

N° d'ordre : 1384

50376
1994
249

25 102 561
50376
1994
249

THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES DE LILLE**



pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
en Spectrochimie

par

Patrick LEGHIÉ

Ingénieur H.E.I.

**ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES ET
ÉLECTROCHIMIQUES DES SOLUTIONS DE
POLYSULFURES DE LITHIUM DANS LE
N,N-DIMÉTHYLFORMAMIDE (DMF)**

soutenue le 21 Octobre 1994, devant la commission d'examen :

Président : J.C. MERLIN

Rapporteurs : M. DELAMAR
V. PLICHON

Examineurs : A. DEMORTIER
J.P. LELIEUR
E. PICQUENARD



030 054731 4

Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote

à mes parents

à Pascale

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles (HEI) de LILLE. Ce laboratoire fait partie du laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 du CNRS), dirigé par Monsieur CORSET. Qu'il me soit permis de remercier mes collègues du laboratoire pour leur accueil et leur disponibilité.

Je tiens à remercier plus particulièrement J.P. LELIEUR qui m'a initié à la recherche et qui m'a permis de découvrir une façon d'être et de penser très différente et bien plus enrichissante que la théorie scolaire. Ses conseils, sa patience et nos nombreuses discussions ont permis à ce travail d'être mené à bien. Je lui renouvelle mes remerciements sincères.

Je remercie A. DEMORTIER et E. LEVILLAIN qui m'ont initié aux techniques électrochimiques et qui ont participé largement à la décomposition des spectres et à la réalisation des simulations numériques des voltammogrammes.

Je remercie également Monsieur l'Abbé LEPOUTRE, Professeur Emérite à la Faculté Libre des Sciences de Lille, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'associe à ces remerciements A. LORRIAUX pour la réalisation des spectres Raman au LASIR de Villeneuve d'Ascq et E. DENNEULIN pour l'utilisation du FTIR situé en HEI.

Je n'oublie pas Vincent PINON, Frédéric GAILLARD et Noëlle GOBELTZ, ex-thésards et thésards, pour leur contribution à ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur de constituer le jury de thèse : Monsieur J.C. MERLIN, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, comme président de la commission d'examen ; Messieurs M. DELAMAR, Professeur à l'Université de PARIS VII, et V. PLICHON, Directeur de Recherche au CNRS, comme rapporteurs de ma thèse ; Monsieur E. PICQUENARD, Maître de Conférence à l'Université de PARIS VI, comme membre du jury.

Je remercie Monsieur VITTU, Directeur de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles (HEI) de LILLE ainsi que les enseignants et le personnel administratif et technique de l'école pour leur accueil.

Je remercie Madame Nathalie DESWARTE et Mademoiselle Marie-Liesse JAECK pour la réalisation de ce manuscrit, ainsi que Messieurs F.X. CORDONNIER et J. DEHONDT pour l'efficacité dont ils ont fait preuve lors de la reprographie de ce document.

J'ai bénéficié pendant le déroulement de cette thèse d'une bourse de Doctorat pour Ingénieur (BDI) cofinancée par la Région Nord-Pas-de-Calais et le CNRS et d'un complément de bourse de l'Association Fondation Norbert SEGARD. Je tiens à les remercier de la confiance qu'ils m'ont accordée.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I. Etudes spectrophotométriques : Travaux antérieurs ; Méthodes expérimentales et théoriques.	
Introduction.	5
I.1 : Analyse des travaux antérieurs.	5
I.2 : Méthodes expérimentales.	10
I.3 : Traitement des données et décomposition de spectres d'absorption.	12
Conclusion.	23
Bibliographie.	24
Chapitre II. Etudes spectrophotométriques : Solutions Li_2S_6 -DMF.	
Introduction.	29
II.1 : Décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF sans tenir compte de la structure vibronique de S_3^- à 617 nm.	31
II.2 : Décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF en tenant compte de la structure vibronique de S_3^- à 617 nm.	42
II.3 : Etude quantitative de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .	54
Conclusion.	60
Bibliographie.	62
Chapitre III. Etudes spectrophotométriques : Solutions Li_2S_n -DMF ($n \neq 6$).	
Introduction.	65
III.1 : Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF, avec $n < 6$.	66
III.2 : Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF, avec $n > 6$.	76
Conclusion.	92
Bibliographie.	93

Chapitre IV. Etude des solutions Li_7S_n -DMF par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Introduction.	97
IV.1 : Travaux antérieurs.	97
IV.2 : Méthodes expérimentales.	100
IV.3 : Traitement des données et décomposition des spectres.	101
IV.4 : Résultats.	102
Conclusion.	109
Bibliographie.	110

Chapitre V. Etude vibrationnelle des solutions Li_2S_n -DMF.

Introduction.	115
V.1 : Travaux antérieurs.	115
V.2 : Méthodes expérimentales.	122
V.3 : Présentation et discussion des spectres obtenus.	124
Conclusion.	144
Bibliographie.	146

Chapitre VI. Etude électrochimique des solutions Li_2S_n -DMF et S_8 -DMF.

Introduction.	151
VI.1 : Travaux antérieurs.	151
VI.2 : Techniques expérimentales.	162
VI.3 : Etude des solutions Li_2S_6 -DMF.	175
VI.4 : Etude des solutions Li_2S_n -DMF, avec $n \neq 6$.	189
VI.5 : Etude des solutions de S_8 -DMF.	206
Conclusion.	231
Bibliographie.	233

Conclusion générale.	235
----------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Quelques aspects de la chimie du soufre sont bien caractéristiques de cet élément : il présente de nombreux états d'oxydation et une aptitude marquée à la caténation, c'est-à-dire à la formation de chaînes -S-S- de longueur variable. La caténation augmente le nombre de formes oxydées et de formes réduites du soufre, ce qui est à l'origine du nombre élevé de polysulfures observés dans différents solvants. Il est souvent difficile de différencier les caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques de ces polysulfures. Cette différenciation est particulièrement difficile en solution parce que des réactions de dissociation et de dismutation conduisent à la présence simultanée de plusieurs polysulfures dans une solution donnée [1-19]. L'équilibre de dissociation



est à l'origine de la présence en solution de deux polysulfures ayant le degré d'oxydation $-1/n$. L'équilibre de dissociation entre le polysulfure S_n^{2-} et le radical S_3^- sera toujours rencontré dans les solutions étudiées dans ce mémoire. L'équilibre de dismutation de S_n^{2-}



conduit à la présence en solution de trois polysulfures ayant un degré d'oxydation différent. La dismutation d'un polysulfure peut aussi être complète. Il faut indiquer que la dismutation et la dissociation des polysulfures dépendent beaucoup du solvant considéré. Les formes réduites du soufre ont été étudiées à plusieurs reprises par réduction électrochimique du soufre [14-18]. Ces travaux avaient surtout pour but de comprendre le mécanisme de cette réduction électrochimique. Ces expériences d'électrochimie ont souvent été conduites sans une caractérisation spectroscopique suffisante des polysulfures.

Une étude détaillée des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide a été effectuée dans notre laboratoire [1-11]. Ce solvant était particulièrement bien adapté à cette étude parce qu'il solubilise le soufre et le lithium, et qu'il permet donc de préparer des solutions $Li_2S_n-NH_3$ en une seule étape, en contrôlant parfaitement la valeur de n , c'est-à-dire la stoechiométrie des solutions. Ces solutions ont d'abord été étudiées par des méthodes spectroscopiques et ensuite par des techniques électrochimiques. Il faut indiquer que, en ce qui concerne la solubilisation du soufre, l'ammoniac est très différent des autres solvants : le soufre passe en solution dans l'ammoniac par dismutation redox [6], alors que dans la plupart des solvants usuels, le soufre passe en solution sous forme de cycle S_8 .

L'objectif de ce travail était d'identifier et de caractériser les polysulfures dans un solvant où le soufre passe en solution sans se dismuter. Nous avons choisi d'étudier les solutions de polysulfures de lithium (Li_2S_n) dans la diméthylformamide (DMF).

Des spectres d'absorption, publiés dans la littérature, de solutions de polysulfures dans le DMF, montrent, en effet, des différences très importantes avec ceux qui ont été observés dans l'ammoniac [3,16]. Le DMF (contrairement au DMSO par exemple) permet d'effectuer des études dans une grande gamme de températures, et l'étude de l'influence de la température nous semble très utile pour comprendre les mécanismes électrochimiques. Dans les travaux antérieurs, la réduction électrochimique du soufre S_8 n'avait été étudiée qu'à la température ambiante.

Nous avons étudié les solutions Li_2S_n -DMF en utilisant la spectrophotométrie, la résonance paramagnétique électronique (RPE), les spectroscopies infrarouge et Raman, et la voltampérométrie cyclique. Nous présenterons les résultats de nos travaux dans cet ordre.

Il est indispensable d'utiliser la spectrophotométrie pour caractériser ces solutions très colorées. L'exploitation des spectres d'absorption est cependant difficile à cause du recouvrement des bandes d'absorption. Nous avons donc porté notre effort sur la décomposition des spectres d'absorption. Nous avons en particulier caractérisé, de manière détaillée, les bandes d'absorption de S_6^{2-} .

Nos expériences de spectrophotométrie montrent que S_6^{2-} n'est pas le polysulfure le moins réduit qui existe dans le DMF, contrairement à l'ammoniac. Cette méthode permet de montrer que deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} existent. Nous les identifions comme S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . L'identification de S_8^{2-} est confirmée par la mise en évidence de S_4^- par des études RPE. Nos résultats indiquent que S_6^{2-} n'est pas, ou peu, dismuté, mais que les autres polysulfures sont au moins partiellement dismutés. Ceci conduit à l'observation du radical S_3^- dans toutes les solutions étudiées. La concentration de S_3^- a été déterminée par spectrophotométrie, RPE et spectroscopie infrarouge. Nous avons pu réaliser une décomposition de la structure vibronique de la bande visible de S_3^- , alors que cette structure est à peine perceptible sur le spectre expérimental. Nos résultats montrent que le polysulfure S_6^{2-} n'a pas la même structure dans l'ammoniac et le DMF : sa bande d'absorption visible est située à 440 nm dans l'ammoniac et à 480 nm dans le DMF, et les fréquences de vibration Raman de S_6^{2-} dans ces deux solvants présentent aussi des différences.

Les résultats de nos études spectroscopiques ont contribué à l'interprétation des expériences d'électrochimie, et ont permis de réexaminer le mécanisme de réduction du soufre dans le DMF. Nos expériences et la simulation numérique des mécanismes électrochimiques montrent, en particulier, que le polysulfure cyclique S_{8c}^{2-} présente une certaine stabilité à basse température (-60°C), alors que ce cycle s'ouvre très rapidement à la température ambiante pour former le polysulfure S_8^{2-} qui est vraisemblablement sous forme de chaîne : nous le noterons S_8^{2-} ou $S_{8\ell}^{2-}$.

CHAPITRE I

Etudes spectrophotométriques : Bibliographie ; Méthodes expérimentales ; Traitement des données et décomposition des spectres.

	Introduction.	5
I.1	Analyse des travaux antérieurs	5
	I.1.1 Travaux relatifs à l'ammoniac liquide.	
	I.1.2 Travaux relatifs à d'autres solvants.	
I.2	Méthodes expérimentales	10
	I.2.1 Le spectrophotomètre.	
	I.2.2 La réalisation des spectres d'absorption.	
	I.2.3 Les cellules optiques.	
	I.2.4 La préparation des solutions.	
I.3	Traitement des données et décomposition de spectres d'absorption	12
	I.3.1 Traitement des données.	
	a) Correction des irrégularités d'absorbance.	
	b) Lissage des spectres.	
	I.3.2 Décomposition des spectres d'absorption.	
	a) Méthode des moindres carrés non linéaires.	
	b) Choix du profil des bandes.	
	I.3.3 Décomposition des spectres de quelques solutions.	
	a) Contribution du quartz et du solvant.	
	b) Décomposition des spectres des solutions Li ₇ S-DMF.	
	c) Décomposition des spectres des solutions S _q -DMF.	
	Conclusion.	23
	Bibliographie.	24

CHAPITRE I

ÉTUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES :

Bibliographie ; méthodes expérimentales ; traitement des données et décomposition des spectres.

Introduction

Les solutions de polysulfures dans le DMF sont fortement colorées ; leur couleur dépend surtout de la température et de la stoechiométrie n : une solution Li_2S_6 -DMF est bleue à l'ambiante, verte vers $-30\text{ }^\circ\text{C}$, orangée vers $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Une solution Li_2S_8 -DMF est violette à l'ambiante et rouge vers $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Ces changements de couleur traduisent la présence d'espèces chimiques différentes. Les études spectrophotométriques ont pour but de déterminer les différentes bandes d'absorption observables dans ces spectres, et d'identifier les polysulfures dont elles proviennent. Ceci nécessite que les spectres soient pris dans d'excellentes conditions et que leur décomposition soit effectuée avec méthode. Nous examinerons dans ce chapitre les travaux antérieurs effectués dans l'ammoniac liquide puis dans d'autres solvants. Nous présenterons l'instrumentation utilisée et le traitement des spectres avant leur décomposition. Nous détaillerons ensuite la méthode de décomposition et présenterons les résultats obtenus pour les solutions Li_2S -DMF et S_8 -DMF. Dans le chapitre II, les solutions Li_2S_6 -DMF seront très attentivement étudiées. Ces solutions permettent, en effet, de caractériser les espèces S_3^- et S_6^{2-} . Il est important de bien caractériser ces espèces, car nos travaux montrent qu'elles sont observées dans toutes les solutions de polysulfures dans le DMF. Ces études montreront que le polysulfure S_6^{2-} n'est pas dismuté et qu'il a des caractéristiques différentes de celles qui ont été déterminées dans l'ammoniac. L'équilibre entre S_3^- et S_6^{2-} sera étudié et la bande visible de S_3^- , qui est l'enveloppe d'une structure vibronique, fera l'objet d'une étude particulière pour déterminer les composantes de cette structure. Dans le chapitre III, l'étude des solutions Li_2S_n -DMF ($n>6$) montrera alors que S_6^{2-} n'est pas le polysulfure de degré supérieur et que S_8^{2-} et S_{10}^{2-} existent et sont partiellement dismutés. L'étude des solutions Li_2S_n -DMF ($n<6$) montrera que les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} sont fortement dismutés. L'étude des spectres permettra d'identifier le polysulfure S_5^{2-} .

I.1 Analyse des travaux antérieurs

Depuis les années 70, plusieurs auteurs ont étudié les solutions de soufre dans des solvants non aqueux et ont montré que les solutions de polysulfures sont colorées. La coloration de ces solutions les a donc poussés à effectuer des études spectrophotométriques.

La préparation des solutions de polysulfures, comme l'a montré Rauh [13], peut se faire de différentes façons :

i) par réduction du soufre par un métal alcalin dans un solvant :



Cette méthode implique que l'alcalin et le soufre soient solubles dans le solvant ; seuls, l'ammoniac et la méthylamine possèdent cette propriété. Comme nous le verrons par la suite, il est alors possible d'évaporer l'ammoniac et de reprendre le résidu par un autre solvant.

ii) par réduction du soufre par un sulfure alcalin du type Li_2S :



Cette méthode est approximative car elle dépend de la pureté et de la précision de la stoechiométrie du Li_2S qui est souvent de provenance commerciale.

iii) par réduction électrochimique du soufre sur électrode d'or, de platine ou de carbone vitreux [16-18] ; cette méthode ne permet ni le contrôle de la stoechiométrie ni celle de la concentration des solutions.

Nos études spectrophotométriques ont été réalisées sur des solutions préparées par les deux premières méthodes.

I.1.1 Travaux relatifs à l'ammoniac liquide

Dubois [1-6] et Pinon [7-11] ont étudié les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide et dans quelques amines. Le soufre se solubilise facilement dans l'ammoniac et subit une réaction de dismutation redox. Les études dans l'ammoniac ont montré qu'une espèce de degré d'oxydation zéro, mais différente du soufre S_8 , existe dans l'ammoniac liquide ; cette espèce, notée S_{am} , n'est pas identifiée (certains auteurs proposent une molécule du type S_xNH_2^- [6, 31, 32]) mais elle est caractérisée par des bandes d'absorption [7]. Ces études montrent également que le polysulfure de degré supérieur est S_6^{2-} et qu'il est en équilibre avec S_3^- . Les polysulfures S_4^{2-} , S_3^{2-} et S_2^{2-} existent et sont caractérisés dans l'ammoniac liquide. S^{2-} est l'espèce la plus réduite pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$, elle est en équilibre avec HS^- dans les solutions acides ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$). Les caractéristiques spectroscopiques des polysulfures et autres espèces soufrées, identifiées dans l'ammoniac liquide, sont reportées dans le tableau I.1. Dans ce tableau, l'abréviation c.t.t.s. signifie "Charge Transfert To Solvent" ; la bande d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la température diminue.

Tableau I.1 :
Paramètres spectraux des polysulfures et d'autres
espèces soufrées identifiées dans l'ammoniac liquide [7, 1].

Espèce	λ (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
S ₃ ⁻	610, 268	4300, 4000
S ₆ ²⁻	440, 330, 288, 244	2410, 6960, 4425, 9520
S ₄ ²⁻	406, 329, 260	1080, 3260, 7510
S ₃ ²⁻	399, 322, 285-265, 248-233	540, 1980, c.t.t.s., c.t.t.s.
S ₂ ²⁻	383, 310, 287-270, 246-232	...,c.t.t.s., c.t.t.s.
S ²⁻	268	c.t.t.s.
HS ⁻	271	
S _{am} =S _x NH ₂ ⁻	420,300,260	310.x, 980.x, 1120.x

I.1.2 Travaux relatifs à d'autres solvants

Rauh [13] a étudié des solutions de polysulfures dans le THF, le DMSO, le DMA (diméthylacétamide), le MA (méthylacétate) et le DMF préparées par les méthodes de réduction chimique et électrochimique citées précédemment. La stoechiométrie de ces solutions variait de 4 à 100. Il nous paraît toutefois impossible de préparer ces solutions par solubilisation et réaction du lithium sur le soufre dans le DMF. Rauh remarque que le radical S₃⁻ n'est observé ni dans le THF ni dans le MA. Par contre, les spectres effectués sur des solutions dans le DMSO montrent non seulement la présence de S₃⁻ (par une bande à 618 nm), mais également un massif dont le maximum d'absorbance se déplace de 420 à 492 nm lorsque la stoechiométrie passe de 4 à 8. Pour les solutions Li₂S₈-DMSO, l'influence de la concentration (10⁻³ à 2 M) ne montre pas de déplacement de ce massif ; Rauh précise que ce fait expérimental ne prouve pas l'existence d'un équilibre entre S₈²⁻ et S₄⁻ comme le prétend Seel [19]. L'observation de Rauh indique peut-être que S₈²⁻ est le polysulfure de degré supérieur dans le DMSO. Nous montrerons, dans ce travail, que la position du massif observé vers 490 nm dans les solutions Li₂S₈-DMF dépend de la concentration, et nous interpréterons ce déplacement par l'existence de S₈²⁻ et de S₁₀²⁻.

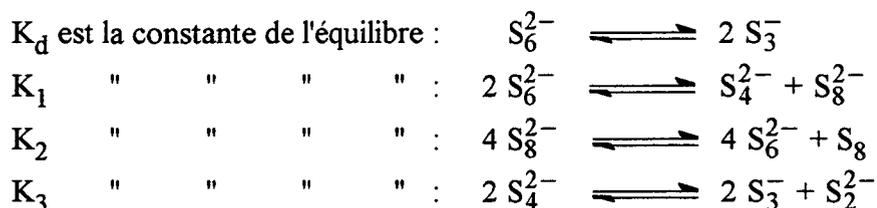
Seel [12] a étudié des solutions de polysulfures de sodium (Na₂S_n) dans le DMF et l'HMPA, préparées à partir de Na₂S₄ par ajouts contrôlés de soufre. Il a étudié ces solutions pour des valeurs de n comprises entre 4 et 16 pour le DMF, et comprises entre 4 et 80 pour l'HMPA. Il observe une bande à 617 nm dont l'intensité passe par un maximum pour n = 6 ; cette bande est attribuée à S₃⁻. Il observe, pour Na₂S_n-DMF, un massif situé vers 450-505 nm, dont le maximum d'absorbance se déplace jusque 505 nm quand n augmente ; il

attribue cette bande à S_8^{2-} . Cela représente un écart de 10 nm pour S_8^{2-} dans le DMSO et le DMF. Ce massif pourrait être composé de plusieurs bandes d'absorption appartenant à plusieurs polysulfures. De ce fait, il existerait dans ces deux solvants deux polysulfures peu réduits possédant chacun une bande d'absorption située respectivement vers 480 et 510 nm. Dans le DMSO, le polysulfure qui a sa bande d'absorption vers 480 nm serait en concentration majoritaire. Dans l'HMPA, c'est le polysulfure qui possède une bande d'absorption vers 510 nm qui serait en concentration majoritaire. De plus, si l'on observe les spectres publiés par Seel, on remarque que quand n varie de 6 à 8, un point isosbestique existe et se situe vers 553 nm ; pour $n > 8$, ce point isosbestique est situé à 565 nm. Cette observation suggère également que le massif situé vers 500 nm est composé de plusieurs bandes. On peut alors se demander si S_8^{2-} est le polysulfure de degré supérieur dans le DMF. Nous verrons au chapitre III que l'analyse des spectres d'absorption expérimentaux est difficile. Nous serons amené à conclure que, dans le DMF, deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} peuvent exister.

