparaison à la figure II.26.

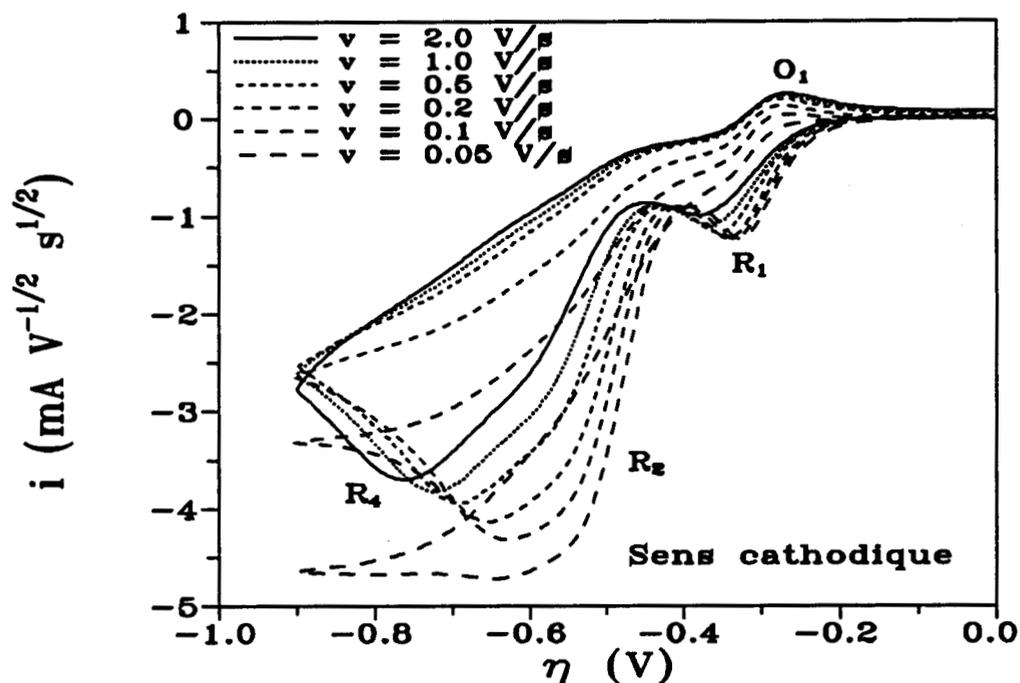
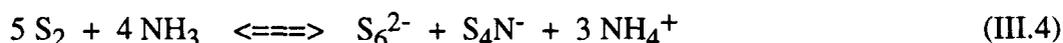


Fig. III.8. : Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Mise en évidence de la réduction de S_6^{2-} à haute température. Influence de la vitesse de balayage sur les réarrangements de S_3^{2-} et S_6^{3-} en milieu acide.

Si on observe une exaltation de la réduction de S_6^{2-} , cela signifie que la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ entraîne la formation de S_6^{2-} . Ceci est prévisible puisque le réarrangement de S_3^{2-} par réaction avec NH_4^+ est suivi de la réaction :



Cette deuxième étape est plus lente que la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ . Ce phénomène est probablement accentué par le réarrangement de S_6^{3-} , produit par la réduction de S_6^{2-} , avec NH_4^+ . Ce mécanisme, décrit dans le chapitre II, est relativement complexe et il est à l'origine du déplacement très important des pics (R_2 , R_4) avec la vitesse de balayage.

Ces observations sont à rapprocher de celles obtenues pour les solutions de Li_2S_{16} dans lesquelles la concentration de S_3^-/S_6^{2-} est relativement importante vis-à-vis de NH_4^+ . Nous avons donc un mécanisme électrochimique qui dépend énormément des concentrations de S_3^-/S_6^{2-} et de NH_4^+ . Le rôle de S_3^{2-} produit par la réduction de S_3^- (R_1), est cependant assez important : c'est parce qu'il réagit avec NH_4^+ que l'intensité du pic R_2 augmente quand la vitesse de balayage diminue.

III.3.3. Comparaison des courants anodiques en milieu ammonium et en milieu lithium

L'examen du massif d'oxydation des solutions $(NH_4)_2S_6$, observé en départ anodique (Fig. III.9 - III.10), montre une parfaite similitude avec celui observé pour les solutions Li_2S_6 (Fig. II.8 et II.45) : les positions et les intensités des vagues sont très semblables.

Il faut en conclure que l'ion ammonium NH_4^+ n'intervient pas dans les mécanismes mis en jeu dans les oxydations O_2 , O_3 , O_4 et O_5 . Aucune exaltation ne peut être attribuée à l'ion NH_4^+ . Des expériences ont été effectuées dans notre laboratoire pour des solutions Li_2S_n dans le DMF par la voltampérométrie cyclique, dans les mêmes conditions expérimentales que dans l'ammoniac liquide [7]. Pour les solutions Li_2S_6 -DMF, un massif anodique très proche de celui obtenu dans l'ammoniac a été observé. Ceci suggère que le solvant n'intervient pas dans le mécanisme électrochimique du massif anodique. Le massif observé est identique sur carbone vitreux ou sur électrode d'or. Ce mécanisme ne met donc pas en jeu la nature de l'électrode. Les effets de température et de vitesse de balayage excluent tout phénomène d'adsorption, à l'exception de la réduction R_0 bien évidemment.

III.3.4. Interprétation des voltammogrammes pour $n < 4$

Nous avons indiqué ci-dessus que les voltammogrammes observés pour les solutions $(NH_4)_2S_n$ ($n < 4$) sont très différents de ceux obtenus pour les solutions de plus forte stoechiométrie, et que nous ne pouvons pas en proposer une interprétation détaillée et sûre. Seule la réduction de NH_4^+ est identifiable dans ces solutions.

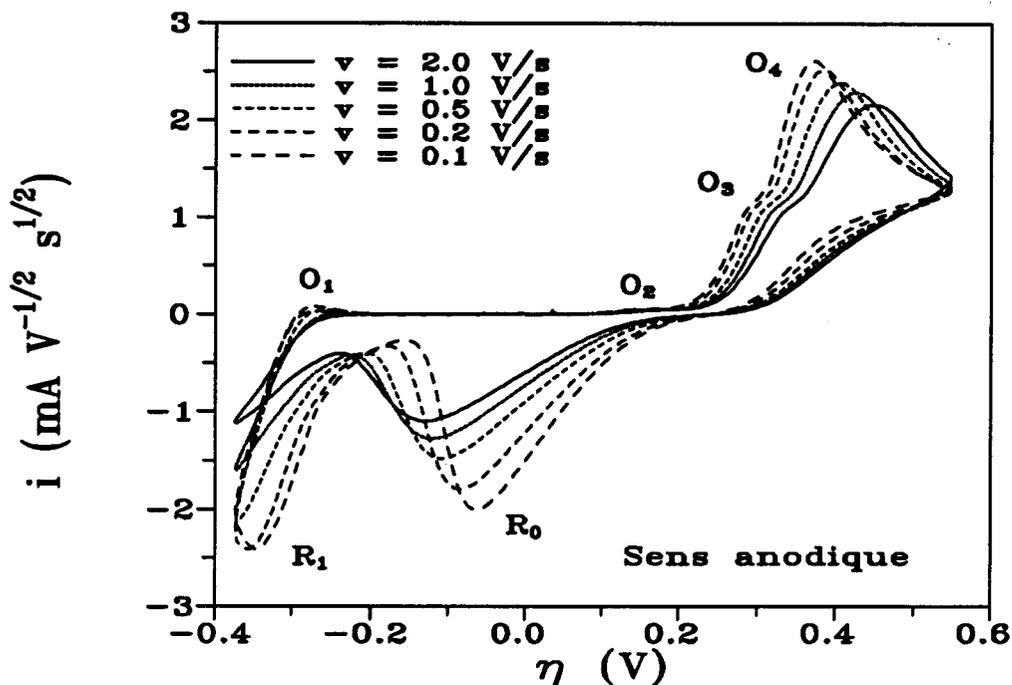


Fig. III.9. : Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = 0^\circ \text{ C}$). Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation O_2 , O_3 , O_4 en départ anodique. Très importante similitude avec les voltammogrammes obtenus sur les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (Fig. II.48).

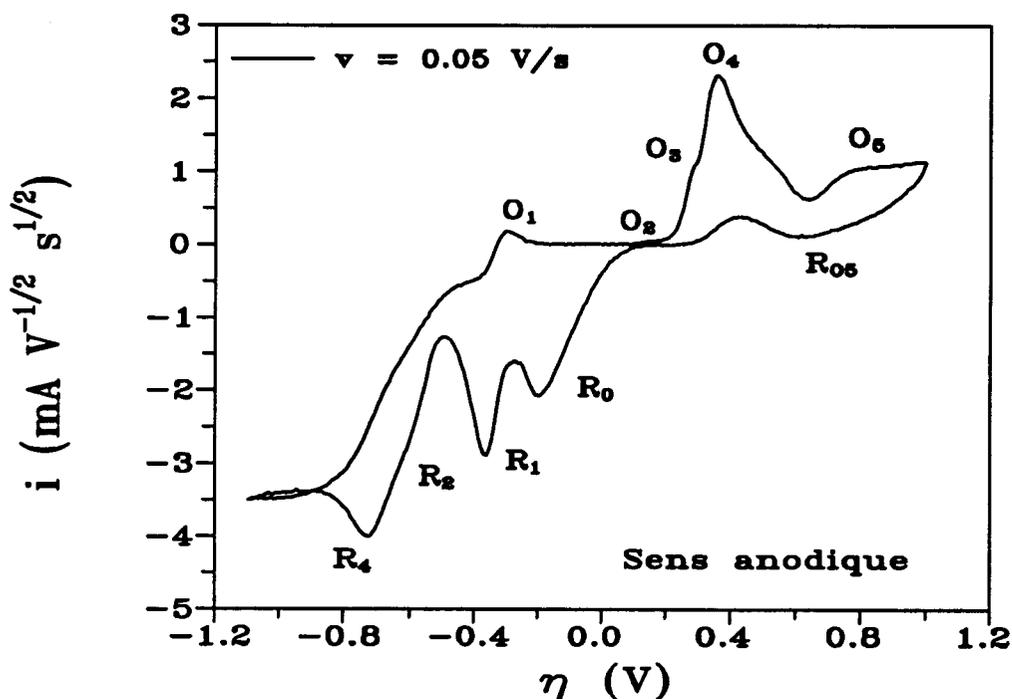
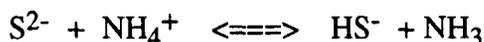


Fig. III.10. : Voltammogramme d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0.036 M) sur électrode d'or (0.0314 cm^2) ($T = -20^\circ \text{ C}$). Mise en évidence de l'oxydation O_5 et de sa réversibilité à basse vitesse de balayage, suivie de la réduction de S_8 (R_0). Le pic R_1 est très augmenté par rapport au balayage cathodique, parce qu'il suit la réduction de S_8 .

Dans toutes les solutions de polysulfure d'ammonium, la concentration analytique de NH_4^+ est a priori le double de celle de la solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$. Or la voltampérométrie nous indique que la concentration de NH_4^+ est de plus en plus faible à l'approche de la stoechiométrie 1. La seule espèce dont la concentration croît quand n tend vers 1 est la forme la plus réduite du soufre dans le milieu. Or en milieu acide, l'équilibre :



est fortement déplacé vers HS^- . Cette réaction conduit donc à une "consommation" de NH_4^+ quand n tend vers un. Le passage aux faibles stoechiométries ($n=1$) peut donc entraîner une diminution de 50 % de NH_4^+ par rapport à la concentration nominale en solution.

III.4. Conclusion

L'étude des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ nous a permis d'observer le comportement des vagues d'oxydoréduction en milieu acide. Nous avons mis en évidence le rôle très important de l'ion NH_4^+ pour le réarrangement des espèces formées par les réductions de S_3^- et de S_6^{2-} . Nous avons identifié sa réduction et observé une variation inattendue de sa concentration à l'équilibre avec la stoechiométrie n . L'intensité du pic de réduction de NH_4^+ décroît rapidement quand on s'approche de la stoechiométrie 1. Nous interprétons ce phénomène par la formation de HS^- , qui est la forme la plus réduite du soufre en milieu acide.

Les résultats obtenus pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ($n=4, 5$ et 6) sont très semblables à ceux obtenus pour les solutions Li_2S_n (Chap. II) pour lesquelles n est supérieure à 6, parce que dans ces solutions la concentration de NH_4^+ augmente avec n .

Nous montrons que le massif d'oxydation est indépendant de la concentration de NH_4^+ , de la nature d'électrode et du solvant. Les résultats obtenus à partir des solutions Li_2S_n et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ vont maintenant nous permettre de comprendre les voltammogrammes observés pour les solutions S-NH_3 .

III.5. Bibliographie

- 1 P. Dubois
Thèse de Doctorat, n° 114, Lille, 1987.
- 2 P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
- 3 V. Pinon
Thèse de Doctorat, n° 590, Lille, 1990.
- 4 V. Pinon, E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Phys. 1, C5 - 223, 1991.
- 5 C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
- 6 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 296, 77, 1990.
- 7 F. Gaillard, R. Leghié, E. Levillain, A. Demortier, J. P. Lelieur
Travaux non publiés.

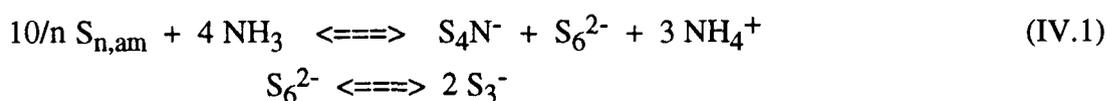
Chapitre IV

Etude par voltampérométrie cyclique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide

IV.1. Introduction	109
IV.2. Résultats et discussion	110
IV.2.1 Les réductions	110
IV.2.2 Les oxydations	114
IV.3. Conclusion	117
IV.4. Bibliographie	118

IV.1. Introduction

Nous avons vu au chapitre I que le passage en solution du soufre dans l'ammoniac s'effectue par un mécanisme de dismutation redox. Ceci est mis en évidence par l'observation, à l'équilibre, de deux formes réduites du soufre, S_6^{2-} et S_3^- et d'une forme oxydée du soufre, S_4N^- [1,2,3]. Dubois *et al.* [4,5,6] ont montré que cette dismutation du soufre est très incomplète : une fraction importante du soufre solubilisé reste au degré d'oxydation zéro, mais sous une forme différente de S_8 . Nous notons S_{am} l'espèce chimique correspondante pour indiquer que ce soufre au degré d'oxydation zéro se trouve en solution dans l'ammoniac. Les bandes d'absorption de cette espèce S_{am} ont été caractérisées par Pinon [7] en décomposant le spectre d'absorption des solutions de soufre dans l'ammoniac. Dubois *et al.* [5,8] ont proposé pour décrire l'état d'équilibre des solutions :



L'indice n traduit le nombre d'atomes de soufre impliqués dans l'espèce S_{am} . Cette équation est satisfaisante, mais pour des solutions très diluées elle est seulement valable en première approximation, car on observe alors une faible concentration de S_3N^- (forme plus oxydée du soufre que S_4N^-) qui résulte de la dismutation de S_4N^- [7]. Indiquons encore que les expériences de spectroscopie Raman n'ont mis en évidence dans ces solutions, parmi les formes réduites possibles du soufre, que S_6^{2-} et S_3^- .

La composition chimique de l'espèce S_{am} n'a pu être définie de manière sûre et ceci reste une faille importante dans la compréhension des solutions de soufre dans l'ammoniac. Dubois *et al.* [8] ont indiqué que la constante d'équilibre de dismutation de S_{am} se définissait mieux en prenant $n = 2$. Schindewolf *et al.* en réalisant des expériences HPLC avec détection spectrophotométrique ont suggéré que S_{am} pouvait s'écrire $S_xNH_2^-$ avec $x = 4$ [9,10]. Cette hypothèse conduirait à une concentration de NH_4^+ à l'équilibre très supérieure à ce que prédit l'équation IV.1 puisque S_{am} est très majoritaire en solution. Dans cette hypothèse, le rapport

$$[NH_4^+] / ([S_6^{2-}] + \frac{1}{2}[S_3^-]) \quad (IV.2)$$

devrait donc être supérieur à 3.

Les solutions de soufre dans l'ammoniac n'ont pas donné lieu à beaucoup de travaux électrochimiques. Jehoulet [11] a réalisé quelques expériences. Nos expériences ont pu recevoir une interprétation parce qu'elles ont été effectuées après l'étude électrochimique des polysulfures. Nos expériences ont permis de dégager les résultats suivants :

1. Les voltammogrammes, obtenus pour un départ cathodique du balayage de potentiel, présentent une grande similitude avec les voltammogrammes correspondants des solutions $(NH_4)_2S_n$. On observe en particulier une augmentation de l'intensité des pics R_1 et R_2 , attribuables à la réduction de S_3^- et S_6^{2-} respectivement, quand la vitesse de balayage diminue ; cette

augmentation est due à un effet catalytique qui est la conséquence du réarrangement de S_3^{2-} et de S_6^{3-} avec NH_4^+ ;

2. Dans les solutions de soufre, la dismutation relativement faible de S_{am} conduit à une faible concentration de NH_4^+ en solution. Le pic R_4 associé à la réduction de NH_4^+ est donc beaucoup moins intense que dans les solutions $(NH_4)_2S_6$, par exemple. Le pic R_4 ne masque donc pas l'observation des pics R_5 et R_6 attribuables à la réduction de S_4^{2-} et de S_3^{2-} respectivement. La concentration de ces deux espèces est cependant négligeable dans les solutions à l'équilibre, comme l'indique la non-observation des pics O_1 et O_2 pour un départ anodique ;

3. Le massif des pics d'oxydation O_3 , O_4 et O_5 a une forme et un comportement similaires au massif observé dans les solutions Li_2S_6 et $(NH_4)_2S_6$ par exemple. Le soufre oxydé (S_4N^- et S_3N^-) et le soufre au degré d'oxydation zéro n'interviennent donc pas dans les mécanismes d'oxydation. De la même manière, les réductions peuvent être interprétées sans faire appel à ces espèces. Nos expériences indiquent donc que S_4N^- , S_3N^- et S_{am} ne sont pas réductibles ou oxydables électrochimiquement ;

4. En retour de balayage anodique, on observe le pic R_0 dû à la réduction de S_8 , résultant des oxydations O_4 et O_5 . Cet effet est tout à fait similaire à ce qui a été observé dans les autres solutions ;

5. L'intensité assez faible du pic de réduction de NH_4^+ indique que S_{am} ne peut pas être une espèce du type $S_x-NH_2^-$ comme cela avait été suggéré par Schindewolf et Seelert [9,10]. Si S_{am} avait cette composition, et puisque S_{am} est l'espèce majoritaire en solution, la concentration de NH_4^+ serait très supérieure à celle que nous avons observée.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Les réductions

Les observations résultant des variations de température ou de vitesse de balayage pour les pics R_1 , R_2 et R_3 sont très semblables à celles faites pour les solutions Li_2S_n ou $(NH_4)_2S_n$ (Fig. IV.1).

L'étude de l'influence de la température met en évidence l'intervention de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} . La réduction R_2 est d'autant plus favorisée par rapport à la réduction R_1 que la température décroît.

L'influence de la vitesse de balayage montre le rôle cinétique des constantes de vitesse de cet équilibre : à température donnée, le pic R_1 est d'autant plus intense que la vitesse de balayage est faible (Fig. IV.2).

Aux basses températures, la réduction R_3 est observée à vitesse élevée de balayage et elle décroît rapidement aux plus faibles vitesses. Les solutions $S-NH_3$ confirment les mécanismes électrochimiques des vagues R_1 , R_2 et R_3 mais n'apportent pas d'indications complémentaires : aux

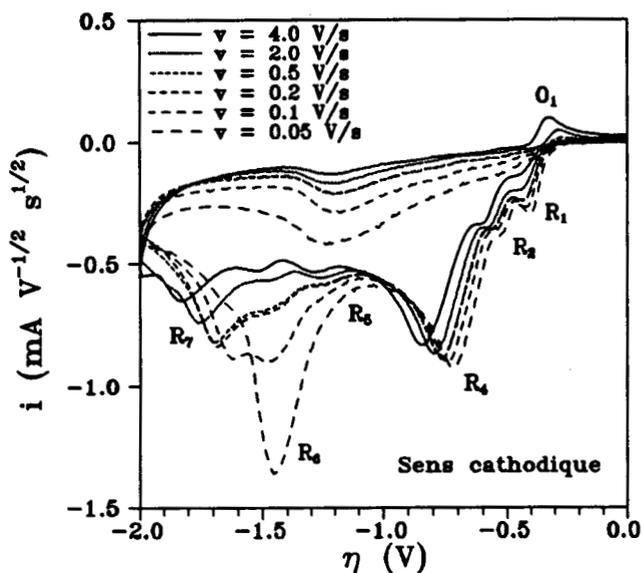


Fig. IV.1.a : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = 0° C)

Vagues de réduction observées pour un départ cathodique.

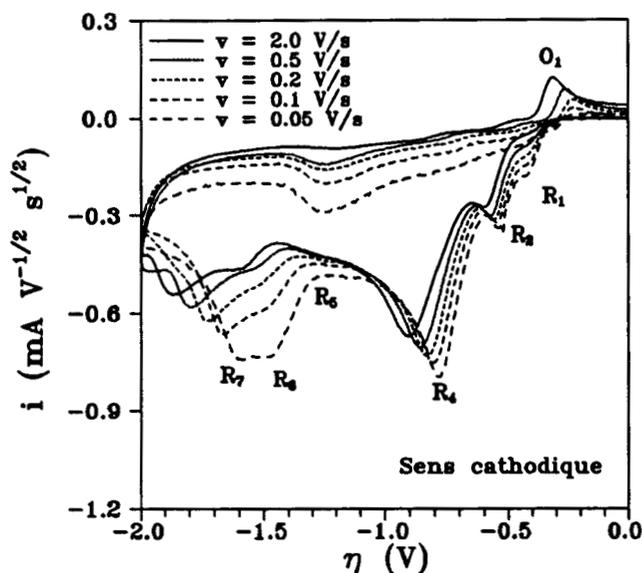


Fig. IV.1.b : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -20° C)

Vagues de réduction observées pour un départ cathodique.

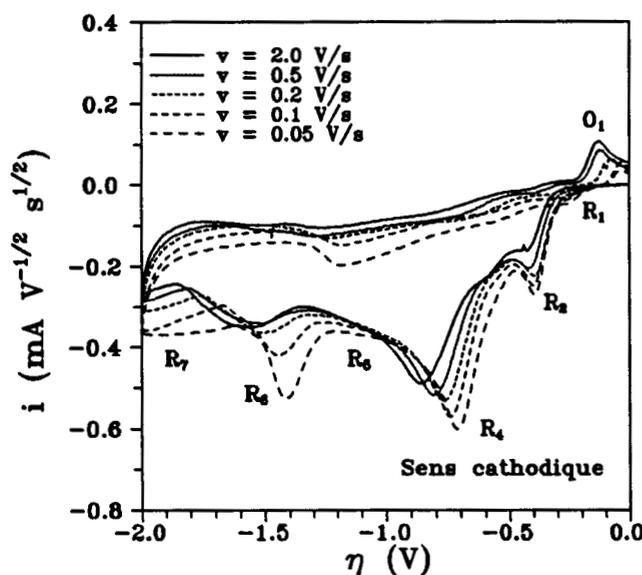


Fig. IV.1.c : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -40° C)

Vagues de réductions observées pour un départ cathodique :

Mise en évidence de la réduction de S₆³⁻ (R₃) à basse température.

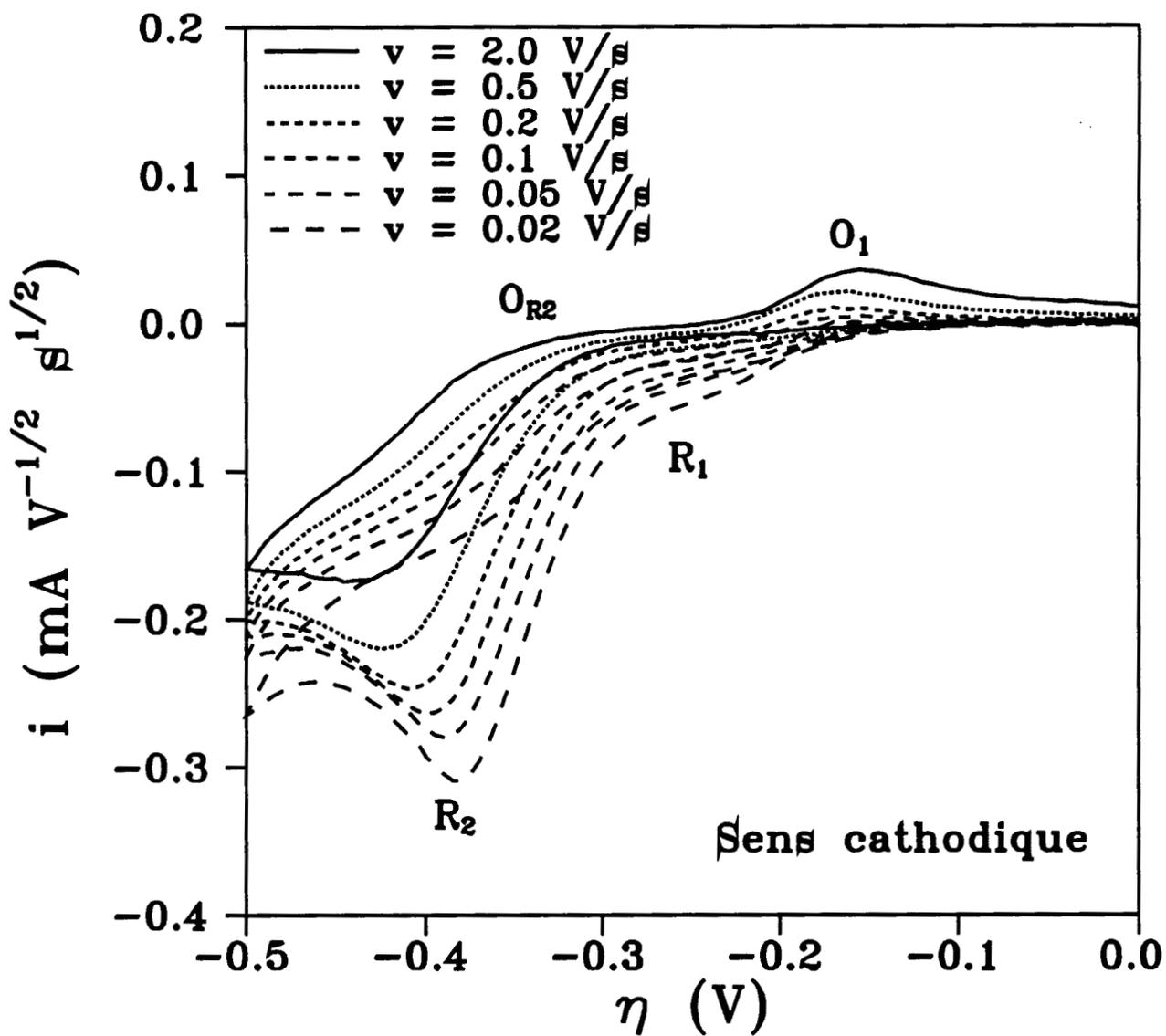


Fig. IV.2. : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²)
(T = -40° C)

Influence de la vitesse de balayage sur les réductions de S₃⁻ (R₁) et S₆²⁻.
Mise en évidence de l'équilibre de dissociation de S₆²⁻.

faibles vitesses, la forte intensité de R_1 et de R_2 résulte du réarrangement de S_3^{2-} et de S_6^{3-} avec NH_4^+ , comme pour les solutions $(NH_4)_2S_6$.