Seel propose, sans préciser où absorbe S_6^{2-} , des valeurs numériques pour la constante d'équilibre entre S_6^{2-} et S_3^- ($K = 0,069$ M) et pour la variation d'enthalpie et d'entropie de cette réaction ($\Delta H = 47,4$ kJ/mol et $\Delta S = 138$ J/K.mol) ; il donne également la valeur du coefficient d'extinction molaire de S_3^- à 618 nm : $\epsilon_{618} = 4850$ M⁻¹.cm⁻¹. Les solutions dans l'HMPA présentent les mêmes variations que les solutions dans le DMF lorsque la stoechiométrie varie de 4 à 8, mais la concentration relative de S_3^- est beaucoup plus importante que dans le DMF. Par contre, dès que n est supérieur à 8 (n variant jusque 80), on observe que le massif, situé vers 450-500 nm, se déplace jusqu'à 555 nm ; l'absorbance de ce massif augmente quand n croît. Seel décompose alors qualitativement ce massif comme la somme d'une bande située à 617 nm (S_3^-) et d'une bande située à 545 nm dont l'attribution n'est pas donnée, mais Seel affirme qu'elle n'appartient pas à S_8^{2-} . Il signale simplement sur un spectre que la molécule S_4 possède une bande d'absorption dans cette région. L'observation "d'oscillations" sur le massif situé vers 330 nm, le conduit à l'hypothèse de l'existence de S_2^- dans les solutions Na_2S_n -HMPA pour $n < 6$. Ces "oscillations" seraient dues à une structure vibronique dont les composantes seraient espacées de 600 cm⁻¹, ce qui correspond environ à la vibration Raman de S_2^- piégé dans un halogénure alcalin [33].

Enfin d'autres auteurs (Sawyer [14-15], Badoz [16], Hojo [17] et Paris [18]) ont étudié les spectres d'absorption des solutions de polysulfures dans des solvants tels que DMF, DMSO, Acétonitrile et DMA lors de la réduction électrochimique du soufre en solution. Ils observent, lors d'électrolyses effectuées à potentiel contrôlé, inférieur au potentiel de la première vague de réduction, des évolutions dans les spectres d'absorption quand la quantité de charges injectée dans la solution pendant l'électrolyse augmente. En effet, ils remarquent qu'une bande vers 500 nm croît quand la charge passe de 0 à 1,2 F, et qu'une bande d'absorption apparaît vers 600 nm quand la charge augmente de 1,5 à 2,7 F et que la bande située vers 500 nm se déplace alors vers 470 nm. Si les potentiels d'électrolyse sont inférieurs au potentiel de la seconde vague de réduction, ils observent que les bandes à 600 et 470 nm décroissent, alors qu'une

bande vers 430 nm croît quand la charge ayant traversé la solution augmente. Ces auteurs ont attribué ces différentes bandes d'absorption et ont déterminé leurs caractéristiques spectrales ainsi que des ordres de grandeur de constante d'équilibre. Dans le tableau I.2, nous avons regroupé les valeurs proposées par ces auteurs en notant que :



Il faut signaler que nous avons recalculé ces constantes d'équilibre afin de pouvoir les comparer, car les auteurs n'avaient pas forcément pris les mêmes coefficients stoechiométriques pour exprimer les équilibres de dismutation.

Tableau I.2 :

Paramètres spectraux et valeur des constantes d'équilibre obtenus dans des travaux antérieurs. Les résultats relatifs au DMSO obtenus par Badoz *et al.* sont indiqués en italique pour les distinguer de ceux qu'ils ont obtenus pour le DMF.

Auteur (solvant)	Espèce	λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ . ℓ .cm ⁻¹)	K_i
Sawyer <i>et al.</i> [14-15] (DMSO)	S_3^-	618	4450	$K_d = 9.10^{-3}$ M $K_1 = 4.10^{-2}$ $K_2 = 8.10^{-8}$ M $K_3 = 4.10^{-7}$ M
	S_6^{2-}	475	3800	
	S_8^{2-}	492	4000	
	S_4^{2-}	420	900	
Badoz <i>et al.</i> [16] (DMF), (DMSO)	S_3^-	618	—	$K_2 = 5.10^{-6}$ M
		<i>618</i>	<i>200</i>	
	S_6^{2-}	—	—	
		S_8^{2-}	505-360	
S_4^{2-}	490-355	4500-9700		
	430	2000		

Hojo <i>et al.</i> [17] (Acétonitrile)	S_3^-	613-270	3900	$K_d = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $K_2 = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
	S_6^{2-}	450-340	3100-11000	
	S_8^{2-}	480-350	4400-10000	
	S_4^{2-}	400-330	1000-4200	
Paris <i>et al.</i> [18] (DMA)	S_3^-	618	3800	$K_d = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $K_2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$
	S_6^{2-}	450-460		
	S_8^{2-}	518-365	4100-7800	

Nous avons déjà indiqué que le soufre passe en solution dans l'ammoniac et la méthylamine par dismutation redox. Dans la plupart des solvants, le soufre est solubilisé sans dismutation redox [15, 16, 35]. Il est relativement peu soluble dans des solvants tels que DMF, DMSO, HMPA, DMA..., très soluble dans CS_2 , quasiment insoluble dans l'eau. Il est admis que le soufre se solubilise sous la forme de S_8 cyclique dans tous ces solvants [35-37].

Stuedel [20] a étudié le soufre en solution dans le méthylcyclohexane et le méthanol (ainsi que des molécules cycliques S_6 , S_7 , S_9 , S_{10} , S_{12} , S_{15} et S_{20}). Les spectres de S_8 cyclique observés présentent une bande vers 263 nm et un épaulement vers 276 nm. Ces spectres sont assez semblables à celui que Meyer [34] a obtenu pour une solution de soufre dans l'EDTA à $-70^\circ C$.

I.2 Méthodes expérimentales

I.2.1 Le spectrophotomètre

Le spectrophotomètre utilisé est un VARIAN série CARY 2200 ; c'est un spectrophotomètre à double faisceau qui permet un balayage en longueur d'onde de 900 à 185 nm. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe au deutérium pour l'UV et une lampe au tungstène pour le visible. Il permet la mesure d'absorbance jusqu'à 4,5 unités d'absorbance ; la vitesse de balayage en longueur d'onde peut être choisie entre 0,01 et 10 nm/s ; la largeur de la fente de sortie du monochromateur est comprise entre 0,04 et 3,6 nm. Ce spectrophotomètre est piloté par un microordinateur (P.C.). Le logiciel PCCONT (de chez VARIAN) permet l'acquisition, l'enregistrement et la conversion des fichiers qui peuvent ainsi être traités ultérieurement.

I.2.2 La réalisation des spectres d'absorption

Le spectrophotomètre est utilisé dans le mode double faisceau mais on ne place aucune cellule dans le faisceau référence. En effet, le déplacement du front de montée du solvant avec

la concentration ou la température, nous empêche d'utiliser le mode double faisceau de façon satisfaisante.

La largeur de la fente de sortie du monochromateur est constante et est égale à 1 nm. Les spectres sont effectués entre 800 et 250 nm avec une vitesse de balayage de 0,5 nm/s. Les enregistrements sont effectués de 800 nm où l'absorbance des solutions est nulle, jusqu'à 250 nm où l'absorbance est très grande à cause de la contribution du solvant. Les spectres enregistrés contiennent 2750 points, soit 5 points/nm.

Lors des études en fonction de la température, la cellule optique est placée dans un portecellule chauffant ou dans un cryostat optique OXFORD-INSTRUMENTS DN 704. Les expériences sont ainsi effectuées de 25 à 70°C et de 25 à -70°C. Pour les deux instruments, la température est contrôlée par un régulateur P.I.D.

Tous les spectres obtenus ont un rapport signal/bruit très élevé, comme c'est généralement le cas en spectrophotométrie.

I.2.3 Les cellules optiques

Les cellules utilisées sont à faces parallèles en quartz. Certaines possèdent des faces rectangulaires (10 × 25 mm), d'autres des faces circulaires de diamètre extérieur 14 mm. Elles ont un chemin optique de 0,1-0,5-1-2 ou 5 mm. L'incertitude sur ces valeurs est inférieure à 20 µm. Le tube de remplissage de ces cellules comporte une transition quartz-pyrex pour qu'elles puissent être facilement connectées à une verrerie en pyrex, et scellées.

I.2.4 Préparation des solutions

Afin d'obtenir des solutions Li_2S_n -DMF dont la stoechiométrie n et la concentration sont choisies et connues avec précision, nous avons procédé par préparation du composé Li_2S_n dans l'ammoniac liquide, évaporation de l'ammoniac, pompage sous vide, et reprise du résidu par le DMF.

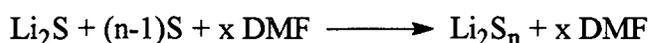
Le lithium (Fluka : 99%) et le soufre (Fluka : 99,999%) sont pesés en boîte à gants à 0,1 mg près. Ils sont introduits dans un ballon fermé par un robinet à vide. Ce ballon est ensuite connecté à la ligne à vide. On fait le vide sur le ballon et on distille l'ammoniac. Une solution de potassium dans l'ammoniac sert de réserve d'ammoniac. L'ammoniac est donc parfaitement sec. La quantité d'ammoniac distillé n'est pas contrôlée de façon précise. Le ballon est alors isolé et laissé 24h à la température ambiante, en attendant que le lithium ait réduit le soufre et que la solution soit à l'équilibre. L'ammoniac est alors évaporé sans qu'aucune trace d'oxygène ne puisse pénétrer dans le ballon ; en fin d'évaporation, le ballon est de nouveau connecté à la ligne à vide où le résidu sera pompé et chauffé à 60 °C pendant toute une nuit. Le résidu sec est ensuite transféré en boîte à gants où un volume contrôlé de DMF est alors introduit pour obtenir la concentration désirée.

Afin de vérifier l'absence d'ammoniac dans le résidu, nous avons procédé à deux expériences. La première consistait en une étude infrarouge du résidu : un résidu séché comme expliqué précédemment et un résidu pompé mais non chauffé, ont été analysés par infrarouge.

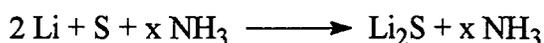
Dans le second, quatre bandes de vibration de faible intensité sont observées vers 1130, 1575, 3260 et 3360 cm^{-1} . Ces fréquences de vibration sont attribuables à l'ammoniac et coïncident avec celles qu'a obtenues Corset [21] pour l'ammoniac liquide. Pour le premier résidu, aucune bande n'a été observée à ces fréquences.

La seconde expérience consistait à peser l'ensemble (verrerie + soufre + lithium) avant distillation de l'ammoniac et après évaporation de l'ammoniac. Les masses de lithium et de soufre ont été prises suffisamment élevées pour que si un ammoniacate subsistait après chauffage et pompage sous vide, il soit facilement détecté par pesée. L'expérience a montré qu'avant la fin de l'évaporation, il y avait 8 molécules d'ammoniac par molécule de Li_2S_6 ; après avoir pompé et chauffé toute une nuit, il reste moins d'une molécule de NH_3 par Li_2S_6 . Les solutions étudiées étant très diluées, la concentration d'ammoniac dans le DMF peut être considérée comme négligeable .

Nous avons également préparé des solutions à partir de sulfure de lithium Li_2S suivant la réaction :



Dans ce cas, le sulfure de lithium était préparé dans l'ammoniac suivant la réaction :



Le sulfure de lithium est alors obtenu par évaporation de l'ammoniac et pompage prolongé sous vide à une température de l'ordre de 500 °C. Nous n'avons jamais observé de différences de résultats pouvant résulter de la méthode de préparation des solutions.

I.3 Traitement des données et décomposition des spectres d'absorption

I.3.1 Traitement des données

a) Correction des irrégularités d'absorbance

Ces irrégularités sont liées à des problèmes mécaniques du spectrophotomètre. Lors d'un balayage en longueur d'onde, le spectromètre s'arrête à 570 nm pendant 1 seconde pour changer le filtre ; de même, il s'arrête à 340 nm pendant 7 secondes pour effectuer le changement de lampe (tungstène \leftrightarrow deutérium). Ces arrêts et ces changements provoquent des irrégularités, de quelques centièmes d'unité d'absorbance, dans les spectres. Elles sont en grande partie compensées lors de l'enregistrement de la ligne de base de l'appareil, mais cependant ces irrégularités sont amplifiées lors de l'utilisation de certaines cellules optiques circulaires. Même si ces décrochements sont très faibles, il n'était pas envisageable d'effectuer une décomposition satisfaisante de spectres avec de telles irrégularités. Le spectre est donc traité en raccordant les régions [250-340 nm], [340-570 nm] et [570-800 nm] par des interpolations linéaires. On traite d'abord la zone [340-570 nm]. Pour cela, on calcule la droite

points mesurés après 570 nm. On effectue le même calcul pour les deux premiers points rencontrés juste avant 570 nm. On calcule alors l'absorbance à 570 nm par extrapolation de chacune des deux droites précédemment calculées. Si on observe une différence dans ces valeurs d'absorbance calculées à 570 nm, la valeur de cette différence est alors soustraite à toutes les valeurs d'absorbance de la région [340-570 nm]. La correction à 340 nm est effectuée par le même procédé. Après avoir minimisé ces irrégularités, on détecte la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est minimale. Cette longueur d'onde est toujours proche de 800 nm. La valeur A_{\min} de l'absorbance minimale est soustraite de toutes les valeurs mesurées. Cela permet de réaliser des décompositions sans avoir à introduire le paramètre d'offset.

b) Lissage des spectres

Malgré le rapport signal/bruit qui est très élevé pour les spectres, nous avons jugé préférable de les lisser ; en effet, comme nous le verrons ultérieurement, nous avons utilisé certaines propriétés des spectres dérivés. Or, on sait que le rapport signal/bruit du signal dérivé diminue quand l'ordre n de la dérivée augmente ; le lissage était alors un moyen d'obtenir la dérivée seconde du spectre avec un rapport signal/bruit élevé. Nous avons donc choisi de lisser chaque spectre avant de le décomposer.

La méthode de lissage utilisée est celle de Stavinsky et Golay [22]. Elle s'effectue sur 25 points (un point central et 12 voisins de part et d'autre) ; le polynôme d'interpolation est de degré 5. Chaque point central voit donc son absorbance recalculée de façon à vérifier l'équation polynomiale. Les douze premiers points, ainsi que les douze derniers, ne sont pas lissés. Leur valeur d'absorbance reste donc inchangée.

I.3.2 Décomposition des spectres

Après ces premiers traitements, on peut procéder aux décompositions. Elles sont basées sur la méthode des moindres carrés non linéaires.

a) Méthode des moindres carrés non linéaires

Cette méthode consiste à minimiser la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i r_i^2 \quad (\text{I.1})$$

où w_i est le poids de la $i^{\text{ème}}$ observation

r_i est le résidu de la $i^{\text{ème}}$ observation, c'est-à-dire la différence entre la $i^{\text{ème}}$ valeur expérimentale et sa valeur réelle.

$$r_i = Y_{i,\text{exp.}} - Y_{i,\text{réelle}} \quad (\text{I.2})$$

En fait, on ne connaît pas la valeur de $y_{i,réelle}$; on ne peut en obtenir qu'une optimisation en minimisant r_j , donc en minimisant la valeur de S qui s'écrit alors :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i v_i^2 \quad (I.3)$$

où
$$v_i = y_{i,exp.} - y_{i,calc.} \quad (I.4)$$

$y_{i,calc.}$ étant définie par une fonction dépendant de la variable x_i et de paramètres a, b, c... ; la minimisation de S conduit à résoudre le système d'équations :

$$\frac{dS}{da} = 0, \frac{dS}{db} = 0, \frac{dS}{dc} = 0, \dots \quad (I.5)$$

Chaque paramètre devient alors :

$$a = a_0 + \Delta a \quad (I.6)$$

et le calcul s'arrêtera lorsque le test de convergence ϵ sera atteint, c'est à dire quand :

$$\frac{\Delta a}{a} < \epsilon \quad (I.7)$$

La méthode des moindres carrés non linéaires s'utilise de la manière suivante :

- i) on détermine la fonction qui s'ajuste le mieux aux résultats expérimentaux afin d'éviter que les calculs ne divergent,
- ii) on calcule les dérivées partielles par rapport à chaque paramètre,
- iii) on résoud le système d'équations,
- iv) on doit satisfaire le test de convergence pour chaque paramètre.

On obtient alors la valeur finale de chaque paramètre (et de y_i) avec son incertitude qui est directement tirée de la matrice de covariance.

b) Application à la décomposition des spectres. Choix du profil des bandes d'absorption

La décomposition des spectres est réalisée à l'aide d'un logiciel basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt [23] qui permet d'obtenir plus rapidement la convergence du calcul.

L'enregistrement d'un spectre a permis de mesurer l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ , ou de l'énergie x qui est inversement proportionnelle à λ . Les décompositions sont faites sur l'échelle des énergies, car les profils de bandes (Tab. I.3) sont définis en utilisant x. Les expressions mathématiques seraient beaucoup plus lourdes en utilisant λ . Toutefois, les spectres expérimentaux et les spectres calculés seront représentés sur l'échelle des longueurs d'onde.

L'absorbance A représente les données expérimentales obtenues par rapport à la variable x. La somme à minimiser est alors :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (A_{i,\text{exp.}} - A_{i,\text{calc.}}) \quad (\text{I.8})$$

Nous prenons tous les w_i poids égaux à 1. En effet, les essais effectués ont fait admettre qu'il n'était pas utile d'affecter les points expérimentaux d'un poids. L'absorbance $A_{\text{calc.}}$ est donc définie par une fonction f qui dépend de l'énergie et de plusieurs paramètres. Cette fonction correspond au profil des bandes d'absorption.

Dans la littérature, plusieurs profils de bandes ont été utilisés : Lorentzien, Gaussien, Log-normal, Student ou Pierson ; les formulations mathématiques de ces profils sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 :
Expression mathématique des différents profils
utilisés pour ajuster des bandes d'absorption.

Lorentzien	$A = a \left[\frac{1}{1 + 4 \left(\frac{x-b}{c} \right)^2} \right]$
Gaussien	$A = a \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \left(\frac{x-b}{c} \right)^2 \right]$
Log-normal (Gaussien asymétrique) [24-27]	$A = a \cdot \exp \left\{ -\ln 2 \cdot \left[\ln \left(1 + \frac{2 \cdot d \cdot (x-b)}{\Delta x} \right) \frac{1}{d} \right]^2 \right\}$
Student (d'ordre n) [26, 28, 29]	$A = a \left[\frac{1}{1 + 4 \left(\frac{x-b}{c} \right)^2} \right]^{\frac{n+1}{2}}$
Pierson (d'ordre n) [30]	$A = a \left[\frac{1}{1 + 4 \left(\frac{x-b}{c} \right)^2 \left(\frac{1}{2^n - 1} \right)} \right]^n$

où a représente le maximum d'absorbance,
b représente l'énergie au maximum d'absorbance,

c représente la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption,

d représente le paramètre d'asymétrie du profil log-normal. Il est compris entre -1 et +1. Le paramètre d'asymétrie est défini en reliant les largeurs à mi-hauteur des profils log-normal et gaussien. Soit c la largeur à mi-hauteur du profil log-normal. Elle est, en fait, égale à $x_u - x_l$ (où x_u et x_l représentent les valeurs d'énergie telles que $A = a / 2$). Si on appelle Δx la largeur à mi-hauteur du profil gaussien (qui correspond aussi à $x_u - x_l$), on relie alors c et Δx par :

$$\Delta x = \frac{c \cdot d}{\text{shd}}$$
 où sh représente la fonction sinus hyperbolique.

Le profil gaussien et le profil lorentzien sont bien connus. Les profils de Student et Pierson sont rarement utilisés car ils s'adressent à des bandes issues d'espèces perturbées par leur environnement [28]. Le profil log-normal [24-27] est particulier car il décrit des bandes asymétriques en énergie. Nous l'avons utilisé pour ajuster l'enveloppe de la bande de S_3^- qui présente une structure vibronique mal résolue.

Nos solutions, afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, devront être de concentration inférieure ou égale à 10^{-2} M [38]. Nous verrons dans les chapitres II et III que toutes les bandes des solutions sont ajustables par le profil gaussien, sauf la bande visible de S_3^- pour laquelle on adoptera le profil log-normal. Dans le paragraphe qui suit, nous verrons que les composantes du DMF et du quartz sont également ajustées par des bandes de profil gaussien.

I.3.3 Décomposition des spectres de quelques solutions

La décomposition des spectres d'absorption que nous avons obtenus est souvent difficile parce que les bandes se recouvrent fortement. Il faut d'abord estimer le nombre de bandes présentes dans un spectre d'absorption, puis estimer les paramètres de chaque bande d'absorption.

Il faut également tenir compte de la contribution importante du solvant et de celle du quartz qui est faible mais non négligeable. Mais pour tenir compte de ces deux bandes, la décomposition ne peut être effectuée en une seule étape. On ne peut pas séparer en un seul calcul les contributions suivantes : le front de montée du solvant, une bande de soluté d'absorbance moyenne et l'absorbance très faible de quartz. Il a donc fallu estimer les paramètres de l'absorbance du quartz, puis ceux du DMF et enfin les imposer lors de la décomposition des spectres d'absorption des solutions.

a) Contribution du quartz et du solvant

Les cellules optiques utilisées sont en quartz de qualité Suprasil et sont transparentes dans l'UV. En fait, cette transparence n'est pas totale. Les spectres des cellules de quartz montrent une augmentation lente, mais non négligeable, de l'absorbance de 500 à 250 nm (Fig. I.1). Il a été indispensable de tenir compte de cette contribution en ajustant cette montée par un profil gaussien qui donne le meilleur ajustement. De façon arbitraire, nous avons imposé le maximum de cette bande vers 185 nm ; elle possède alors une largeur à mi-hauteur de l'ordre

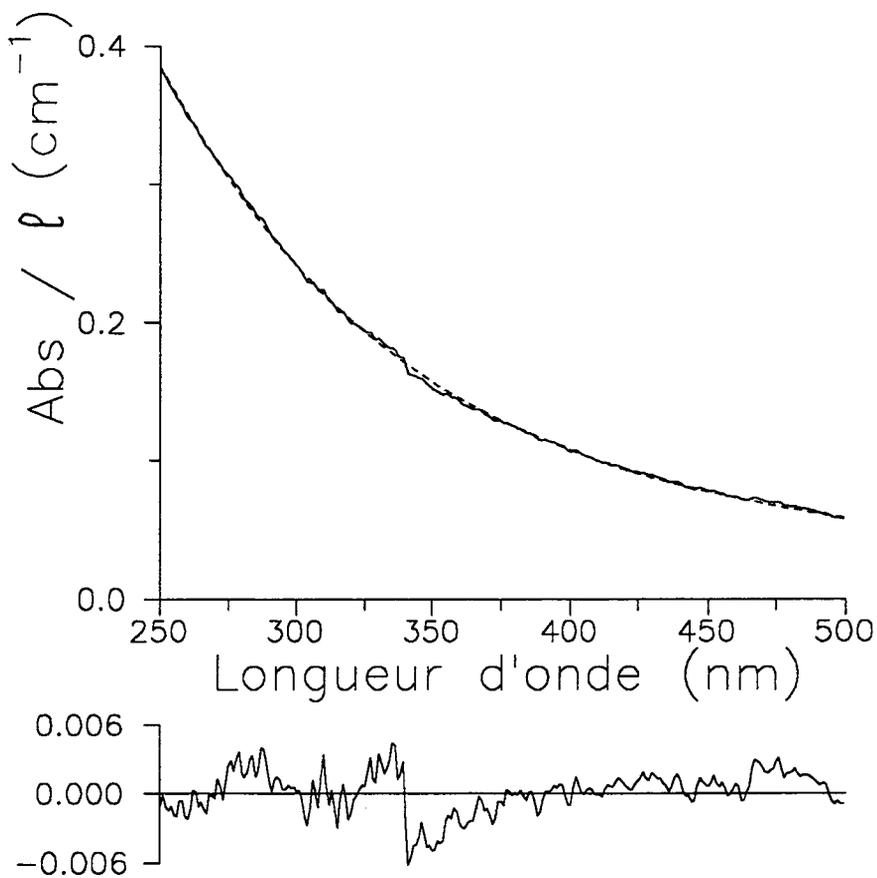


Fig. I.1 : Ajustement du spectre du quartz (trait continu) par une composante gaussienne (en pointillé). Le résidu montre la bonne cohérence entre le spectre et l'ajustement.

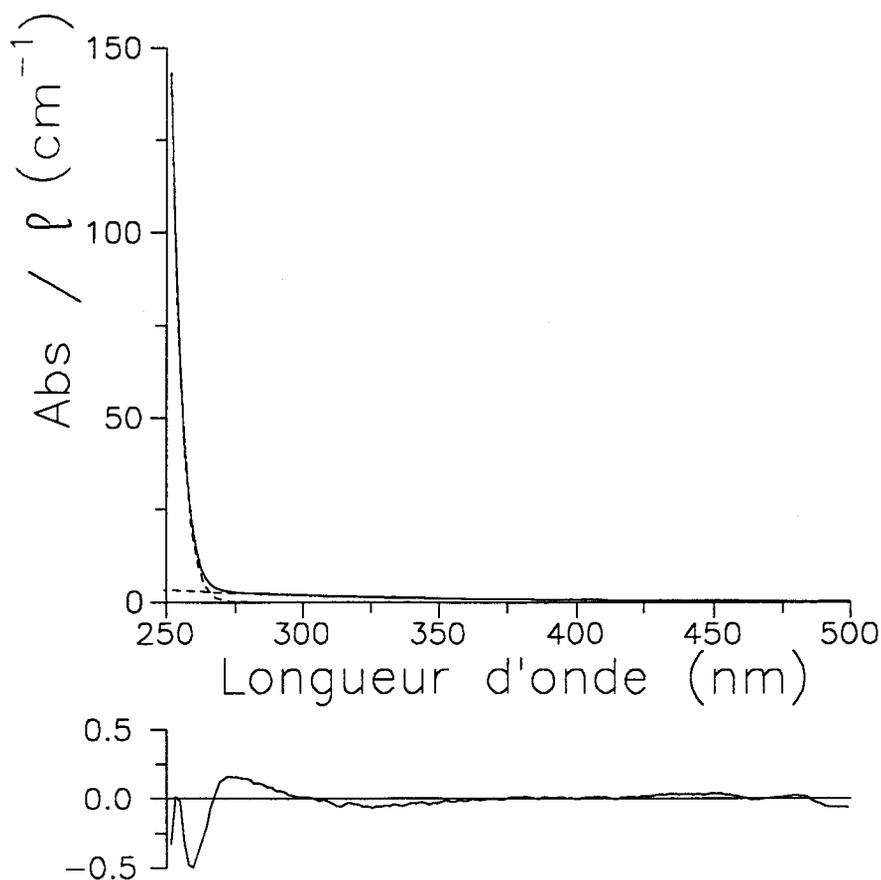


Fig. I.2 : Ajustement du spectre du DMF à 25 °C par deux composantes gaussiennes : une pour la bande du quartz et une pour le front de montée du solvant. Le résidu montre la bonne cohérence entre le spectre et l'ajustement.

de 35000 cm^{-1} et l'absorbance varie de 0,02 à 0,1 unité d'absorbance selon les cellules, c'est-à-dire selon l'épaisseur des faces de ces cellules.

Dans la suite de ce travail, dans les ajustements, nous tiendrons donc compte du quartz par une bande de profil gaussien, placée à 185 nm (paramètre fixé), de largeur à mi-hauteur de 35000 cm^{-1} (paramètre fixé également). L'absorbance maximum de cette bande sera un paramètre variable. L'ajustement devra en donner une valeur proche de 0,05 unité d'absorbance pour que la décomposition considérée soit satisfaisante.

L'ajustement du front de montée du solvant doit s'effectuer sur des spectres obtenus avec des cellules ayant un chemin optique très petit (10^{-2} cm) de façon à avoir le maximum de points dus au solvant, et non au soluté. Il faut ensuite imposer certains paramètres de la bande du solvant parce que le calcul ne peut donner à la fois la position d'une bande, son intensité et sa largeur à mi-hauteur lorsqu'une petite fraction seulement de la bande peut être enregistrée, ce qui est le cas du front de montée du solvant qui n'est généralement enregistré que jusque 250 nm. Le profil gaussien s'est révélé satisfaisant pour décrire ce front de montée.

Les spectres (que nous avons obtenus, mais que nous ne présentons pas) des solutions DMF-eau, DMF-hexane, DMF-éthanol dans lesquelles la concentration en DMF est égale à 10^{-3} M montrent une bande de DMF située vers 190 nm. Si on impose la position de la bande de DMF à 190 nm, le calcul conduit à une absorbance de 10000 unités d'absorbance et à une largeur à mi-hauteur de 15000 cm^{-1} . Il n'est pas envisageable d'effectuer des décompositions de bandes proches du front de montée du solvant avec de tels paramètres : en effet, la moindre variation sur un de ces paramètres du DMF entraînerait des variations relativement importantes sur les paramètres des bandes voisines, car les valeurs des paramètres des bandes voisines sont beaucoup faibles que celles des paramètres du DMF. Nous avons donc choisi d'ajuster le front de montée du solvant en imposant à 230 nm la bande du solvant, et en lui donnant un profil gaussien, ce qui donne à la bande une absorbance de l'ordre de 25 unités d'absorbance et une largeur à mi-hauteur de 3500 cm^{-1} (Fig. I.2).

Dans la suite de ce travail, nous avons donc choisi de tenir compte du solvant en ajustant le front de montée par une bande de profil gaussien dont la position sera fixée à 230 nm ; la largeur à mi-hauteur aura une valeur de 3500 cm^{-1} (paramètre également fixé) ; l'absorbance (paramètre variable) devra être de l'ordre de 25 unités d'absorbance pour que la décomposition soit considérée satisfaisante.

Il faut noter que, dans ce mémoire, le terme d'absorbance désignera le plus souvent le rapport de l'absorbance expérimentale A au chemin optique l exprimé en cm, c'est-à-dire ϵC d'après la loi de Beer-Lambert. Ceci nous permettra de comparer les résultats obtenus avec des chemins optiques différents. Il ne faut donc pas s'étonner de rencontrer des absorbances de 100 unités d'absorbance par cm ; ceci est fait dans le souci de simplifier la présentation des résultats, puisqu'il n'est plus nécessaire d'indiquer le chemin optique utilisé.

Sachant comment tenir compte des contributions du quartz et du DMF, nous pouvons donc décomposer les spectres les plus simples, ceux des solutions Li_2S -DMF et S_8 -DMF.

b) Décomposition des spectres des solutions $\text{Li}_2\text{S-DMF}$

Les solutions $\text{Li}_2\text{S-DMF}$ sont incolores. La solubilité de Li_2S est faible (10^{-3} M) mais n'a pas été mesurée. Les spectres de ces solutions présentent un massif situé dans le front de montée du solvant. L'étude en fonction de la température montre un déplacement de cette bande vers les courtes longueurs d'onde quand la température décroît.

La décomposition de ces spectres s'effectue de manière satisfaisante avec trois gaussiennes : une pour le quartz, une pour le solvant et une pour le soluté (Fig. I.3). Les paramètres obtenus pour le quartz et le DMF sont conformes à ce qui est attendu (pour le quartz, $A \sim 0,05$; pour le DMF, $A/l \sim 2000$). Les paramètres de la bande de S^{2-} sont représentés sur la figure I.4., qui montre l'évolution de la position, de l'absorbance et la largeur à mi-hauteur avec la température. On remarque, sur cette figure, que l'absorbance et la largeur à mi-hauteur restent constantes. Par contre, la position varie régulièrement avec la température, ce qui caractérise les bandes c.t.t.s. (Charge Transfert To Solvent). Cette caractéristique a déjà été observée pour S^{2-} dans l'ammoniac liquide [1].

c) Décomposition des spectres des solutions $\text{S}_8\text{-DMF}$

Les solutions $\text{S}_8\text{-DMF}$ sont légèrement jaunes. La solubilité du soufre est d'environ 5.10^{-3} M dans le DMF, exprimée par rapport à la molécule S_8 . Steudel [20] a étudié les solutions de soufre dans le méthanol et le méthylcyclohexane ; les spectres d'absorption sont caractérisés par une bande à 263 nm et un épaulement à 276 nm ; il a ainsi estimé leur coefficient d'extinction molaire respectif reporté dans le tableau I.4.

Tableau I.4 :

Valeur des coefficients d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) des bandes du soufre dans le méthanol et le méthylcyclohexane (Steudel [20]).

λ (nm)	263	276
solvant		
C_7H_{14}	7060	6000
CH_3OH	6730	6415

Les spectres d'absorption des solutions $\text{S}_8\text{-DMF}$ sont légèrement différents de ceux obtenus par Steudel car le front de montée du DMF masque une de ces bandes, ne présentant ainsi qu'un massif situé vers 270 nm. La décomposition de ce massif par deux bandes, comme le suggère Steudel, donne des résultats relativement bons et cohérents lors d'une étude en fonction de la concentration de la solution $\text{S}_8\text{-DMF}$. On peut résumer nos résultats comme suit : deux gaussiennes situées à 264 et 288 nm ; un rapport d'absorbance $A_{(288)} / A_{(264)}$ égal à

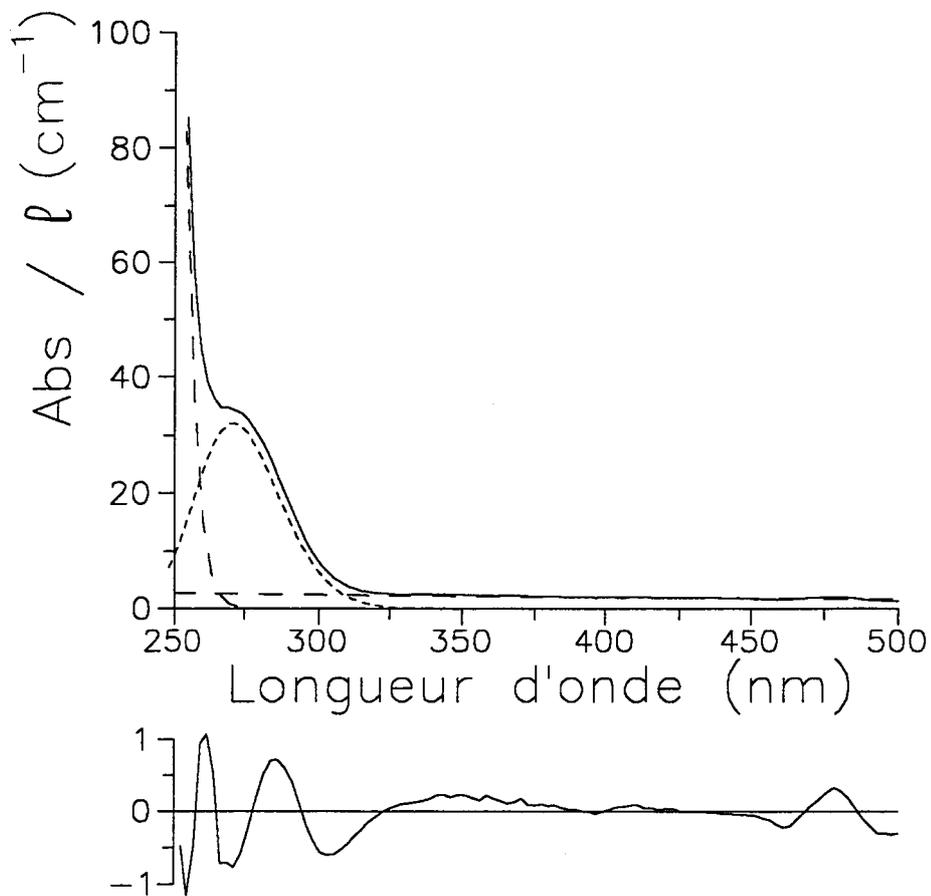


Fig. I.3 : Ajustement du spectre d'une solution Li_2S -DMF saturée à 25 °C par trois composantes gaussiennes : une pour la bande de S^{2-} (---) et deux pour les bandes du quartz et du DMF (—). Le résidu montre la bonne qualité de l'ajustement.

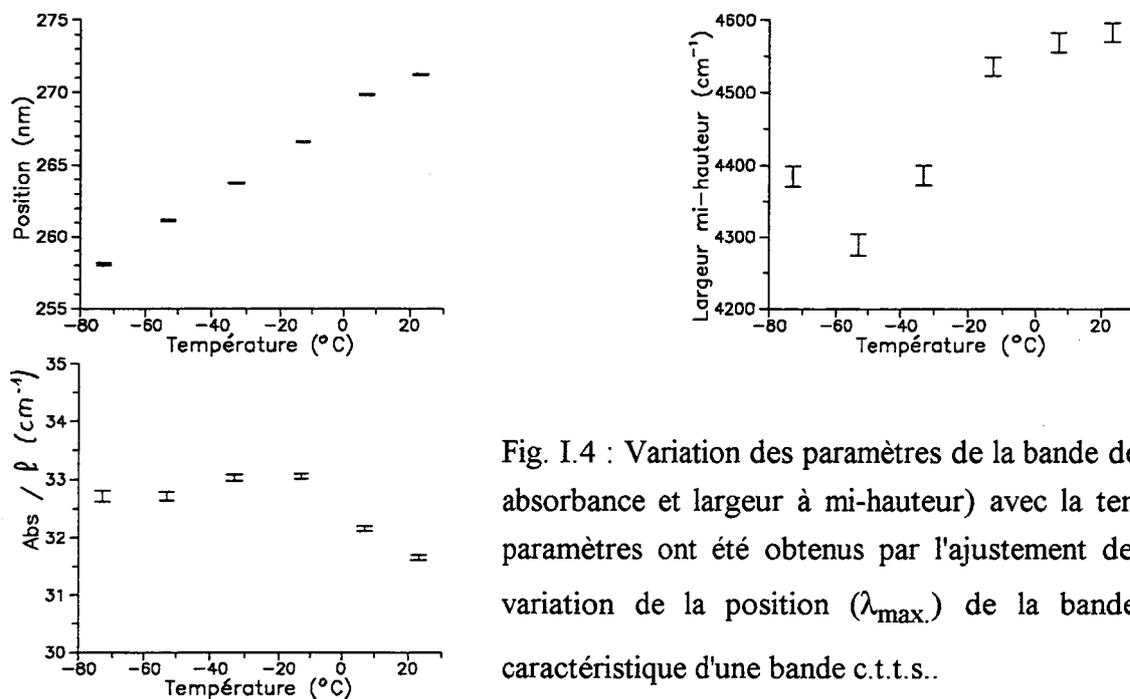


Fig. I.4 : Variation des paramètres de la bande de S^{2-} (position, absorbance et largeur à mi-hauteur) avec la température. Ces paramètres ont été obtenus par l'ajustement des spectres. La variation de la position (λ_{max}) de la bande de S^{2-} est caractéristique d'une bande c.t.t.s..

environ 10 mais des largeurs à mi-hauteur de 8500 et 2200 cm^{-1} respectivement. Cette disproportion de ces paramètres et surtout un mauvais résidu, nous ont amené à décomposer ce massif par trois bandes de profil gaussien (Fig. I.5). Les résultats de ces décompositions sont regroupés dans le tableau I.5. On remarquera que les résultats sont cohérents pour les deux concentrations étudiées et que les coefficients d'extinction molaire calculés sont relativement différents de ceux estimés par Steudel ; ceci s'explique par le fait que Steudel n'a pas effectué de décomposition de ces spectres. Les valeurs obtenues pour λ_1 , ϵ_1 et $\Delta\nu_1$ c'est-à-dire pour la première bande, présentent une dispersion assez importante ; ceci est dû au front de montée du solvant qui masque surtout cette bande.

Il est à noter, que lors des décompositions, nous avons toujours tenu compte du quartz et du DMF par deux composantes gaussiennes dont les absorbances étaient des paramètres variables tandis que les positions et les largeurs à mi-hauteur étaient des paramètres constants et définis au paragraphe I.3.3.a).

Tableau I.5 :

Paramètres spectraux des bandes du soufre obtenus dans différentes solutions S_8 -DMF.

C_0 (M)	λ_1 (nm)	A_1/l (cm^{-1})	ϵ_1 ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	A_1 / A_2	λ_2 (nm)	A_2 / l (cm^{-1})
2.10^{-3}	$259,5 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,4$	3710 ± 180	2320 ± 80	0,187	$271,2 \pm 0,1$	$39,6 \pm 0,2$
5.10^{-4}	$257,3 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,2$	3630 ± 330	2345 ± 100	0,206	$269,8 \pm 0,1$	$6,99 \pm 0,01$
C_0 (M)	ϵ_2 ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	λ_3 (nm)	A_3 / l (cm^{-1})	ϵ_3 ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\bar{\nu}_3$ (cm^{-1})	A_3 / A_2
2.10^{-3}	19805 ± 110	7345 ± 15	$286,3 \pm 0,1$	$2,86 \pm 0,09$	1430 ± 45	2100 ± 35	0,072
5.10^{-4}	13975 ± 40	7573 ± 6	$287,1 \pm 0,1$	$0,51 \pm 0,01$	1028 ± 14	2150 ± 15	0,074

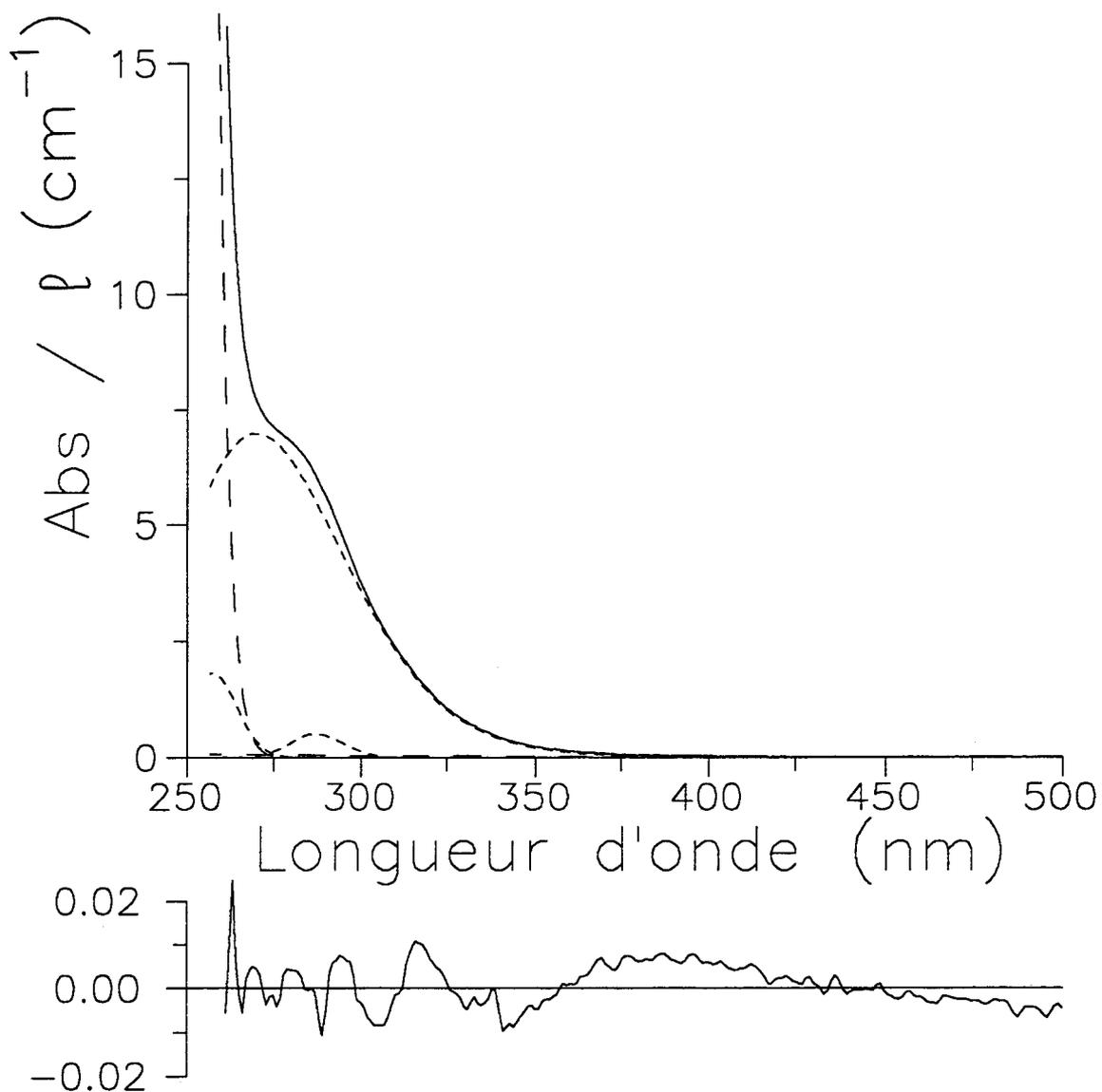


Fig. I.5 : Ajustement du spectre d'une solution S_8 -DMF $5 \cdot 10^{-4}$ M 25 °C par cinq composantes gaussiennes : trois pour les bandes du soufre (---) et deux pour celles du quartz et du DMF (—). Le résidu montre la bonne qualité de l'ajustement.