La réduction de l'ion ammonium est facilement identifiable (R_4). Son intensité est toujours assez importante par rapport à celle des réductions des espèces de degré d'oxydation -1/3 mais elle est beaucoup plus faible que dans les solutions $(NH_4)_2S_6$. Si l'on estime le rapport de intensité de R_4 et celle des réductions R_1 et R_3 , on s'aperçoit qu'à toute température, il est de l'ordre de 3. Pour les solutions $(NH_4)_2S_6$, ce rapport est proche de 2. Ceci est conforme aux solutions $(NH_4)_2S_n$ ($n>4$) parce que la concentration de NH_4^+ est deux fois plus importante que la concentration totale des polysulfures en solution. Cela résulte de la stoechiométrie des solutions :



Si on estime le rapport des intensités de R_4 dans les solutions $S-NH_3$ et $(NH_4)_2S_6-NH_3$, on s'aperçoit qu'à même vitesse élevée de balayage :

$$[i(NH_4^+)] \text{ pour } (NH_4)_2S_6 / [i(NH_4^+)] \text{ pour } S-NH_3 = 4 \quad (IV.4)$$

où $i(NH_4^+)$ représente l'intensité du pic R_4 dans une solution.

Or la concentration des solutions $(NH_4)_2S_6$ est 0.036 M, celle des solutions $S-NH_3$ est 0.072 M.

Si on se ramène à une même concentration ($C = 0.036$ M), ce rapport doit être multiplié par 2. On obtient alors, pour une concentration de solution égale à 0.036 M :

$$[i(NH_4^+)] \text{ pour } (NH_4)_2S_6 / [i(NH_4^+)] \text{ pour } S-NH_3 = 8 \quad (IV.5)$$

Il y a donc huit fois moins d'ions NH_4^+ dans une solution $S-NH_3$ que dans une solution $(NH_4)_2S_6$. Ceci suggère d'une part que S_{am} ne peut être une espèce du type $S_x-NH_2^-$, comme certains auteurs le prétendent, et d'autre part, que S_{am} est peu dismuté en milieu relativement concentré dans l'ammoniac liquide. Ces interprétations sont conformes aux résultats obtenus par spectrophotométrie.

En départ cathodique, nous n'observons pas d'autre réduction que celles identifiées dans les solutions Li_2S_n et $(NH_4)_2S_n$. La première réduction observée est celle de S_3^- . Nous en concluons que ni S_{am} ni les espèces plus oxydées telles que S_4N^- en S_3N^- ne sont réductibles dans l'ammoniac liquide.

Les variations de température et de vitesse de balayage sur les réductions cathodiques montrent des effets importants pour les réductions R_6 et R_7 . La réduction R_7 croît d'autant plus rapidement que la température est élevée et que la vitesse de balayage est faible. La réduction R_6 est par contre relativement plus importante à basse température qu'à haute température avec des effets de vitesse semblables à ceux de R_7 .

Ces observations traduisent une formation de S_4^{2-} provenant du réarrangement de S_3^{2-} parce que l'on observe la réduction R_6 . On observe également une forte augmentation de l'intensité

de R_6 avec la vitesse de balayage à haute température. Ceci est interprété par la forte production de S_3^{2-} par diffusion de S_3^- et par l'absence de réarrangement de S_3^{2-} avec NH_4^+ pour les potentiels inférieurs à la réduction de NH_4^+ . Le mode de réarrangement de S_3^{2-} par réaction avec l'ion ammonium NH_4^+ n'intervient plus pour les potentiels plus négatifs que celui de la réduction de NH_4^+ . En effet, la concentration de NH_4^+ , à l'électrode s'annule pour les potentiels situés au delà de R_4 . le seul mode de réarrangement possible de S_3^{2-} , produit par diffusion de S_3^- et de S_6^{2-} , est alors la réaction de S_3^{2-} avec S_3^- , et cette réaction produit S_4^{2-} . Or, nous savons que le degré d'oxydation global de soufre dans les solutions S- NH_3 est zéro et que le polysulfure S_4^{2-} n'a pas été observé dans ces solutions à l'équilibre. On doit donc considérer que S_4^{2-} est une espèce relativement instable dans les solutions S- NH_3 , quand elle est produite en forte concentration à l'électrode. Ce phénomène intervient lors de la réaction de S_3^{2-} avec S_3^{2-} au delà de la réduction de NH_4^+ . La formation de S_4^{2-} n'est donc pas autant favorisée dans une solution S- NH_3 que dans une solution comme Li_2S_6 ou Li_2S_4 . On en conclut que S_3^{2-} se réarrangera d'autant moins facilement en S_4^{2-} que le degré d'oxydation global de la solution étudiée sera éloigné de $-\frac{1}{2}$. L'observation de R_6 ne peut donc qu'être favorisée dans les solutions S- NH_3 . Il est donc normal d'observer des phénomènes d'adsorption sur la profil de R_6 (Fig. IV.1) parce qu'une forte production de S_3^{2-} ne peut qu'entraîner une forte concentration de S_3^{2-} à l'électrode et donc une saturation de cette espèce par manque de solubilité. Ces mécanismes sont évidemment favorisés à haute température puisque l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} favorise alors S_3^- .

En retour anodique suite aux réductions R_6 et R_7 , on observe un massif d'oxydation dont le profil est très déformé. Ceci traduit probablement l'oxydation d'une partie des espèces adsorbées à l'électrode. On peut envisager l'oxydation de S_2^- ou S_2^{2-} . Ceci va entraîner la "désorption" de l'électrode, qui se manifeste par une chute du courant anodique en retour de balayage située en potentiel proche de celui de la réduction de S_4^{2-} .

IV.2.2. Les oxydations

En départ anodique, la première oxydation observée est O_3 (Fig. IV.3). L'oxydation O_2 n'est pas détectable. Nous en concluons que S_4^{2-} ne peut être qu'en très faible concentration en solution à l'équilibre (Fig. IV.4). Par contre, l'oxydation O_2 est toujours observée en retour d'un balayage cathodique suite à R_1 et/ou R_2 . Le réarrangement de S_3^{2-} produit donc S_4^{2-} . Les variations d'intensité et de position des réductions R_1 , R_2 et R_5 dues aux réarrangements de S_3^{2-} et S_6^{2-} avec NH_4^+ ne permettent pas d'observer des variations régulières des oxydations O_2 , O_3 , O_4 et O_5 en retour de balayage cathodiques. Néanmoins, la formation de S_4^{2-} par réarrangement de S_3^{2-} est évidente. Le comportement du massif anodique O_3 , O_4 et O_5 dans les solutions S- NH_3 (Fig. IV.5 et IV.6) est similaire à celui observé pour les solutions Li_2S_n et $(NH_4)_2S_n$. Nous n'observons aucune exaltation particulière et aucune oxydation supplémentaire. Par conséquent, S_{am}^- , S_4N^- et S_3N^- ne sont pas oxydables. Comme elles ne sont pas réductibles, elles ne possèdent aucun caractère électroactif dans l'ammoniac liquide, dans le domaine de potentiel permis.

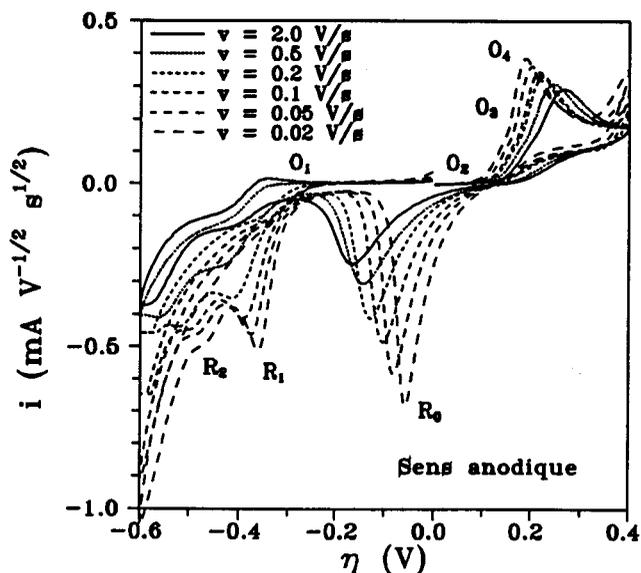


Fig. IV.3.a : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = 0° C)

Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation en départ anodique.

Mise en évidence de la formation de S₈ (R₀) ; le profil de cette réduction suggère une adsorption à l'électrode.

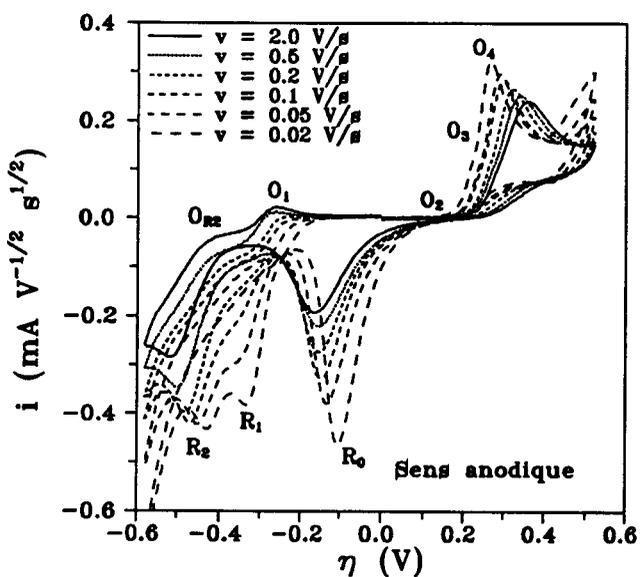


Fig. IV.3.b : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -20° C)

Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation en départ anodique.

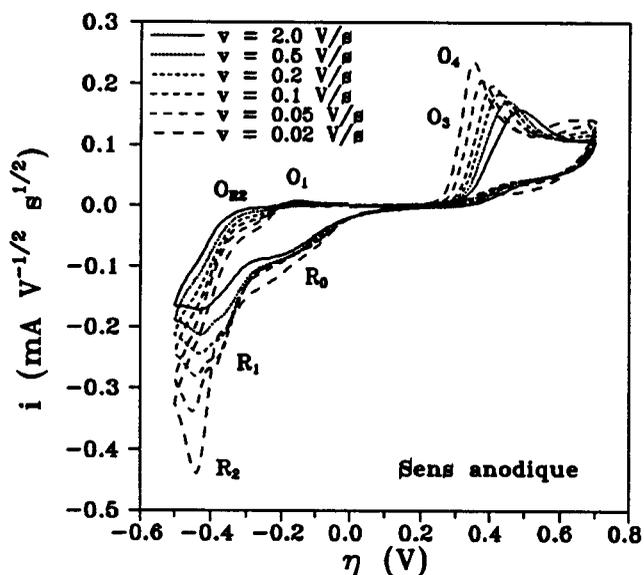


Fig. IV.3.c : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -40° C)

Influence de la vitesse de balayage sur le massif d'oxydation en départ anodique.

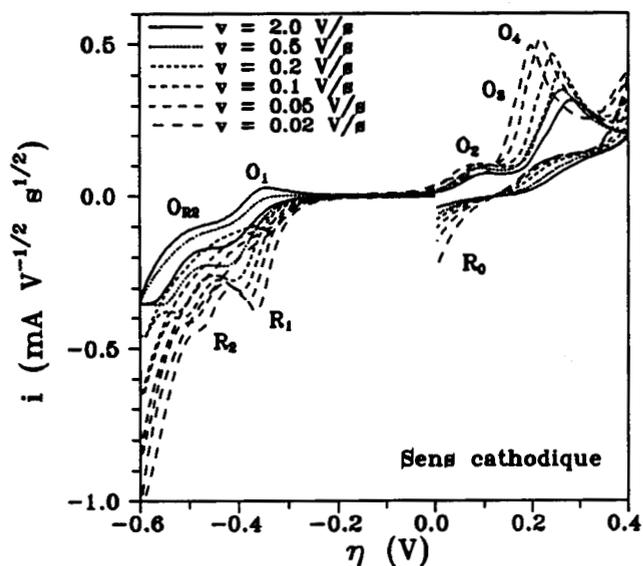


Fig. IV.4.a : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = 0° C)
Influence de la vitesse de balayage sur le réarrangement des espèces S₃²⁻ et S₆³⁻.
Observation en retour de balayage de l'oxydation de S₄²⁻.

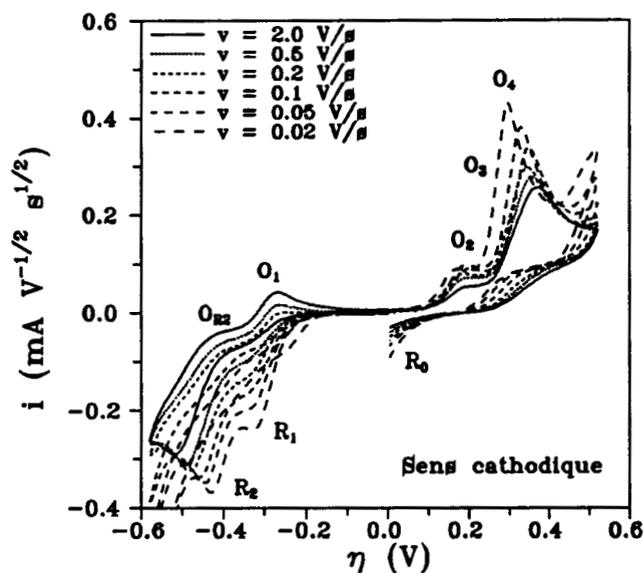


Fig. IV.4.b : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -20° C)
Influence de la vitesse de balayage sur le réarrangement de S₃²⁻ et S₆³⁻.
Observation de la cinétique de l'équilibre de dissociation de S₆²⁻ avec la baisse de température.

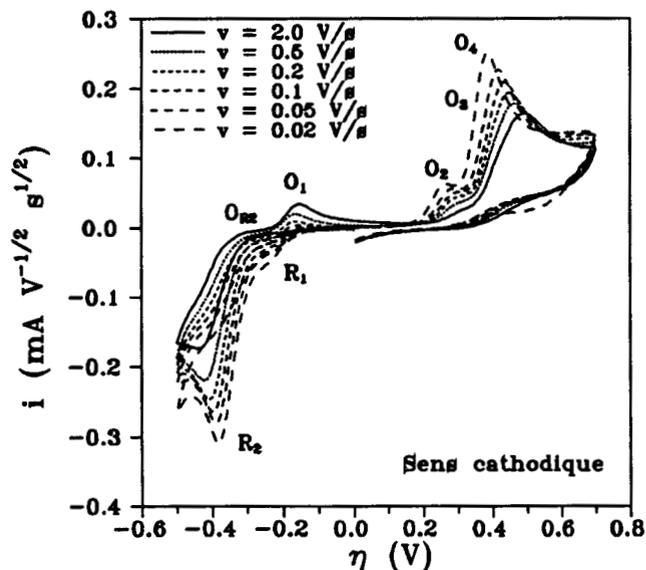


Fig. IV.4.c : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²) (T = -40° C)
Influence de la vitesse de balayage sur les réductions R₁ et R₂.
Mise en évidence des différents réarrangements en milieu acide.

Les étapes consécutives à la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ pour produire HS^- et S_{am} sont probablement très dépendantes du degré d'oxydation global de la solution étudiée. Le temps de vie d'une espèce très réduite telle HS^- au sein d'une solution S- NH_3 est probablement très faible. On imagine difficilement une stabilité de cette espèce en présence de S_4N^- et/ou S_3N^- . La réaction entre les espèces très réduites (HS^-) et très oxydées (S_4N^- et S_3N^-) contribue à l'observations des exaltations des intensités et des déplacement en potentiel des réductions R_1 , R_2 , R_3 et R_4 . Il est toutefois remarquable que le retour à l'état d'équilibre de la solution s'effectue toujours par la formation d'espèces de degré d'oxydation $-1/3$ (S_6^{2-} , S_3^-). La stabilité du radical S_3^- en solution à l'équilibre joue donc un rôle primordial pour l'électrochimie des polysulfures en solution. Ceci résulte probablement de la structure de S_3^- et de la facilité qu'à ce radical à échanger son électron célibataire [12].

IV.3. Conclusion

Nous montrons que l'électrochimie des solutions S- NH_3 est similaire à celle observée pour les solutions $(NH_4)_2S_n$ et Li_2S_n .

La non-observation de vagues d'oxydoréduction autres que celles identifiées en milieu neutre et en milieu acide nous permet de conclure que S_{am} , S_4N^- et S_3N^- ne sont pas des espèces électroactives dans l'ammoniac liquide.

L'intensité de la réduction de NH_4^+ dans les solutions S- NH_3 comparées à celles des solutions $(NH_4)_2S_6$ nous permet d'exclure que S_{am} soit du type $S_x-NH_2^-$.

Les mécanismes électrochimiques des vagues de réduction sont fortement influencés par l'acidité du milieu, contrairement aux vagues d'oxydation O_2 , O_3 , O_4 et O_5 . Les espèces telles que S_{am} , S_4N^- et S_3N^- semblent ne jouer aucun rôle dans les mécanismes électrochimiques du massif d'oxydation observé en départ anodique.

L'électrochimie des solutions S- NH_3 dépend essentiellement du couple S_3^-/S_3^{2-} et de l'ion ammonium NH_4^+ .

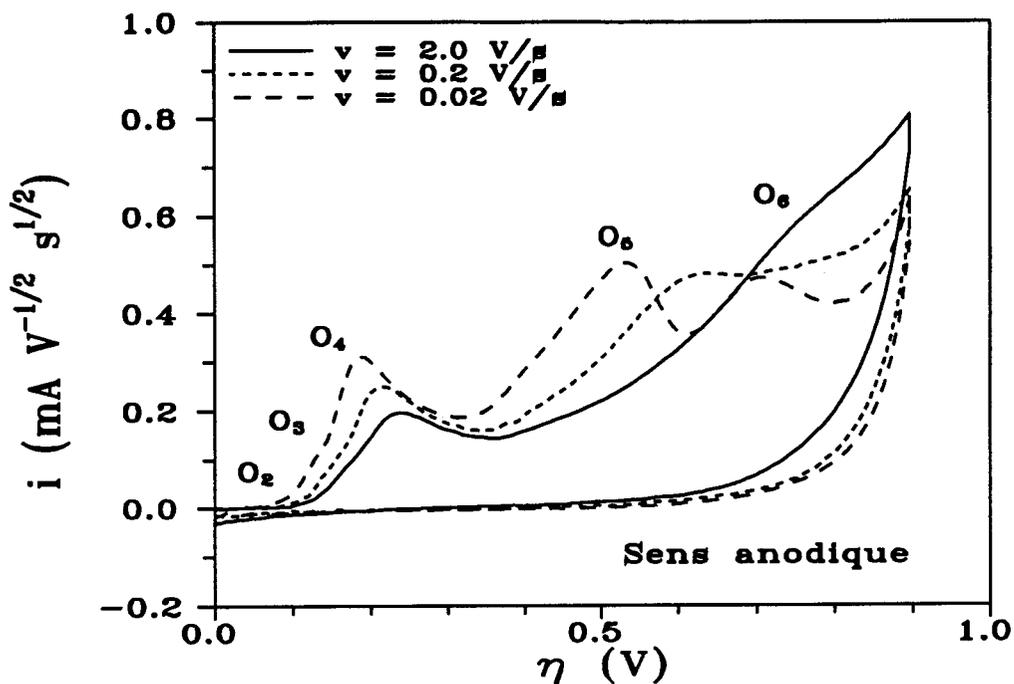


Fig. IV.5. : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²)
(T = 0° C)

Mise en évidence des oxydations O₅ et O₆ en départ anodique.

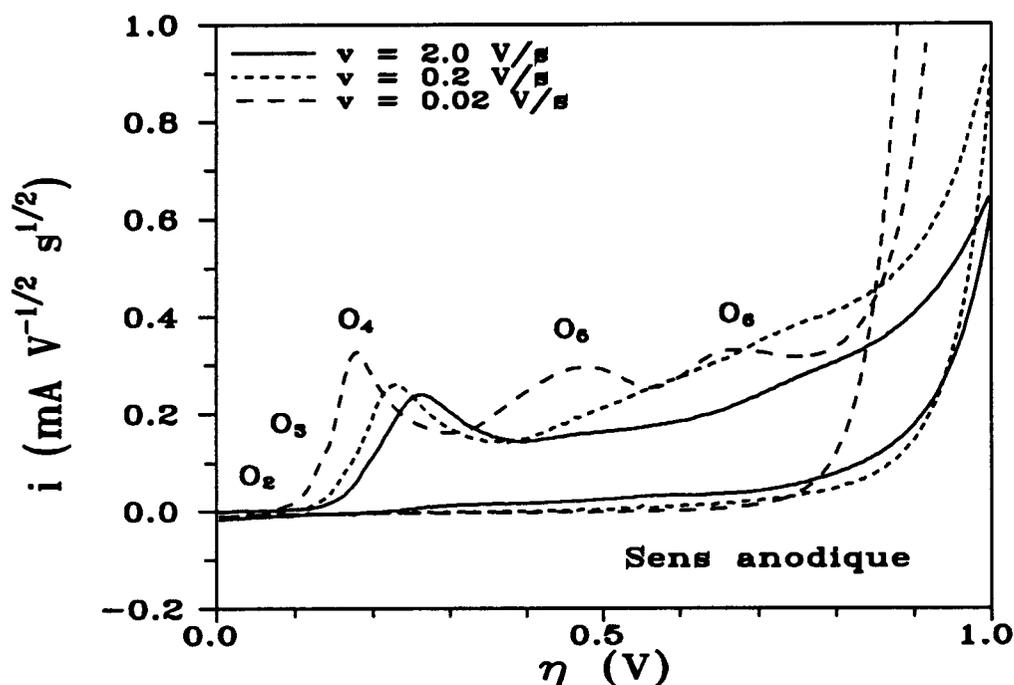


Fig. IV.6. : Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0.072 M) sur électrode d'or (0.0314 cm²)
(T = -20° C)

Mise en évidence des oxydations O₅ et O₆ en départ anodique. L'influence de la température est plus marquée sur O₅ que sur O₄ et O₆ : ceci confirme l'attribution de O₅ à l'oxydation de S₃⁻.

IV.4. Bibliographie

- 1 T. Chivers, C. Lau
Inorg. Chem., 21, 453, 1982.
- 2 L. Bernard
Thèse de doctorat d'Ingénieur, Lille, 1982.
- 3 L. Bernard, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Nouv. J. Chim., 9, 199, 1985.
- 4 P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
- 5 P. Dubois
Thèse de Doctorat, n° 114, Lille, 1987.
- 6 P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
- 7 V. Pinon
Thèse de Doctorat, n° 590, Lille, 1990.
- 8 P. Dubois, J.P. Lelieur, G. Lepoutre
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.
- 9 S. Seelert
Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.
- 10 S. Seelert, U. Schindewolf
Phosphorus and Sulfur, 48, 275, 1990.
- 11 C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
- 12 D.R. Salahub, A.E. Foti, V. H. Smith Jr
J. Am. Chem. Soc., 100, 7847, 1978.

Chapitre V

Les impédances électrochimiques : Aspects théoriques et expérimentaux

V.1. Introduction	121
V.2. Analyse théorique des impédances électrochimiques	122
V.2.1. Principe	122
V.2.2. L'impédance de Gerischer	123
V.2.2.1. Cas le plus simple : mécanisme $C_R E$	124
V.2.2.2. Mécanismes plus complexes	126
V.3. Partie expérimentale	129
V.3.1. Appareillage utilisé	129
V.3.2. Réalisation des expériences	129
V.4. Exploitation quantitative des mesures d'impédances électrochimiques : traitement des données	134
V.4.1. Choix de la pondération	135
V.4.2. Prise en considération de l'aspect fractal de l'électrode	135
V.4.3. Expression de l'impédance faradique pour le traitement quantitatif des données	137
V.5. Bibliographie	142

V.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la méthode des impédances électrochimiques avec laquelle nous avons étudié les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac. Les seuls travaux électrochimiques relatifs aux solutions de soufre ou de polysulfures dans l'ammoniac liquide ont été effectués par Jehoulet [1,2,3,4]. Il a essentiellement étudié l'impédance électrochimique des solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium. Il a montré que la réaction de transfert électronique au potentiel d'équilibre est la même dans les deux milieux mais que les diagrammes d'impédance sont cependant très différents. Cette différence a été attribuée à un couplage plus important dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium entre la réaction de transfert et une réaction en solution, associée au réarrangement de S_3^{2-} .

Les expériences de Jehoulet ont été en général réalisées avec une cellule à deux électrodes, de type cellule de conductivité. Les électrodes étaient des disques de platine de diamètre important (20 mm ou 30 mm). Lorsque nous avons commencé les expériences d'impédance, nous avons montré que les deux faces de chaque électrode contribuaient à l'impédance, ce qui ne permet pas de bien définir le mode de diffusion au voisinage de l'électrode. Lors des mesures, les deux faces des disques participaient à la mesure de l'impédance. Nous avons donc repris ces études dans de meilleures conditions : électrodes planes de géométrie bien définie, montage à trois électrodes pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et les dérives éventuelles des courants.

Nous avons aussi été amené à redévelopper le pilotage des appareils de mesures (Analyseur de réponse en fréquence Solartron 1250 ; Interface Electrochimique Solartron 1286) pour pouvoir effectuer de bonnes mesures aux basses fréquences et pour permettre la mesure d'impédances plus élevées.

Toutes nos mesures sont effectuées au potentiel d'équilibre de la solution, qui est bien défini et nul. Nos travaux se font sur des électrodes planes dans le cadre d'une diffusion semi-infinie. La réaction électrochimique observée est l'équilibre redox bien caractérisé par les chapitres précédents :



Pour pouvoir mesurer des impédances électrochimiques non excessivement élevées et des diagrammes "complets" jusqu'aux basses fréquences, nous effectuons nos expériences sur des solutions assez concentrées afin d'obtenir des concentrations d'espèces électroactives non négligeables.

Dans la première partie de ce chapitre, nous développons l'analyse théorique des impédances de Gerischer [5,6]. Nous présentons alors la partie expérimentale et la réalisation des expériences. Enfin, nous abordons le problème du traitement de données.

Nous allons établir dans ce chapitre et le suivant que nos expériences permettent d'illustrer pour la première fois ce que nous appelons impédance de Gerischer [5,6] et nous allons développer les expressions analytiques associées à cette impédance pour des mécanismes qui pouvaient être rencontrés dans les solutions étudiées.

V.2. Analyse théorique des impédances électrochimiques [7.8.9]

V.2.1. Principe

La méthode des impédances électrochimiques consiste à perturber l'interface Electrode-Solution au moyen d'une source d'énergie extérieure. Cette perturbation, effectuée à l'état d'équilibre ou en dehors de cet état, crée un flux permanent de charge et de matière, dû à l'existence des réactions électrochimiques et à des gradients de potentiels électriques et chimiques.

Malheureusement, les lois élémentaires qui régissent les cinétiques de transport de matière et de charge ont un caractère non linéaire. Un exemple simple est la loi de Tafel où une relation exponentielle existe entre le courant faradique et le potentiel électrochimique. Toutefois, le comportement non linéaire des systèmes électrochimiques peut être entièrement défini en termes linéaires si la caractéristique différentielle est connue en chaque point de la courbe courant-tension. Du point de vue expérimental, il est suffisant de mesurer une fonction de transfert autour d'un point de polarisation dans un large domaine de fréquence en utilisant un signal de perturbation de faible amplitude (quelques mV à quelques dizaines de mV).

La réponse en courant $[I_0 + \Delta I \cdot \sin(\omega t - \varphi)]$ à une perturbation de potentiel de faible amplitude $\Delta E \cdot \sin \omega t$, de polarisation E_0 , permet de définir l'impédance par son module $Z = \Delta E / \Delta I$ et sa phase φ à chaque fréquence. Dans ce cas, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation $I = f(E)$ conduit à une caractérisation complète de l'interface et peut permettre la comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle.

Dans un système linéaire, la relation entre une grandeur d'entrée $x(t)$ et une grandeur de sortie $y(t)$ définit une fonction de transfert :

$$H(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} \quad (\text{V.2})$$

où $Y(\omega)$ et $X(\omega)$ sont les transformées de Fourier de $y(t)$ et de $x(t)$, et $H(\omega)$ est la transformée de Fourier de la réponse $h(t)$. Cette grandeur complexe peut s'écrire sous différentes formes.

En notation cartésienne :

$$H(\omega) = \text{Re} [H(\omega)] + j \text{Im} [H(\omega)] \quad (\text{V.3})$$

et en notation polaire :

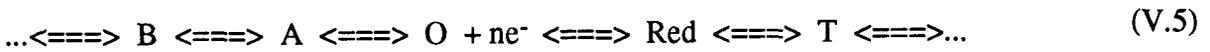
$$\begin{aligned} |H|^2 &= (\text{Re} [H])^2 + (\text{Im} [H])^2 \\ \text{Re} [H] &= |H| \cos \varphi \\ \text{Im} [H] &= |H| \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

En général, les diagrammes d'impédance électrochimique sont représentés dans le mode de Nyquist, soit : $-\text{Im} [H(\omega)] = f[\text{Re}(\omega)]$ ou dans le mode de Bode, soit $|H| = f(\omega)$ et $\varphi = f(\omega)$. La perturbation ΔE habituellement utilisée est de l'ordre de 10 mV. La fréquence de balayage varie de quelques dizaines de kHz à quelques mHz. Pour nos expériences, le potentiel de polarisation E_0 est le potentiel d'équilibre de la solution.

V.2.2. L'impédance de Gerischer

Les réactions de transfert électronique sont souvent perturbées par des réactions chimiques en phase homogène : réactions simples ou en plusieurs étapes, irréversibles ou équilibrées, précédant l'oxydation et/ou suivant la réduction des espèces conjuguées du couple mis en jeu.

De nombreux schémas réactionnels (EC, CE, CEC...) et l'influence de la cinétique des réactions homogènes ont été étudiées par les techniques voltampérométriques [5,6,8]. En 1951, Gerischer [10] a montré qu'au mécanisme $C_{eq} E$ (réaction chimique équilibrée couplée à une réaction de transfert électronique, dans des conditions de diffusion plane et semi-infinie) est associée un diagramme d'impédance caractéristique, appelé depuis impédance de Gerischer [6]. Cette étude a été développée et étendue à tous les mécanismes impliquant des réactions équilibrées du premier ordre



par Smith [5,6] pour la polarographie a.c. et par Sluyters [8] pour l'impédance électrochimique.

Pour de tels systèmes, la théorie de l'impédance associée à ces mécanismes est donc bien établie, mais il n'existe aucune illustration expérimentale de ces mécanismes.

Pour le système électrochimique donné par l'équation V.5, comportant N_O équilibres impliquant l'espèce oxydée et N_R équilibres impliquant l'espèce réduite, l'impédance faradique $Z_F = Z'_F + j Z''_F$ est donnée par l'équation en notation complexe :

$$Z_F = R_{CT} + (W \cdot \sigma_O + Y \cdot \sigma_R) \cdot \left(\frac{j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} + \sum_{d=1}^{N_O} X_d \cdot \sigma_O \cdot \left(\frac{k_d + j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} + \sum_{m=1}^{N_R} Z_m \cdot \sigma_R \cdot \left(\frac{k_m + j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{V.6})$$

En notation cartésienne, ceci devient :

$$Z_F = R_{CT} + (W \cdot \sigma_O + Y \cdot \sigma_R) \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} + \sum_{d=1}^{N_O} X_d \cdot \sigma_O \cdot \left[\frac{(k_d^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}} + k_d}{k_d^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \sum_{m=1}^{N_R} Z_m \cdot \sigma_R \cdot \left[\frac{(k_m^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}} + k_m}{k_m^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.7})$$

$$-Z''_F = (W \cdot \sigma_O + Y \cdot \sigma_R) \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} + \sum_{d=1}^{N_O} X_d \cdot \sigma_O \cdot \left[\frac{(k_d^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}} - k_d}{k_d^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \sum_{m=1}^{N_R} Z_m \cdot \sigma_R \cdot \left[\frac{(k_m^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}} - k_m}{k_m^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.8})$$

avec :

R_{CT} , m_O , m_R = la résistance de transfert de charge et les paramètres de Warburg associés aux concentrations de O et de R dans la solution à l'équilibre.

W , Y , X_d , Z_m : paramètres fonctions des différentes constantes d'équilibres

k_d , k_m : paramètres fonctions des constantes de vitesses des réactions directes et inverses des réactions couplées.

L'expression des paramètres pour différents schémas réactionnels a été donnée par Smith [5,6]. D'un point de vue formel, l'impédance faradique peut s'écrire sous la forme :

$$Z_F = R_{CT} + Z_w + \sum_{i=1} (Z_{G_i}) \quad (V.9)$$

avec :

Z_w : impédance classique du type Warburg

Z_{G_i} : impédance de Gerischer caractérisée par deux paramètres , comme nous le verrons ci-dessus.

Si les constantes cinétiques $k_1, k_2 \dots$ sont suffisamment différentes, les contributions des différentes réactions sont séparées dans le domaine des fréquences et il est possible de déduire du diagramme expérimental les différents paramètres de l'impédance faradique.

V.2.2.1. Cas le plus simple : mécanisme $C_R E$

Considérons le mécanisme électrochimique EC_R suivant :



Posons :

$$k = k_2 + k_1 \quad \text{et} \quad K = k_1 / k_2 \quad (V.11)$$

Pour ce mécanisme, le système d'équations différentielles à résoudre qui résulte des équations de Fick [6,7,8], est :

$$\begin{aligned} \frac{d C_o}{d t} &= D_o \cdot \frac{d^2 C_o}{d x^2} + k_1 C_y - k_2 C_o \\ \frac{d C_r}{d t} &= D_r \cdot \frac{d^2 C_r}{d x^2} \\ \frac{d C_y}{d t} &= D_y \cdot \frac{d^2 C_y}{d x^2} - k_1 C_y + k_2 C_o \end{aligned} \quad (V.12)$$

Ces équations différentielles doivent être résolues avec les conditions aux limites suivantes.

Pour $t = 0, \forall x,$

$$\begin{aligned} C_y + C_o &= C_y^* + C_o^* = C \\ \frac{C_o}{C_y} &= \frac{C_o^*}{C_y^*} = \frac{k_1}{k_2} = K \end{aligned} \quad (V.13)$$

Pour $t > 0, x \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned}
 C_y + C_o &\rightarrow C \\
 \frac{C_o}{C_y} &\rightarrow K \\
 C_R &\rightarrow 0
 \end{aligned}
 \tag{V.14}$$

Pour $t > 0$, $x = 0$,

$$\begin{aligned}
 D_o \frac{d C_o}{d x} &= -D_R \frac{d C_R}{d x} = \frac{i(t)}{nFA} \\
 D_y \frac{d C_y}{d x} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{V.15}$$

La résolution de ces équations, avec ces conditions aux limites, s'effectue en utilisant la transformation de Laplace. Elle permet d'obtenir la concentration des espèces et d'en déduire l'impédance Faradique. La méthode de résolution pour ce cas et pour des cas plus complexes sera donnée en annexe B. Pour ce cas simple, l'impédance Faradique est donnée par [5] :

$$Z_F = R_{CT} + (W \cdot \sigma_o + \sigma_R) \cdot \left(\frac{j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} + X \cdot \sigma_o \cdot \left(\frac{k + j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}
 \tag{V.16}$$

avec :

$$W = \frac{K}{K+1}
 \tag{V.17}$$

$$X = \frac{1}{K+1}$$

$$\sigma_o = \frac{RT C_o}{n^2 F^2 S D_o^{1/2} 2^{1/2}}$$

$$\sigma_R = \frac{RT C_R}{n^2 F^2 S D_R^{1/2} 2^{1/2}}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday

S : surface de l'électrode

C_o, C_R, C_y : concentration respective des espèces O, R et Y.

D_o, D_R, D_y : coefficient de diffusion des espèces mises en jeu

De manière générale, toute impédance de Gerischer peut (V.7 et V.8) être caractérisée par deux paramètres A et k en fonction desquels s'expriment les composantes de l'impédance Faradique associée à cette réaction :

$$\begin{aligned}
 Z'_G &= A \left[\frac{(k^2 + \omega^2) + k}{k^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 -Z''_G &= A \left[\frac{(k^2 + \omega^2) - k}{k^2 + \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}
 \tag{V.18}$$

où

A est un coefficient homogène au coefficient de Warburg

k est un paramètre cinétique exprimé en s^{-1}

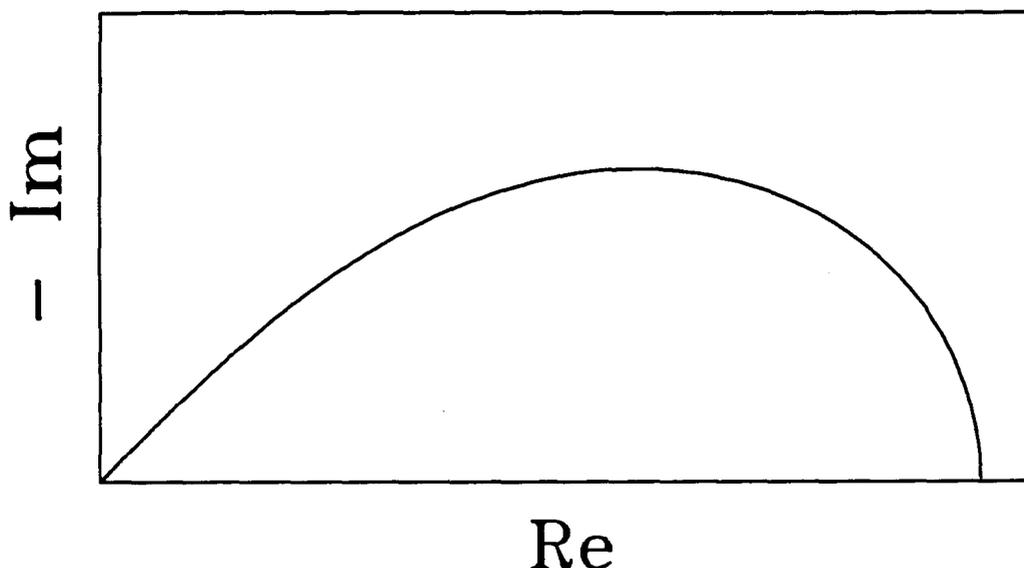


Fig. V.1. : Impédance de Gerischer dans la représentation de Nyquist

Le départ pour les fréquences les plus élevées d'une impédance de Gerischer est assimilable à une impédance de Warburg (angle à 45°) (Fig.V.1.). Ceci est dû à la limite suivante :

$$\lim_{k \rightarrow 0} A \left[\frac{k + j\omega}{2} \right]^{\frac{1}{2}} = A \left(\frac{j\omega}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{V.19})$$

A basse fréquence, son retour sur l'axe réel est proche d'un quart de cercle. Les limites en fréquence (Fig.V.1.) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{si } \omega \rightarrow +\infty \quad Z_G &= 0 \\ \text{si } \omega \rightarrow 0 \quad Z_G &= A \cdot \sqrt{\frac{2}{k}} \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

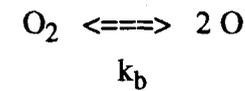
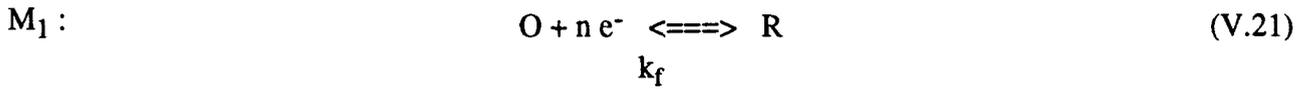
L'"étendue" d'une impédance de Gerischer est donc égale à $A \cdot (2/k)^{1/2}$. Pour une valeur A donnée, on s'aperçoit que l'étendue est d'autant plus faible que le paramètre cinétique k est élevé. Pour observer une impédance de Gerischer, le système étudié doit donc être caractérisé par une cinétique modérément rapide. Une cinétique très rapide exclut toute possible observation d'une impédance de Gerischer. C'est peut-être une des raisons du manque d'illustration expérimentale de l'impédance de Gerischer dans la littérature.

Le profil d'une impédance de Gerischer est donc très caractéristique. Il ne peut être en aucun cas confondu avec un phénomène associé à la convection naturelle [11]. Par contre, il est très semblable au profil d'une impédance de type Warburg, soumise à une convection forcée par une technique hydrodynamique de type électrode tournante [7].

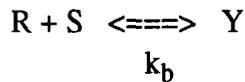
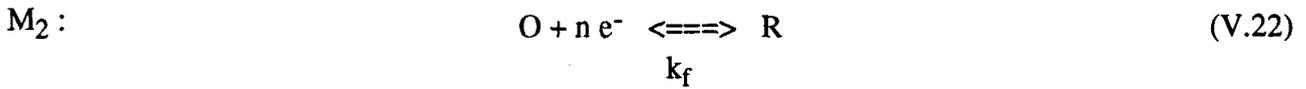
V.2.2.2. Mécanismes plus complexes

Nos expériences d'impédances électrochimiques sur les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide nous ont amené à envisager différents types de réactions pour interpréter les diagrammes expérimentaux.

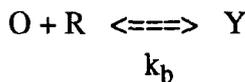
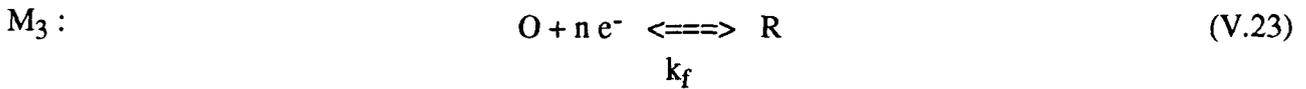
Ces mécanismes sont schématiquement les suivants :



$$\text{avec } K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_O^2}{C_R}$$



$$\text{avec } K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_Y}{C_R \cdot C_S}$$



$$\text{avec } K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_Y}{C_R \cdot C_O}$$

Nous avons traité mathématiquement ces différents mécanismes afin d'obtenir l'expression analytique des composantes de l'impédance de Gerischer (A_G, k_G) et de Warburg (A_ω). Ces expressions dont la démonstration sera donnée en annexe B sont les suivantes :

- pour le mécanisme M_1 :

$$k_G = k_f + 4k_b C_O \quad (V.24)$$

$$A_G = \sigma \left(\frac{1}{C_O} \frac{4k_b C_O}{k_G} \right) \quad (V.25)$$

$$A_\omega = \sigma \left(\frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_O} \frac{k_b}{k_G} \right) \quad (V.26)$$

- pour le mécanisme M_2 :

$$k_G = k_b + k_f(C_R + C_S) \quad (V.27)$$

$$A_G = \sigma \left(\frac{1}{C_R} \frac{k_b C_S}{k_G} \right) \quad (V.28)$$

$$A_\omega = \sigma \left(\frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_R} \frac{k_b \cdot C_R + k_f}{k_G} \right) \quad (V.29)$$

- pour le mécanisme M_3 :

$$k_G = k_f(C_R + C_O) + k_b \quad (V.30)$$

$$A_G = \sigma \left(\frac{1}{C_O} - \frac{1}{C_R} \right)^2 \left(\frac{k_b C_R C_O}{k_G} \right) \quad (V.31)$$

$$A_w = \sigma \left(\frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_R} \right) - A_G \quad (V.32)$$

avec :
$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 S D^{\frac{1}{2}} \sqrt{2}}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday

S : surface de l'électrode

D : coefficient de diffusion des espèces mises en jeu (on suppose que tous les coefficients de diffusion sont identiques).

Les coefficients A_G , k_G et A_w sont donc fonction des concentrations des espèces électroactives à l'équilibre et des constantes de vitesses aller et retour des équilibres chimiques couplés. Ces différentes expressions analytiques nous montrent que la constante cinétique k_G est mathématiquement plus simple que les expressions des paramètres A_G et A_w . Pour l'interprétation des impédances de Gerischer, il est donc plus aisé de discuter les variations de k_G avec les différents paramètres expérimentaux.

Nous pouvons remarquer que les expressions du paramètre A_G sont toujours inversement proportionnelles à k_G . Nous pouvons donc simplifier ces résultats en considérant le produit $A_G \cdot k_G$:

- pour le mécanisme M_1 :

$$A_G \cdot k_G = 4 k_b \cdot \sigma \quad (V.31)$$

- pour le mécanisme M_2 :

$$A_G \cdot k_G = k_b \cdot \sigma \cdot \frac{C_S}{C_R} \quad (V.32)$$

- pour le mécanisme M_3 :

$$A_G \cdot k_G = k_b \cdot \sigma \cdot C_R \cdot C_O \left(\frac{1}{C_O} - \frac{1}{C_R} \right)^2 \quad (V.33)$$

Dans le cas de mécanismes où plusieurs équilibres chimiques sont couplés à la réaction électrochimique, les expressions analytiques A_G , k_G et A_w sont plus complexes [5]. Chaque expression englobe la totalité des paramètres cinétiques et des concentrations des espèces mises en jeu dans les équilibres chimiques couplés. Il est alors difficile de pouvoir utiliser ces expressions si l'on ne connaît pas a priori les concentrations des espèces électroactives intervenant dans ces réactions couplées. Lorsque les phénomènes cinétiques sont bien séparés, c'est-à-dire pour des impédances de Gerischer parfaitement résolues dans le domaine des fréquences, il est possible de

simplifier les expressions de (A_{Gi}, k_{Gi}) en considérant le phénomène global observé comme la somme de phénomènes indépendants.

V.3. Partie expérimentale : réalisation des expériences [12]

Tout ce qui concerne la préparation des solutions, la cellule électrochimique ainsi que les électrodes utilisées a été développé dans le chapitre II (II.2.3. et II.2.4.), et ne sera pas présenté ici.

V.3.1. Appareillage utilisé

Nos cellules sont munies de trois électrodes. Nous adoptons donc une configuration de mesure qui utilise un analyseur de réponse en fréquence (Solartron 1250), qui génère la tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable, et une interface électrochimique (Solartron 1286), qui contrôle ou impose la surtension continue. La figure V.2 présente le montage synoptique de nos expériences. Notre système est stable et le potentiel d'équilibre est bien défini. Au cours de la mesure, nous n'observons pas de dérive du courant traversé par la contre-électrode. Nous avons vérifié que la perturbation appliquée ($\Delta E \sin \omega t$) était suffisamment faible pour correspondre à une zone linéaire de la courbe E-i (Fig. V.3).

Nous sommes donc dans des conditions satisfaisantes pour mener une étude par la méthode des impédances électrochimiques sur nos solutions.

V.3.2. Réalisation des expériences

Nous réalisons des mesures d'impédances électrochimiques en mode potentiostatique. Les mesures sont effectuées au potentiel d'équilibre des solutions. Nous mesurons le potentiel d'équilibre avant chaque expérience ; ce potentiel est toujours nul. L'interface électrochimique surimpose la tension sinusoïdale au potentiel d'équilibre mesuré.

Nous ne rentrerons pas dans les détails de la mesure tel que le choix de la bande passante, les filtres utilisés, etc..., qui sont propres au pilotage des appareils. Nous insisterons sur deux points essentiels, le nombre de cycles effectués par mesure à une fréquence donnée et le changement de la résistance standard au cours de la mesure.

Le nombre de cycles utilisés, à fréquence donnée, est représenté par la figure V.4. Cette courbe purement empirique est développée afin qu'il n'y ait pas de brusque changement du temps total de mesure au cours du balayage en fréquence. Le but est d'obtenir une mesure à fréquence donnée la plus précise possible, c'est-à-dire, une variance sur le nombre de cycle mesuré inférieur à 1 % de la mesure. La détermination de la variance impose de réaliser au minimum trois mesures. Dès que ce test est satisfait, la mesure est effectuée à la fréquence suivante. La figure V.5 représente la durée maximum autorisée pour la mesure à une fréquence donnée. Dans les cas d'impédances élevées et/ou de fréquence très basse, ce test peut ne pas être pris en compte. Néanmoins, la majorité des points expérimentaux vérifie ce critère. Ce point sera

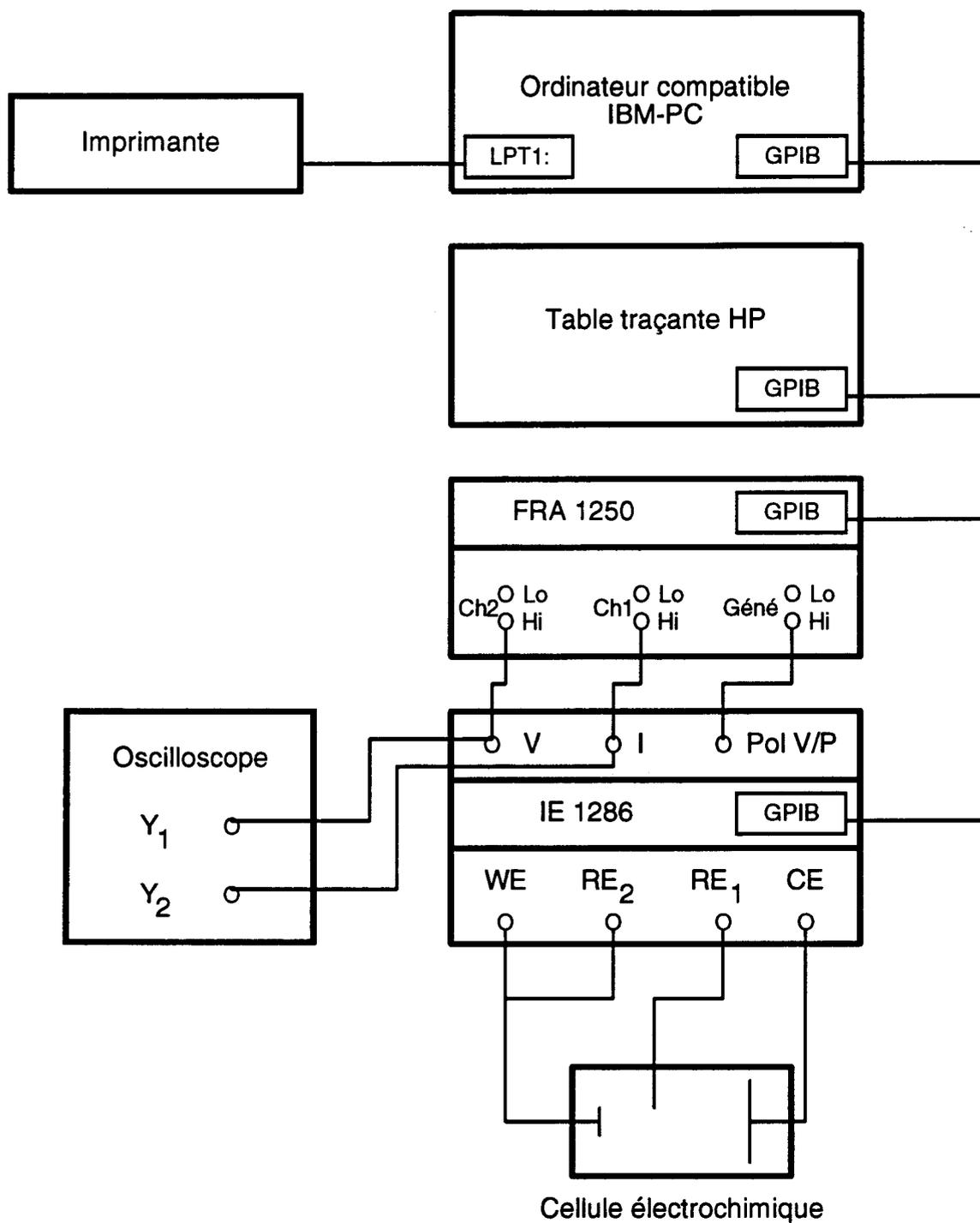


Fig. V.2. : Schéma synoptique du montage des mesures en Impédance Electrochimique.

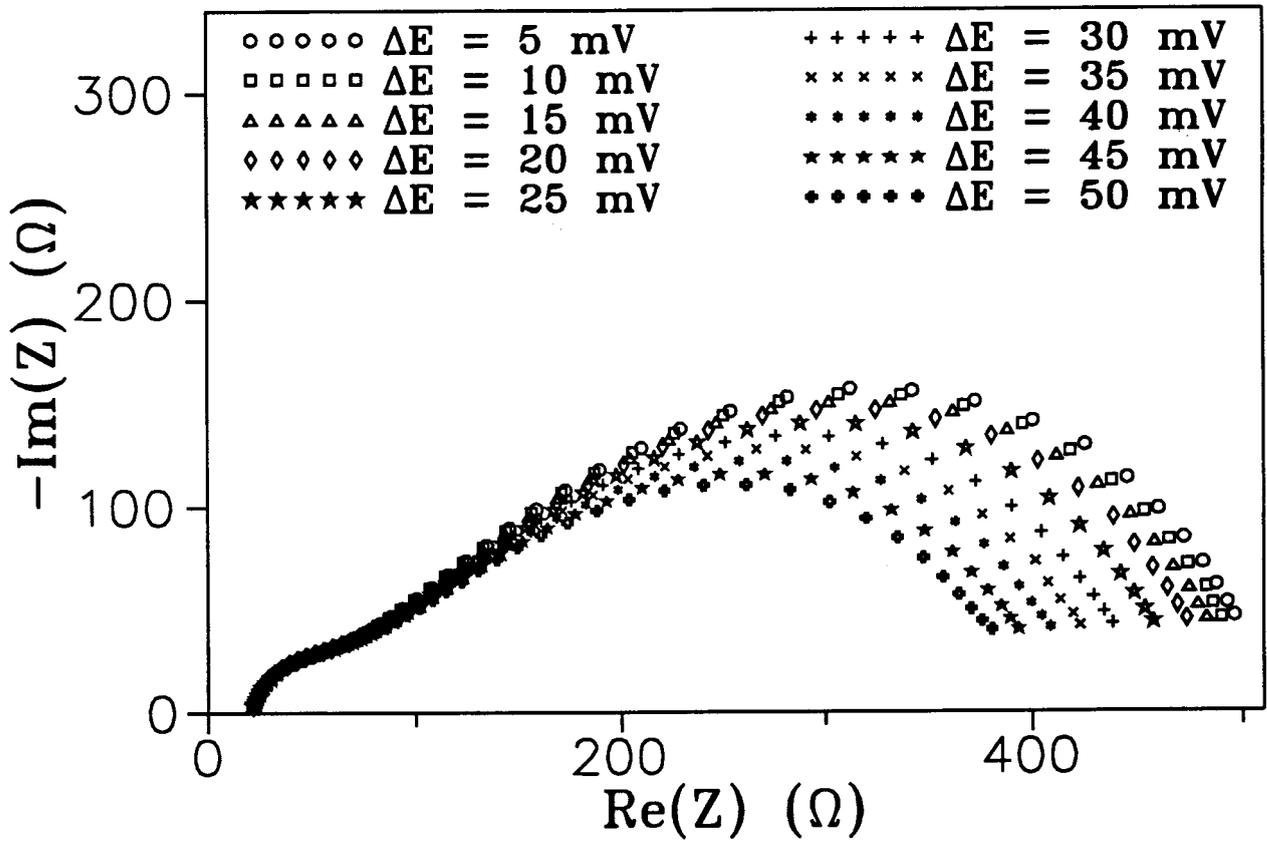


Fig. V.3 : Mise en évidence de l'influence de l'amplitude de la perturbation sinusoïdale ΔE (mV) sur l'impédance mesurée. Cette influence est due à la non linéarité de la courbe courant-tension. Nos mesures ont toujours été effectuées avec une valeur ΔE de 10 mV [13].

repris dans la discussion sur le choix de la pondération des données expérimentales lors du traitement des courbes par ajustement par moindres carrés non linéaires (MCNL).

Les solutions étudiées peuvent entraîner la mesure d'impédance de valeur assez élevée en fonction des paramètres expérimentaux tels que la température, la concentration ou la stoechiométrie des solutions. Pour se garantir une mesure précise quelque soit l'impédance à mesurer (pour des valeurs inférieures à 10 k Ω), nous avons développé un pilotage du changement de la résistance standard de détection du courant à la contre-électrode. L'interface électrochimique (Solartron 1286) possède sept résistances standards (0.1, 1, 10,....., 100 k Ω) qui permettent de mesurer le courant par une technique de masse à terre virtuelle (ou technique à chute de tension) pour des valeurs inférieures ou égales à 200 μ A. Nous n'utilisons jamais la résistance standard de 100 k Ω parce qu'elle est une source de bruit importante à haute fréquence.

La précision de la mesure du courant dépend donc de la résistance standard utilisée ; l'impédance étant le rapport entre la tension mesurée par cette résistance et la tension appliquée par l'analyseur de réponse en fréquence (qui est constante pour une expérience donnée).