Conclusion

Le rappel des travaux antérieurs effectué au début de ce chapitre suggère que le polysulfure de degré supérieur et les polysulfures les moins réduits dépendent du solvant considéré. Une meilleure identification de ces polysulfures passe inévitablement par la décomposition des spectres d'absorption. Nous avons présenté dans ce chapitre les difficultés liées à cette décomposition, en traitant le cas des solutions Li_2S -DMF et S_8 -DMF.

Nous avons montré que les spectres des solutions Li_2S -DMF sont décomposables par trois bandes gaussiennes, mais que S^{2-} ne possède qu'une seule bande d'absorption vers 270 nm. Cette bande a un caractère c.t.t.s.. Les spectres d'absorption des solutions de soufre sont décomposables en cinq bandes gaussiennes, mais nous avons décomposé le massif du soufre S_8 en trois bandes d'absorption. Les deux bandes supplémentaires qui sont nécessaires à la décomposition des solutions S_8 -DMF et Li_2S -DMF servent à ajuster les contributions du quartz et du DMF. En effet, nous avons montré que leurs contributions ne sont pas négligeables. Les spectres étudiés possèdent donc des bandes dans l'UV, proches du front de montée du solvant. D'autres solutions, comme les solutions Li_2S_2 -DMF, sont colorées et possèdent donc des bandes dans le visible. Ces spectres seront plus complexes à décomposer à cause du nombre plus élevé de bandes d'absorption présentées par ces spectres. Dans ces solutions, la décomposition sera beaucoup plus contraignante car elle devra donner un ensemble de résultats cohérents pour des solutions de différente concentration, étudiées en fonction de la température. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter l'étude des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF ainsi que leur décomposition. L'importance accordée aux solutions Li_2S_6 -DMF est justifiée, comme nous le verrons, par la présence de S_6^{2-} et de S_3^- dans les solutions Li_2S_n -DMF pour lesquelles n est supérieur à 1.

Bibliographie de l'introduction générale et du chapitre I

- [1] : P. DUBOIS, thèse de doctorat n° 184, Lille, 1987.
- [2] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 26, 1987, 1987.
- [3] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
- [4] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
- [5] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
- [6] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.
- [7] : V. PINON, thèse de doctorat, n° 590, Lille, 1990.
- [8] : V. PINON, J.P. LELIEUR.
Inorg. Chem., 30, 2260, 1991.
- [9] : V. PINON, E. LEVILLAIN, J. P. LELIEUR.
J. Phys. Chem., 95, 6462, 1991.
- [10] : V. PINON, E. LEVILLAIN, J. P. LELIEUR
J. Magn. Res., 96, 31, 1992.
- [11] : V. PINON, E. LEVILLAIN, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
J. Phys., Colloque C5, vol.I, Déc. 1991.
- [12] : F. SEEL, H. J. GÜTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI.
Pure and Appl. Chem., 49, 45, 1977.
- [13] : R. D. RAUH, F.J. SHUKER, J.M. MARSTON, S.B. BRUMMER.
J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1761, 1977.
- [14] : M.V. MERRITT, D. T. SAWYER.
Inorg. Chem., 9, 211, 1970.
- [15] : R.P. MARTIN, W. H. DOUB (Jr), J. L. ROBERTS (Jr), D. T. SAWYER.
Inorg. Chem., 12, 1921, 1973.
- [16] : J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR,
G. DEMANGE.
Electrochimica Acta, 21, 119, 1976.
- [17] : T. FUJINAGA, T. KUWAMOTO, S. OKAZAKI, M. HOJO.
Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2851, 1980.
- [18] : J. PARIS, V. PLICHON.
Electrochimica Acta, 26, 1823, 1981.
- [19] : F. SEEL, H. GÜTTLER.

- [20] : R. STEUDEL, D. JENSEN, P. GÖBEL, P. HUGO.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 118, 1988.
- [21] : J. CORSET, thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, n° 208, Bordeaux, 1967.
- [22] : A. SAVITZKY, M. J. E. GOLAY.
Anal. Chem., 8, 1627, 1964
- [23] : W.H. PRESS, B.P. FLAMERY, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING.
"NUMERICAL RECIPES", Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [24] : B. E. BARKER, M. F. FOX.
Chem. Soc. Rev., 9, 143, 1980.
- [25] : D. B. SIANO, D. E. METZLER.
J. Chem. Phys., 51, 1856, 1969.
- [26] : J. R. MORREY.
Anal. Chem., 40, 905, 1968.
- [27] : P. F. RUSCH, J. P. LELIEUR.
Anal. Chem., 45, 1541, 1973.
- [28] : J. R. MORREY, L. G. MORGAN.
J. Chem. Phys., 51, 67, 1969.
- [29] : J. R. MORREY.
J. Chem. Phys., 55, 5416, 1971.
- [30] : A. P. DE WEIJER, C. B. LUCASLUS, L. BUYDENS, G. KATEMAN, H. M. HEUVEL, H. MANNEE
Anal. Chem., 66, 23, 1994.
- [31] : S. SEELERT, Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.
- [32] : R. SATO, K. ARAYA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIKAWA, S. OAE.
Phosphorus and sulfur, 7, 289, 1979.
- [33] : W. HOLZER, W.F. MURPHY, H.J. BERNSTEIN.
J. Mol. Spectrosc., 32, 13, 1969.
- [34] : B. MEYER.
Chem. Rev., 76, 367, 1976.
- [35] : M. DELAMAR, J.C. MARCHON.
J. Electroanal. Chem., 63, 351, 1975.
- [36] : G.A. OZIN.
J. Chem. Soc. (A), 116, 1969.
- [37] : C. COUTY.
C.R. Acad. Sc. Paris, 273, 193, 1971.
- [38] : H.H. PERKAMPUS.
UV-VIS Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag (Ed.), Berlin, 1992.

CHAPITRE II

Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_6 -DMF.

	Introduction.	29
II.1	Décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6-DMF sans tenir compte de la structure vibronique de S_3^- à 617 nm.	31
II.1.1	Choix du profil des bandes.	
II.1.2	Décomposition des spectres obtenus à -73 °C.	
II.1.3	Décomposition des spectres d'une solution 10^{-3} M en fonction de la température.	
II.1.4	Décomposition des spectres obtenus à -33 et +25 °C.	
II.2	Décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6-DMF en tenant compte de la structure vibronique de S_3^- à 617 nm.	42
II.2.1	Rappels théoriques sur la structure vibronique.	
II.2.2	Décomposition de la structure vibronique de S_3^- à 617nm.	
II.2.3	Résultats.	
	a) Comparaison des résultats obtenus avec le profil log-normal et l'ajustement de la structure vibronique.	
	b) Evolution des paramètres de la structure vibronique avec la température et la concentration.	
II.3	Etude quantitative de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-}.	54
II.3.1	Variation de l'absorbance de S_3^- avec la concentration.	
II.3.2	Variation de l'absorbance de S_3^- avec la température.	
	Conclusion.	60
	Bibliographie.	62

CHAPITRE II

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES SOLUTIONS Li_2S_6 -DMF

Introduction

Après avoir étudié des solutions comme Li_2S -DMF et S_8 -DMF qui ne contiennent qu'une seule espèce, nous allons étudier, dans ce chapitre et le chapitre suivant, les solutions où plusieurs espèces sont présentes en solution.

Les solutions Li_2S_6 -DMF sont les plus simples des solutions de polysulfures. Nous montrerons dans ce chapitre que les spectres d'absorption que nous avons obtenus pour ces solutions ne permettent pas de mettre en évidence la dismutation de S_6^{2-} . Ceci revient à dire que les spectres d'absorption ne seront interprétés qu'en faisant intervenir S_3^- et S_6^{2-} . Toutefois, indiquons déjà que les études électrochimiques (chap. VI) suggèrent une très faible dismutation de S_6^{2-} et qu'en première approximation l'hypothèse de non dismutation de S_6^{2-} est bonne. Par contre, sur le plan spectrophotométrique, les spectres de ces solutions sont relativement complexes. Nous verrons, en effet, que le polysulfure S_6^{2-} possède 5 bandes d'absorption. Nous chercherons évidemment à obtenir des décompositions cohérentes des spectres à différentes températures et concentrations. Pour analyser les spectres des solutions Li_2S_n -DMF avec n différent de 6, où le nombre de polysulfures en solution est toujours supérieur à deux, il est indispensable de bien connaître les contributions respectives de S_3^- et S_6^{2-} dans tout le domaine spectral.

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les spectres des solutions Li_2S_6 -DMF dépendent beaucoup de la concentration et de la température ; ceci montre que l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} dépend fortement de ces deux paramètres. En effet, la dissociation de S_6^{2-} augmente quand la concentration diminue et lorsque la température augmente (Fig. II.1). Nous verrons également que la bande de S_3^- dans le visible est en fait l'enveloppe d'une structure vibronique.

Dans un premier temps, nous allons décomposer les spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF en ne tenant pas compte de la structure vibronique de S_3^- . Nous décomposerons, ensuite, cette structure vibronique de S_3^- . Nous verrons alors que les paramètres spectraux obtenus pour les bandes de S_6^{2-} et de S_3^- dans l'UV sont très peu différents de ceux obtenus lors de la décomposition qui ne tient pas compte de la structure vibronique. Nous montrerons ainsi qu'ajuster la contribution de la bande visible (617 nm) de S_3^- par une bande de profil log-normal ou décomposer sa structure vibronique conduisent aux mêmes valeurs des paramètres spectraux des autres bandes d'absorption.

Ces décompositions seront effectuées sur un large domaine de concentration et de température ; nous pourrons ainsi donner l'évolution de divers paramètres spectraux avec la température, ce qui sera utile pour les décompositions très délicates de spectres d'absorption

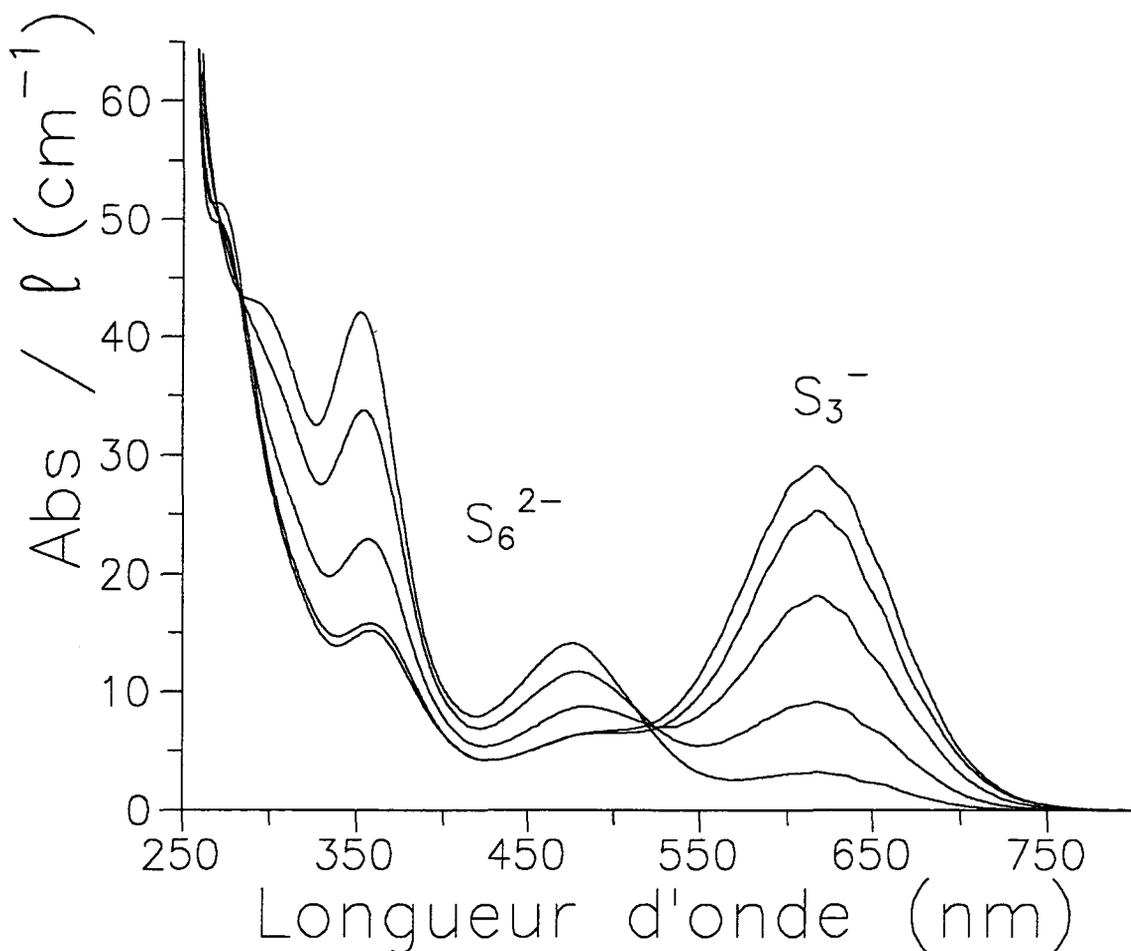


Fig. II.1 : Spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à différentes températures (-53, -33, -13, 7 et 25 °C). On remarquera que, lorsque la température diminue, l'absorbance de la bande d'absorption située à 617 nm et attribuée à S_3^- diminue, et que l'absorbance des bandes d'absorption attribuables à S_6^{2-} augmente. Les "oscillations" observables sur la bande de S_3^- sont la signature de la structure vibronique de cette bande.

de solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est différent de 6. Nous montrerons aussi que ces paramètres spectraux n'évoluent pas avec la concentration ; ces expériences ne permettent donc pas de mettre en évidence une éventuelle dismutation de S_6^{2-} . Si cette dismutation existe, elle ne peut être que très faible.

II.1 Décomposition des spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ sans tenir compte de la structure vibronique de S_3^-

Nous allons d'abord préciser la signification que nous accordons à certains termes. Nous parlerons souvent dans ce chapitre de basse, moyenne et haute température. En effet, pour chaque concentration, il existe trois domaines de température qu'il faut distinguer :

i) lorsque nous parlerons de basses températures (en dessous de -40°C), ceci signifie que la dissociation de S_6^{2-} est négligeable. S_6^{2-} est alors le polysulfure dont la concentration est nettement majoritaire en solution. Ses bandes d'absorption sont beaucoup plus intenses que celles de S_3^- . Il sera donc impossible d'obtenir les paramètres spectraux des bandes d'absorption de S_3^- à ces températures. Par contre, les bandes de S_6^{2-} seront parfaitement bien définies,

ii) au contraire, pour les hautes températures supérieures à 0°C , la dissociation de S_6^{2-} est très forte. S_3^- est alors l'espèce dont la concentration est majoritaire en solution. Les paramètres spectraux de S_6^{2-} seront impossibles à obtenir,

iii) par "températures moyennes", il faudra comprendre que les bandes d'absorption de S_3^- et S_6^{2-} ont une intensité comparable ; c'est le cas le plus favorable pour observer les bandes de S_3^- et de S_6^{2-} sur le même spectre. C'est à ces températures que les paramètres spectraux des bandes de S_3^- et de S_6^{2-} pourront être obtenus en même temps.

Nos expériences montrent qu'il est possible de n'observer que les bandes de S_6^{2-} . Pour cela, il suffit de décomposer les spectres des solutions Li_2S_6 concentrées ($>10^{-3}\text{ M}$) à -73°C . Par contre, il ne sera jamais possible d'obtenir un spectre où n'apparaissent que les bandes de S_3^- . En effet, même le spectre d'une solution Li_2S_6 diluée ($<10^{-3}\text{ M}$) à 25°C présente les bandes de S_6^{2-} , mais elles sont très faibles. Il est donc difficile d'obtenir correctement les valeurs des paramètres spectraux des bandes de S_6^{2-} pour les spectres obtenus dans ce cas.

II.1.1 Choix du profil des bandes

Les premières décompositions ont été effectuées sur le modèle utilisé par Pinon [1] pour décomposer les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$. Il a montré que le radical S_3^- possède deux bandes

d'absorption à 610 et 268 nm. Il a décrit ces bandes par un profil log-normal. Il a montré que la décomposition des spectres nécessite quatre bandes pour S_6^{2-} (une dans le visible, trois dans l'UV) de profil log-normal également. Il avait ainsi situé les bandes de S_6^{2-} à 440, 330, 288 et 244 nm. Les ajustements effectués dans le DMF avec ce modèle donnaient des résultats relativement bons, mais déjà, nous remarquons que les positions des bandes de S_6^{2-} dans le DMF et dans l'ammoniac n'étaient pas les mêmes. Cependant, lors des ajustements des solutions Li_2S_6 -DMF par ce modèle, nous nous sommes rendu compte que la troisième bande de S_6^{2-} (située dans l'UV) avait un paramètre d'asymétrie grand et négatif ($\ll -0,65$), c'est-à-dire une queue de bande décroissant lentement vers les grandes longueurs d'ondes. Ceci nous a paru peu vraisemblable. En effet, nous considérons que le profil log-normal s'adapte dans la plupart des cas aux bandes dont l'enveloppe cache une structure vibronique. Lorsque la composante correspondant à la transition $0' \leftarrow 0$ est la plus intense, et que les autres composantes d'intensité plus faibles ont une énergie supérieure à cette transition (Fig. II.4.a)), l'enveloppe de cette structure vibronique possède une forte asymétrie et on observe une queue de bande vers les courtes longueurs d'onde. L'ajustement de cette bande par un profil log-normal donne alors un paramètre d'asymétrie grand et positif. Pour obtenir un paramètre d'asymétrie grand et négatif, il faudrait que les composantes de plus faible intensité aient une énergie inférieure à celle de la composante la plus intense. L'enveloppe des composantes de la structure vibronique donnerait alors un profil asymétrique dont la queue de bande se trouverait vers les basses énergies, donc vers les grandes longueurs d'onde. Ceci est relativement peu probable. De plus, nous n'avons jamais observé, dans les résidus des bandes de S_6^{2-} , d'oscillations pouvant faire penser à l'existence de structure vibronique (comme c'est le cas pour S_3^-). Nous avons donc cherché à décomposer nos spectres par des bandes de profil symétrique. Nous avons utilisé un modèle comportant le même nombre de bandes que le modèle de Pinon, en utilisant les profils de Student et de Pierson qui sont plus larges qu'un profil gaussien ; les spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF étaient alors bien ajustés dans un domaine de température et de concentration relativement grand, mais les spectres obtenus à très basses températures (de -60 à -70 °C) et fortes concentrations ($> 3 \cdot 10^{-3}$ M) n'étaient pas ajustables par ces modèles. Par contre, l'utilisation du profil gaussien pour les bandes d'absorption de S_6^{2-} et la bande de S_3^- dans l'UV, donne d'excellents résultats sur tout le domaine expérimental à condition de placer une bande supplémentaire vers 410 nm. Le modèle satisfaisant qui décrit au mieux tous les spectres d'absorption, à toute concentration et température, est donc composé de :

Cinq bandes gaussiennes pour S_6^{2-} situées vers 470, 410, 350, 295, 255 nm.

Deux bandes pour S_3^- situées vers 617 nm (log-normal) et vers 271 nm (gaussienne).

II.1.2 Décomposition des spectres obtenus à -73° C

A cette température, on n'observe que les bandes de S_6^{2-} dans des solutions assez concentrées ; pour des solutions diluées, les bandes de S_6^{2-} sont prépondérantes, mais on observe cependant la bande visible de S_3^- . Pour effectuer les décompositions, nous avons donc toujours tenu compte de la bande de S_3^- dans le visible mais avons considéré que la bande de S_3^- dans l'UV était complètement "noyée" entre les deux bandes de S_6^{2-} et influait donc très peu sur leurs paramètres spectraux.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en décomposant les spectres d'absorption obtenus pour des solutions Li_2S_6 -DMF dont la concentration est comprise entre 5.10^{-3} et 5.10^{-4} M. Le tableau II.1 présente tous les paramètres spectraux obtenus ; nous pouvons remarquer que ces paramètres ne varient pas, aux incertitudes près, avec la concentration. Ceci montre que S_6^{2-} n'est pas dismuté à cette température. En effet, s'il l'était, des bandes d'absorption de polysulfures plus et moins réduits viendraient s'ajouter à celles de S_6^{2-} . Cette absorbance supplémentaire ferait varier les paramètres spectraux des bandes de S_6^{2-} de façon monotone avec la concentration. En effet, les équilibres de dismutation dépendent de la concentration. Plus la solution est diluée, plus les réactions de dismutation sont déplacées vers les produits de ces réactions. De ce fait, l'ajustement par le modèle proposé ne serait plus possible aux fortes dilutions.