La tension appliquée par l'analyseur de réponse en fréquence est donnée, en négligeant le gain des voies d'entrée, par la relation simplifiée :

$$\|U_{FRA}\| = \|Z_{mesuré}\| \cdot \|I\| \quad (V.34)$$

La tension appliquée dans la résistance standard est donnée par la relation simplifiée :

$$\|U_{standard}\| = \|R_{standard}\| \cdot \|I\| \quad (V.35)$$

On remarque donc que le choix de la résistance standard est primordial pour la mesure de I et donc de Z.

Le changement de résistance est basé sur la comparaison entre ($\|U_{standard}\|$)_{mesuré} et ($\|U_{standard}\|$)_{admissible}. Un critère "purement formel" adapte le changement de résistance en fonction de l'impédance mesurée. Comme les résistances standards de l'interface électrochimique sont quasiment idéales, nous n'observons pour ainsi dire pas de perturbation sur les diagrammes expérimentaux lors des changements de résistance. Ce changement de résistance est facilité par la bonne stabilité de nos systèmes au cours du temps, car nous n'observons pas de dérive du courant de réjection. Le balayage en fréquence est un balayage à pas logarithmique et à fréquence décroissante. Nous débutons à fréquence maximale autorisée (10^{4.8} Hz) et nous stoppons généralement à 10⁻³ Hz.

Nous effectuons les balayages en fréquence avec pas logarithmique égal à 0,05 excepté pour les fréquences inférieures à 10^{-2.5} Hz où le pas est de 0,1. En général, un diagramme complet correspond à 150 mesures. Malgré la durée d'un cycle complet (environ 6h.) la reproductibilité des diagrammes est excellente. Nous avons effectué un grand nombre de mesures par diagramme pour que les ajustements par MCNL donnent des résultats précis. Toutes nos mesures sont stockées et

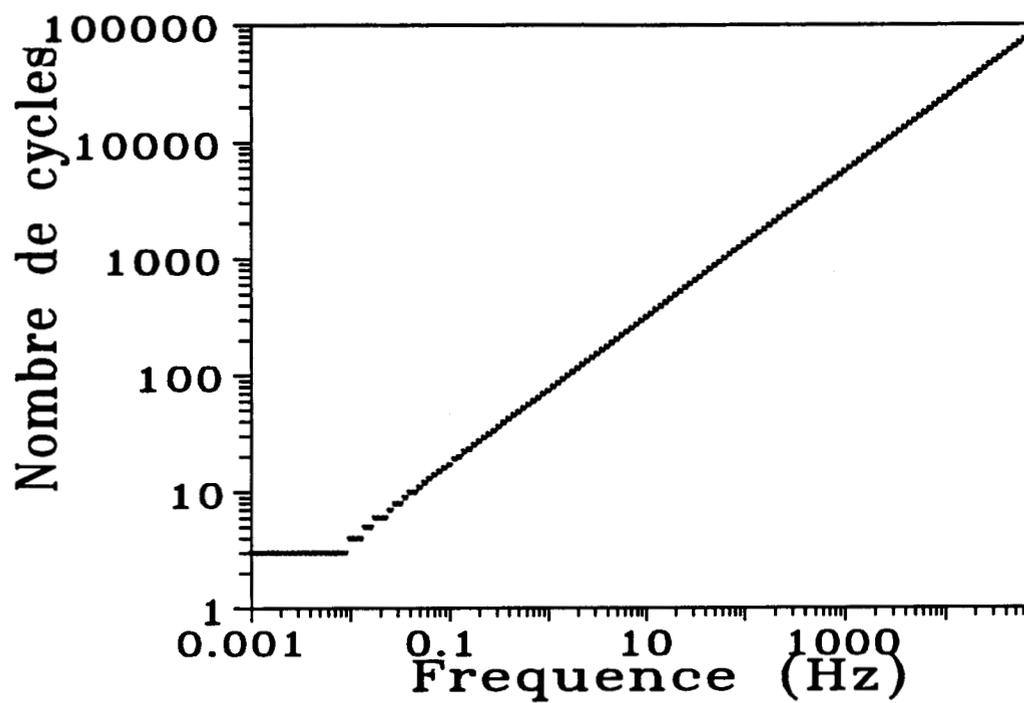


Fig. V.4 : Variation empirique du nombre de cycles maximum autorisé par mesure à une fréquence donnée.

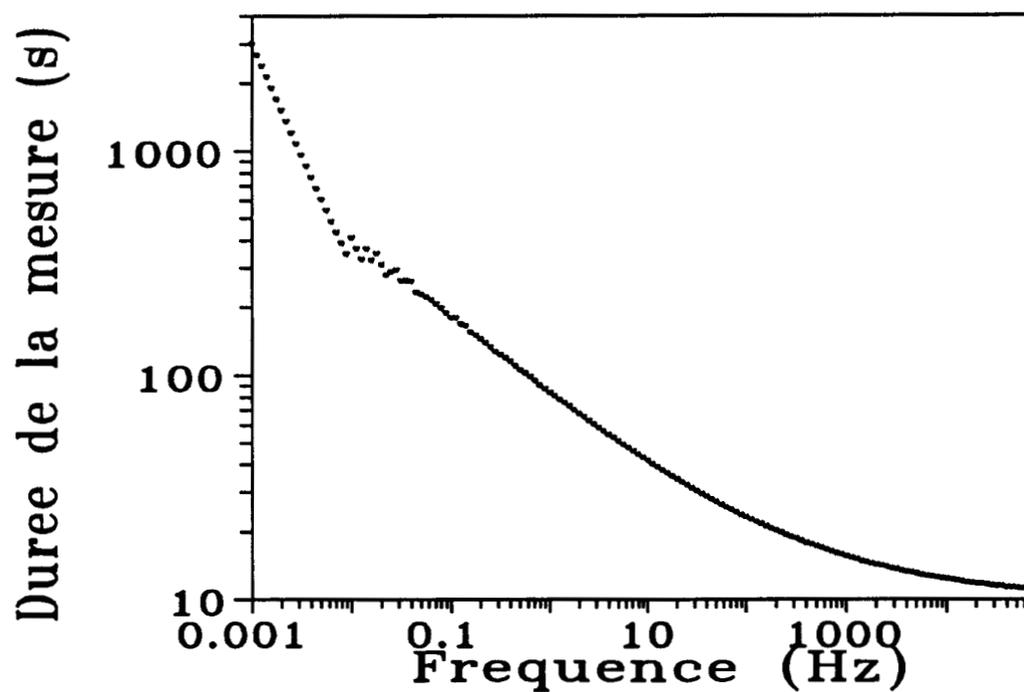


Fig. V.5 : Variation empirique du temps maximum autorisé pour la mesure à une fréquence donnée.

visualisées dans le plan de Nyquist ou de Bode. Nous ne vérifions pas si la transformation de Kramers-Kronig couple bien la partie réelle et la partie imaginaire [14].

Les paramètres expérimentaux sont la température de l'expérience, la concentration et la stoechiométrie de la solution dans le cas des polysulfures. La gamme des températures permises est vaste pour un solvant tel que l'ammoniac liquide : nos expériences s'effectuent entre - 50° et 60°C. Les expériences sont faites tous les 10°C. Les solutions étudiées ont une concentration assez élevée, variant de quelques unités molaires à quelques dixièmes d'unité molaire.

V.4. Exploitation quantitative des impédances électrochimiques : Traitement des données

Tous les diagrammes expérimentaux sont traités quantitativement selon la méthode des moindres carrés non linéaires (MCNL). Ce traitement, habituel pour des couples de données (x, y), a été adapté pour des triplets (ω , Z' , Z''). Nous utilisons pour cela la méthode de Levenberg-Marquardt [15].

La fonction minimisée est :

$$S = \sum_i \left[\left(\frac{\Delta Z'_i}{P'_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Z''_i}{P''_i} \right)^2 \right] \quad (\text{V.36})$$

où Z'_i et Z''_i sont, à fréquence donnée, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, Δ représente la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée, P'_i et P''_i sont des facteurs de pondération liés à la confiance accordée à chaque valeur expérimentale.

Notre condition d'arrêt des itérations est :

$$\left| \frac{S_k - S_{k-1}}{S_k} \right| \leq \epsilon \quad (\text{V.37})$$

où k est la $k^{\text{ème}}$ itération, et ϵ un réel proche de zéro ($\epsilon = 10^{-10}$). Cette condition d'arrêt est intéressante car elle est indépendante de la valeur des impédances expérimentales. De ce fait, tous nos ajustements sont stoppés dans les mêmes conditions de convergence. Ce ne serait pas le cas si cette condition était :

$$|S_k - S_{k-1}| \leq \epsilon \quad (\text{V.38})$$

Les ajustements par MCNL nécessitent toujours les dérivées partielles des paramètres à ajuster (R_{CT} , C_{dc}) par rapport aux variables du système (Z' et Z'').

Ces dérivées peuvent être analytiques ou numériques. Dans notre cas, les impédances électrochimiques sont modélisables dans le plan complexe. Un modèle, même très simple, se met

rarement de façon simple sous la forme $A(\omega) + j B(\omega)$. De ce fait, nous avons choisi d'utiliser des dérivées partielles numériques pour notre étude, sans avoir recours aux dérivées analytiques.

V.4.1. Choix de la pondération (Fig. V.6)

Dans tout traitement par MCNL, le choix de la pondération peut influencer notablement les résultats. L'importance de la pondération est d'autant plus grande que le nombre de variables est élevé. Nous travaillons avec des triplets (ω, Z', Z'') où la pondération s'applique sur les variables Z' et Z'' .

La pondération est directement reliée à la précision de la mesure et à la grandeur des variables Z' et Z'' . Certains auteurs [16] font intervenir dans leur pondération l'influence de la fréquence à laquelle la mesure d'impédance est effectuée. Dans notre cas, l'effet de la fréquence peut être négligé. Dans la partie V.3.2., nous avons vu que nos mesures ont une variance inférieure à 1 % de la mesure dans toute la gamme de fréquence.

Nous savons également que la partie réelle et la partie imaginaire sont mesurées sur la même gamme de mesure, à fréquence donnée. Nous ne pouvons donc pas donner une pondération différente pour la partie réelle et pour la partie imaginaire de Z' ou Z'' . Il faut absolument imposer que $P'_i = P''_i$.

Les mesures de reproductibilité, à fréquence donnée, pour des impédances de valeur très différente montrent que les erreurs sur la partie réelle Z' et sur la partie imaginaire Z'' sont proportionnelles au module de l'impédance mesurée.

L'ensemble de ces différentes remarques nous a conduit à choisir de pondérer les résultats par le module de l'impédance mesurée [17] :

$$P'_i = P''_i = \|Z_i\| = \|Z'_i + j Z''_i\| \quad (\text{V.39})$$

V.4.2. Prise en considération de l'aspect fractal de l'électrode (Fig. V.7)

Nos expériences d'impédances électrochimiques montrent que les demi-cercles de transfert de charge observés à haute fréquence ne sont jamais perpendiculaires à l'axe réel, dans la représentation de Nyquist. Ce phénomène est bien connu des expérimentateurs et interprété par la rugosité de l'électrode de travail [18,19,16].

En remarquant qu'une surface d'électrode, même très bien polie, n'est pas parfaite, on comprend que les sites de sa surface ne se comportent pas de la même façon lors du transfert électronique. Par exemple, la constante de charge ou de décharge de la capacité de double couche peut varier d'une région de l'électrode à une autre. La réponse à la perturbation sinusoïdale du potentiel appliqué à l'électrode de travail est donc une sommation de ces effets. Pour traiter ce phénomène, la notion de fractal a été introduite. Les non-spécialistes l'utilisent de la façon la plus simple possible. En général, l'introduction d'un terme correctif sur l'expression de la capacité de double couche suffit à rendre compte du phénomène [16].

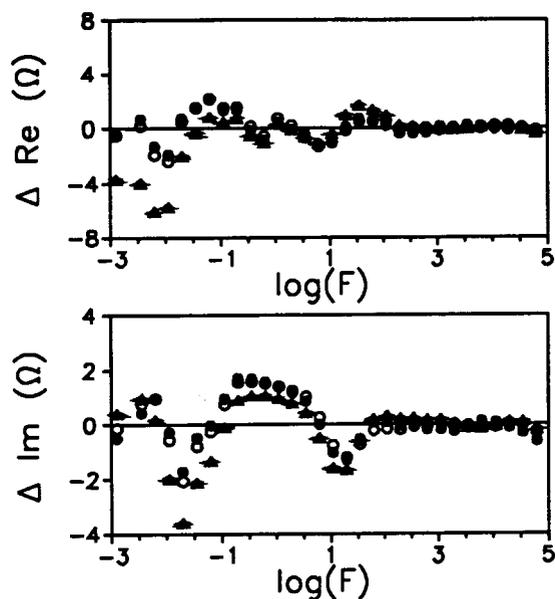


Fig. V.6 : Influence de la pondération sur l'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ($n = 4$; $T = 273 \text{ K}$; $C = 3 \text{ M}$)

- pondération par le module
- pondération par 1 , 1
- ▲ pondération par Re , Im

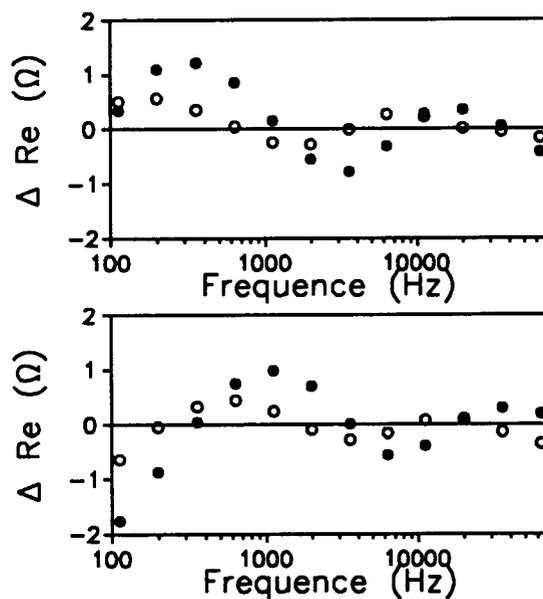


Fig. V.7 : Influence du paramètre fractal sur l'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ($n = 4$; $T = 273 \text{ K}$; $C = 3 \text{ M}$)

- avec fractal
- sans fractal

Dans le diagramme expérimental, la partie réelle est $< 350 \text{ } \Omega$ et la partie imaginaire est $< 75 \text{ } \Omega$.

L'impédance habituelle $j \omega C_{dc}$ de la capacité de double couche s'écrit $K (j \omega C_{dc})^P$ si l'on prend en considération l'aspect fractal de l'électrode [18]. Dans cette expression, K est une constante positive, P est le coefficient fractal ($0.5 < P < 1$).

La condition aux limites pour que l'ensemble des sites soit actif à la surface de l'électrode est $P = 1$.

Pour notre étude, l'expression de la capacité de double couche est utilisée plus simplement en négligeant la constante K soit :

$$(j C_{dc} \omega)^P \quad (V.40)$$

Cette simplification nous est imposée par la technique des MCNL. Au niveau mathématique, le calcul itératif ne peut pas faire de distinction entre K et C_{dc} , parce que ces variables dans le processus d'ajustement sont dépendantes.

La prise en compte du phénomène fractal nous impose de prendre l'expression suivante pour notre modèle :

$$(j C_{dc} \omega)^P = \left[\cos \left(p \frac{\pi}{2} \right) + j \sin \left(p \frac{\pi}{2} \right) \right] (C_{dc} \omega)^P \quad (V.41)$$

On remarque donc qu'un angle de 90° est obtenu pour une valeur du coefficient fractal p égal à l'unité. L'inclinaison du demi-cercle de transfert de charge par rapport à l'axe réel est donnée par :

$$\text{inclinaison} = (1 - p) \frac{\pi}{2} \quad (V.42)$$

C'est l'angle entre l'axe des ordonnées et la tangente au demi-cercle de transfert de charge.

En général, une électrode rugueuse possède un coefficient fractal de l'ordre de 0.7 [16]. Une électrode soigneusement polie possède un coefficient fractal proche de 1. Un coefficient fractal supérieur à l'unité n'a aucun sens physique.

L'ensemble de nos résultats indique que le coefficient fractal sur électrode d'or est de l'ordre de 0.95. L'inclinaison du demi-cercle de transfert de charge est donc proche de 5° . Malgré un traitement de polissage le plus soigné possible, l'électrode idéale est difficile à atteindre. L'aspect fractal est donc très important car il intervient dans toutes les situations de transfert de charge.

V.4.3. Modèle utilisé pour les ajustements

Pour traiter les diagrammes expérimentaux par la technique des MCNL, nous avons utilisé pour décrire l'impédance faradique le formalisme des impédances de Gerischer. Le modèle utilisé prend bien évidemment en compte les paramètres classiques tels que la résistance de solution (R_S), la capacité de double couche (C_{dc}), le coefficient fractal (P) et l'impédance faradique (Z_F). Le schéma équivalent utilisé est décrit par la figure V.8.

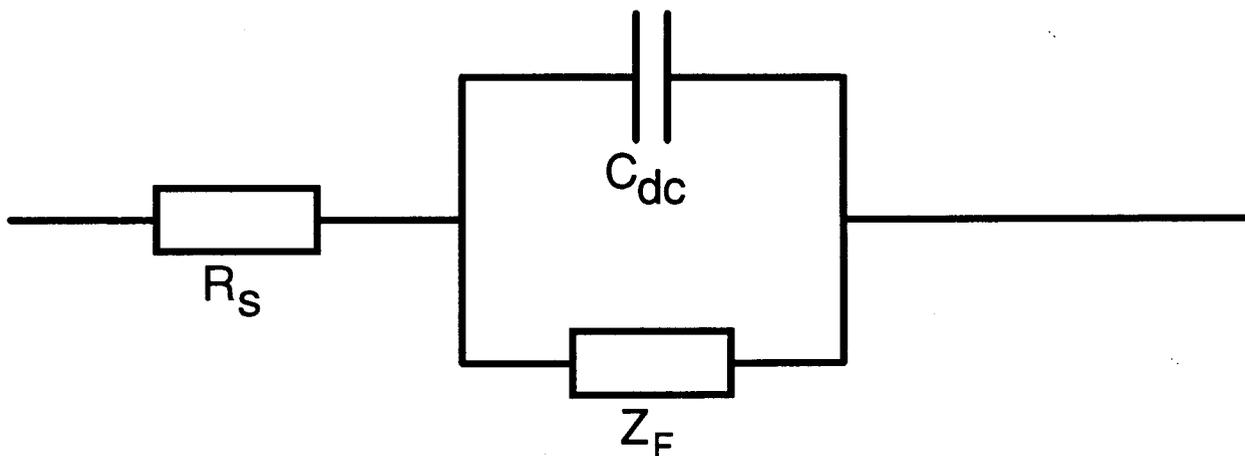


Fig. V.8. : Schéma équivalent d'une interface électrochimique électrode-solution.

L'impédance faradique est décomposée suivant la somme d'une résistance de transfert de charge R_{CT} et de une, deux ou trois impédances de Gerischer, suivant l'impédance expérimentale de la solution étudiée :

$$Z_F = R_{CT} + \sum_{i=1}^3 Z_{Gi}(A_i, k_i) \quad (V.43)$$

Nous avons observé des variations extraordinaires des diagrammes d'impédances en modifiant la température, la concentration, la stoechiométrie ou l'acidité des solutions. L'influence des paramètres expérimentaux entraîne des modifications très importantes de l'étendue des diagrammes et des paramètres cinétiques des impédances de Gerischer.

Malgré de tels effets, le modèle décrit ci-dessus, s'ajuste toujours aux diagrammes d'impédances, pour toutes les conditions expérimentales (Fig. V.9, V.10 et V.11). Les paramètres déduits de l'ajustement varient régulièrement avec la température, la concentration et la stoechiométrie (cf. Chapitre VI). Ce modèle nous paraît donc être le plus satisfaisant pour décrire les faits expérimentaux et donc le mécanisme électrochimique au voisinage du potentiel d'équilibre.

Certaines conditions expérimentales ne permettent pas d'obtenir un diagramme expérimental complet. Aux basses températures (par exemple), stopper les mesures à 10^{-3} Hz est insuffisant ; l'ensemble du diagramme n'est pas totalement décrit parce que la partie imaginaire est encore très élevée à cette fréquence. Pour cela, il faudrait effectuer des mesures à des fréquences très faibles comme 10^{-4} ou 10^{-5} Hz. Il n'est pas possible d'effectuer de telles mesures parce que le temps de mesure serait prohibitif (1 cycle à 10^{-5} Hz = environ 28h) et parce que la mesure serait entachée d'erreurs (influence de la convection, de la stabilité de la température...). Pour toutes les solutions étudiées, le modèle peut décrire les résultats expérimentaux. En fonction des résultats obtenus, on décide d'introduire une, deux ou trois impédances de Gerischer dans le modèle. A basse température, nous observons, en général, une seule impédance de Gerischer. A haute température, trois impédances peuvent être observées.

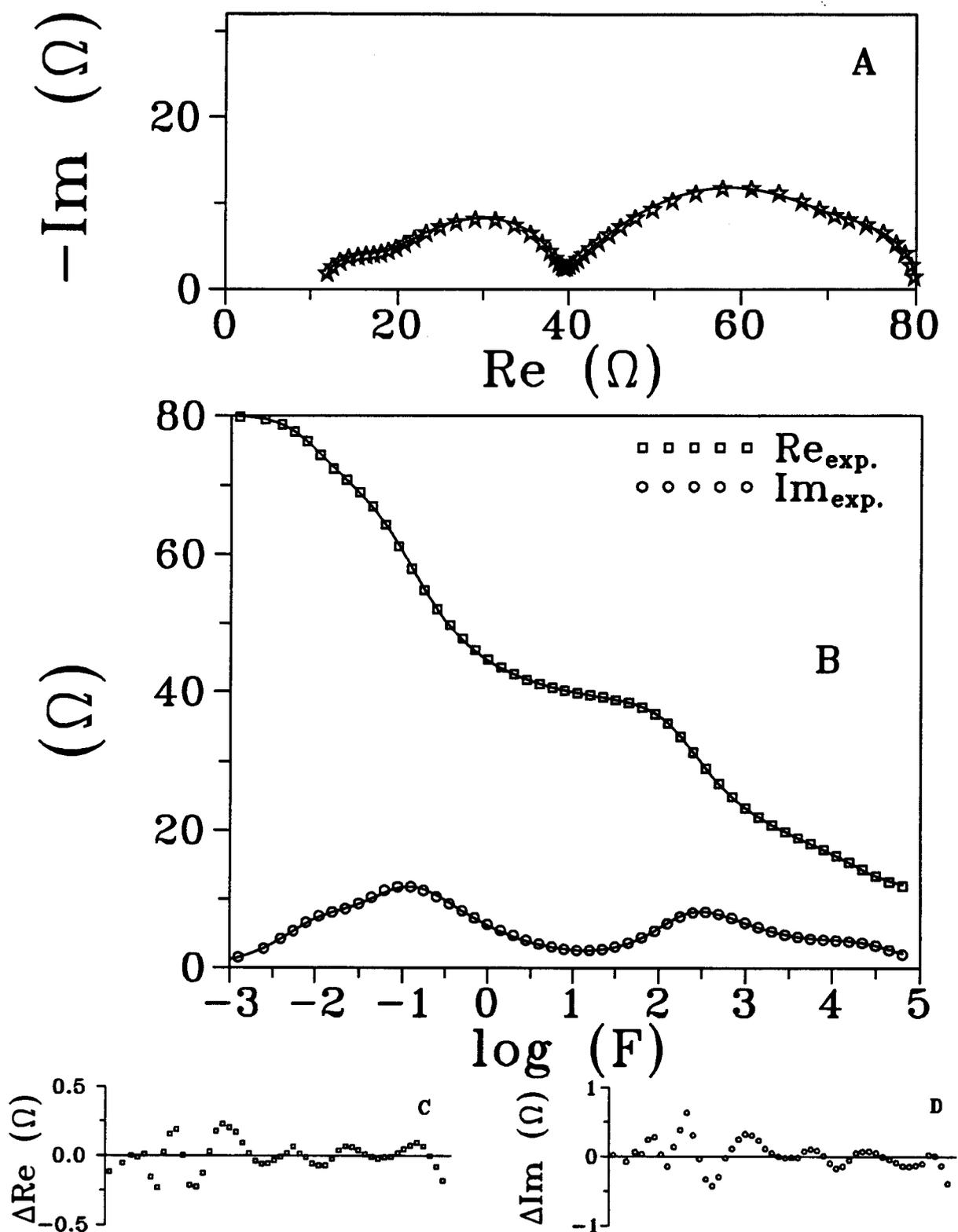


Fig. V.9 : Ajustement par la technique des MCNL sur une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{-NH}_3$ (3 M - 0°C)

A : Représentation dans le plan de Nyquist.

B : Représentation dans le plan de Bode.

C, D : Différences entre l'expérience et le modèle.

Les traits continus sur les courbes A et B représentent les valeurs ajustées.

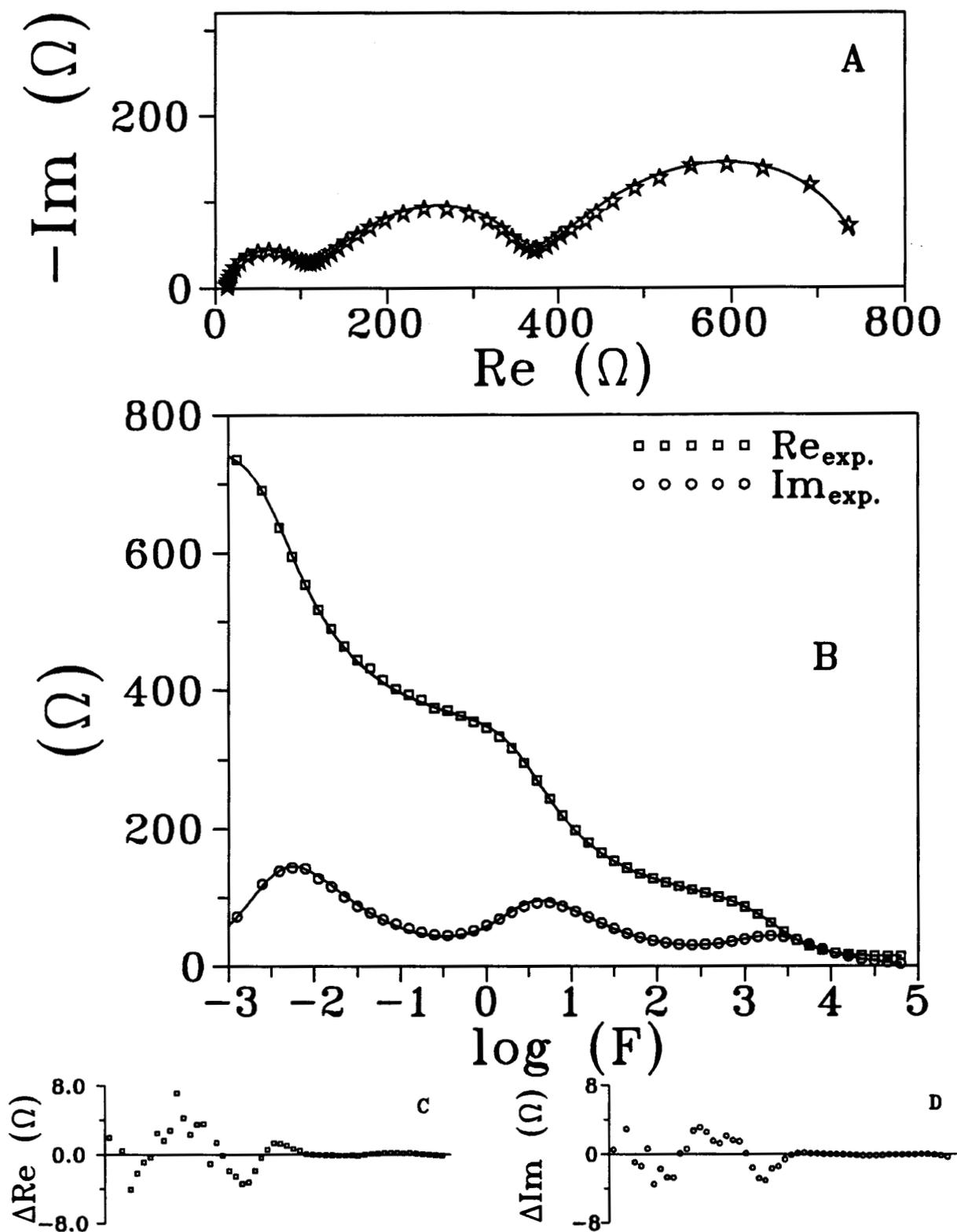


Fig. V.10 : Ajustement par la technique des MCNL sur une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (4 M - 20°C)

A : Représentation dans le plan de Nyquist.

B : Représentation dans le plan de Bode.

C, D : Différences entre l'expérience et le modèle.

Les traits continus sur les courbes A et B représentent les valeurs ajustées.

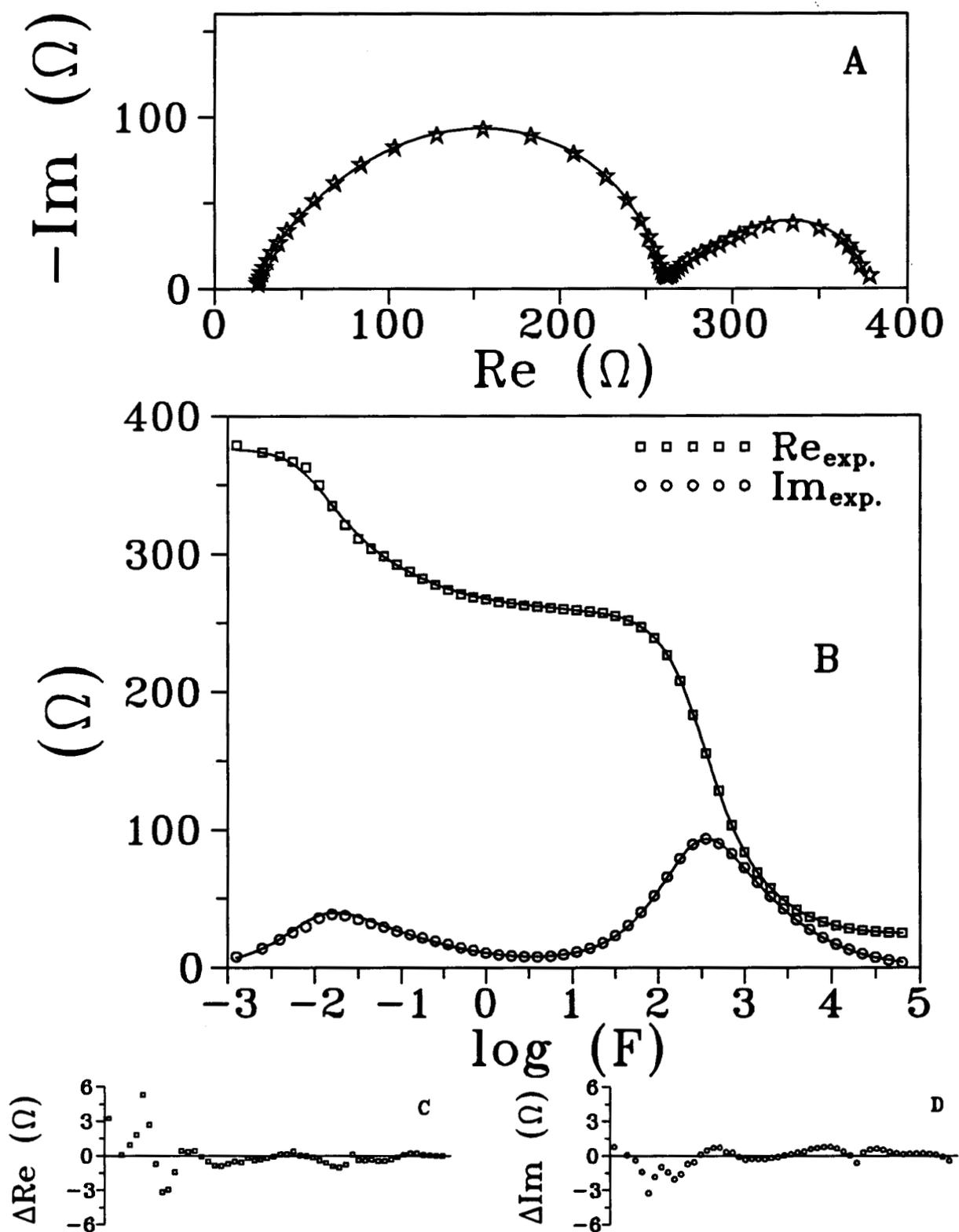


Fig. V.11 : Ajustement par la technique des MCNL sur une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ (1 M - 30°C)

A : Représentation dans le plan de Nyquist.

B : Représentation dans le plan de Bode.

C, D : Différences entre l'expérience et le modèle.

Les traits continus sur les courbes A et B représentent les valeurs ajustées.

V.5. Bibliographie

- 1 C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
- 2 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 292, 153, 1990.
- 3 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
- 4 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 296, 77, 1990.
- 5 D.E. Smith
Anal. Chem., 36, 962, 1964.
- 6 D.E. Smith
Electroanalytical Chemistry, A.J. Bard ed., M. Dekker, New-York, vol. 1, 1966.
- 7 A.J. Bard, L.R. Faulkner
Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Masson, Paris, 9, 1983.
- 8 M. Sluyters-Rehbach, J.M. Sluyters
J. Electroanal. Chem., 26, 237, 1970.
- 9 C. Gabrielli
Uses and applications of electrochemical impedance techniques, Technical Report,
March 1990, Schumberger.
- 10 M. Gerischer
Z. Physik. Chem., 198, 286, 1951.
- 11 D. Schuhman
C. R. Acad. Sci. Paris, 262, 624, 1966.
- 12 C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddou, H. Takenouti, B. Tribollet
Mesures d'impédances appliquées l'électrochimie, cours de formation permanente, Univ. P.
et M. Curie, Janvier 1991.
- 13 J. P Diart, B. Le Gorrec, C. Montella
5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques .205, Montrouge, Novembre 1991.
- 14 C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenouti
5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, p. 3, Montrouge, Novembre 1991.
- 15 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A Teukolsky, W. T. Vetterling
"Numerical Recipes", Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- 16 J. Ross Mac Donad
Impedance Spectroscopy, a Wiley-interscience publication, New-York, 1987.
- 17 E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur
5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques (C. Gabrielli éditeur), Montrouge, p. 135,
28 novembre 1991.

- 18 J.C. Wang
Electrochimica Acta, Vol. 33, 5, 707-711, 1988.
- 19 W. H. Mulder, J. H. Sluyters
Electrochim. Acta, 33, 303, 1988.

Chapitre VI

Etude de l'impédance électrochimique des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, Li_2S_n , $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ et S-NH_3 , au potentiel d'équilibre, sur électrode d'or.

VI.1. Introduction	145
VI.2. Impédance électrochimique des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$	146
VI.2.1 Influence de la température	147
VI.2.2 Influence de la concentration	153
VI.2.3 Influence de la stoechiométrie	156
VI.3. Impédance électrochimique des solutions $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4\text{-NH}_3$	161
VI.4. Impédance électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$	164
VI.5. Impédance électrochimique des solutions S-NH_3	166
VI.6. Résultats - Interprétation - Discussion	169
VI.7. Conclusion	173
VI.8. Bibliographie	174

VI.1. Introduction

Nous avons étudié les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide par deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la méthode des impédances électrochimiques. La voltampérométrie cyclique a fait l'objet des chapitres II, III et IV. Cette technique nous a permis de mettre en évidence le rôle important des différents modes de réarrangement de S_3^{2-} , en milieu neutre et en milieu acide, ainsi que l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} . Nous avons montré que la cinétique de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est toujours plus rapide que celle des réarrangements de S_3^{2-} (cf chap. II.3.3.6).

Ce chapitre présente les résultats obtenus par la technique des impédances électrochimiques pour les solutions étudiées. Les mesures d'impédance ont toujours été réalisées au potentiel d'équilibre sur une électrode plane de géométrie bien définie (disque de diamètre 2mm) dans des conditions de diffusion semi-infinie. Nous n'avons pas cherché à travailler hors du potentiel d'équilibre parce qu'il est difficile d'adapter des méthodes hydrodynamiques dans l'ammoniac liquide. Il est donc illusoire d'acquérir des données dans des conditions expérimentales où la couche de diffusion varie sans cesse au cours de la mesure. Au potentiel d'équilibre, ce problème est éliminé parce que toutes les conditions aux limites sont bien définies.

L'utilisation de la méthode des impédances électrochimiques nécessite des précautions avant d'aborder l'étude détaillée d'un système. Elles ont été décrites dans le chapitre V.

Le but de ces travaux est de déterminer le mécanisme de transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre. Nous savons que la réaction électrochimique à l'équilibre est régie par le couple redox S_3^-/S_3^{2-} . La voltampérométrie cyclique et les techniques spectroscopiques nous ont montré que l'espèce réduite et l'espèce oxydée de ce couple participent toujours à des équilibres chimiques en solution. Ces équilibres sont en général des dismutations mais une dissociation intervient pour le radical S_3^- .

Les conditions sont donc réunies pour observer l'impédance électrochimique associée à un mécanisme électrochimique de type E_rC_n (E_r : réaction électrochimique réversible ; C_n : n équilibres chimiques couplées à E_r). Ce type de mécanisme a été développé théoriquement par Gerischer en 1951 mais aucune illustration expérimentale n'a été mise en évidence dans la littérature (cf Chapitre V).

Nous allons établir dans ce chapitre les résultats suivants :

1. L'impédance faradique associée à l'impédance expérimentale peut être analysée, dans toutes les solutions que nous avons étudiées, comme la somme d'une résistance de transfert de charge et de une ou plusieurs impédances de Gerischer. Nous présentons donc la première illustration expérimentale des impédances de Gerischer.
2. La continuité de la résistance de transfert de charge déduite des expériences montre que la réaction électrochimique au voisinage de l'équilibre est due, dans toutes les solutions étudiées, au couple S_3^-/S_3^{2-} et ces deux espèces conjuguées sont présentes à l'équilibre.

3. Nous observons suivant les conditions expérimentales une, deux ou trois impédances de Gerischer. Il y a donc au moins trois équilibres chimiques couplés au couple redox S_3^- / S_3^{2-} .
4. Nous interprétons l'impédance de Gerischer à haute fréquence par la réaction de S_3^{2-} avec l'ion ammonium NH_4^+ , qui caractérise le réarrangement de l'espèce réduite en milieu acide. Les deux impédances de Gerischer observées aux basses fréquences sont attribuées au réarrangement de S_3^{2-} en milieu neutre et aux réarrangements des espèces produites par la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ . La constante cinétique de l'impédance de Gerischer à haute fréquence est toujours très grande devant les autres ; elle leur est supérieure d'un facteur 100 à 1000.
5. Nous constatons que la cinétique de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est trop élevée pour être mise en évidence, ce qui confirme les résultats observés en voltampérométrie cyclique.
6. La continuité des diagrammes expérimentaux en passant du milieu lithium au milieu ammonium (par l'étude des solutions $Li_x(NH_4)_{2-x} S_4-NH_3$) ne peut être interprétée que par l'existence d'une faible concentration de NH_4^+ dans les solutions Li_2S_4 . Ceci confirme l'existence d'une faible dismutation de S_6^{2-} en milieu lithium, mise en évidence par les expériences de voltampérométrie cyclique.
7. Les diagrammes observés pour les solutions $S-NH_3$ sont donc dans la continuité de ceux qui sont obtenus pour les solutions Li_2S_n et $(NH_4)_2S_n$ avec une valeur de n élevée.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus pour les solutions $(NH_4)_2S_n$ (VI.2), $Li_x(NH_4)_{2-x} S_4$ (VI.3), Li_2S_n (VI.4) et $S-NH_3$ (VI.5). La seconde partie aborde la discussion et l'interprétation des résultats (VI.6). Nous concluons alors ce chapitre (VI.7) par un bilan des résultats obtenus par la méthode des impédances électrochimiques.

VI.2. Impédance électrochimique des solutions $(NH_4)_2S_n-NH_3$

Toutes les solutions étudiées par la méthode des impédances électrochimique sont très concentrées, et proches de la saturation dans le cas des solutions Li_2S_4 . Nous ne pouvons pas travailler dans le même domaine de concentration que pour les expériences de voltampérométrie cyclique. Une impédance électrochimique est, en première approximation, inversement proportionnelle à la concentration à l'équilibre des espèces électroactives mises en jeu. Il est donc évident qu'effectuer des mesures en milieu dilué conduirait à l'observation d'impédances électrochimiques très élevées (quelques $M\Omega$). Actuellement, les appareillages de mesures ne sont pas prévus pour mesurer de telles impédances. Pour pouvoir mesurer des valeurs d'impédances raisonnables ($Z < 10 \text{ k } \Omega$), nous devons effectuer des mesures en milieu concentré. Les concentrations étudiées varient de quelques unités molaires à quelques dizaines d'unités molaires. Le domaine de concentration des études de voltampérométrie cyclique est environ 100 fois plus faible. Il faut noter que les études d'impédance électrochimique s'effectuent évidemment sans ajout d'électrolyte support. Pour toutes les solutions étudiées, les espèces électroactives S_3^- et S_3^{2-} sont minoritaires en solution.

Les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ ont été étudiées dans le domaine suivant :

- la température (T) est comprise entre - 50 et + 60° C,
- la concentration (C) est comprise entre 3 M et 0.3 M,
- l'influence de n a été étudiée entre n = 1.1. et n = 6.

Il faut noter cependant que toutes les solutions n'ont pas été étudiées dans tout le domaine expérimental. L'influence de la concentration, par exemple, n'a été examinée que pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$. Ces études sont réalisées avec des électrodes de travail en or de "même" caractéristique géométrique (disque de diamètre 2mm). Nous avons pris la précaution avant de débiter notre étude de comparer les résultats obtenus sur électrode d'or et sur électrode de platine pour connaître l'influence de la nature de l'électrode sur le diagramme d'impédance.

Pour une solution donnée (concentration et stoechiométrie données), les résultats expérimentaux montrent que :

- les diagrammes d'impédance sur or ou sur platine sont identiques à l'exception des paramètres liés à la nature de l'électrode, c'est-à-dire la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche. Les phénomènes de diffusion, liés aux réactions chimiques couplées sont identiques pour une même surface d'électrode (Fig. VI.1).
- l'influence de la température est indépendante de la nature de l'électrode en ce qui concerne les phénomènes de diffusion (Tableau VI.1). Il en est de même pour l'influence de la concentration ou de stoechiométrie n.
- pour une même surface d'électrode, les variations de la résistance de transfert de charge montrent que la constante de vitesse standard k_0 de l'équilibre redox $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ est environ trois fois plus élevée sur une électrode d'or que sur une électrode de platine. La capacité de double couche est environ 0.66 fois plus faible sur électrode d'or que sur électrode de platine. Ceci est cohérent avec les résultats de Jehoulet [1-4].

Ces résultats nous indiquent que l'impédance observée, excepté pour la résistance de transfert de charge est associée à des phénomènes en solution, indépendants de la nature de l'électrode. Nous pouvons exclure toute intervention de phénomène d'adsorption. Nos conditions expérimentales sont donc en accord avec les conditions d'observation d'impédance de Gerischer.

L'influence de la température, de la concentration ou de la stoechiométrie montrent des variations "extraordinaires" des diagrammes d'impédances. Nous allons présenter successivement les résultats obtenus en faisant varier ces différents paramètres.

VI.2.1. Influence de la température

La voltampérométrie cyclique nous a indiqué que l'influence de la température est très importante sur l'intensité des vagues d'oxydoréduction, sur les modes de réarrangement de S_3^{2-} et sur l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

En général, une variation de température de 10° C entraîne une variation de l'étendue du diagramme d'impédance d'un facteur deux pour toutes les solutions étudiées (Fig. VI.2.). Nous avons toujours observé qu'une diminution de température se traduit par :

Tableau VI.1 :

Comparaison des résultats de l'ajustement par la technique des MCNL pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ (1M) : résultats obtenus pour une électrode d'or et pour une électrode de platine.

Paramètres	T=-20 °C			T=-10 °C		
	Embout d'or (2mm)	Embout de platine (2 mm)	Rapport Au / Pt	Embout d'or (2mm)	Embout de platine (2 mm)	Rapport Au / Pt
C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	18.94	24.97	0.76	18.66	25.30	0.732
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	7.19	17.23	0.42	3.25	8.04	0.40
A_{G1} ($\Omega \text{ cm}^2$)	70.79	64.17	1.10	68.71	59.10	1.16
k_{G1} (s^{-1})	5.39	5.30	1.01	15.94	15.36	1.08
A_{G2} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1.11	1.01	1.10	0.92	0.87	1.06
k_{G2} (s^{-1})	0.0083	0.0141	0.57	0.0164	0.0230	0.71
Paramètres	T= 0 °C			T= 10 °C		
	Embout d'or (2mm)	Embout de platine (2 mm)	Rapport Au / Pt	Embout d'or (2mm)	Embout de platine (2 mm)	Rapport Au / Pt
C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	21.01	26.39	0.79	21.93	29.17	0.75
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1.30	3.57	0.34	0.68	1.82	0.37
A_{G1} ($\Omega \text{ cm}^2$)	68.09	57.08	1.19	67.30	58.01	1.16
k_{G1} (s^{-1})	42.12	39.60	1.06	102.00	104.97	0.97
A_{G2} ($\Omega \text{ cm}^2$)	0.942	0.823	1.14	0.9134	0.860	1.06
k_{G2} (s^{-1})	0.0335	0.0329	1.01	0.0605	0.060	0.99

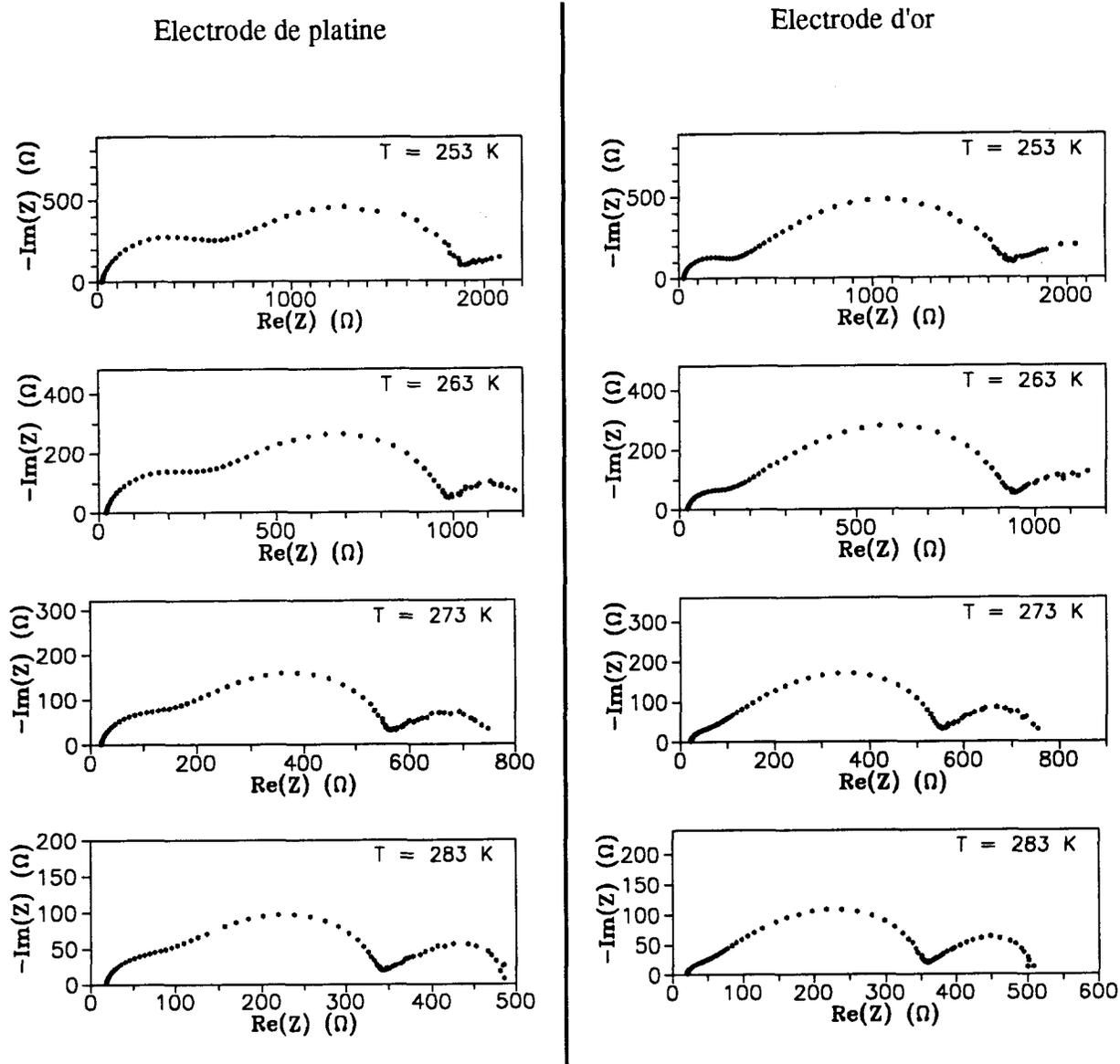


Fig. VI.1 : Influence de la nature de l'électrode sur les impédances des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$
 ($C = 1 \text{ M}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

Les mesures ont été effectuées de $10^{4.8}$ à 10^{-3} Hz avec un pas de $10^{0.05}$ (sauf pour les fréquences inférieures à $10^{-2.5}$ Hz pour lesquelles le pas est de $10^{0.1}$).

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont été obtenus dans les mêmes conditions.

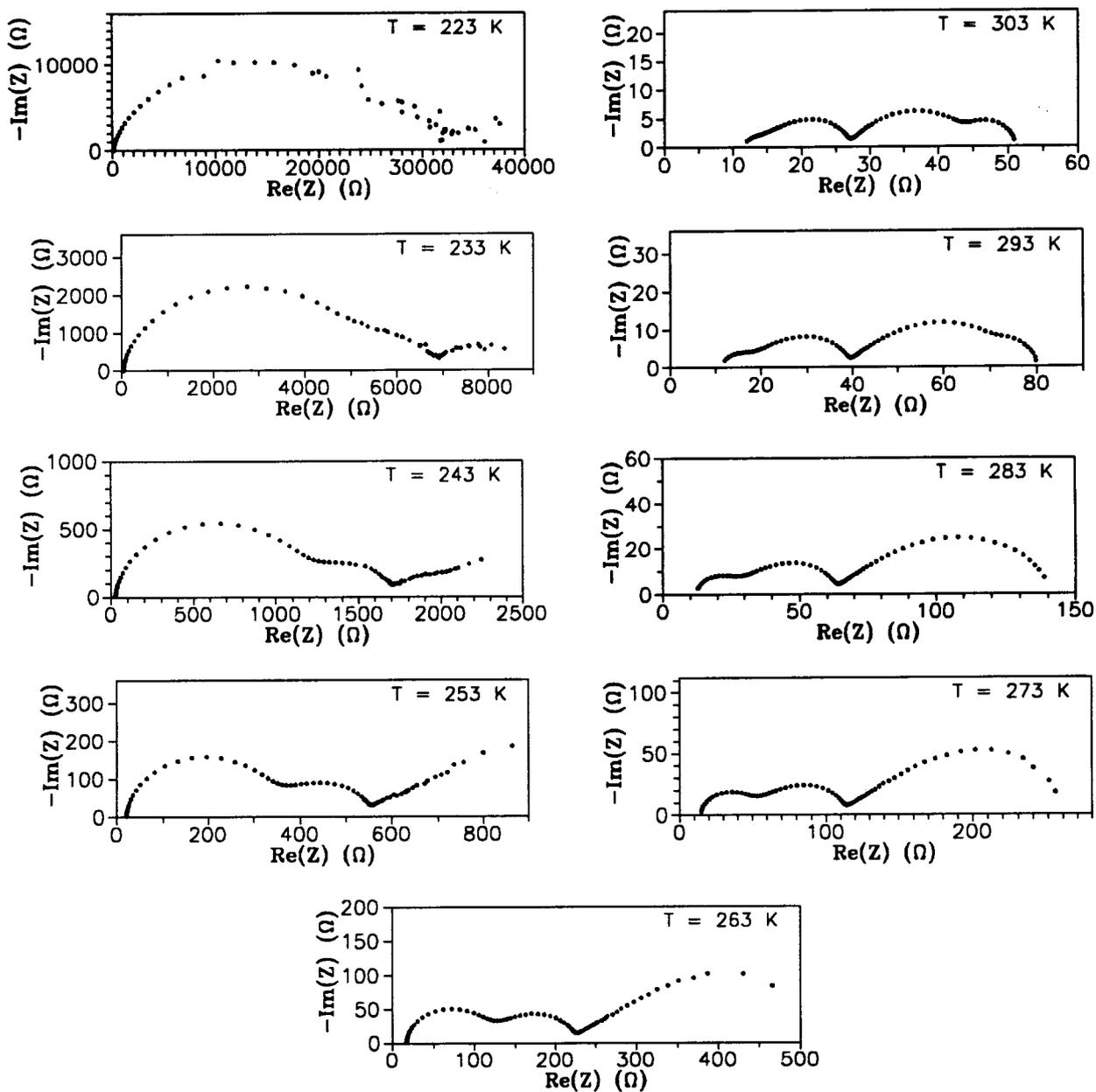


Fig. VI.2 : Influence de la température sur les diagrammes d'impédance des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$
 ($C = 4 \text{ M}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

On notera que les valeurs expérimentales d'impédance dépendent beaucoup de la température. A 303 et 293 K, on distingue nettement trois impédances de Gerischer ; pour les températures inférieures on en distingue seulement deux.

- une augmentation de la résistance de solution,
- une augmentation de la résistance de transfert de charge,
- une augmentation de l'étendue des impédances de Gerischer.

La variation de la résistance de solution nous indique que la conductivité des solutions décroît avec la température. Ceci est cohérent avec les propriétés des solutions étudiées.

Une variation de température de 80° C (-50 à +30° C) se traduit par une variation d'un facteur 10³ environ de l'étendue du diagramme d'impédance. Malgré une telle variation, le modèle décrit dans le chapitre V, s'ajuste aux données expérimentales dans tout le domaine de température. Les paramètres, déduits des ajustements par MCNL, montrent une variation régulière avec la température (Fig.VI.3.). Le coefficient fractal comme la capacité de double couche sont constants avec la température. Par contre, les autres paramètres évoluent exponentiellement avec l'inverse de la température. Les paramètres cinétiques des impédances de Gerischer k_{Gi} diminuent fortement avec la température. Par contre, la résistance de solution (R_S), la résistance de transfert de charge R_{CT} et les coefficients A_{Gi} des impédances de Gerischer augmentent quand la température décroît. L'augmentation exponentielle de la résistance de transfert de charge quand la température décroît montre que le produit des concentrations de S_3^- et S_3^{2-} diminue exponentiellement avec la température. Cette variation est interprétée en partie par le déplacement de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} qui privilégie S_6^{2-} à basse température. Il faut aussi prendre en considération l'influence de la température sur les coefficients de diffusion de S_3^- et de S_3^{2-} et sur la constante de vitesse du transfert de charge électronique k_0 du couple redox ; ces deux effets accentuent également l'augmentation de la résistance de transfert de charge quand la température décroît.

Les variations de température montrent une première limite des dépouillements par la technique des MCNL. Plus la température est élevée, plus la résistance de transfert de charge est faible. De ce fait, le départ à 90° dû à la capacité de double couche est atténué par le départ sur l'impédance de Gerischer à haute fréquence qui a un angle de type Warburg à 45°. La résistance de transfert de charge devient donc un phénomène négligeable par rapport à l'impédance de Gerischer. Comme nous sommes limité à une fréquence de 10^{4.8} Hz, il nous est impossible d'observer parfaitement le départ de la résistance de transfert de charge à 90°. Nous perdons donc une partie des informations liées au phénomène de transfert de charge. Au niveau de l'ajustement, les paramètres R_S , R_{CT} , C_{dc} et le coefficient fractal sont difficiles à estimer. On obtient parfois des résultats dépourvus de signification physique. Par exemple, le coefficient fractal devient supérieur à l'unité ou bien la valeur de la capacité de double couche chute brutalement. Par manque de résolution, des paramètres indépendants deviennent dépendants. Par conséquent, les mesures à très hautes températures ne nous permettent pas d'estimer correctement la résistance de transfert de charge. Dans ce cas, nous avons réalisé le dépouillement en imposant à P d'être égal à 1.