La figure II.2.a) représente la décomposition du spectre d'une solution Li_2S_6 -DMF, 6.10^{-3} M, à -73 °C. La figure II.2.b) représente la variation de l'absorbance à 472 nm avec la concentration C_0 des solutions Li_2S_6 -DMF. Cette variation est linéaire et elle vérifie bien la loi de Beer-Lambert. La pente de cette droite nous permet de calculer le coefficient d'extinction molaire de la bande à 472 nm. A partir des valeurs d'absorbance des bandes de S_6^{2-} , puisqu'à cette température les solutions ne contiennent que S_6^{2-} , nous pouvons calculer les rapports des absorbances $A(\lambda_i)/A(472)$ où λ_i représente les longueurs d'onde 410, 355, 296, 256 nm. Ces rapports ayant été calculés pour sept solutions Li_2S_6 -DMF où la bande à 405 nm n'a pas été imposée en position, nous pouvons effectuer des calculs de moyenne et d'erreurs relatives (Tab. II.1). Connaissant le coefficient d'extinction molaire de la bande à 472 nm, il est alors possible de calculer les coefficients d'extinction molaire des bandes situées à 410, 355, 296, 256 nm (Tab. II.2.a), b)).

Tableau II.2.a) :

Valeur de l'absorbance de la bande à 472 nm pour différentes solutions Li_2S_6 -DMF à -73 °C.

Valeur du coefficient d'extinction molaire de cette bande.

C_0 (M)	6.10^{-3}	5.10^{-3}	3.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-3}	6.10^{-4}	5.10^{-4}	moyenne
$A_{(472)}/l$	19,92	13,19	8,18	5,74	3,21	1,76	1,50	
ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	3320	2638	2728	2868	3211	2938	2996	2955 ± 245

Tableau II.1 :

Paramètres spectraux des cinq bandes de S_6^{2-} obtenus par décomposition des spectres de différentes solutions Li_2S_6 -DMF à $-73\text{ }^\circ\text{C}$ (λ_i exprimé en nm ; A_i/l exprimé en cm^{-1} ; $\Delta\nu_i$ exprimé en cm^{-1}).

C_0 (M)	λ_1	A_1/l	$\Delta\nu_1$	λ_2	A_2/A_1	$\Delta\nu_2$	λ_3	A_3/A_1	$\Delta\nu_3$	λ_4	A_4/A_1	$\Delta\nu_4$	λ_5	A_5/A_1	$\Delta\nu_5$
6.10^{-3}	469,2 $\pm 0,1$	19,92 $\pm 0,05$	3366 ± 9	409,0 $\pm 0,2$	0,348	3025 ± 45	352,5 $\pm 0,1$	2,312	4007 ± 13	294,8 $\pm 0,1$	2,867	5500 ± 30	259,3 $\pm 0,1$	2,961	3575 ± 35
6.10^{-3}	472,3 $\pm 0,2$	18,83 $\pm 0,10$	3163 ± 8	405 $\pm 0,2$	0,492	4060 ± 80	351,2 $\pm 0,1$	2,558	3582 ± 7	296,0 $\pm 0,2$	2,726	6180 ± 50	255,9 $\pm 0,3$	3,446	4355 ± 75
5.10^{-3}	472,8 $\pm 0,2$	13,19 $\pm 0,14$	3232 ± 9	402,2 $\pm 0,7$	0,481	4665 ± 200	352,8 $\pm 0,1$	2,413	3443 ± 11	295,1 $\pm 0,1$	3,010	6700 ± 20	257,6 $\pm 0,1$	2,977	3470 ± 20
3.10^{-3}	472,2 $\pm 0,2$	8,18 $\pm 0,04$	3208 ± 8	405 $\pm 0,2$	0,501	3890 ± 70	350,6 $\pm 0,1$	2,946	3510 ± 6	294,7 $\pm 0,1$	3,105	6290 ± 30	258,6 $\pm 0,2$	3,417	3685 ± 45
2.10^{-3}	474,1 $\pm 0,2$	4,99 $\pm 0,02$	3356 ± 9	402,6 $\pm 0,3$	0,511	4035 ± 85	351,9 $\pm 0,1$	2,792	3364 ± 9	292,2 $\pm 0,1$	3,098	7635 ± 45	258,3 $\pm 0,1$	3,160	3475 ± 25
2.10^{-3}	471,0 $\pm 0,2$	6,48 $\pm 0,02$	3297 ± 10	405,7 $\pm 0,3$	0,411	3455 ± 65	350,9 $\pm 0,1$	2,858	3700 ± 12	295,6 $\pm 0,1$	2,711	5885 ± 50	254,6 $\pm 0,1$	4,091	4600 ± 45
2.10^{-3}	473,3 $\pm 0,2$	6,06 $\pm 0,58$	3000 ± 90	405 $\pm 0,2$	0,521	5060 ± 1280	351,5 $\pm 0,3$	2,313	3385 ± 45	289,1 $\pm 0,3$	3,135	8530 ± 160	259,9 $\pm 0,1$	2,346	2560 ± 40
10^{-3}	471,8 $\pm 0,2$	3,21 $\pm 0,02$	3260 ± 15	406,6 $\pm 0,4$	0,427	3455 ± 90	352,8 $\pm 0,1$	2,744	3650 ± 15	295,6 $\pm 0,1$	3,000	5955 ± 55	256,4 $\pm 0,2$	4,000	4180 ± 55
6.10^{-4}	471,6 $\pm 0,2$	1,76 $\pm 0,01$	3263 ± 9	405,9 $\pm 0,3$	0,420	3615 ± 80	351,5 $\pm 0,1$	2,716	3785 ± 15	294,2 $\pm 0,1$	3,284	5700 ± 30	263,3 $\pm 0,1$	2,795	3015 ± 35
5.10^{-4}	474,1 $\pm 0,4$	1,50 $\pm 0,02$	3265 ± 15	401,4 $\pm 1,2$	0,453	4250 ± 290	356,1 $\pm 0,1$	2,507	3150 ± 20	301,4 $\pm 0,7$	2,867	7050 ± 175	251,4 $\pm 0,6$	4,953	5860 ± 240
Moyne	472,3 $\pm 1,5$		3240 ± 105	404,8 $\pm 2,8$	0,46 $\pm 0,05$	3950 ± 605	352,2 $\pm 1,6$	2,62 $\pm 0,23$	3555 ± 245	294,8 $\pm 3,1$	2,98 $\pm 0,18$	6540 ± 955	257,5 $\pm 3,2$	3,41 $\pm 0,76$	3875 ± 925

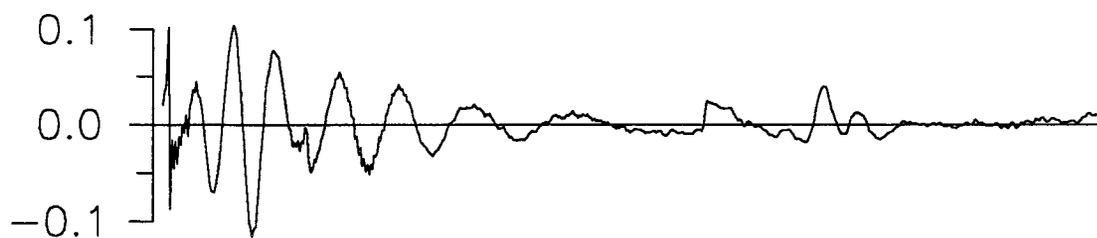
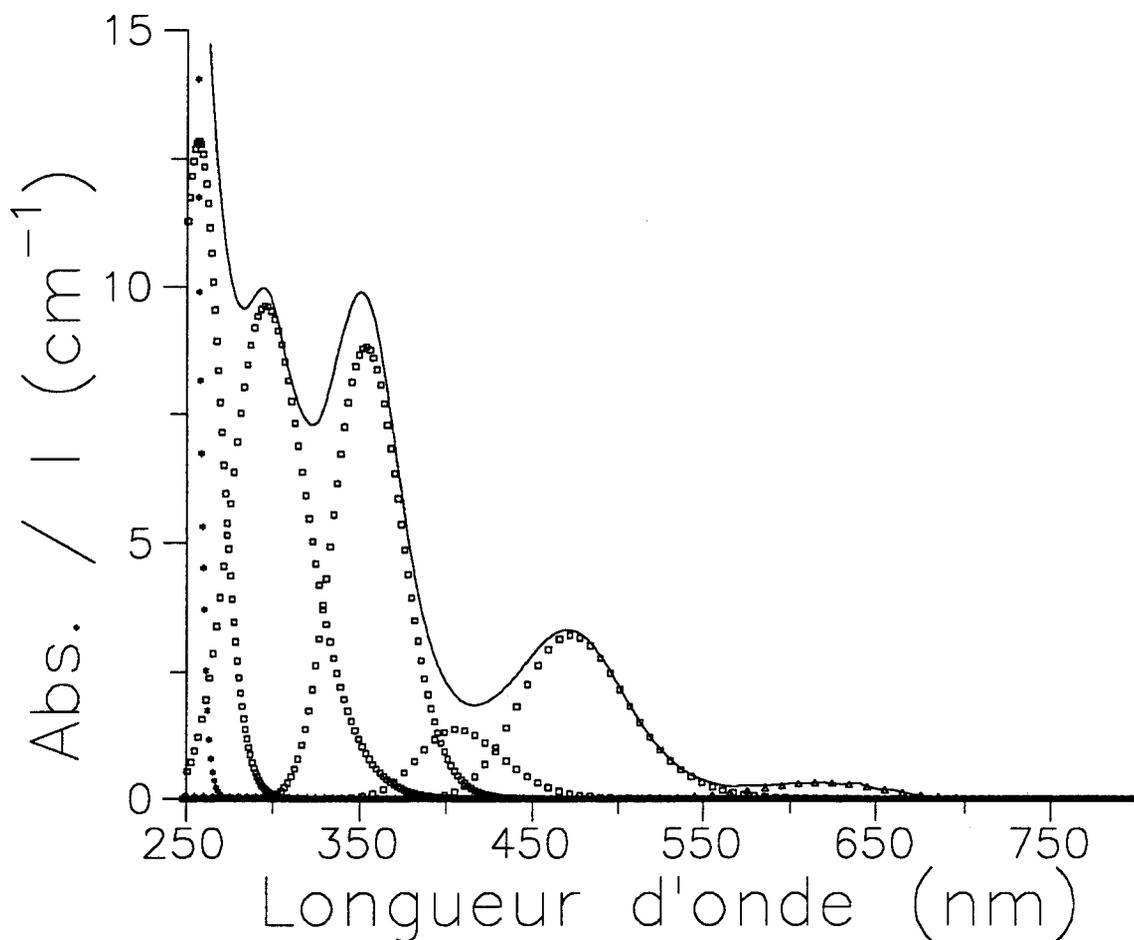


Fig. II.2.a) : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, $6 \cdot 10^{-3}$ M, à -73 °C par sept composantes gaussiennes et une composante log-normale. Les cinq bandes de S_6^{2-} sont caractérisées par le symbole (\square) et la bande visible de S_3^- est caractérisée par le symbole (Δ). Les composantes du quartz et du DMF sont caractérisées par le symbole (*). On remarquera que l'absorbance de S_3^- à 617 nm est très faible, ce qui traduit une faible dissociation de S_6^{2-} . Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.

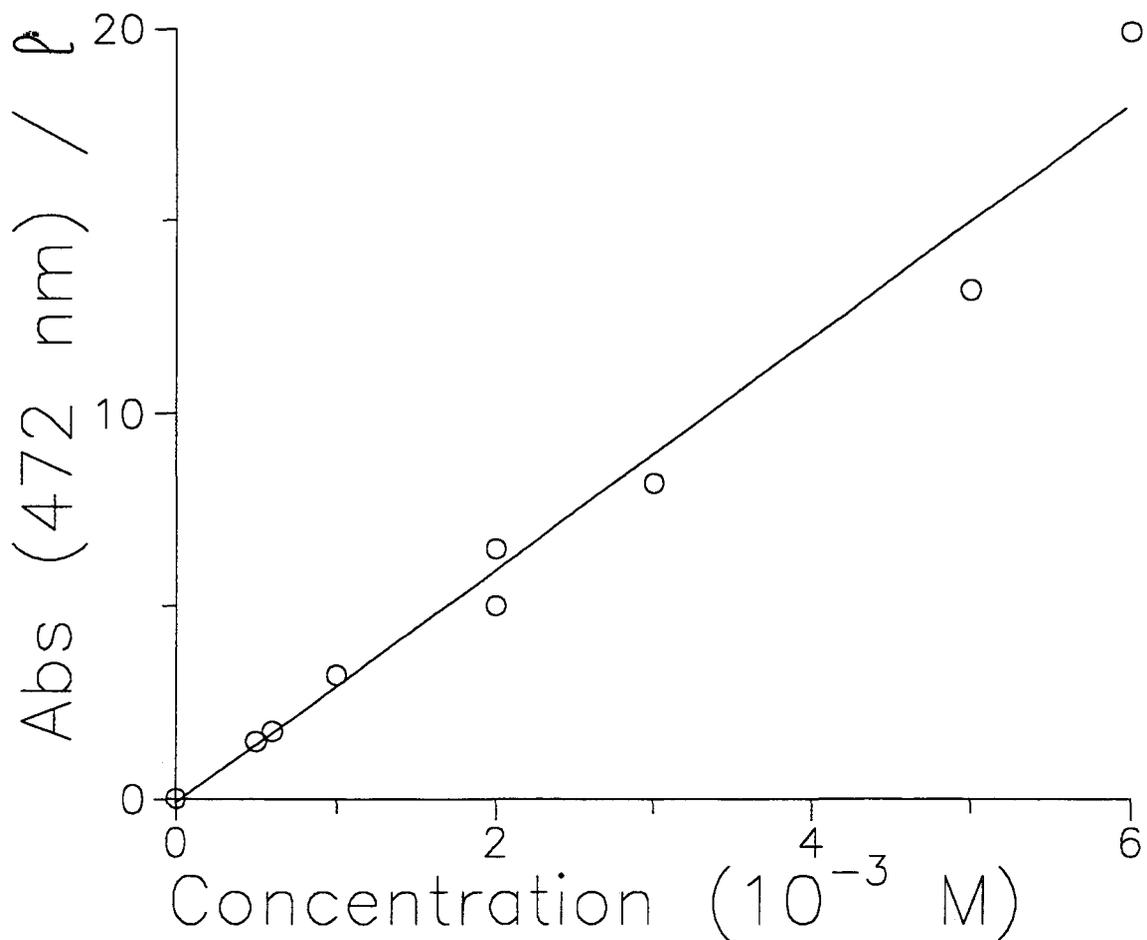


Fig. II.2.b) : Variation de l'absorbance de la bande de S_6^{2-} située à 472 nm, obtenue par décomposition de spectres d'absorption de solutions Li_2S_6 -DMF à -73 °C, en fonction de la concentration. Cette variation est linéaire : ceci montre que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée et que le coefficient d'extinction de cette bande peut être déterminé. Il est égal à 2955 ± 245 $M^{-1} cm^{-1}$.

Tableau II.2.b) :
Paramètres spectraux des autres bandes de S_6^{2-} à -73°C .

λ (nm)	410	355	296	256
$A_{(\lambda)}/A_{(472)}$	$0,44 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,8$
ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	1300 ± 260	7745 ± 1260	8805 ± 1275	10530 ± 3240

II.1.3 Décomposition des spectres d'une solution 10^{-3} M en fonction de la température

Le but de ces décompositions est d'examiner si le modèle utilisé dans le paragraphe précédent à -73°C convient à toute température. La concentration 10^{-3} M a été choisie parce que les bandes de S_3^- et S_6^{2-} dans le visible sont alors d'intensité comparable de -53 à -13°C . Le spectre d'absorption de cette solution a été étudié tous les 10°C .

Nous avons remarqué dans un premier temps que pour les spectres effectués à -73 et -63°C , les deux bandes de S_6^{2-} , situées à 255 et 295 nm, ont leurs paramètres spectraux inchangés (sauf les absorbances) alors que pour celles à 350, 410 et 470 nm leurs paramètres spectraux varient avec la température. Lorsque la température est supérieure à -53°C , les paramètres spectraux des bandes à 255 et 295 nm évoluent également. Nous attribuons ceci à une dissociation croissante de S_6^{2-} et à une contribution plus grande de la bande UV de S_3^- qui interfère alors sur les bandes de S_6^{2-} . Cependant, il n'est pas possible d'ajuster trois bandes très mal résolues dans un domaine spectral de 50 nm en laissant varier tous les paramètres spectraux. Nous avons donc fait l'hypothèse que les paramètres spectraux des bandes à 255 et 295 nm (sauf les absorbances) ne varient pas avec la température. Nous avons donc imposé leur position, leur largeur à mi-hauteur et leur absorbance (car nous connaissons les rapports des coefficients d'extinction molaire). C'est ainsi que nous avons réussi à isoler la bande de S_3^- dans l'UV.

Les paramètres gardés constants sont donc les suivants (Tab. II.1) :

$$\lambda_4 = 257,50 \text{ nm} ; \Delta\nu_4 = 3900 \text{ cm}^{-1} ; \frac{A_{256}}{A_{472}} = 3,5$$

$$\lambda_3 = 295,00 \text{ nm} ; \Delta\nu_3 = 6500 \text{ cm}^{-1} ; \frac{A_{296}}{A_{472}} = 3,0$$

Sur la figure II.3.a) est représentée la décomposition du spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 10^{-3} M, à -33°C . Sur les figures II.3.b) [α] à γ] sont représentées les variations des paramètres spectraux avec la température ; la première représente la variation avec la température de la position des bandes de S_6^{2-} situées à 470, 410 et 350 nm ; la

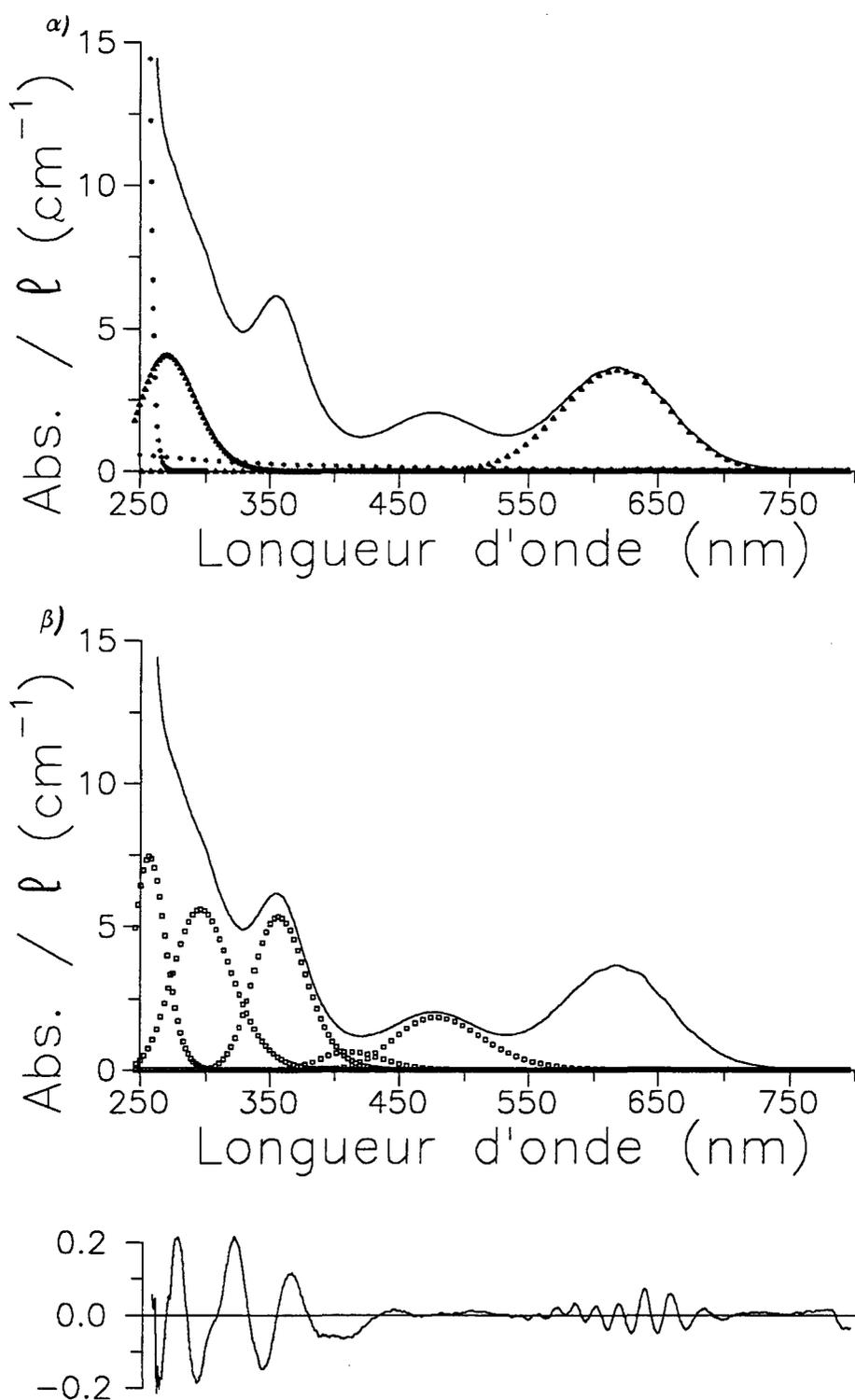


Fig. II.3. a) Décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, 10^{-3} M, à -33 °C par huit composantes gaussiennes et une composante log-normale. Les bandes de S_6^{2-} sont symbolisées par (\square) (Fig. β). Les bandes de S_3^- sont symbolisées par (Δ). Les composantes du quartz et du DMF sont symbolisées par (*) (Fig. α). Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.