Aux basses températures, la valeur des impédances est très élevée et les points expérimentaux obtenus à très basse fréquence (<10^{-2.5} Hz) sont de plus en plus entachés d'erreur quand la température décroît. Il est donc difficile d'obtenir des impédances de Gerischer correctement résolues dans le domaine de fréquence expérimental. Les résultats du dépouillement par la technique des MCNL montrent que les incertitudes sur les paramètres (A_{G2} , k_{G2}) sont

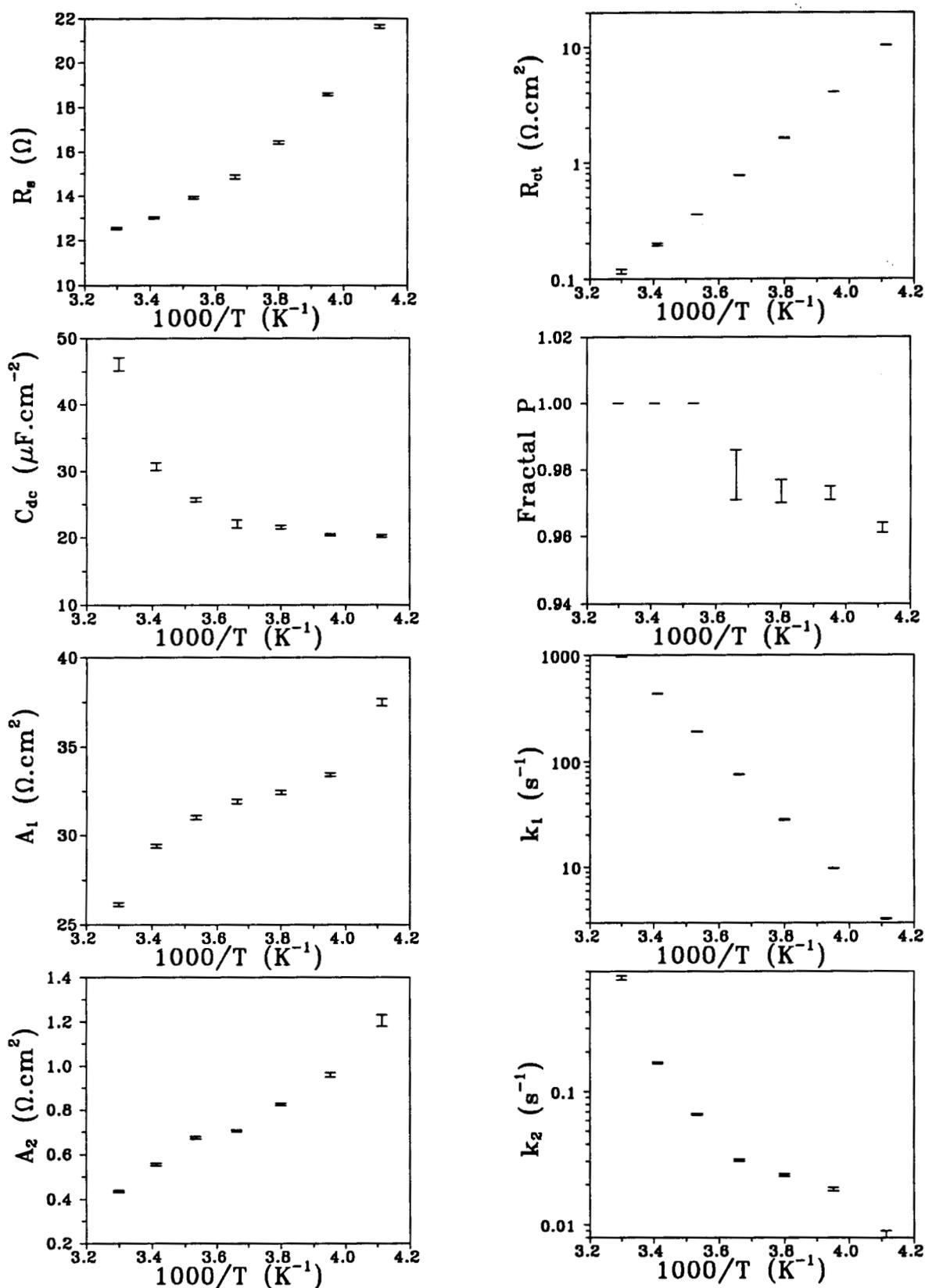


Fig. VI.3. : Variation des paramètres avec $1000/T$ pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ($C = 3 \text{ M}$; $n=4$)

Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre. Aux températures les plus élevées, le coefficient fractal p a dû être pris égal à 1 parce que le cercle de transfert de charge est masqué par la première impédance de Gerischer.

d'autant plus élevées que la température est faible. Nous devons donc faire un compromis dans le choix des températures si l'on souhaite estimer l'ensemble des paramètres du modèle. A haute température, la résistance de transfert de charge est masquée par l'impédance de Gerischer. A basse température, les impédances sont très importantes, les cinétiques chimiques sont lentes et le domaine de fréquence utilisable ne permet pas d'observer la totalité des impédances de Gerischer.

Malgré ces difficultés, le modèle proposé peut être ajusté aux résultats expérimentaux dans tout le domaine de température expérimental.

VI.2.2. Influence de la concentration

Nous avons étudié l'influence de la concentration sur l'impédance des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$. Ces variations couvrent un domaine de concentration d'environ une décade (0.3 M à 4 M).

Nous avons choisi les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ parce que l'étendue des diagrammes d'impédance est faible par rapport à celle des autres solutions. Cette stoechiométrie nous a permis de couvrir un large domaine de concentration avant d'obtenir des impédances inexploitables c'est-à-dire des impédances expérimentales très élevées même à haute fréquence pour les concentrations inférieures à 0.3 M.

Les diagrammes d'impédance varient fortement avec la concentration de la solution (Fig.VI.4.). Plus la concentration est élevée, plus l'étendue des diagrammes est faible. Les concentrations des espèces électroactives à l'équilibre sont donc d'autant plus fortes que la concentration de la solution est élevée.

Le dépouillement des diagrammes par la technique des MCNL montre que le modèle utilisé s'ajuste aux points expérimentaux pour tout le domaine de concentration (Fig.VI.5). Les paramètres, déduits de l'ajustement, évoluent régulièrement avec la concentration de la solution.

Les variations des paramètres A_{G1} , k_{G1} et R_{CT} sont très importantes. Par contre, les paramètres liés aux phénomènes observés aux basses fréquences évoluent faiblement avec la concentration. La variation de la résistance de solution indique que la conductivité des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ croît lorsque la concentration croît.

L'observation de trois impédances de Gerischer est favorisée en milieu concentré et à haute température. Les conditions expérimentales nous permettent donc d'observer une, deux ou trois impédances de Gerischer (Fig. VI.3 et VI.4).

L'influence de la concentration a permis de constater une deuxième limite des ajustements par MCNL. Lorsque deux phénomènes cinétiques sont situés dans un domaine en fréquence relativement proche, la technique des MCNL ne distingue pas ces deux phénomènes. Même si les estimations des paramètres sont proches de la "réalité physique", la moindre irrégularité des mesures expérimentales conduira à un extremum local. Cette constatation pose des problèmes lorsque la résistance de transfert de charge est confondue à la première impédance de Gerischer et/ou lorsque les deux impédances de Gerischer à basse fréquence sont mal résolues.

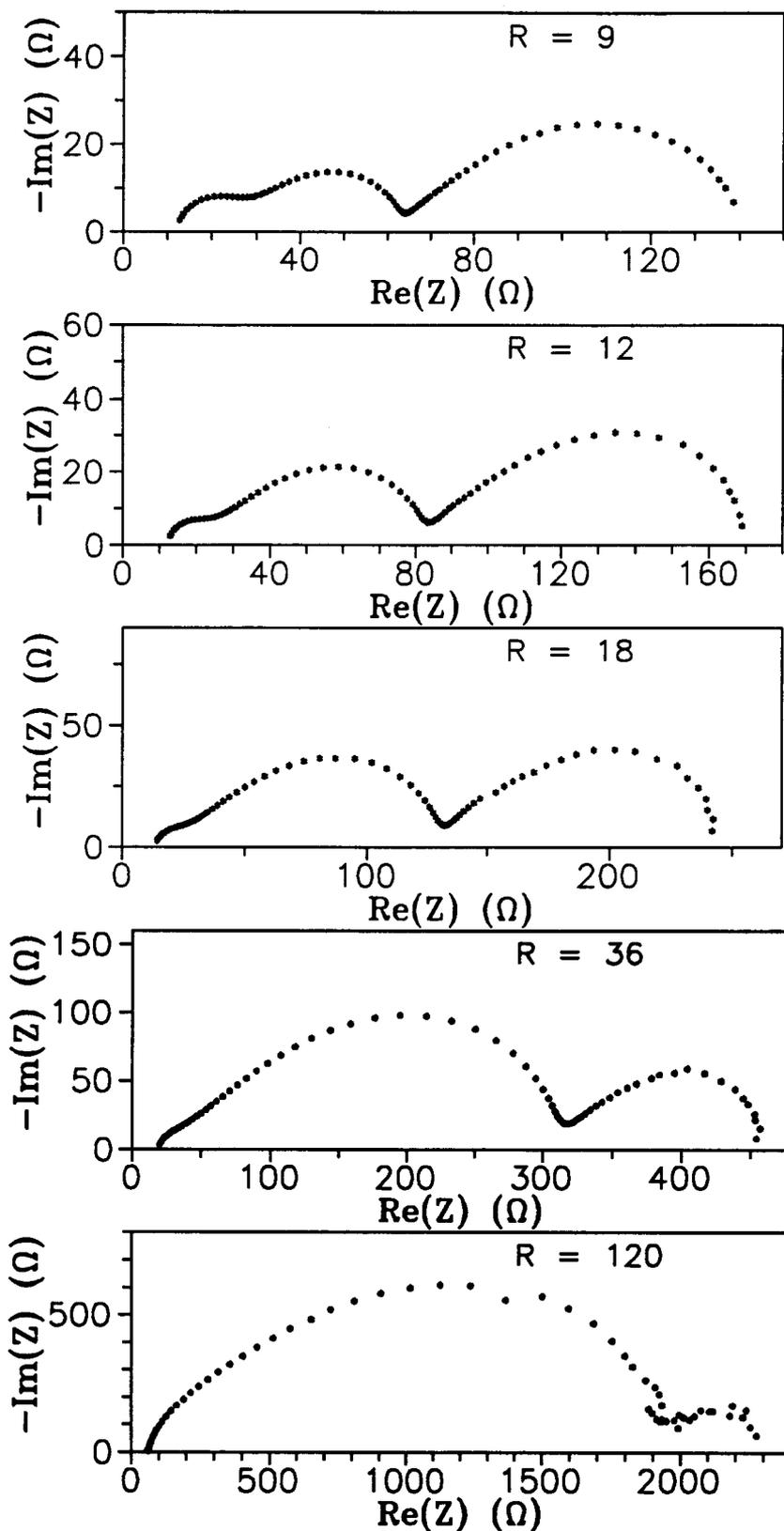


Fig. VI.4 : Influence de la concentration sur les diagrammes d'impédance des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ ($T = 10^\circ\text{C}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2). Nous rappelons que la relation entre la concentration C_0 et la valeur de R est : $R = 36 / C_0$

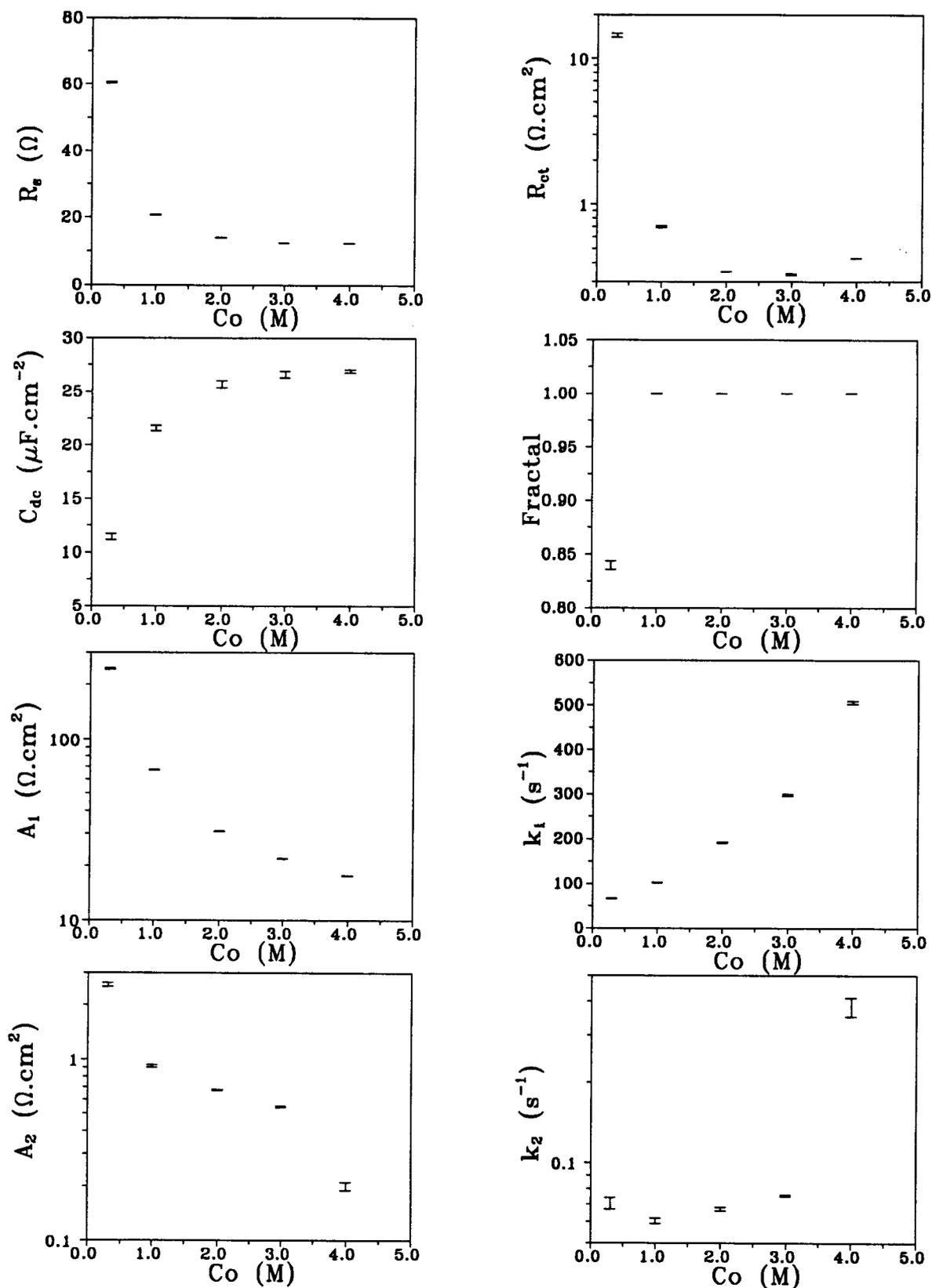


Fig. VI.5. : Variation des paramètres avec C_0 pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ($T = 283 \text{ K}$; $n = 4$)
 Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre.

VI.2.3. L'influence de la stoechiométrie

L'influence de la stoechiométrie est très importante parce qu'elle modifie fortement la répartition des polysulfures en solution. Les espèces conjuguées S_3^-/S_3^{2-} et des espèces mises en jeu dans les réactions chimiques couplées vont donc évoluer avec la stoechiométrie, ce qui va entraîner des modifications des diagrammes d'impédance à l'équilibre.

Nous avons effectué deux variations de stoechiométrie ; une à la concentration 3 M et l'autre à 1 M. Les stoechiométries étudiées varient de 1.1 à 6. Nous rappelons que la stoechiométrie $n=1$ est une stoechiométrie limite parce que la solution $(NH_4)_2S$ est en fait une solution de H_2S dans l'ammoniac liquide et une telle solution ne contient pas de S_3^- ou de S_3^{2-} .

Les diagrammes d'impédance, pour une température et une concentration données, varient fortement avec la stoechiométrie n (Fig. VI.6 et VI.7.). Nous observons que l'étendue du diagramme d'impédance est minimale pour les stoechiométries proches de $n=4$. Pour n supérieur à 4 ou proche de 1, l'étendue des diagrammes augmente très rapidement.

L'observation d'une étendue minimale pour $n=4$ est la conséquence de la répartition des espèces électroactives S_3^- et S_3^{2-} à l'équilibre. Ceci signifie donc que le produit de la concentration des espèces conjugués S_3^- et S_3^{2-} est maximum pour les stoechiométries proches de 4. Cette interprétation est confirmée par la variation de la résistance de transfert de charge avec la stoechiométrie n ; elle est minimale pour n proche de 4.

Le dépouillement des diagrammes d'impédance par la méthode des MCNL montre une fois de plus que le modèle proposé s'ajuste aux points expérimentaux pour tout le domaine de stoechiométrie. Les variations des paramètres ajustés sont représentées par les figures IV.8 et IV.9. On peut remarquer la régularité des variations ainsi que leur évolution avec la stoechiométrie.

La capacité de double couche et le coefficient fractal varient de façon monotone avec la stoechiométrie. La résistance de transfert de charge et les paramètres liés à l'impédance de Gerischer à haute fréquence Z_{G1} varient énormément avec la stoechiométrie, contrairement aux autres paramètres. On remarque que la variation de A_{G1} passe par un minimum pour n proche de 3. A $10^\circ C$, les deux Gerischer basses fréquences (Z_{G2} , Z_{G3}) ne sont pas résolues et le dépouillement fait apparaître un minimum pour A_{G2} et apparemment un maximum pour k_{G2} . Par contre à $30^\circ C$, nous pouvons dépouiller les résultats en tenant compte des trois impédances de Gerischer. On s'aperçoit alors que la somme des variations de $(A_{G2}+A_{G3})$ et $(k_{G2}+k_{G3})$ correspond au sens des variations obtenues pour A_{G2} et k_{G2} à $10^\circ C$.

Il faut signaler que les dépouillements sont de plus en plus difficiles à effectuer lorsque la stoechiométrie est élevée parce que la constante cinétique k_{G1} de la première impédance de Gerischer augmente très fortement. La résolution est moins nette entre la résistance de transfert de charge et la première impédance de Gerischer. Pour de très fortes stoechiométries ($n=5.5$ ou 6), on ne distingue plus la résistance de transfert de charge R_{CT} de la première impédance Gerischer.

Nous observons donc des variations considérables des diagrammes d'impédance avec la température, la concentration et la stoechiométrie. Malgré tout, le modèle utilisé rend compte du phénomène global observé à l'équilibre ; la réaction électrochimique est

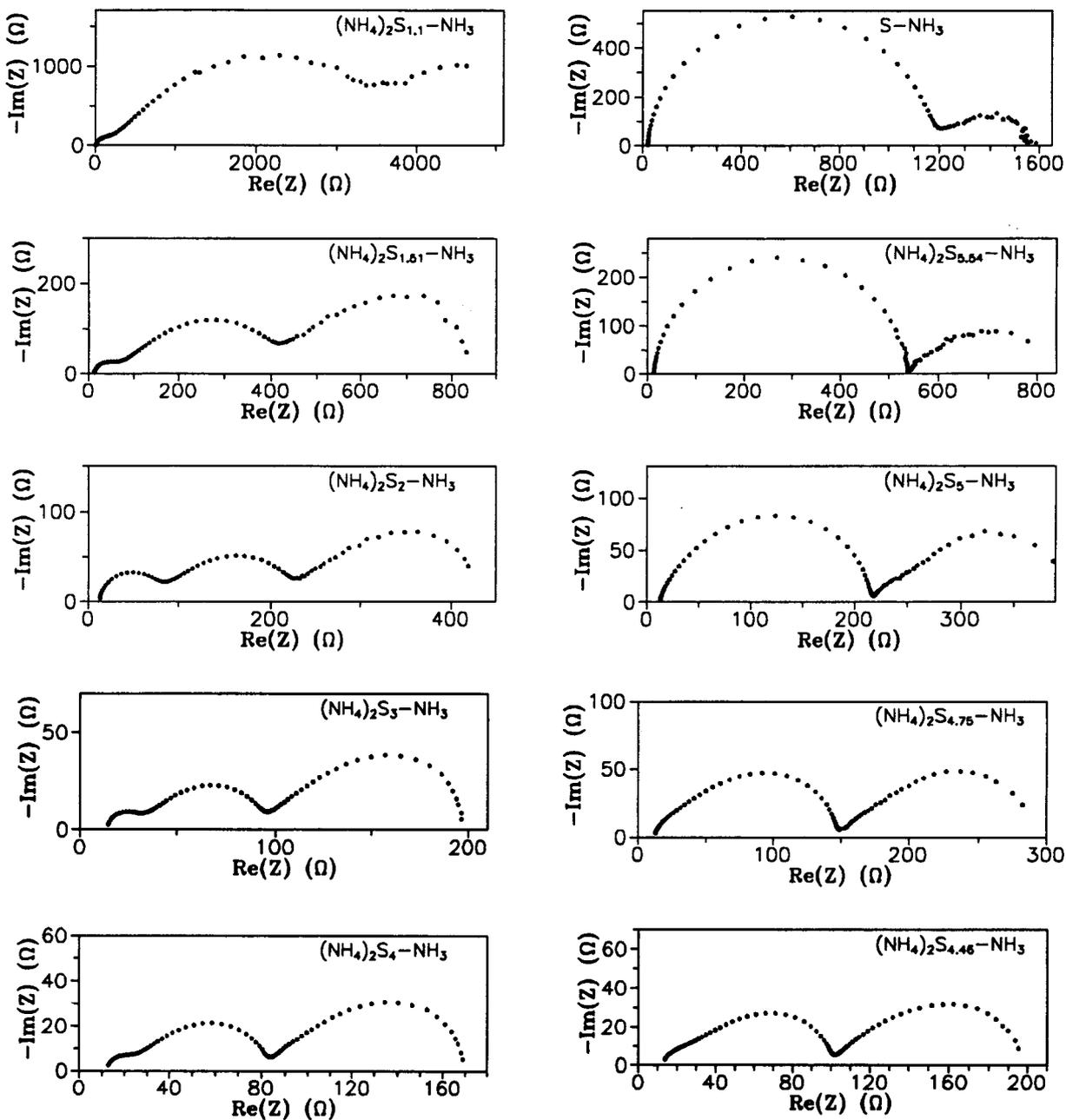


Fig. VI.6. : Influence de la valeur de n sur les diagrammes d'impédance des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$
 ($C = 3 \text{ M}$ - $T = 283 \text{ K}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

Nous avons incorporé dans cette figure le diagramme d'impédance d'une solution S-NH_3 pour les mêmes conditions expérimentales. Ce diagramme se situe dans la continuité de ceux qui ont été obtenus pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.

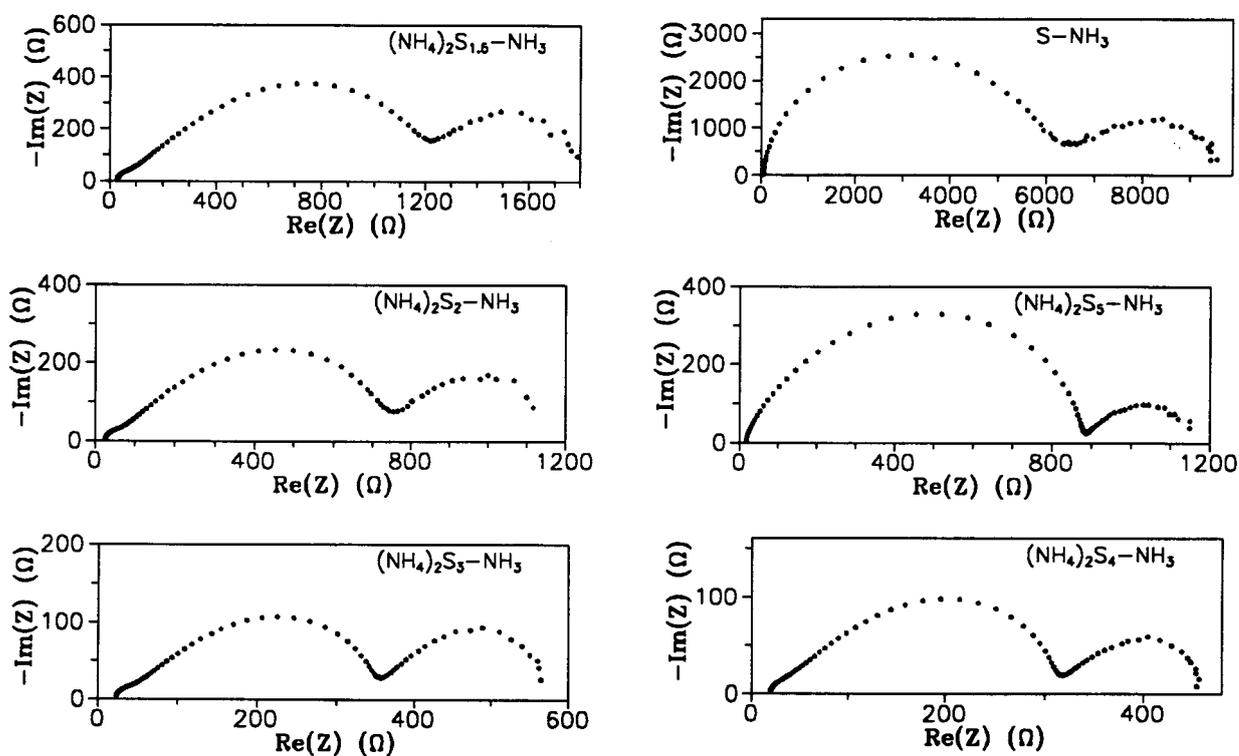


Fig. VI.7. : Influence de la valeur de n sur les diagrammes d'impédance des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$
 ($C = 1 \text{ M}$ - $T=283 \text{ K}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

Nous avons incorporé dans cette figure le diagramme d'impédance d'une solution S-NH_3 pour les mêmes conditions expérimentales. Ce diagramme se situe dans la continuité de ceux qui ont été obtenus pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$.

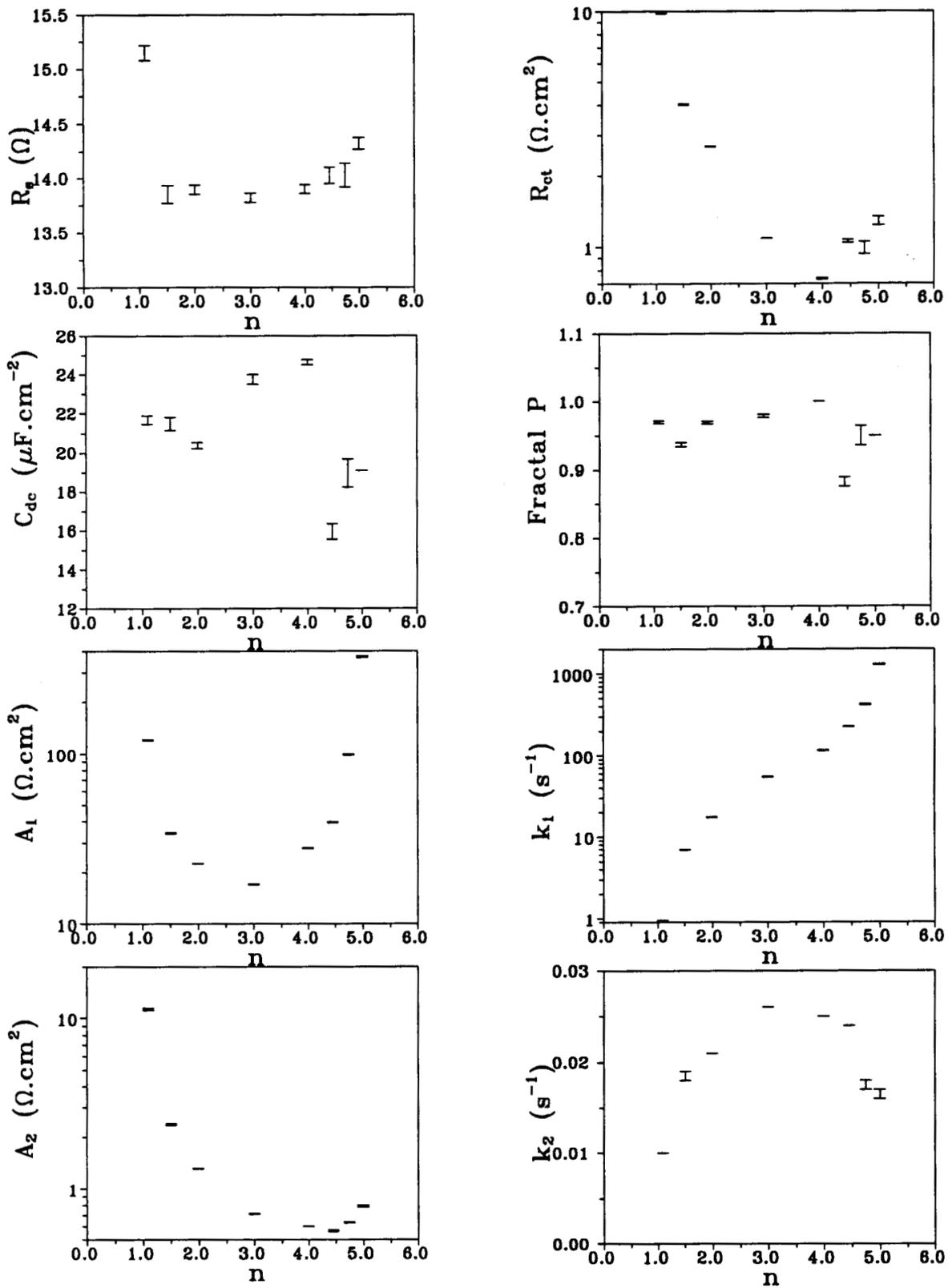


Fig. VI.8. : Variation des paramètres avec n pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ($T = 283 \text{ K}$; $C = 3 \text{ M}$)
 Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre.

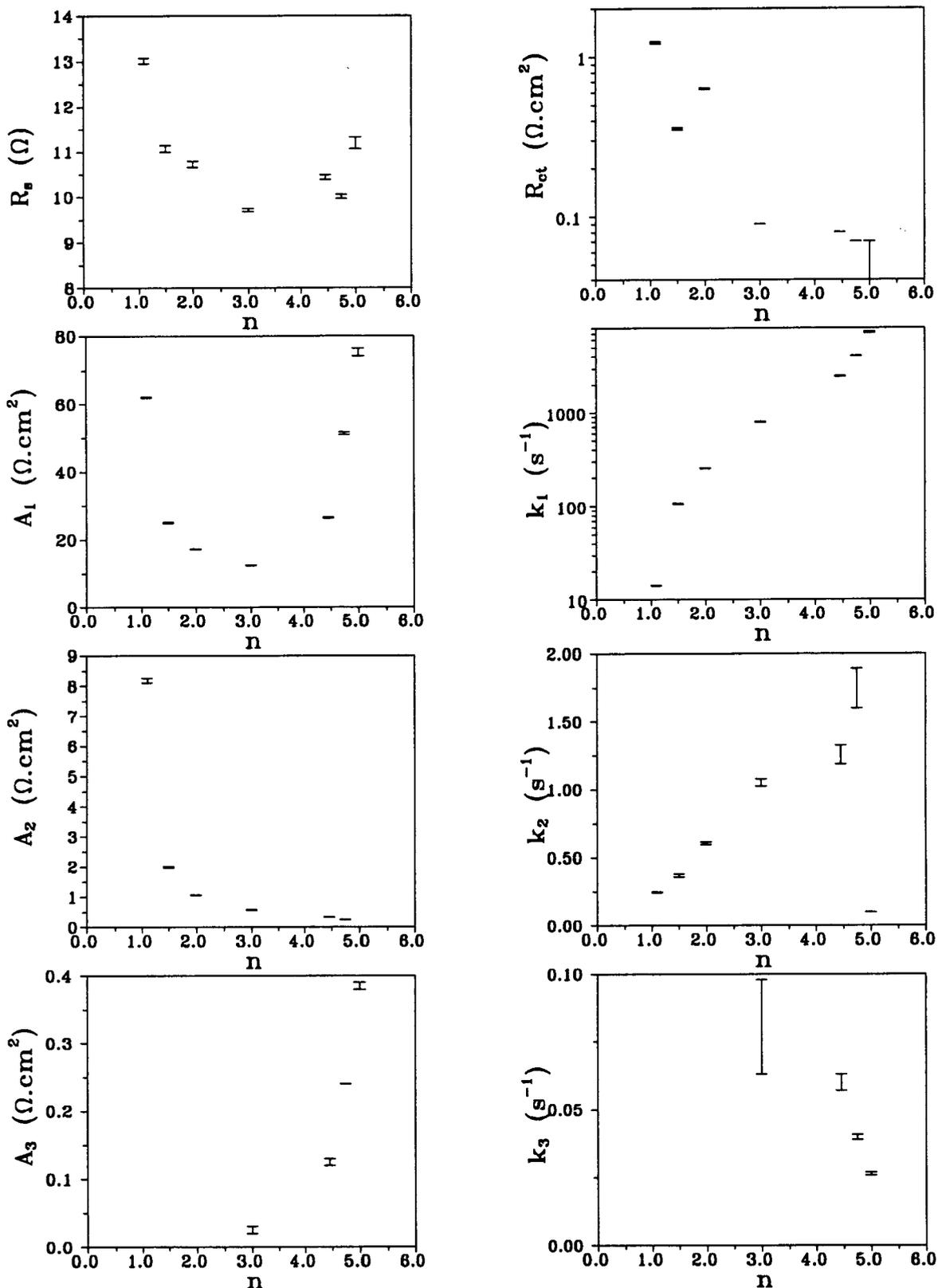


Fig. VI.9. : Variation des paramètres avec n pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ($T = 283 \text{ K}$; $C = 1 \text{ M}$)
 Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre. Les variations de la capacité de double couche et du coefficient fractal ne sont pas données par manque de place. Elles sont régulières

couplée à trois réactions chimiques en solution au minimum. Le dépouillement par la technique des MCNL montre des variations régulières des paramètres R_S , R_{CT} , (A_{Gi}, k_{Gi}) , C_{dc} et le coefficient fractal. Nous avons mis en évidence des limites de la technique d'ajustement dues à la perte de résolution en fréquence des phénomènes observés. Ces limites nous empêchent d'exploiter correctement la totalité de notre domaine expérimental.

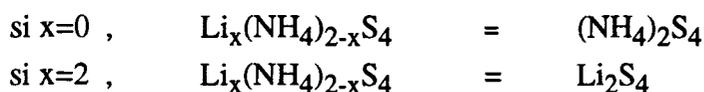
VI.3. Impédance électrochimique des solutions $Li_x(NH_4)_{2-x}S_4-NH_3$

Nous avons étudié l'impédance électrochimique des solutions de polysulfures mixtes $Li_x(NH_4)_{2-x}S_4-NH_3$ pour connaître l'influence du milieu acide (c'est à dire de l'ion ammonium NH_4^+) sur les diagrammes d'impédance et donc sur le mécanisme électrochimique à l'équilibre.

Ces solutions ont pour but de mettre en évidence l'influence du passage entre le milieu acide et le milieu neutre sur les paramètres déduits du dépouillement. Cette étude a été entreprise pour aboutir à une interprétation plus sûre des impédances [5].

Nous avons choisi la stoechiométrie $n=4$ pour nous permettre de travailler dans des conditions de mesure où l'impédance expérimentale n'est pas trop élevée. Les solutions Li_2S_4 sont plus facilement saturées que les solutions $(NH_4)_2S_4$. Ceci est la conséquence de la faible dismutation de S_4^{2-} qui entraîne la formation de S_3^{2-} en solution, très peu soluble en milieu neutre. Néanmoins, nous avons pu effectuer nos mesures en limite de saturation pour les solutions Li_2S_4 , soit 1 M.

Le passage du milieu acide au milieu neutre est donc représenté par le paramètre x . Les limites de x sont les suivantes :



Plus x est proche de 0, plus le milieu est acide.

Nous observons des variations importantes des diagrammes d'impédance lorsque l'on passe du milieu acide au milieu neutre (Fig. VI.10). Mais cette variation est régulière. Nous n'avons pas de cassure brutale pour la limite $x=2$. Cette observation permet de conclure que le mécanisme électrochimique à l'équilibre est le même en milieu neutre et en milieu acide. Seules, les concentrations des espèces mises en jeu dans le mécanisme varient. Le passage au milieu lithium se traduit par une augmentation de l'étendue du diagramme d'impédance.

Le dépouillement par la technique des MCNL permet d'obtenir les variations des paramètres du modèle (Fig. VI.11). Il faut noter que le modèle utilisé n'a pris en compte que deux impédances de Gerischer. Les solutions Li_2S_4 posent des problèmes de solubilité due à la présence de S_3^{2-} . Nous avons montré par les techniques spectrophotométriques que la dismutation de S_4^{2-} augmente quand la température croît. Comme nous étudions des solutions proches de la saturation (1 M), nous n'avons pas pu effectuer des expériences au-delà de 20° C. De ce fait, il n'est pas possible d'effectuer des expériences à haute température pour mettre en évidence les trois impédances de Gerischer. Les différentes variations montrent que la résistance de solution et la résistance de

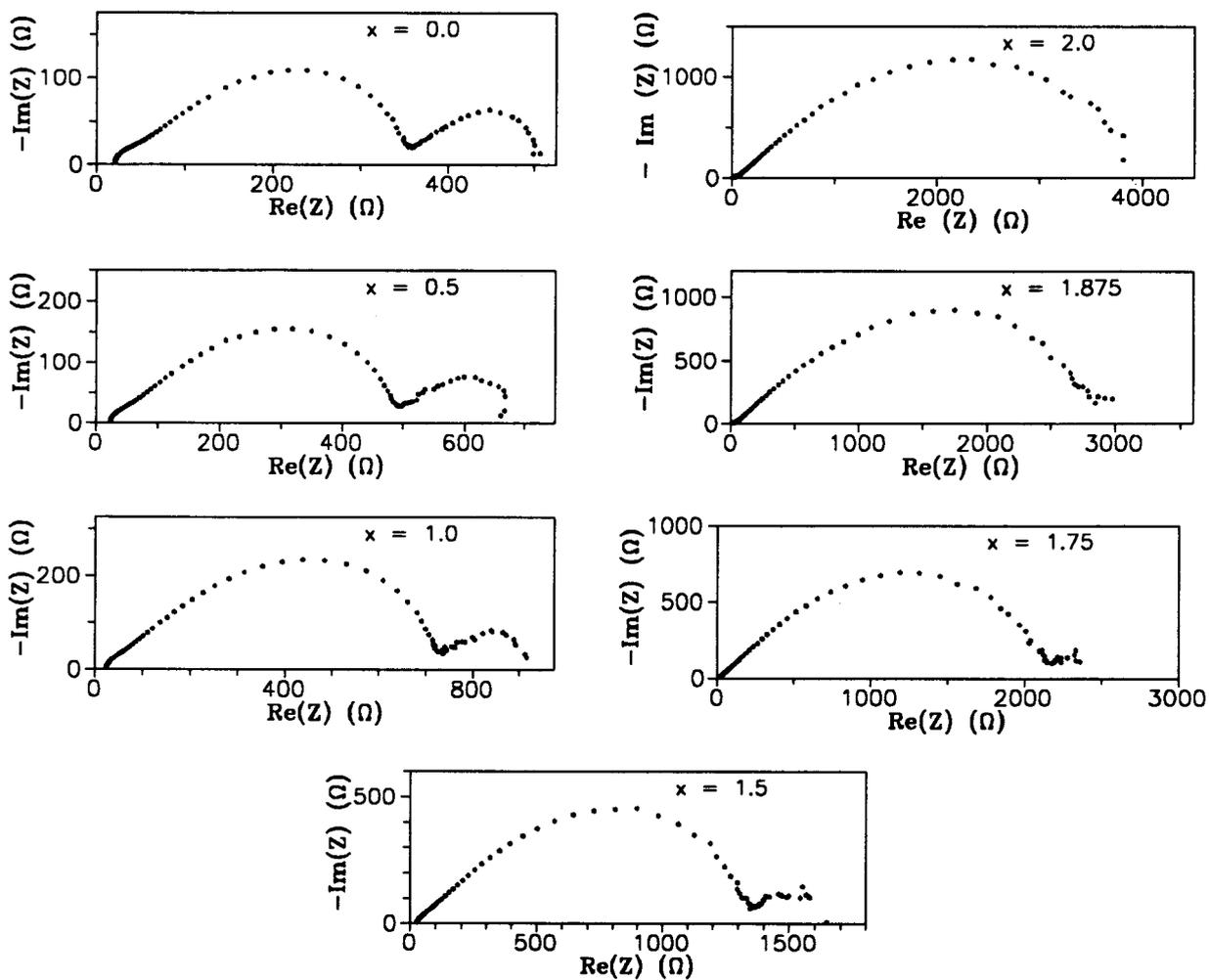


Fig. VI.10. : Influence de l'acidité (valeur de x) sur les diagrammes d'impédance des solutions $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ ($C = 1 \text{ M}$ - $T = 283 \text{ K}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

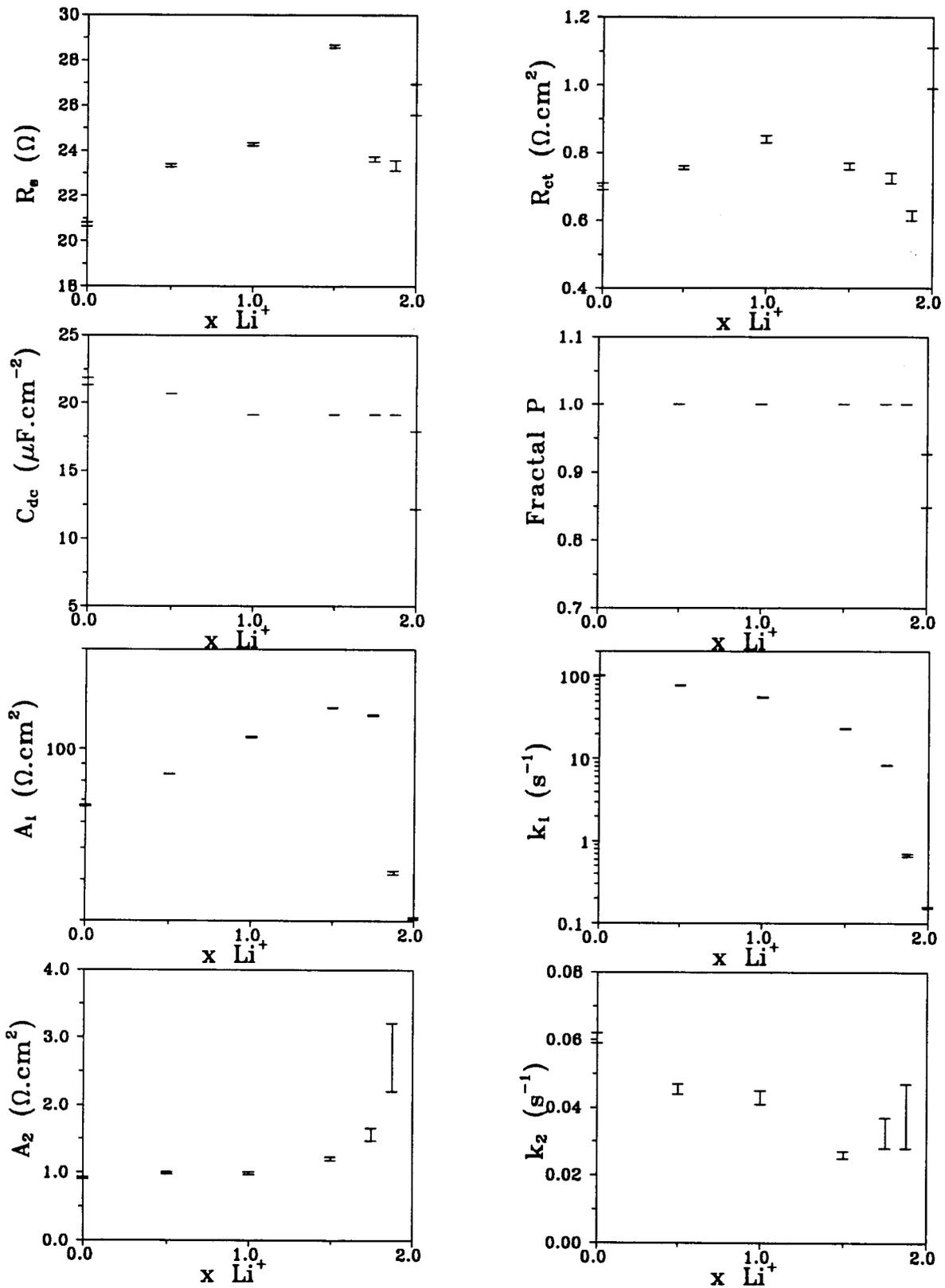


Fig. VI.11. : Variation des paramètres avec n pour les solutions $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ ($T = 283 \text{ K}$; $C = 3 \text{ M}$). Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre.

transfert de charge évoluent peu avec x . Par contre, les paramètres liés aux impédances de Gerischer varient régulièrement mais de façon très importante avec x .

Ces premières observations nous indiquent que le produit des concentrations de S_3^- et S_3^{2-} reste à peu près constante quand x passe de 0 à 2 et que la constante cinétique k_{G1} dépend essentiellement de l'acidité du milieu donc de la concentration de NH_4^+ .

L'étude des solutions de polysulfures mixtes joue un rôle primordial dans l'interprétation de la première impédance de Gerischer. La continuité des diagrammes d'impédance et la variation des paramètres A_{G1} et k_{G1} vont nous permettre d'attribuer la première impédance de Gerischer au réarrangement de S_3^{2-} avec l'ion ammonium.

VI.4. Les impédances électrochimiques des solutions Li_2S_n

Suite aux résultats obtenus pour les solutions $(NH_4)_2S_n$ et $Li_x(NH_4)_{2-x}S_4$ nous entreprenons l'étude des solutions Li_2S_n . Nous avons montré que l'étendue des impédances dépend essentiellement de la concentration de NH_4^+ en solution. La voltampérométrie cyclique nous indique que la concentration de NH_4^+ est d'autant plus faible en milieu lithium que la stoechiométrie n est petite. Les résultats d'impédance électrochimique sur les solutions $(NH_4)_2S_n$ montrent que l'étendue des diagrammes est minimum à $n=4$. Au-delà de la stoechiométrie 4, l'étendue augmente. Les expériences d'impédance pour les solutions Li_2S_n ne peuvent être effectuées que pour $n>4$. Nous nous attendons donc à observer des impédances électrochimiques très élevées pour les solutions Li_2S_n à partir de $n=4$.

Les solutions Li_2S_n étudiées ont pour concentration 1 M et une stoechiométrie variant de 4 à 8. Nous avons effectué très peu d'expériences aux basses températures. A $0^\circ C$, les impédances mesurées sont fortes. Si on diminue la température, l'impédance augmente et les diagrammes deviennent très rapidement inexploitable. L'influence de la température n'est donc exploitable que les températures supérieures à $0^\circ C$. De plus, les solutions Li_2S_4 n'ont pu être étudiées au-delà de $20^\circ C$ pour des raisons de solubilité.

Nous devons donc faire un compromis entre les températures possibles, la valeur des impédances expérimentales et l'augmentation de la stoechiométrie, qui entraîne une perte de résolution entre la résistance de transfert de charge et l'impédance de Gerischer à haute fréquence.

L'influence de la stoechiométrie pour des températures proches de l'ambiante ($10^\circ C$) montre néanmoins des variations importantes des diagrammes d'impédance des solutions Li_2S_n (Fig. VI.12). On observe un diagramme très étendu, d'autant mieux défini que la stoechiométrie n est proche de 6, et une perte de résolution entre la résistance de transfert de charge et l'impédance de Gerischer à haute fréquence.

Ces observations mettent en évidence deux aspects. Le premier montre que l'ion ammonium joue un rôle très important dans les cinétiques des équations couplées à la réaction de transfert. Le second nous laisse entrevoir les difficultés d'ajustement par MCNL pour déterminer les paramètres du modèle.

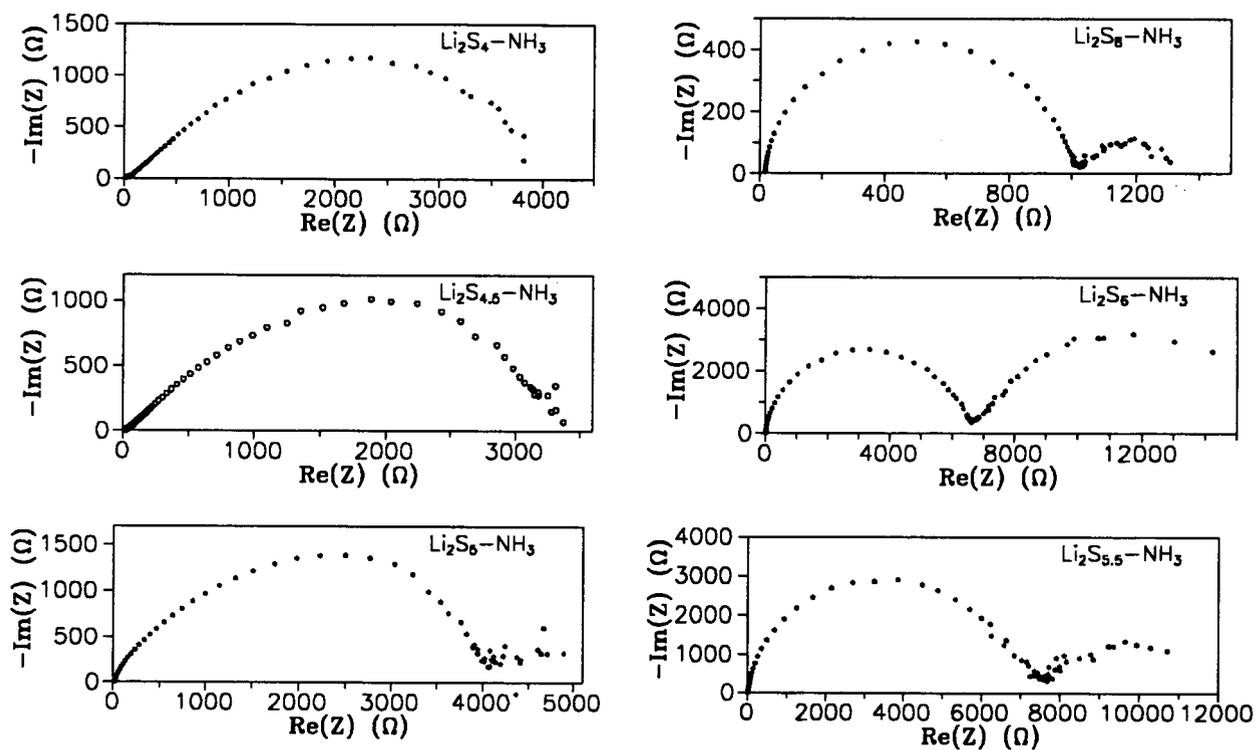


Fig. VI.12 : Influence de la valeur de n sur les diagrammes d'impédances des solutions Li_2S_n
($C = 1 \text{ M}$ - $T = 283 \text{ K}$ - Electrode d'or de 0.0314 cm^2)

Nous avons obtenu des diagrammes d'impédance composés de trois impédances de Gerischer pour les solutions Li_2S_8 à très haute température (+60 °C). Pour les solutions de plus basse stoechiométrie, nous n'avons pu observer que deux impédances de Gerischer en effectuant des mesures jusque 60 °C.

Pour observer trois impédances de Gerischer, il semble donc nécessaire d'avoir une concentration suffisante de NH_4^+ à l'équilibre. Le dépouillement par la technique des MCNL est donné par la figure VI.13. L'ensemble des résultats montre des variations assez régulières des paramètres ajustés. Mais on remarque que les résultats obtenus pour l'impédance de Gerischer (A_{G2} , k_{G2}) à basse fréquence sont dispersés et peu nombreux. Ceci est dû au fait que les impédances mesurées sont élevées et entachées d'erreur aux très basses fréquences. Elles sont donc difficilement exploitables.

VI.5. Impédances électrochimiques des solutions S-NH₃

Nous pouvons considérer que les solutions S-NH₃ sont en définitive les limites supérieures en stoechiométrie des solutions Li_2S_n et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ pour des valeurs élevées de n

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Li}_2\text{S}_n = \lim_{n \rightarrow \infty} (\text{NH}_4)_2\text{S}_n = \text{S} - \text{NH}_3 \quad (\text{VI.1})$$

Il faut remarquer que la concentration des solutions de soufre est définie par rapport au soufre mis en solutions alors que la concentration des solutions de polysulfure est définie par rapport à S_n^{2-} (cf Chap. II, paragraphe II.2.4). Néanmoins, nous avons effectué des mesures d'impédance sur les solutions S-NH₃ concentrée (1 M) dans les mêmes conditions expérimentales que les solutions de polysulfures (Fig. VI.14). La valeur des impédances est très élevée mais le diagramme d'impédance est bien défini. L'influence de la température montre que l'impédance expérimentale décroît quand la température croît. Ceci est conforme à toutes nos observations précédentes.

Par comparaison avec les solutions de polysulfures pour n élevé, on peut interpréter la partie haute fréquence du diagramme comme la somme d'une résistance de transfert de charge et d'une impédance de Gerischer non résolue en fréquence. Sans la connaissance de l'évolution des diagrammes des solutions de polysulfures avec n, nous aurions attribué le phénomène haute fréquence à une résistance de transfert de charge. L'évolution du diagramme avec la température montre clairement que la partie basse fréquence est composé de deux impédances de Gerischer dont la "résolution" ne fait que croître quand la température augmente.

Les faits expérimentaux montrent une complète continuité des diagrammes des solutions S-NH₃ avec ceux des solutions de polysulfures. Comme le phénomène haute fréquence n'est pas résolue, nous ne pouvons pas donner d'estimation des paramètres ajustés par la technique des MCNL. Néanmoins, les diagrammes des solutions S-NH₃ sont bien définis. Ceci signifie que les paramètres cinétiques k_{Gi} des trois impédances de Gerischer obtenues pour les solutions de

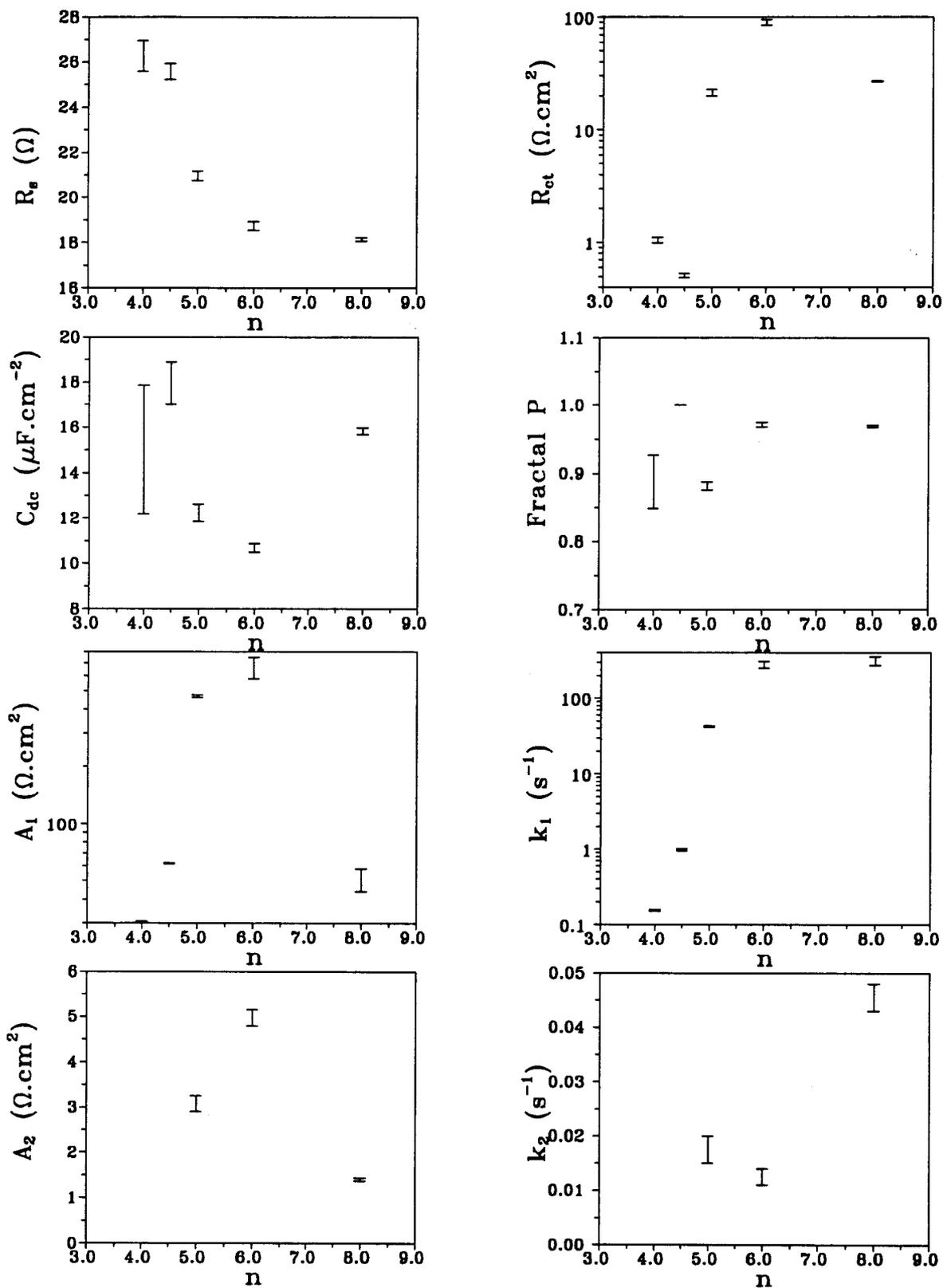


Fig. VI.13. : Variation des paramètres avec n pour une solution Li_2S_n ($T = 283 \text{ K}$; $C = 3 \text{ M}$)

Les barres verticales correspondent à l'incertitude sur le paramètre.