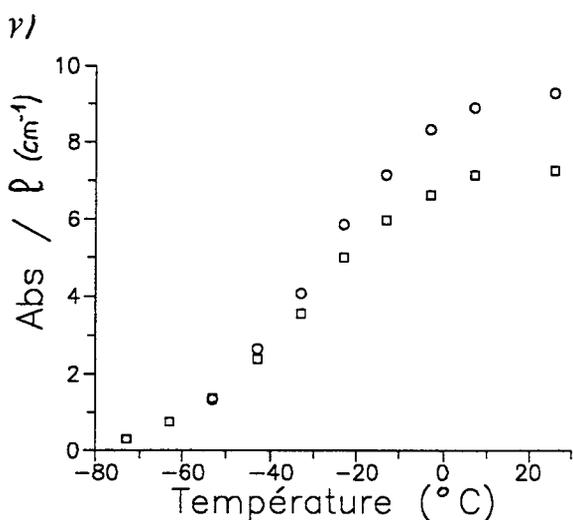
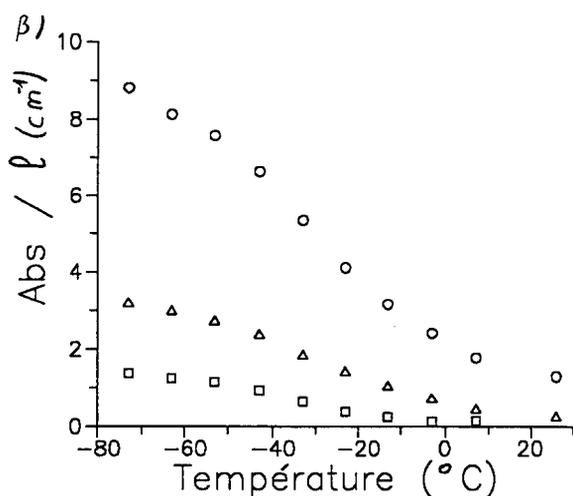
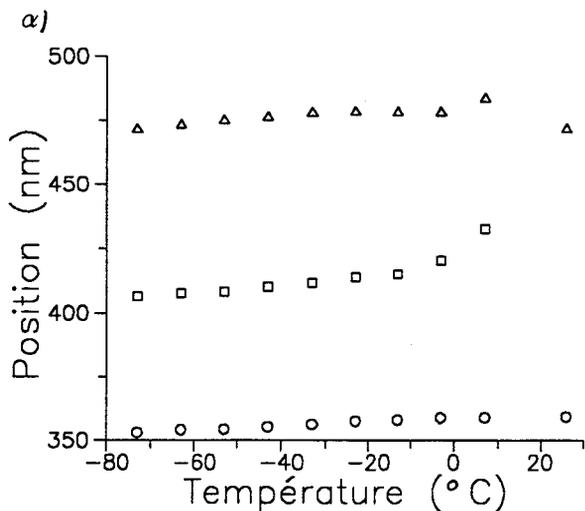


Fig. II.3.b) :

α) Variation de la position des bandes de S_6^{2-} dans le visible avec la température. Cette variation lente n'est pas due à des bandes c.t.t.s. Elle suggère que la conformation de S_6^{2-} change avec la température. Les variations sont linéaires de -73 à -33 °C. Par la suite, la faible intensité des bandes rend difficile l'obtention des paramètres.

β) Variation de l'absorbance des bandes de S_6^{2-} dans le visible avec la température. Les variations semblables montrent que ces bandes sont attribuables à la même espèce S_6^{2-} . Les symboles utilisés correspondent à ceux utilisés dans la figure α).

γ) Variation de l'absorbance des bandes de S_3^- avec la température. Les variations semblables montrent que ces bandes sont attribuables à la même espèce S_3^- . Le symbole □ correspond à la bande située à 617 nm alors que le symbole ○ correspond à la bande située à 271 nm.

Nous suggérons, compte tenu de l'ensemble des observations expérimentales que la conformation de S_6^{2-} change lentement avec la température.

deuxième représente les variations avec la température des absorbances des bandes de S_6^{2-} , et la troisième représente la variation des absorbances des bandes de S_3^- avec la température. Les deux dernières figures ont pour but de montrer que les variations avec la température de l'absorbance des bandes, d'un même polysulfure, sont identiques. La première montre que les positions des trois premières bandes de S_6^{2-} se déplacent de façon linéaire avec la température. Ces variations des positions sont linéaires de -73 à -33 °C. Pour des températures supérieures à -33 °C, les paramètres spectraux de ces bandes sont difficiles à obtenir et de ce fait, les variations des positions en fonction de la température s'écartent de la linéarité.

Aux incertitudes près, la position des bandes de S_3^- ne varie pratiquement pas avec la température et nous ne l'avons donc pas présentée. Nous avons ajusté la variation monotone des positions des bandes d'absorption de S_6^{2-} à 470, 410 et 355 nm à des droites pouvant s'écrire comme suit :

$$\lambda_{1(470)} = 0.11167.T + 479.99$$

$$\lambda_{2(410)} = 0.14217.T + 413.26$$

$$\lambda_{3(355)} = 0.08617.T + 356.89$$

La température T étant exprimée en °C et λ en nm. Il est à noter que ces variations ne sont pas négligeables, car pour une variation de 100 °C (soit le passage de 27 à -73 °C), les bandes de S_6^{2-} se déplacent respectivement de 11, 14 et 8 nm.

La variation de ces bandes avec la température n'est certainement pas due au fait que ces bandes soient c.t.t.s. ; nous pensons plutôt que la conformation de la molécule S_6^{2-} évolue lentement avec la température. La position de la première bande de S_6^{2-} , vers 480 nm, se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la température diminue. La position de la première bande de S_6^{2-} dans l'ammoniac se situe vers 440 nm, c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures à celles observées dans le DMF. Nous pouvons corréler ces observations avec le fait que les études de spectroscopie Raman (Chap. V) montrent des déplacements des fréquences des bandes de vibration de S_6^{2-} lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide (en solution ou à l'état solide). Les déplacements des bandes d'absorption se font dans le même sens lorsque la température diminue ou, pour une température donnée, lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide. Les déplacements des bandes d'absorption ou des bandes de vibration vont dans le même sens quand la température diminue ou lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide. Nous pensons donc que la conformation de S_6^{2-} dans le DMF évolue lentement quand la température diminue vers la conformation de S_6^{2-} dans l'ammoniac liquide.

Nous avons vérifié que les rapports des absorbances des bandes de S_6^{2-} sont bien les mêmes que ceux obtenus par les décompositions des spectres effectués à -73 °C et nous avons pu déterminer le rapport des absorbances des deux bandes de S_3^- .

$$\frac{A_{271}}{A_{617}} = 1,21 \pm 0,05$$

II.1.4 Décomposition des spectres obtenus à -33 °C et 25 °C

Les décompositions des spectres, obtenus pour plusieurs concentrations à ces deux températures, ont pour but de vérifier que les paramètres spectraux des bandes d'absorption de S_3^- et de S_6^{2-} ne varient pas avec la concentration. Elles ont aussi pour but de servir de référence en vue de la décomposition de la structure vibronique de S_3^- à 617 nm. Nous pourrions ainsi vérifier que l'ajustement de cette bande par un profil log-normal ou en décomposant sa structure vibronique, ne modifie pas les paramètres spectraux des autres bandes. Il est à noter que les spectres obtenus à -33 °C sont relativement faciles à décomposer et que les paramètres spectraux obtenus sont bien ceux qui étaient attendus. Nous montrons donc bien qu'ils ne varient pas avec la concentration à -73 °C ou -33 °C . La dismutation de S_6^{2-} n'est pas observée à -73 °C et -33 °C , nous considérons donc que S_6^{2-} n'est pas dismuté. Les bandes de S_6^{2-} , observées vers 350, 410 et 470 nm, sont donc situées à des longueurs d'onde très semblables quelle que soit la concentration. Mais les positions obtenues à -33 °C ne sont pas identiques à celles obtenues à -73 °C . En effet, les bandes se situent à des longueurs d'onde supérieures à celles observées pour les spectres obtenus à -73 °C ; ceci montre que ces bandes de S_6^{2-} se déplacent avec la température. Par contre, les positions des bandes de S_3^- ne subissent aucun déplacement avec la concentration ou avec la température.

Les spectres obtenus à 25 °C sont beaucoup plus délicats à décomposer. En effet, plus la concentration diminue, plus la concentration relative de S_6^{2-} par rapport à S_3^- diminue; la contribution des bandes de S_6^{2-} à 470 et 410 nm diminue également et ces bandes sont alors très difficiles à ajuster. Cependant, nous avons pu obtenir les paramètres spectraux des bandes de S_3^- (Tab. II.3). Ces paramètres ne varient pas, aux incertitudes près, avec la concentration ou la température. On remarque que les paramètres spectraux obtenus dans le DMF et l'ammoniac liquide [1] varient relativement peu. En effet, la position de la bande de S_3^- dans le DMF ne diffère de celle obtenue dans l'ammoniac liquide que de sept nanomètres. Ceci est beaucoup moins que la différence de 40 nanomètres pour la bande visible de S_6^{2-} . Les paramètres de la bande UV de S_3^- diffèrent plus lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac. Ceci est certainement dû au mode de décomposition de cette bande. Nous pouvons donc en

conclure que la conformation de S_6^{2-} diffère fortement dans le DMF et l'ammoniac. Par contre, la conformation de S_3^- ne semble pas évoluer de manière significative en passant de l'ammoniac au DMF.

Tableau II.3 :

Paramètres spectraux des bandes de S_3^- dans le DMF et l'ammoniac [1].

param.	λ_1 (nm)	$\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹)	d_1	ϵ_1 (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
DMF	617,0 ± 0,5	2750 ± 50	0,16 ± 0,01	4115 ± 230
NH ₃	610 ± 2	2500 ± 200	0.23 ± 0.02	4300 ± 200
param.	λ_2 (nm)	$\Delta\nu_2$ (cm ⁻¹)	d_2	ϵ_2 (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
DMF	271,4 ± 0,8	6515 ± 495	/	4980 ± 485
NH ₃	268 ± 2	3500 ± 500	0.15 ± 0.05	4000 ± 400

II.2 Décomposition des spectres d'absorption des solutions Li₂S₆-DMF en tenant compte de la structure vibronique de S₃⁻

Le but de ce paragraphe est de montrer que l'ajustement de la bande de S_3^- , à 617 nm, par un profil log-normal ou par la somme de ses composantes vibroniques conduit, pour les autres bandes, à des résultats très semblables. Ceci est très important, parce que nous allons montrer ainsi que le modèle utilisé précédemment est valable aussi bien pour le nombre de bandes nécessaire à l'ajustement des solutions Li₂S₆-DMF que pour le profil donné à ces bandes. Ceci est également important pour l'étude des solutions Li₂S_n-DMF (n>6) (Chap. III). En effet, le nombre de polysulfures dans ces solutions est supérieur à deux. Le nombre de bandes dans un spectre d'absorption d'une solution Li₂S_n-DMF (n>6) est donc supérieur à celui d'une solution Li₂S₆-DMF. Pour ajuster un spectre d'absorption d'une solution Li₂S_n-DMF (n>6), il faut donc un nombre de bandes supérieur à celui nécessaire pour ajuster un spectre d'une solution Li₂S₆-DMF. Cependant pour des questions de clarté de fichiers de résultats lors des calculs, nous sommes limités dans le nombre de bandes à utiliser lors de la décomposition des spectres. Ce nombre ne peut être supérieur à vingt. De ce fait, l'ajustement de l'enveloppe de la structure vibronique de S_3^- par un profil log-normal, nous permet "d'économiser" le nombre de composantes nécessaire à ajuster cette structure vibronique. Ces composantes "économisées" pourront alors être utilisées pour l'ajustement d'autres régions spectrales. Nous profiterons également de ces ajustements pour apporter des informations concernant les vibrations de S_3^- dans son état excité.

II.2.1 Rappels théoriques sur la structure vibronique

Une bande d'absorption est due à une transition entre des états électroniques différents. En général, à des états électroniques différents correspondent des distances d'équilibre et des fréquences de vibration différentes. L'énergie mise en jeu lors d'une transition électronique n'est pas forcément exclusivement électronique ; elle peut s'accompagner d'une modification des états de vibration d'un mode (ou de plusieurs modes) de vibration. On dit alors que la bande d'absorption présente une structure vibronique avec une (ou plusieurs) progression vibronique. L'intensité des composantes vibroniques dépend de l'intégrale de recouvrement qui fait intervenir les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles. Les transitions entre ces niveaux vibroniques sont dites "verticales" pour traduire le principe de Franck-Condon, qui exprime le fait que l'absorption ou l'émission de photons est un phénomène extrêmement rapide qui se produit dans un temps trop court pour que les noyaux aient le temps de se déplacer de façon appréciable. Dans la plupart des molécules polyatomiques seul un nombre limité d'angles et de longueurs de liaison sont modifiés par l'excitation électronique. Le nombre de modes de vibration couplés à une transition électronique est donc généralement faible.

Nous précisons sur les schémas de la figure II.4.a) l'origine de la structure vibronique de la bande d'absorption, dans le cas d'une seule progression vibronique.

a) La fonction énergie potentielle de l'état électronique fondamental possède son minimum à la même valeur r_0 que celle de l'état électronique excité (Fig. II.4.a). α). r_0 représente une des coordonnées internes de la molécule (distance de liaison ou angle de valence). La transition la plus probable est alors la transition $0' \leftarrow 0$. La composante correspondant à cette transition sera donc la plus intense. L'enveloppe des composantes correspondant à cette progression donnera donc une bande très asymétrique et on observera une "queue de bande" vers les courtes longueurs d'onde (Fig. II.4.a). γ)).

b) Le minimum de la fonction énergie potentielle de l'état électronique fondamental est décalé par rapport à celui de l'état électronique excité. Dans le cas précis décrit dans la figure II.4.a) β), la transition la plus probable est la transition $2' \leftarrow 0$. La composante correspondante sera donc la plus intense (Fig. II.4.a) δ)). L'enveloppe de cette progression est moins asymétrique que la première ; c'est ce qui est observé pour la bande du visible de S_3^- .

Naturellement, si une structure vibronique est composée de plusieurs progressions vibroniques [2], les décompositions sont alors très complexes et délicates.

II.2.2 Décomposition de la structure vibronique de S_3^-

Signalons d'abord que la décomposition de la structure vibronique de S_3^- en solution n'a jamais été effectuée. Giggenbach [8] a observé que la bande située à 617 nm (qu'il attribuait alors à S_2^-) possède une "structure fine" bien définie. Elle est composée, d'après cet

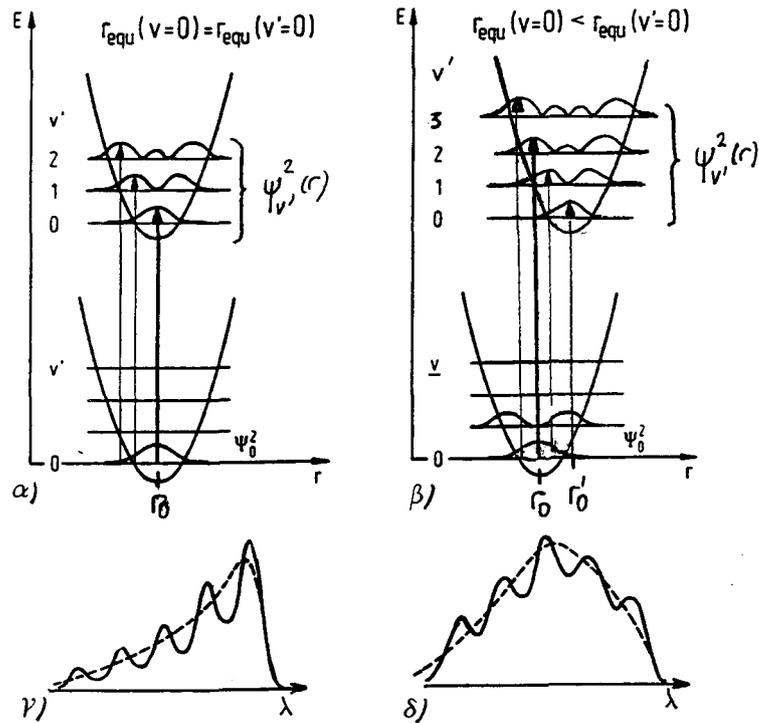


Fig II.4.a) : Illustration du principe de Franck-Condon [10].

α) La courbe énergie potentielle de l'état électronique fondamental et celle de l'état électronique excité possèdent leur minimum à la même valeur r_0 . La structure vibronique résultant de cette configuration est présentée en γ). La courbe en pointillé traduit l'enveloppe de la structure si les bandes étaient mal résolues. On remarque que l'enveloppe possède une queue vers les courtes longueurs d'onde.

β) La courbe énergie potentielle de l'état électronique fondamental n'a pas son minimum à la même valeur de r_0 que la courbe énergie potentielle de l'état électronique excité. La structure vibronique ainsi obtenue (δ) présente une enveloppe ayant un caractère asymétrique moins fort que l'enveloppe de la figure γ).

auteur, de six à huit composantes espacées de 430 cm^{-1} , mais il n'a pas effectué de décompositions numériques.

Cette structure vibronique a été décomposée en une seule progression vibronique à onze composantes. Ce nombre est lié à plusieurs considérations. Les décompositions effectuées sur des spectres obtenus à 25° C avec 10 composantes n'ont pas été satisfaisantes. Les décompositions effectuées à l'aide de 12 ou 13 composantes montrent que les valeurs de ω_1 (ω_1 représentant la fréquence harmonique de vibration) obtenues sont très proches de celles obtenues avec les ajustements utilisant onze composantes ; les composantes ainsi ajoutées servent à ajuster les contributions aux courtes longueurs d'ondes dont les absorbances sont très faibles. De plus, si aux vingt bandes autorisées, on retire les cinq bandes de S_6^{2-} , la bande de S_3^- dans l'UV, la bande du DMF et celle de quartz, il ne nous reste plus que onze bandes disponibles pour la structure vibronique de S_3^- dans le visible. La figure II.4.b) représente le spectre d'une solution Li_2S_6 -DMF, 6.10^{-3} M , à 25° C , son spectre dérivé, ainsi que le spectre dérivé deux fois. Dans la dérivée seconde du spectre, on remarque que les composantes vibroniques sont alors mieux apparentes que dans le spectre non dérivé. On peut alors les dénombrer, on en compte onze. Les différents essais effectués ont montré que le profil gaussien des composantes vibroniques donne le meilleur ajustement.

Tous les spectres étudiés ont subi la même méthode d'ajustement nécessaire à la convergence du calcul :

i) On effectue l'ajustement du spectre avec le profil log-normal pour la bande de S_3^- dans le visible (§ II.1.4),

ii) on introduit alors, dans cet ajustement, le modèle à onze composantes gaussiennes servant à ajuster la structure vibronique de S_3^- . Les paramètres de ces composantes sont imposés comme suit : les intensités sont des paramètres variables. Les largeurs à mi-hauteur sont imposées constantes à 1000 cm^{-1} ; l'écart entre deux composantes est imposé constant à 500 cm^{-1} . Ceci permet d'avoir une bonne première approximation des paramètres laissés variables (l'absorbance et la position). Les paramètres des autres bandes sont variables, sauf la position et la largeur à mi-hauteur des bandes de S_6^{2-} à 255 et 295 nm, et de la bande de S_3^- dans l'UV,

iii) on impose ensuite aux largeurs à mi-hauteur des composantes de la structure vibronique d'être également des paramètres variables. L'écart entre deux composantes consécutives est variable, mais il est le même quelles que soient les deux composantes consécutives ; cet écart constant exclut la possibilité d'anharmonicité. Ce facteur d'anharmonicité traduit le fait que les courbes d'énergie potentielle ne sont pas parfaitement paraboliques et que l'écart entre les niveaux vibrationnel diminue pour les niveaux excités,

iv) enfin, la structure est ajustée en tenant compte de l'anharmonicité ; on impose que l'écart entre les composantes suive une loi du type :

$$\Delta v = \omega_1 - 2.n.\delta$$

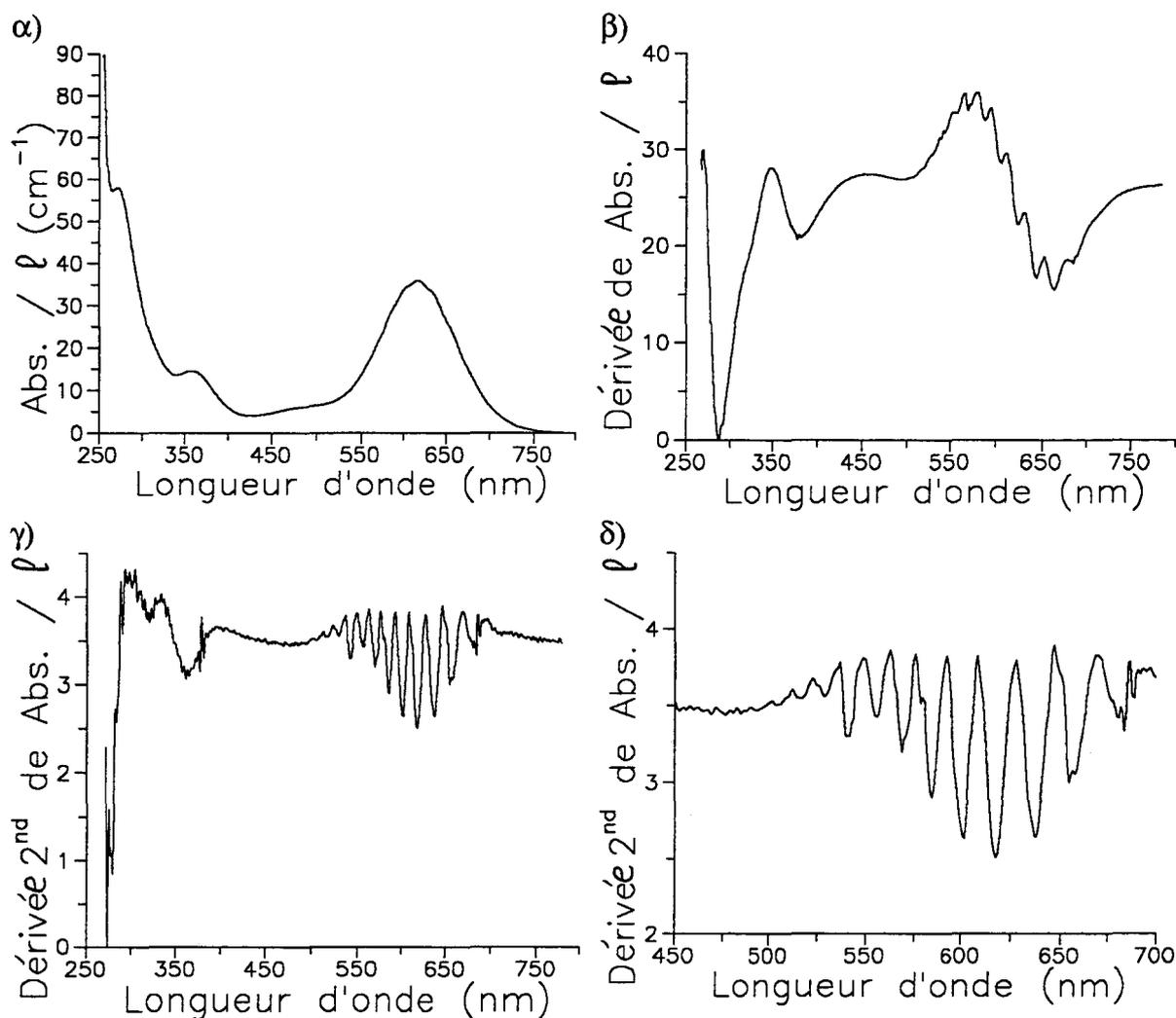


Fig. II.4.b) : α) Spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, $6 \cdot 10^{-3}$ M, à 25°C .