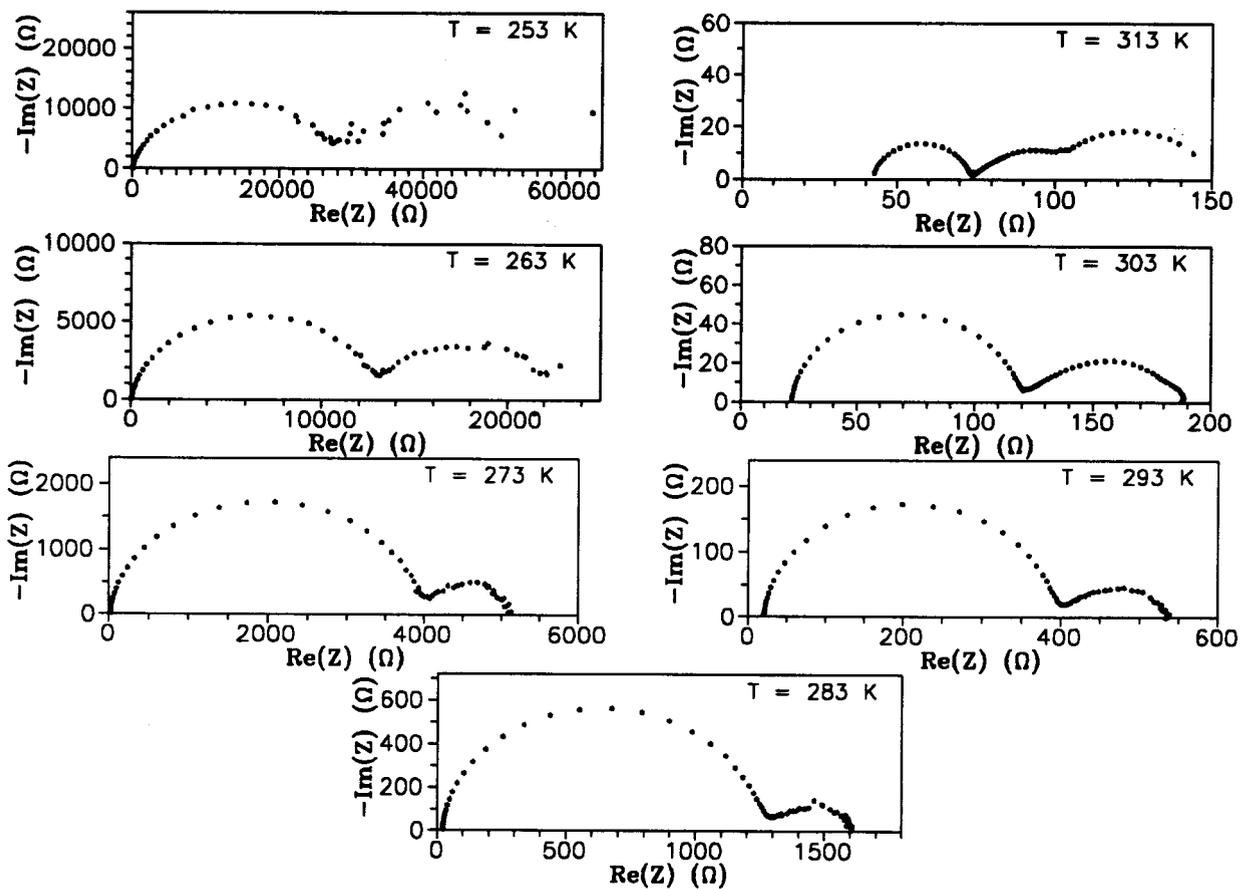


Fig. VI.14 : Influence de la température sur les diagrammes d'impédance des solutions S-NH₃
(C = 3 M - Electrode d'or de 0.0314 cm²)

polysulfures tendent vers une limite finie pour les stoechiométries très élevées, c'est à dire pour les solutions de soufre.

VI.6. Résultats - Interprétation - Discussion

Nous avons donc obtenu un ensemble de résultats sur les impédances électrochimiques des solutions Li_2S_n , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{S}_4$ et S-NH_3 . Ces premiers résultats nous indiquent que :

- le modèle utilisé peut rendre compte des résultats expérimentaux pour les solutions étudiées en faisant varier température, concentration ou stoechiométrie ;

- l'intérêt des MCNL est limité quand deux phénomènes ont des caractéristiques cinétiques proches et que les diagrammes correspondants sont mal résolus ;

- nous observons des diagrammes composés de deux parties distinctes ; une partie haute fréquence interprétée par une résistance de transfert de charge et une impédance de Gerischer, et une partie basse fréquence mettant en jeu deux impédances de Gerischer dont la résolution ne peut s'effectuer que dans certaines conditions (milieu ammonium et hautes températures) ;

- les impédances expérimentales augmentent toujours quand la concentration ou la température décroît ;

- le profil des diagrammes est d'autant mieux défini que le milieu est acide, parce que les valeurs d'impédance ne sont pas alors très élevées. La concentration de NH_4^+ joue donc un rôle très important dans le mécanisme électrochimique ;

- les paramètres du modèle déterminés par les MCNL évoluent toujours régulièrement. Mais l'augmentation de stoechiométrie et/ou le passage en milieu neutre entraîne des difficultés de dépouillement causées par l'augmentation des impédances expérimentales ;

- la continuité des diagrammes obtenus par l'étude du passage entre le milieu acide et le milieu neutre montre que le mécanisme électrochimique au voisinage du potentiel d'équilibre est le même en milieu lithium et en milieu ammonium : l'impédance de Gerischer à haute fréquence doit être associée à la même réaction chimique en milieu lithium qu'en milieu ammonium ;

- les diagrammes des solutions S-NH_3 sont dans la continuité des diagrammes obtenus pour les solutions de polysulfures.

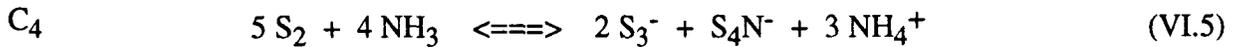
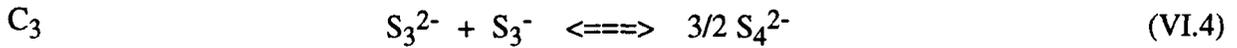
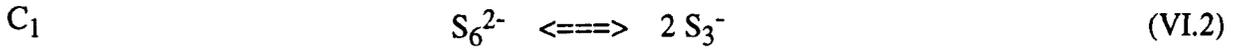
Les études de voltampérométrie cyclique montrent que l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} en S_3^- joue un rôle très important dans les mécanismes électrochimiques des vagues d'oxydoréduction de S_3^- et de S_6^{2-} . L'influence de la cinétique de cet équilibre est observée à toute température et dans la plupart des solutions étudiées. Comme l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} met en jeu l'espèce oxydée du couple $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$, on pourrait penser que cet équilibre est une des réactions chimiques associée au transfert de charge, et conduirait à une impédance de Gerischer. Nous allons démontrer ci-dessous que ce n'est pas le cas.

Les résultats d'impédance et de voltampérométrie cyclique montrent que l'ion ammonium joue un rôle très important : le réarrangement de S_3^{2-} avec NH_4^+ peut être une deuxième réaction chimique couplée.

La voltampérométrie cyclique montre également que S_3^{2-} se réarrange avec S_3^- suivant l'inverse de la dismutation de S_4^{2-} . Nous avons donc une troisième réaction couplée possible.

Nous pouvons aussi faire intervenir le réarrangement des espèces produites par la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ . La voltampérométrie cyclique nous indique que ce mécanisme participe à l'exaltation de la réduction de S_3^- .

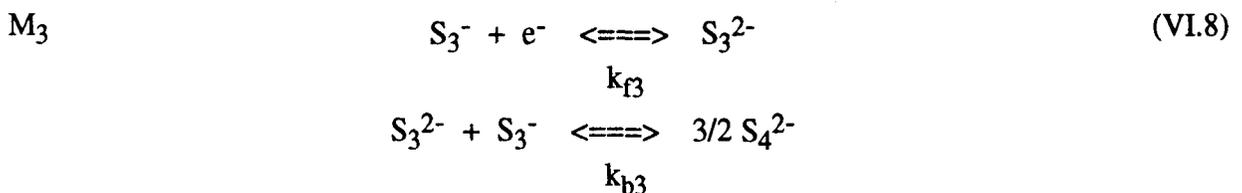
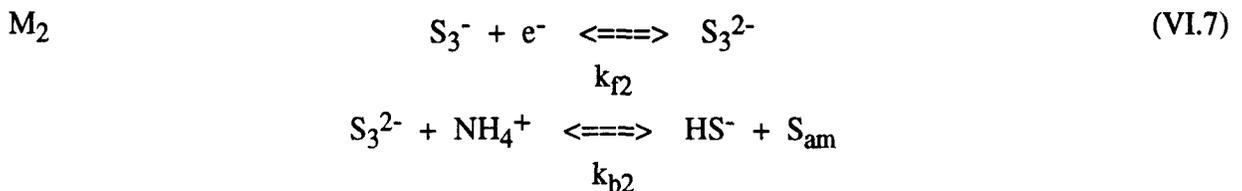
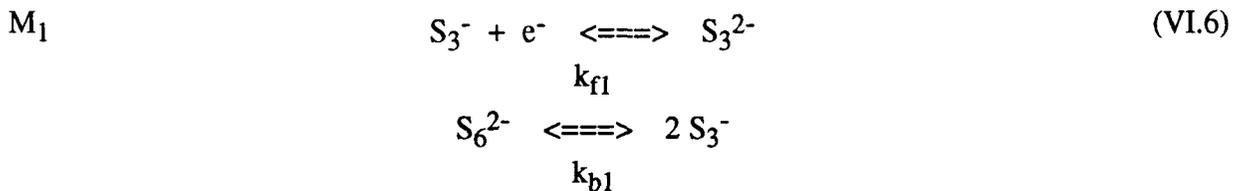
Nous avons donc plusieurs possibilités de réactions chimiques couplées au couple S_3^-/S_3^{2-} au voisinage de l'équilibre. Ces réactions sont les suivantes :



La première impédance de Gerischer ne peut être interprétée que par trois des quatre réactions citées car la réaction C_4 est une conséquence de C_2 .

Nous savons par le dépouillement des résultats d'impédance que la constante cinétique de la première impédance de Gerischer est très grande devant les constantes cinétiques des impédances de Gerischer observées à basse fréquence. Nous pouvons donc simplifier le mécanisme électrochimique en considérant que les réactions couplées mises en jeu à basse fréquence ne perturbent pas la cinétique de l'impédance de Gerischer à haute fréquence et nous ne commençons pas à examiner l'ensemble du phénomène haute fréquence.

Trois mécanismes possibles peuvent être envisagés pour le mécanisme de transfert de charge et pour l'impédance de Gerischer observée à haute fréquence :



Pour ces différents mécanismes, la constante cinétique k_{G1} s'écrit (Eq. V.24, V.27 et V.30) :

$$\text{- pour } M_1 : \quad k_{G1} = 4 k_{b1} [S_3^-] + k_{f1} \quad (\text{VI.9})$$

$$\text{- pour } M_2 : \quad k_{G1} = k_{f2} ([S_3^-] + [NH_4^+]) + k_{b2} \quad (\text{VI.10})$$

$$\text{- pour } M_3 : \quad k_{G1} = k_{f3} ([S_3^-] + [S_3^{2-}]) + k_{b3} \quad (\text{VI.11})$$

Nous discutons l'expression de la constante cinétique k_{G1} parce que son écriture algébrique s'interprète facilement, contrairement à l'expression de A_{G1} . Nous ne connaissons pas les valeurs des constantes de vitesse aller et retour des équilibres chimiques mis en jeu (Chap. V). Par contre, nous savons comment évoluent les équilibres chimiques cités ci-dessus.

Les études de voltampérométrie cyclique et spectroscopiques nous permettent d'affirmer que :

$$k_{b1} \gg k_{f1} \quad (\text{VI.12})$$

$$k_{f2} \gg k_{b2} \quad (\text{VI.13})$$

$$k_{b3} \gg k_{f3} \quad (\text{VI.14})$$

Les expériences montrent que la constante k_{G1} dépend énormément de la concentration de NH_4^+ parce que :

1- Pour les solutions $(NH_4)_2S_4$, les variations de k_{G1} avec la concentration de la solution montrent que k_{G1} est proportionnelle à C_0 (Fig. VI.5). A $10^\circ C$, on obtient :

$$k_{G1} = 116 C_0 \quad (\text{VI.15})$$

Nous savons que la stoechiométrie des solutions $(NH_4)_2S_4$ impose que $[NH_4^+] = 2 C_0$. A $10^\circ C$, l'équation (VI.14) devient donc :

$$k_{G1} = 58 [NH_4^+] \quad (\text{VI.16})$$

La constante cinétique k_{G1} est donc proportionnelle à NH_4^+ .

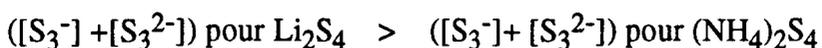
2- L'étude du passage du milieu ammonium au milieu lithium nous indique que k_{G1} varie exponentiellement avec x (Fig. VI.11) pour les solutions $Li_x(NH_4)_{2-x} S_4 \cdot NH_3$. Les études de voltampérométrie cyclique au voisinage du potentiel d'équilibre pour les solutions Li_2S_4 et $(NH_4)_2S_4$ nous indiquent, pour les mêmes conditions expérimentales, que :

$$[S_3^{2-}] \text{ pour } Li_2S_4 \gg [S_3^{2-}] \text{ pour } (NH_4)_2S_4$$

$$[S_3^-] \text{ pour } Li_2S_4 \neq [S_3^-] \text{ pour } (NH_4)_2S_4$$

Les espèces S_3^- et S_3^{2-} sont minoritaires dans ces solutions. Cependant la somme des concentrations des espèces conjuguées du couple S_3^-/S_3^{2-} à l'équilibre peut être estimée à partir des expériences de voltampérométrie cyclique [1-4] et on trouve qu'elle est

légèrement plus élevée en milieu lithium qu'en milieu acide. On peut donc affirmer que :



Nous en concluons que la somme des concentrations des espèces conjuguées du couple S_3^- / S_3^{2-} ne peut pas varier exponentiellement avec x . Le mécanisme M_3 ne peut être donc la cause de l'impédance de Gerischer à haute fréquence. L'expression de k_{G1} décrit par le mécanisme M_1 montre que k_{G1} varie avec la concentration de S_3^- . Or, le passage du milieu lithium au milieu ammonium ne peut pas entraîner une variation exponentielle de $[S_3^-]$ avec x . L'équilibre de dissociation de S_6^{2-} n'est donc pas impliqué dans la première impédance de Gerischer.

Pour les solutions de stoechiométrie 4, la voltampérométrie cyclique nous indique que l'intensité de la réduction de NH_4^+ , dans les mêmes conditions expérimentales, est très forte en milieu acide et très faible en milieu lithium. Le passage entre le milieu acide et le milieu lithium ne peut donc s'interpréter que par une chute brutale de la concentration de NH_4^+ avec x . La variation de k_{G1} avec x est donc corrélée à la variation de NH_4^+ .

L'ensemble de ces résultats montre que la première impédance de Gerischer est attribuable au réarrangement de S_3^{2-} en milieu acide. L'équilibre de dissociation de S_6^{2-} et le réarrangement de S_3^{2-} avec S_3^- ne peuvent pas interpréter les variations de k_{G1} .

Les résultats expérimentaux montrent que la constante cinétique k_{G1} est très grande devant les constantes cinétiques k_{G2} et k_{G3} . La voltampérométrie cyclique nous indique que l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} joue un rôle très important en milieu acide et en milieu neutre, à toute température. La cinétique de cet équilibre est donc très rapide. La simulation des expériences de voltampérométrie cyclique (Chap. II - Fig. II.36.b) indiquent que les constantes de vitesse associées à l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} sont au moins égales à $k_{f1} \# 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_{b1} \# 10^2 \text{ s}^{-1}$. L'attribution à la dissociation de S_6^{2-} d'une des impédances de Gerischer observées à basses fréquences doit donc être exclue. Comme nous n'avons pas mis en évidence d'impédance de Gerischer de constante cinétique supérieure à k_{G1} , l'impédance de Gerischer associée à l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} ne peut qu'être "noyée" dans la résistance de transfert de charge. Comme cette impédance ne peut être située dans un domaine de fréquence supérieure à celui de la résistance de transfert de charge, son étendue est obligatoirement faible. Ceci est compatible avec une constante cinétique très grande car l'étendue est inversement proportionnelle à la racine carrée de la constante cinétique de l'impédance de Gerischer.

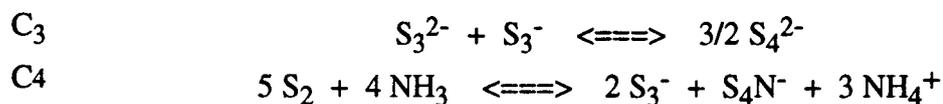
La partie haute fréquence des diagrammes expérimentaux est donc interprétée par la somme de la résistance de transfert de charge du couple S_3^-/S_3^{2-} suivie d'une impédance de Gerischer attribuée au réarrangement de S_3^{2-} en milieu acide. L'impédance de Gerischer liée à l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} n'est pas observée car sa constante cinétique est très grande devant celle du réarrangement de S_3^{2-} avec NH_4^+ .

La partie basse fréquence des diagrammes expérimentaux est composée de deux impédances de Gerischer. Ces deux impédances ne sont résolues que dans certaines conditions expérimentales :

- une température très élevée ($> 30^\circ \text{C}$),

- une solution très concentrée ($> 1 \text{ M}$),
- un milieu fortement acide,
- une stoechiométrie élevée ($n > 4$ pour $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ et $n > 6$ pour Li_2S_n).

Parmi les équilibres chimiques cités dans le début de ce paragraphe, deux des quatre équilibres peuvent être associés aux impédances de Gerischer observées dans la partie basse fréquence :



Nous ne pouvons pas proposer une expression analytique des constantes cinétiques pour k_{G2} et k_{G3} , parce qu'elles ne peuvent être dissociées. Elles se situent en effet dans un domaine de fréquence très proche, contrairement à la constante cinétique k_{G1} . Nous ne pouvons pas traiter séparément les deux phénomènes.

Si on observe les variations des paramètres cinétiques k_{G1} , k_{G2} et k_{G3} à haute température (Fig.VI.9), on s'aperçoit que k_{G1} et k_{G2} augmentent avec n tandis que k_{G3} décroît quand n augmente. Nous savons que la réaction C_4 est consécutive à la réaction C_2 . Il est donc raisonnable de penser que la cinétique de C_4 est d'autant plus importante que celle de C_2 est élevée. Partant de cette constatation, l'impédance de Gerischer Z_{G2} pourrait être attribuable à la réaction C_4 , et la troisième impédance de Gerischer est alors attribuable à l'inverse de la dismutation de S_4^{2-} .

VI.7. Conclusion

L'étude des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide par la méthode des impédances électrochimiques nous a permis d'étudier le mécanisme électrochimique de transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre. Pour toutes les solutions étudiées, il est remarquable que ce mécanisme soit identique. Le transfert électronique dû au couple $\text{S}_3^- / \text{S}_3^{2-}$ est toujours couplé à plusieurs équilibres chimiques en phase homogène. Ceci nous a permis d'illustrer expérimentalement la notion d'impédance de Gerischer. Toutes les impédances observées sont les conséquences directes des différents modes de réarrangement de S_3^{2-} ; la cinétique de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} étant trop rapide pour être observable aux fréquences utilisées. Il est également remarquable que le modèle proposé pour décrire les impédances soit valable dans un domaine expérimental aussi vaste.

L'étude des solutions de polysulfures mixtes a permis de montrer indiscutablement que le milieu lithium n'était pas un milieu neutre. Ce résultat a été aussi mis en évidence par la voltampérométrie cyclique mais les solutions étaient en présence d'électrolyte support ; ce qui n'est pas le cas pour les solutions étudiées en impédance électrochimique. Nous avons donc obtenu des résultats cohérents et complémentaires par l'intermédiaire de deux techniques électrochimiques appliquées à l'étude des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac.

VI.8. Bibliographie

- 1 C. Jehoulet
Thèse de Doctorat, n° 443, Lille, 1989.
- 2 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 292, 153, 1990.
- 3 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
- 4 C. Jehoulet, A. Demortier, J.P. Lelieur
J. Electroanal. Chem. 296, 77, 1990.
- 5 E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur
5ème Forum sur les impédances électrochimiques (C. Gabrielli éditeur), Montrouge, 135,
28 novembre 1991.

Conclusion Générale

Nous avons étudié les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide en utilisant deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la méthode des impédances électrochimiques. Notre objectif était d'identifier les différentes vagues d'oxydation et de réduction des espèces chimiques de ces solutions, c'est à dire principalement des ions polysulfures. Notre objectif était aussi de proposer les mécanismes pour les oxydoréductions observées.

Notre méthode a consisté à étudier des solutions de composition parfaitement contrôlée parce qu'elles étaient préparées *in situ* dans l'ammoniac : solutions de polysulfures de lithium $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ et solutions de polysulfures d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$. Nous avons ainsi profité de la possibilité offerte par l'ammoniac d'examiner facilement l'influence de l'acidité du milieu. Cette démarche a été utile pour mettre en évidence certains aspects généraux. Il est maintenant établi que derrière la très grande diversité apparente des résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique et d'impédance apparaissent la continuité et la cohérence des propriétés.

Certains aspects généraux peuvent être mis en évidence :

1- Le potentiel d'équilibre des solutions est bien défini. Il est contrôlé par la concentration des deux espèces du couple redox $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$. Ces deux espèces jouent un rôle important dans les propriétés observées.

2- Nous avons observé que la plupart des vagues d'oxydoréduction sont influencées par des réactions ou des équilibres homogènes antécédents ou consécutifs à la réaction de transfert de charge. Pour chacune de ces vagues, nous avons proposé un mécanisme. Certains de ces mécanismes ont été confirmés par des simulations. Tous les mécanismes de réduction ou d'oxydation proposés sont monoélectroniques, alors que beaucoup de travaux antérieurs faisaient appel à des mécanismes biélectroniques.

3- Nous montrons pour la première fois que S_6^{2-} , polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac, présente deux réductions consécutives à un électron, et nous avons observé la réversibilité de la première. Nous montrons aussi, grâce à l'étude de l'influence de la température et de la vitesse de balayage, que la réduction de S_3^- et celle de S_6^{2-} sont fortement influencées par l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} . La comparaison des voltammogrammes simulés et des voltammogrammes expérimentaux a permis de déterminer une limite inférieure des constantes de vitesse de cet équilibre de dissociation. Cette estimation permet de comprendre que cet équilibre ne puisse être mis en évidence par la méthode des impédances.

4- Nous avons montré que le polysulfure S_3^{2-} , produit par la réduction de S_3^- a deux modes possibles de réarrangement en solution : le mode faisant intervenir S_3^- est prédominant en milieu lithium ; l'autre mode fait intervenir NH_4^+ et il est prépondérant en milieu ammonium. Lorsque ce second mode de réarrangement intervient, il exalte les réductions de S_3^- et de S_6^{2-} , car la réaction de S_3^{2-} avec NH_4^+ redonne S_6^{2-} et S_3^- .

5- Nous avons pu identifier la réduction de NH_4^+ dans certaines solutions. Ceci nous a permis de montrer la présence d'une faible concentration de NH_4^+ dans les solutions Li_2S_4 , Li_2S_5 et Li_2S_6 (par ordre de concentration croissante). Cette présence ne peut être attribuée qu'à la dismutation faible mais indiscutable de S_6^{2-} en milieu lithium. Les mesures d'impédance confirment ce résultat. Les travaux spectroscopiques antérieurs n'avaient mis en évidence la dismutation de S_6^{2-} qu'en milieu ammonium où elle est assez forte. Nos résultats montrent que l'ion ammonium n'influence que les mécanismes de réduction et pas ceux d'oxydation.

6- Nos résultats montrent que les oxydations observées dépendent assez peu de la composition de la solution étudiée. Le principal massif anodique est approximativement indépendant de la composition, de la concentration, de l'acidité et de la nature de l'électrode. L'interprétation de ces vagues a été difficile ; elle fait intervenir plusieurs espèces intermédiaires (S_6^- , S_4^-) qui n'existent pas à l'équilibre. C'est probablement les caractéristiques de ce massif qui ont conduit des auteurs à suggérer que tous les polysulfures s'oxydent au même potentiel. Nous avons vu que cette affirmation est inexacte dans l'ammoniac liquide.

7- Dans les solutions étudiées, pour des températures supérieures à -40°C , nous avons mis en évidence la réduction de S_8 . Cette réduction est observable parce que la solubilisation de S_8 est très lente dans l'ammoniac liquide. Nous avons vu que S_8 ne peut résulter ni de l'oxydation de S_4^{2-} , ni de celle de S_6^{2-} . Nous proposons un mécanisme pour la réduction de S_8 , qui est d'abord un mécanisme monoélectronique.

8- Les mesures d'impédance au voisinage du potentiel d'équilibre des solutions ont permis de mettre en évidence le couplage de réactions chimiques au mécanisme de transfert faisant intervenir S_3^- et S_3^{2-} . Les solutions étudiées offrent donc la première illustration de la notion d'impédance de Gerischer. Nos expériences mettent en évidence jusqu'à trois impédances de Gerischer pour une solution donnée. Le modèle utilisé rend compte de toutes les observations expérimentales.

L'interprétation de nos expériences électrochimiques a été facilitée par les travaux spectroscopiques antérieurs, mais l'approfondissement de l'interprétation des mécanismes d'oxydoréduction nécessite maintenant le couplage direct des méthodes électrochimiques et des méthodes spectroscopiques rapides. Ce couplage permettrait en particulier de mettre en évidence les espèces intermédiaires proposées dans ces mécanismes. Contrairement à des travaux de la littérature, notre interprétation ne repose que sur des mécanismes monoélectroniques qui sont finalement assez simples. Ces résultats peuvent servir de repère pour des études relatives à la chimie et à l'électrochimie des polysulfures dans d'autres solvants.