β) Spectre dérivé du spectre présenté en α).

γ) Dérivée seconde du spectre d'absorption présenté en α).

δ) Agrandissement du domaine [450 - 700 nm] de la dérivée seconde présentée en γ). On aperçoit les composantes de la structure vibronique de S_3^- . Le nombre de onze composantes utilisées pour l'ajustement de la structure vibronique de S_3^- est ainsi justifié.



où Δv représente la différence entre la $n^{\text{ième}}$ et $(n-1)^{\text{ième}}$ composante.
 ω_1 représente la fréquence harmonique de la vibration.
 δ représente le facteur d'anharmonicité.

Le calcul permettant l'obtention de cette loi est rappelé ci-dessous. Clark [3] a déterminé la fréquence harmonique et le facteur d'anharmonicité de S_3^- dans le DMF et l'HMPA par la spectroscopie Raman en traçant la variation de $v(n.v_1)/n$ en fonction de n , où $v(n.v_1)$ représente la $n^{\text{ième}}$ harmonique de la vibration v_1 . Cette variation est linéaire, car la fréquence de la $n^{\text{ième}}$ harmonique est définie par Herzberg [9] comme étant :

$$v(n.v_1) = n.\omega_1 - (n^2+n).\delta \quad (\text{II.1})$$

où $v(n.v_1)$ est la fréquence réelle de la $n^{\text{ième}}$ harmonique
 δ est le facteur d'anharmonicité
 ω_1 représente la fréquence harmonique de la vibration.

La pente de la droite $v(n.v_1)/n$ en fonction de n donne δ et l'ordonnée à l'origine $\omega_1 - \delta$.

Clark obtient alors pour S_3^- dans le DMF : $\omega_1 = 537,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta = 1,3 \text{ cm}^{-1}$.

Pour tenir compte du facteur d'anharmonicité dans les décompositions, il faut en fait tenir compte de la variation de la différence entre la $n^{\text{ième}}$ composante et la $(n-1)^{\text{ième}}$ composante quand n varie ; cette variation s'écrit :

$$\begin{aligned} v(n.v_1) - v((n-1).v_1) &= n.\omega_1 - (n^2+n).\delta - \{(n-1).\omega_1 - [(n-1)^2 + (n-1)].\delta\} \\ &= \omega_1 - 2.n.\delta \end{aligned} \quad (\text{II.3.})$$

L'ajustement de la structure vibronique permet d'accéder à la variation de $v(n.v_1) - v((n-1).v_1)$ en fonction de n et ainsi fournit donc les valeurs de δ et ω_1 , qui sont des paramètres supplémentaires lorsque l'ajustement tient compte de l'anharmonicité.

Remarque : dans notre notation, si δ est négatif cela signifie que les états vibrationnels excités s'écartent au lieu de se rapprocher. Nous partirons donc du principe que dans notre cas les valeurs de δ ne peuvent être que positives.

II.2.3 Résultats

Les décompositions sont effectuées de manière satisfaisante en n'utilisant qu'une seule progression vibronique. Clark [3] a montré, par des études de profil d'excitation Raman faites sur les pigments outremer, que la bande d'absorption située à 617 nm et la fréquence Raman de l'élongation symétrique (v_1) de S_3^- sont corrélées. La progression vibronique formant la bande d'absorption visible de S_3^- correspond donc à ce mode de vibration.

Les résultats, qui sont présentés dans le tableau II.4, regroupent les ajustements effectués sur des spectres obtenus à différentes températures (de -53 à $+25^\circ\text{C}$) sur une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ (10^{-3} M) et pour différentes concentrations (5.10^{-4} à 6.10^{-3} M) à des températures de -33°C et de 25°C . Dans un premier temps, nous montrerons que les caractéristiques spectrales des bandes de S_6^{2-} sont inchangées lorsque l'on passe du profil log-normal pour la bande de S_3^- à l'ajustement de sa structure vibronique. Nous examinerons, ensuite, les évolutions de δ et ω_1 avec la température et la concentration.

a) Profil log-normal ou ajustement de la structure vibronique

Le tableau II.4 montre les paramètres spectraux provenant des spectres des solutions étudiées à -33°C pour différentes concentrations. On remarque immédiatement que les modifications sont très minimales lorsque l'on passe du profil log-normal à l'ajustement de la structure vibronique. On remarquera un excellent accord entre les deux façons de décomposer la contribution de S_3^- dans le visible. En effet, les paramètres spectraux des bandes de S_6^{2-} et de S_3^- (dans l'UV) obtenus par les deux méthodes de décomposition sont très peu différents. Les figures II.5.a) et b) montrent un exemple de décomposition d'un spectre obtenu sur une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 6.10^{-3} M , à -33°C , la bande visible de S_3^- est décomposée par un profil log-normal et en tenant compte de la structure vibronique. La décomposition de la bande visible de S_3^- en utilisant un profil log-normal, ou en tenant compte de la structure vibronique, donne des résultats très satisfaisants, comme le montrent les résidus. Nous considérerons donc que le traitement de la bande visible de S_3^- par l'ajustement au profil log-normal, ou par la décomposition vibronique, conduit aux mêmes résultats sur le reste du spectre.

b) Évolution des paramètres de la structure vibronique avec la température et la concentration

Des travaux antérieurs [4] sur la molécule S_2 en phase vapeur annoncent un facteur d'anharmonicité relativement semblable dans l'état excité et dans l'état fondamental. (S_2 : $\delta = 2,84$; $\delta' = 2,75$). Dans ce même travail, le facteur d'anharmonicité a été également obtenu pour la molécule S_3 dans son état électronique fondamental ($\delta = 2,50$), mais il n'a pas été obtenu dans son état électronique excité.

Dans le tableau II.5, nous avons regroupé les paramètres définissant cette structure vibronique selon leur mode de décomposition (en tenant compte du facteur d'anharmonicité ou non). Nous observerons que les décompositions effectuées sans tenir compte du facteur d'anharmonicité donnent des résultats beaucoup plus cohérents que lorsque l'on en tient compte. Rappelons que ce coefficient d'anharmonicité aurait été relatif à l'état électronique excité. Les résultats obtenus en tenant compte du facteur d'anharmonicité sont décevants, mais ce n'est pas surprenant. En effet, la résolution expérimentale de la structure vibronique de la bande de S_3^- étant faible, il nous semble logique d'obtenir ce facteur d'anharmonicité

Tableau II.4 :

Paramètres spectraux des bandes de S_6^{2-} et de S_3^- dans l'UV obtenus par décomposition des spectres de différentes solutions Li_2S_6 -DMF à $-33\text{ }^\circ\text{C}$ (λ_i exprimé en nm ; A_i/l exprimé en cm^{-1} ; $\Delta\nu_i$ exprimé en cm^{-1}). Les décompositions tiennent compte de la bande visible de S_3^- avec un profil log-normal (script) ou en décomposant la structure vibronique (italique).

Param. C_0 (M)	λ_1	A_1/l	$\Delta\nu_1$	λ_2	A_2/l	$\Delta\nu_2$	λ_3	A_3/l	$\Delta\nu_3$	λ (S_3^- , UV)	A/l (S_3^- , UV)	$\Delta\nu$ (S_3^- , UV)
6.10^{-3}	$476,4 \pm 0,1$	$15,86 \pm 0,02$	3858 ± 15	$407,6 \pm 0,2$	$5,14 \pm 0,05$	2945 ± 35	$355,4 \pm 0,1$	$38,15 \pm 0,02$	3916 ± 5	$275,1 \pm 0,1$	$7,13 \pm 0,03$	2698 ± 13
	<i>$477,3 \pm 0,2$</i>	<i>$15,73 \pm 0,03$</i>	<i>3625 ± 15</i>	<i>$409,9 \pm 0,2$</i>	<i>$5,70 \pm 0,06$</i>	<i>3225 ± 50</i>	<i>$355,3 \pm 0,1$</i>	<i>$38,08 \pm 0,03$</i>	<i>3905 ± 6</i>	<i>$275,1 \pm 0,1$</i>	<i>$7,11 \pm 0,03$</i>	<i>2691 ± 14</i>
3.10^{-3}	$475,1 \pm 0,1$	$6,38 \pm 0,01$	4225 ± 25	$408,2 \pm 0,3$	$1,77 \pm 0,03$	2375 ± 45	$354,2 \pm 0,1$	$17,46 \pm 0,01$	3941 ± 5	$271,7 \pm 0,1$	$7,75 \pm 0,01$	5705 ± 25
	<i>$475,6 \pm 0,2$</i>	<i>$6,38 \pm 0,01$</i>	<i>3790 ± 30</i>	<i>$411,2 \pm 0,3$</i>	<i>$2,19 \pm 0,04$</i>	<i>2695 ± 50</i>	<i>$354,2 \pm 0,1$</i>	<i>$17,46 \pm 0,01$</i>	<i>3934 ± 6</i>	<i>$271,7 \pm 0,1$</i>	<i>$7,75 \pm 0,01$</i>	<i>5715 ± 25</i>
2.10^{-3}	$476,2 \pm 0,2$	$3,48 \pm 0,01$	4240 ± 25	$405,7 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,01$	2370 ± 45	$355,2 \pm 0,1$	$9,89 \pm 0,01$	3753 ± 6	$272,3 \pm 0,1$	$5,75 \pm 0,02$	4084 ± 14
	<i>$476,7 \pm 0,3$</i>	<i>$3,46 \pm 0,01$</i>	<i>3540 ± 30</i>	<i>$411,6 \pm 0,4$</i>	<i>$1,24 \pm 0,02$</i>	<i>2675 ± 75</i>	<i>$355,1 \pm 0,1$</i>	<i>$9,89 \pm 0,01$</i>	<i>3754 ± 8</i>	<i>$272,3 \pm 0,1$</i>	<i>$5,79 \pm 0,02$</i>	<i>4115 ± 15</i>
10^{-3}	$477,1 \pm 0,2$	$1,91 \pm 0,01$	4035 ± 70	$415,2 \pm 0,7$	$0,30 \pm 0,02$	1960 ± 110	$356,9 \pm 0,1$	$5,33 \pm 0,01$	4051 ± 8	$270,7 \pm 0,1$	$4,10 \pm 0,01$	6410 ± 20
	<i>$478,2 \pm 0,2$</i>	<i>$1,86 \pm 0,01$</i>	<i>3485 ± 30</i>	<i>$411,8 \pm 0,4$</i>	<i>$0,64 \pm 0,03$</i>	<i>3350 ± 65</i>	<i>$356,2 \pm 0,1$</i>	<i>$5,34 \pm 0,01$</i>	<i>3851 ± 7</i>	<i>$270,4 \pm 0,1$</i>	<i>$4,08 \pm 0,01$</i>	<i>6605 ± 35</i>
5.10^{-4}	$480,3 \pm 0,4$	$0,78 \pm 0,01$	3950 ± 90	$415,1 \pm 1,2$	$0,10 \pm 0,01$	1750 ± 190	$358,1 \pm 0,1$	$2,44 \pm 0,01$	3719 ± 12	$272,6 \pm 0,1$	$1,86 \pm 0,01$	3475 ± 30
	<i>$479,4 \pm 0,7$</i>	<i>$0,78 \pm 0,01$</i>	<i>3285 ± 80</i>	<i>$423,3 \pm 1,8$</i>	<i>$0,17 \pm 0,02$</i>	<i>2390 ± 195</i>	<i>$358,1 \pm 0,1$</i>	<i>$2,45 \pm 0,01$</i>	<i>3730 ± 14</i>	<i>$272,5 \pm 0,1$</i>	<i>$1,86 \pm 0,01$</i>	<i>3495 ± 30</i>

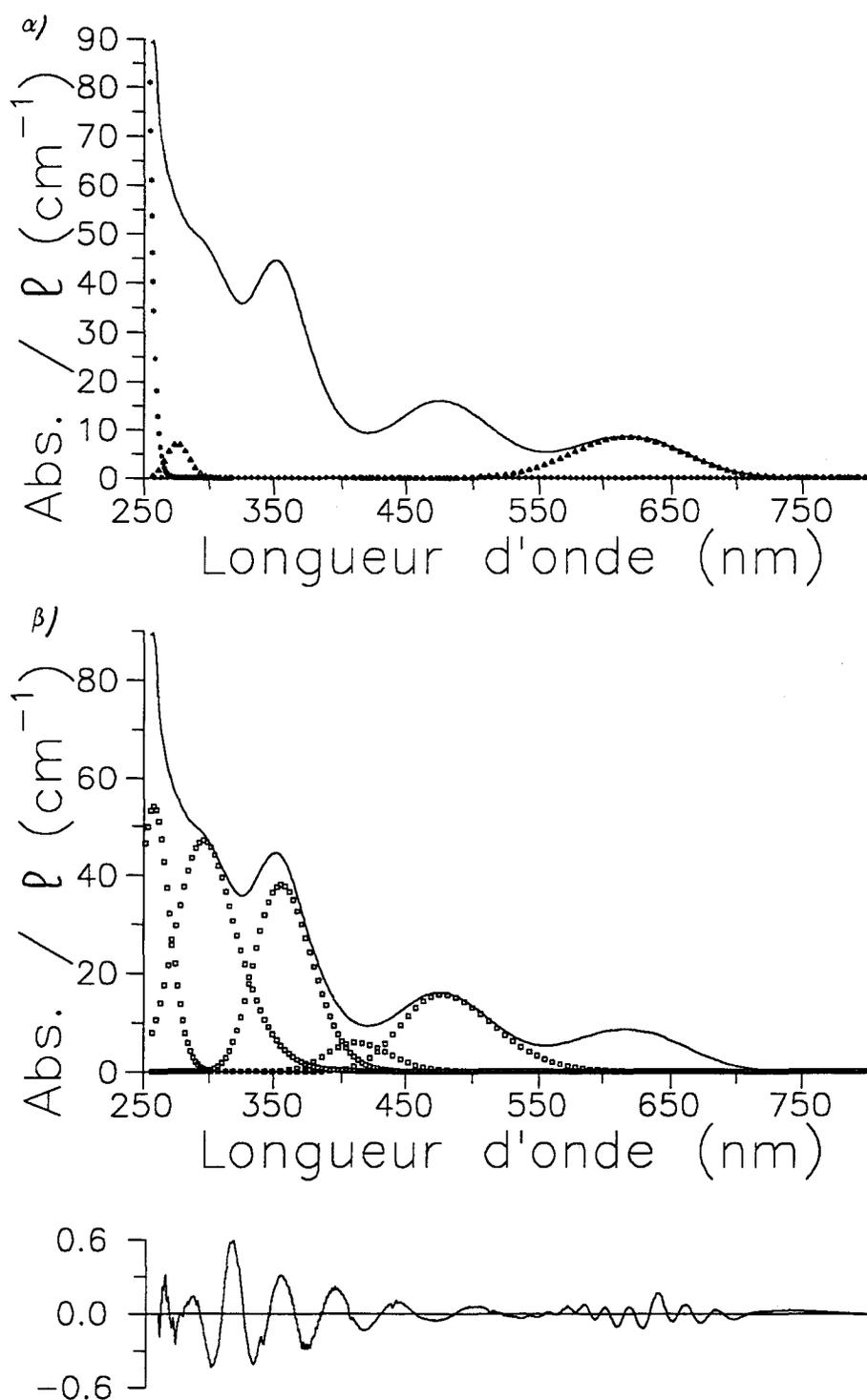


Fig. II.5 a) : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, $6 \cdot 10^{-3}$ M, -33 °C par huit composantes gaussiennes et une composante log-normale. Les bandes de S_6^{2-} sont caractérisées par le symbole (\square) (Fig. β). Les bandes de S_3^- sont caractérisées par le symbole (Δ) et les composantes du quartz et du DMF sont caractérisées par le symbole (*) (Fig. α). Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.

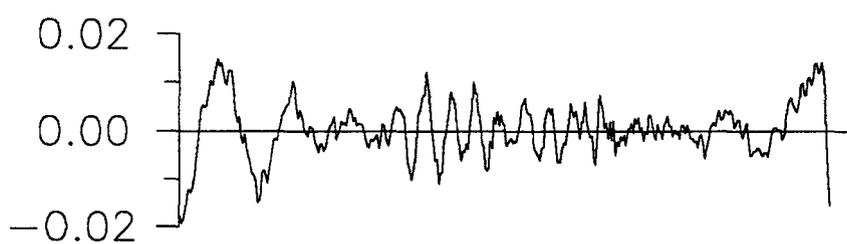
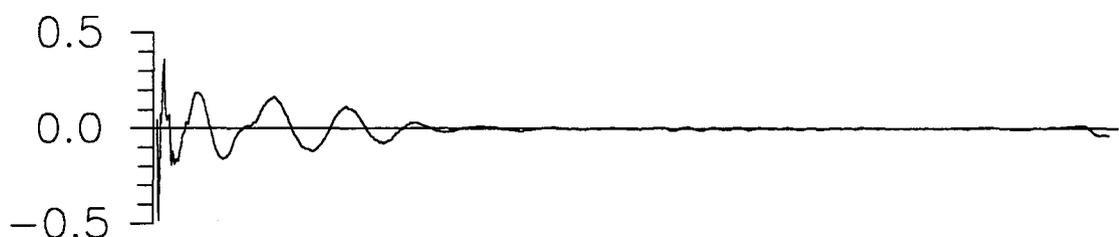
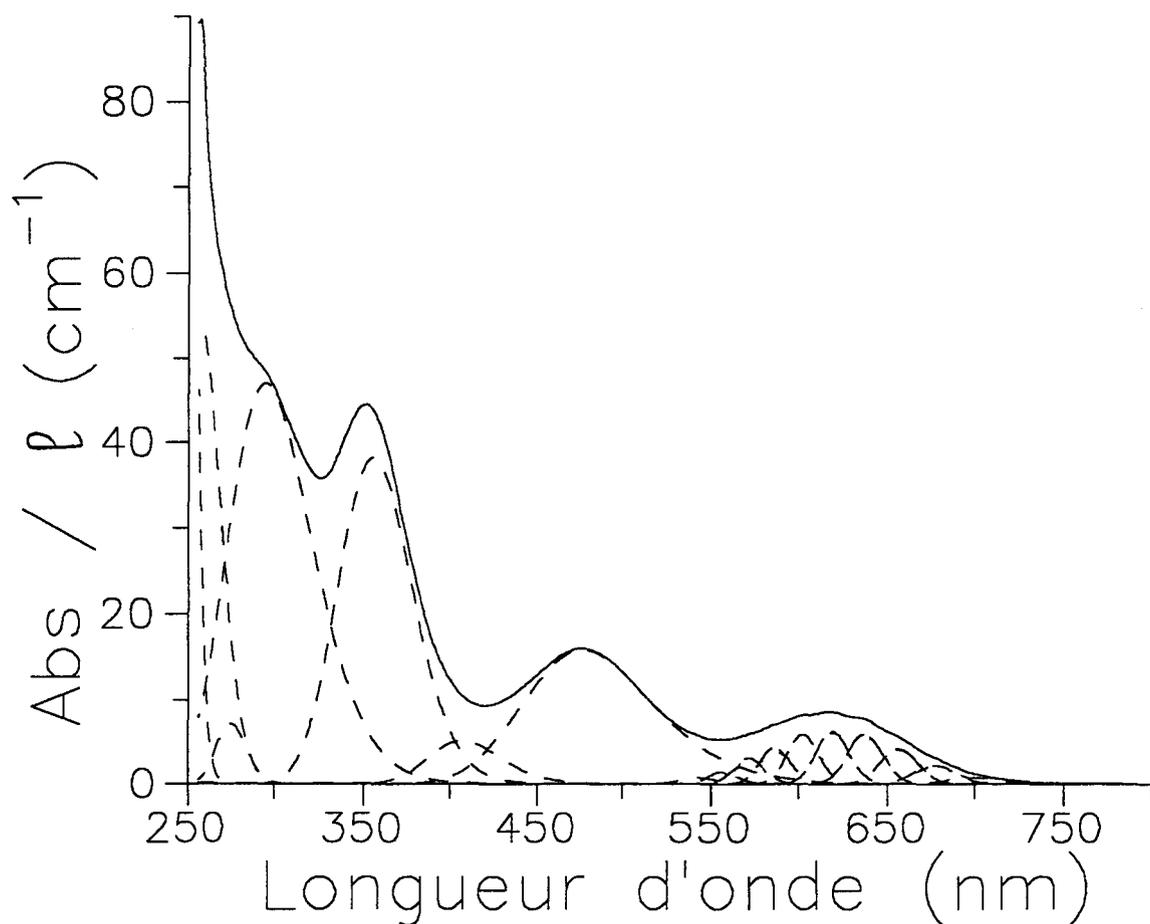


Fig. II.5.b) : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, $6 \cdot 10^{-3}$ M, -33 °C par huit composantes gaussiennes représentant les bandes de S_6^{2-} , celle de S_3^- dans l'UV, ainsi que les contributions du quartz et du DMF ; la bande visible de S_3^- est décomposée par onze composantes gaussiennes représentant sa structure vibronique. Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.

dans l'état excité avec une incertitude très grande. Pour l'état électronique fondamental, ce coefficient d'anharmonicité a été obtenu par Clark [3]. Pour l'état électronique excité, la littérature ne fournit pas de valeur. Nos résultats ne permettent pas de proposer une valeur pour cette quantité. Ceci ne doit cependant pas faire douter des décompositions effectuées en l'absence d'anharmonicité. Nous allons donc essentiellement discuter des variations de ω_1 avec la concentration et la température. Les valeurs de ω_1 retenues sont celles obtenues en effectuant les décompositions sans tenir compte du coefficient d'anharmonicité.

Lors de la décomposition des spectres obtenus à -33 °C pour différentes concentrations, on n'observe pas vraiment d'évolution de ω_1 avec la concentration (Tab. II.5). La valeur de cette fréquence est inférieure à celle observée, par spectroscopie Raman, dans l'état électronique fondamental. Par contre, pour les décompositions des spectres de la solution Li_2S_6 -DMF, 10^{-3} M, en fonction de la température, ω_1 augmente légèrement quand la température diminue (Fig. II.6 et Tab. II.5). Ceci indique que la fréquence de la vibration d'élongation symétrique de S_3^- dans l'état électronique excité augmente légèrement quand la température diminue. La liaison S-S de la molécule S_3^- , dans son état électronique excité, est donc plus courte quand la température diminue. Notons que la fréquence de ce mode de vibration ne semble pas présenter de variation avec la température dans l'état fondamental (Chap. V).

Tableau II.5 :

Valeurs des paramètres de la structure vibronique de la bande d'absorption de S_3^- à 617 nm, en fonction de la température et de la concentration.

Paramètres C_0 (M) (-33 °C)	ω_1 (sans anharm.) (cm^{-1})	ω_1 (avec anharm.) (cm^{-1})	δ (cm^{-1})
$6 \cdot 10^{-3}$	456 ± 11	470 ± 67	$1,3 \pm 6,4$
$3 \cdot 10^{-3}$	454 ± 17	495 ± 76	$4,0 \pm 7,4$
$2 \cdot 10^{-3}$	447 ± 8	500 ± 36	$5,0 \pm 3,5$
10^{-3}	441 ± 16	476 ± 65	$3,6 \pm 6,6$
$5 \cdot 10^{-4}$	457 ± 16	554 ± 42	$13,0 \pm 5,6$
T (°C) (10^{-3} M)			
25	420 ± 11	493 ± 35	$5,1 \pm 3,4$
7	422 ± 13	495 ± 54	$7,1 \pm 5,3$
3	410 ± 14	485 ± 47	$7,5 \pm 4,7$
-13	431 ± 21	494 ± 87	$6,3 \pm 8,7$
-23	434 ± 18	481 ± 185	$4,8 \pm 19,7$
-33	441 ± 16	476 ± 65	$3,6 \pm 6,6$
-43	449 ± 15	411 ± 105	$-3,6 \pm 10,1$
-53	447 ± 25	405 ± 11	$4,6 \pm 9,8$

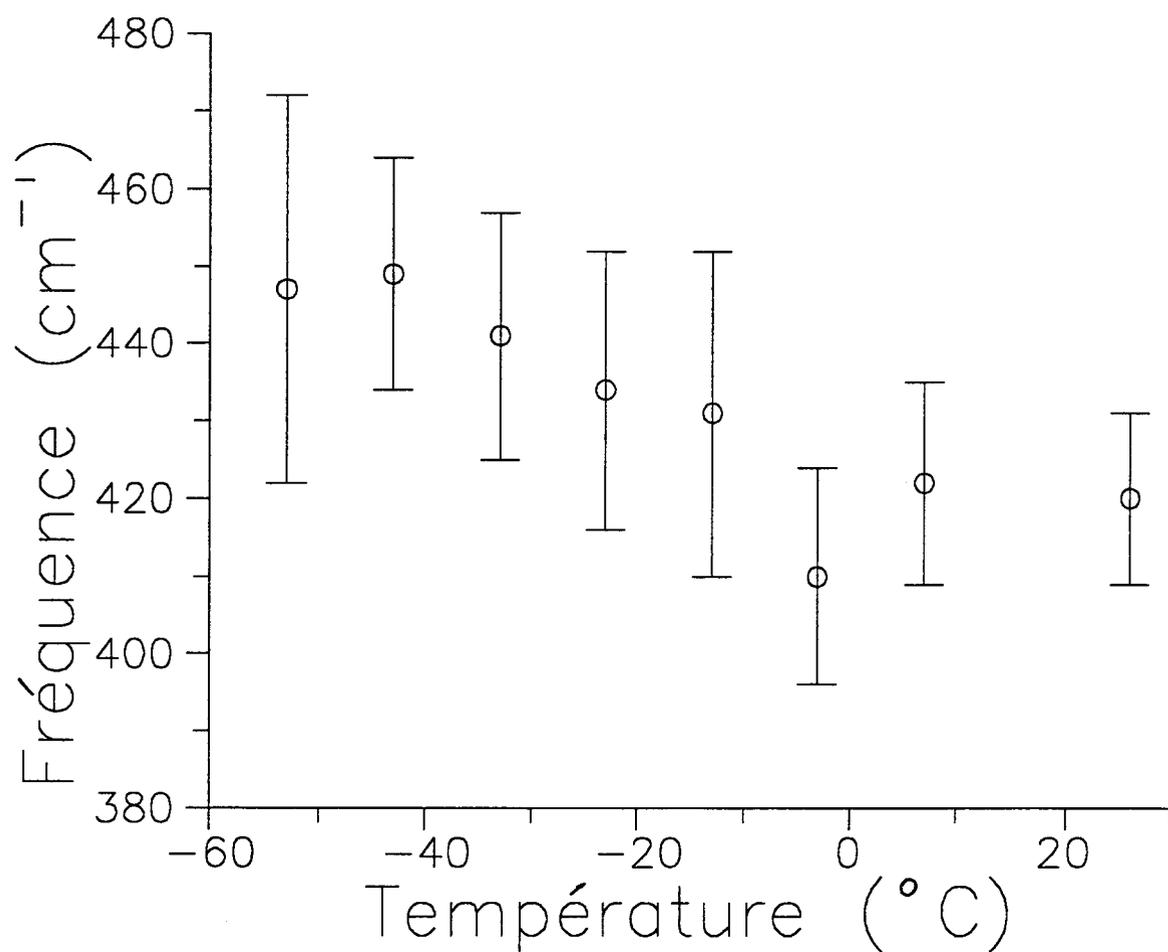


Fig. II.6 : Variation de l'écart entre deux composantes gaussiennes de la structure vibronique de la bande d'absorption de S_3^- à 617 nm en fonction de la température. Ces valeurs ont été obtenues par décomposition des spectres d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF, 10^{-3} M, à différentes températures sans tenir compte du facteur d'anharmonicité. L'écart entre deux composantes correspond à la vibration d'élongation symétrique de S_3^- dans son état électronique excité.

La fréquence de vibration, obtenue à 25 °C, est peu différente de la valeur que Dines [4] obtient par l'interprétation de ses expériences de profil de Raman de résonance sur le pigment bleu outremer, qui est constitué d'une cage sodalite insérant le chromophore S_3^- . Il avait estimé cette fréquence à 440 cm^{-1} .

Steudel [5] trace l'évolution de la fréquence de vibration de l'élongation symétrique d'une chaîne de soufre en fonction de cette distance S-S. On sait que la fréquence de vibration ω_1 dans l'état électronique fondamental de S_3^- est égale à 535 cm^{-1} ; elle correspond à une liaison S-S de 198,23 pm. Par contre, nous obtenons une fréquence égale à 420 cm^{-1} dans l'état électronique excité ; ceci correspond donc à une liaison S-S de 208,82 pm. Soit une élongation de cette liaison de 10,59 pm dans le passage à l'état excité. Si on tient le même raisonnement pour la variation de ω_1 dans l'état électronique excité en fonction de la température, cette valeur passe de 420 cm^{-1} , à 25 °C, à 447 cm^{-1} à -53 °C (Fig. II.6). Ceci signifie que la liaison S-S passe de 208,82 pm à 205,29 pm, soit un raccourcissement de la liaison S-S de S_3^- de 3,53 pm lorsque la température varie de 25 à -53 °C.

Afin d'améliorer l'ensemble des résultats expérimentaux, il faudrait améliorer la résolution de la bande d'absorption de S_3^- dans le visible. On pourrait diminuer la température, afin de diminuer les largeurs à mi-hauteur des composantes de la structure vibronique, et faire des études en phase solide ; cependant l'équilibre de dissociation favorise S_6^{2-} lorsque la température diminue, et S_3^- ne semble pas pouvoir être observé dans des solutions gelées. Il serait très intéressant d'effectuer des expériences de diffusion Raman dans l'état électronique excité de S_3^- . Nous pourrions alors comparer la valeur de la fréquence de vibration de l'élongation symétrique de S_3^- dans l'état excité avec le résultat de nos calculs. Nous pourrions examiner si cette fréquence dépend de la température et déterminer le facteur d'anharmonicité de S_3^- dans son état électronique excité.

II.3 Étude quantitative de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-}

Pour effectuer cette étude, nous avons supposé la non-dismutation de S_6^{2-} dans le DMF. Ceci implique que seuls S_6^{2-} et S_3^- existent dans les solutions Li_2S_6 -DMF ; ces espèces sont donc en équilibre et cet équilibre favorise S_3^- quand la température augmente ou quand la concentration diminue. Seel [7] a proposé, lors de ses études des solutions Li_2S_n -DMF, une valeur de la constante d'équilibre à 298 K ainsi que pour les constantes thermodynamiques ΔH et ΔS ; ces valeurs sont rappelées à la fin de cette section. Il faisait implicitement l'hypothèse de la non dismutation de S_6^{2-} dans le DMF. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier quantitativement l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} en déterminant les valeurs de la constante

d'équilibre à 298 K et les valeurs des constantes thermodynamiques ΔH et ΔS , en n'utilisant que la valeur de l'absorbance de S_3^- à 617 nm. C'est la bande qui est suffisamment séparée des autres. Les valeurs de l'absorbance à 617 nm obtenues par les décompositions sont donc très sûres.

II.3.1 Variation de l'absorbance de S_3^- avec la concentration

L'équilibre de dissociation de S_6^{2-} en S_3^- s'écrit :



On écrit alors la constante de cet équilibre comme :

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R.T}\right) = \frac{[S_3^-]^2}{[S_6^{2-}]} \quad (\text{II.4})$$

avec $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ (II.5)

où ΔG représente la variation d'enthalpie libre de la réaction (J/mol)

ΔH représente la variation d'enthalpie de la réaction (J/mol)

ΔS représente la variation d'entropie de la réaction (J/mol.K)

T représente la température (K)

R représente la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol.K).

$[S_3^-]$ et $[S_6^{2-}]$ sont les concentrations respectives de S_3^- et S_6^{2-} à la température T donnée.

Soit une solution Li_2S_6 -DMF de concentration C_0 . Cette concentration est la concentration de S_6^{2-} lorsque cette espèce n'est pas dissociée. A toute température, on peut alors écrire :

$$C_0 = [S_6^{2-}] + \frac{1}{2}[S_3^-] \quad (\text{II.6})$$

De l'équation II.4 nous tirons que :

$$[S_6^{2-}] = \frac{[S_3^-]^2}{K(T)} \quad (\text{II.7})$$

En reportant dans l'équation II.6, on écrit alors :

$$C_0 = \frac{[S_3^-]^2}{K(T)} + \frac{1}{2}[S_3^-] \quad (\text{II.8})$$

La résolution de cette équation du second degré donne :

$$[S_3^-] = \frac{K(T)}{4} \left[\sqrt{1 + \frac{16.C_0}{K(T)}} - 1 \right] \quad (\text{II.9})$$

En appliquant la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de S_3^- est donnée par :

$$\frac{A(S_3^-)}{\ell} = \frac{\epsilon(S_3^-).K(T)}{4} \left[\sqrt{1 + \frac{16.C_0}{K(T)}} - 1 \right] \quad (\text{II.10})$$

où $\epsilon(S_3^-)$ représente le coefficient d'extinction molaire de S_3^- .

ℓ représente le chemin optique (cm).

La variation de l'absorbance de S_3^- avec C_0 est parabolique sauf pour les solutions très diluées ; en effet, dès que $16.C_0$ est très supérieur à $K(T)$, l'absorbance est proportionnelle à $C_0^{1/2}$; nous verrons par la suite que nous ne sommes pas dans le cas où $16.C_0$ est supérieur à $K(T)$. La figure II.7 représente la variation de $\frac{A(S_3^-)}{\ell}$ en fonction de C_0 à la température de 298 K. On remarque bien l'allure parabolique de cette courbe. L'ajustement de cette courbe expérimentale à l'équation II.8 par une méthode de moindres carrés non linéaires, nous fournit les valeurs suivantes de $\epsilon(S_3^-)$ à 617 nm et $K(298 \text{ K})$:

$$\epsilon(S_3^-)_{617} = 4115 \pm 230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K(298\text{K}) = 0,04 \pm 0,01 \text{ M}$$

donc $16.C_0$ très supérieur à $K(T)$ implique que C_0 très supérieure à $2,5.10^{-3} \text{ M}$. La solution la plus concentrée que nous avons étudiée est de 10^{-2} M , ce qui n'est pas très supérieur à $2,5.10^{-3} \text{ M}$.

Rappelons les valeurs que SEEL [7] a obtenues, mais dont il n'a pas précisé la méthode d'obtention:

$$\epsilon(S_3^-)_{617} = 4850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K(298\text{K}) = 0,079 \text{ M}.$$

L'ordre de grandeur est bien le même, mais nos valeurs proviennent d'un grand nombre de mesures expérimentales et tiennent compte de la décomposition des spectres obtenue en donnant un profil log-normal à la bande visible de S_3^- .

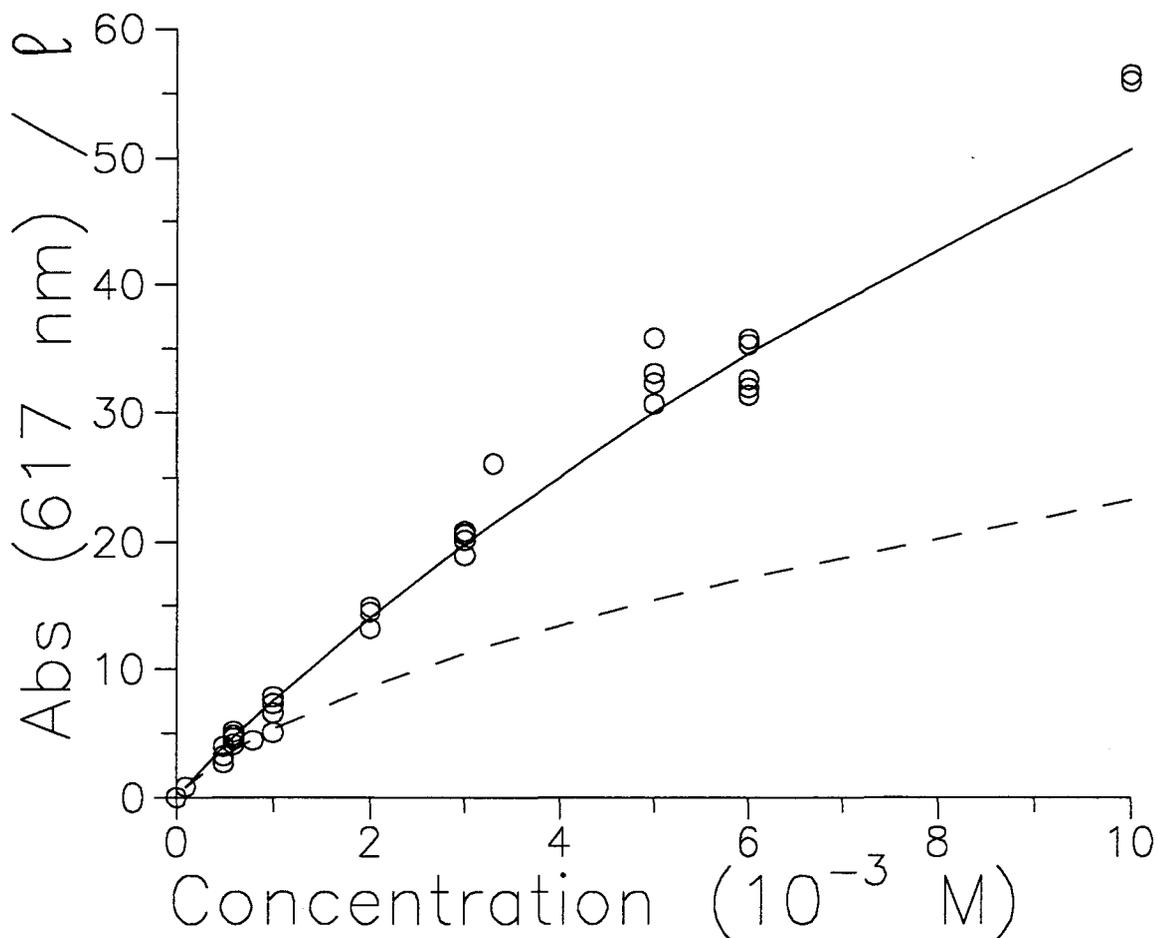


Fig. II.7 : Variation de l'absorbance de la bande de S_3^- située à 617 nm en fonction de la concentration. Les valeurs d'absorbance ont été déterminées par décomposition des spectres d'absorption de solutions Li_2S_6 -DMF à 25 °C et différentes concentrations. L'ajustement de cette courbe, par une méthode de moindres carrés non linéaires, fournit les valeurs du coefficient d'extinction molaire de S_3^- à 617 nm et la valeur de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} à 25 °C :

$$\epsilon(617 \text{ nm}) = 4115 \pm 230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{(298 \text{ K})} = 0.041 \pm 0.012 \text{ M}$$

La courbe en trait plein représente la courbe calculée. La courbe en pointillé représente la courbe calculée avec les paramètres trouvés dans l'ammoniac liquide ($\epsilon(610 \text{ nm}) = 4300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $K_{(298 \text{ K})} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [1]). On observe donc que la dissociation de S_6^{2-} est beaucoup plus forte dans le DMF.

II.3.2 Variation de l'absorbance de S_3^- avec la température

La détermination des quantités thermodynamiques ΔH et ΔS se fera en traçant l'absorbance de S_3^- à 617 nm en fonction de la température, dans des solutions Li_2S_6 -DMF de différentes concentrations et en ajustant ces courbes par une fonction mathématique. Cette fonction est obtenue en reportant les équations II.4 et II.5 dans l'équation II.10. On obtient ainsi :

$$\frac{A(S_3^-)}{\ell} = \frac{\epsilon(S_3^-) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R.T}\right)}{4} \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{16 \cdot C_0}{\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R.T}\right)}} - 1 \right] \quad (II.11)$$

Pour quatre solutions Li_2S_6 -DMF, les spectres d'absorption ont été obtenus en fonction de la température de 10 en 10 °C. Les absorbances de S_3^- à 617 nm ont été obtenues par décomposition de ces spectres. Les courbes expérimentales ($A(S_3^-)/l = f(T)$) pour quatre concentrations différentes ont été ajustées (Fig. II.8). Ces ajustements ont donc donné quatre valeurs de ΔH et de ΔS qui sont rassemblées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 :

Valeurs de ΔH et ΔS obtenues pour différentes solutions Li_2S_6 -DMF.

C_0 (M)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	moyenne
ΔH (kJ/mole)	48 ± 2	45 ± 2	50 ± 2	46 ± 1	47 ± 7
ΔS (J/K.mole)	147 ± 10	129 ± 9	152 ± 7	130 ± 4	140 ± 31

La dispersion importante des valeurs de ΔS est la conséquence de la dispersion des résultats expérimentaux au voisinage de l'ambiante. Il faut signaler que SEEL [7] donne les valeurs de :

$$\Delta H = 47,4 \text{ kJ/mol et } \Delta S = 138 \text{ J/K.mol}$$

Ces valeurs sont donc très proches des nôtres. L'obtention de la valeur du coefficient d'extinction molaire de S_3^- à 617 nm nous permet de faire un récapitulatif des paramètres spectraux des bandes d'absorption observées dans une solution Li_2S_6 -DMF. Ce récapitulatif est donné sous forme de tableau (Tab. II.7).

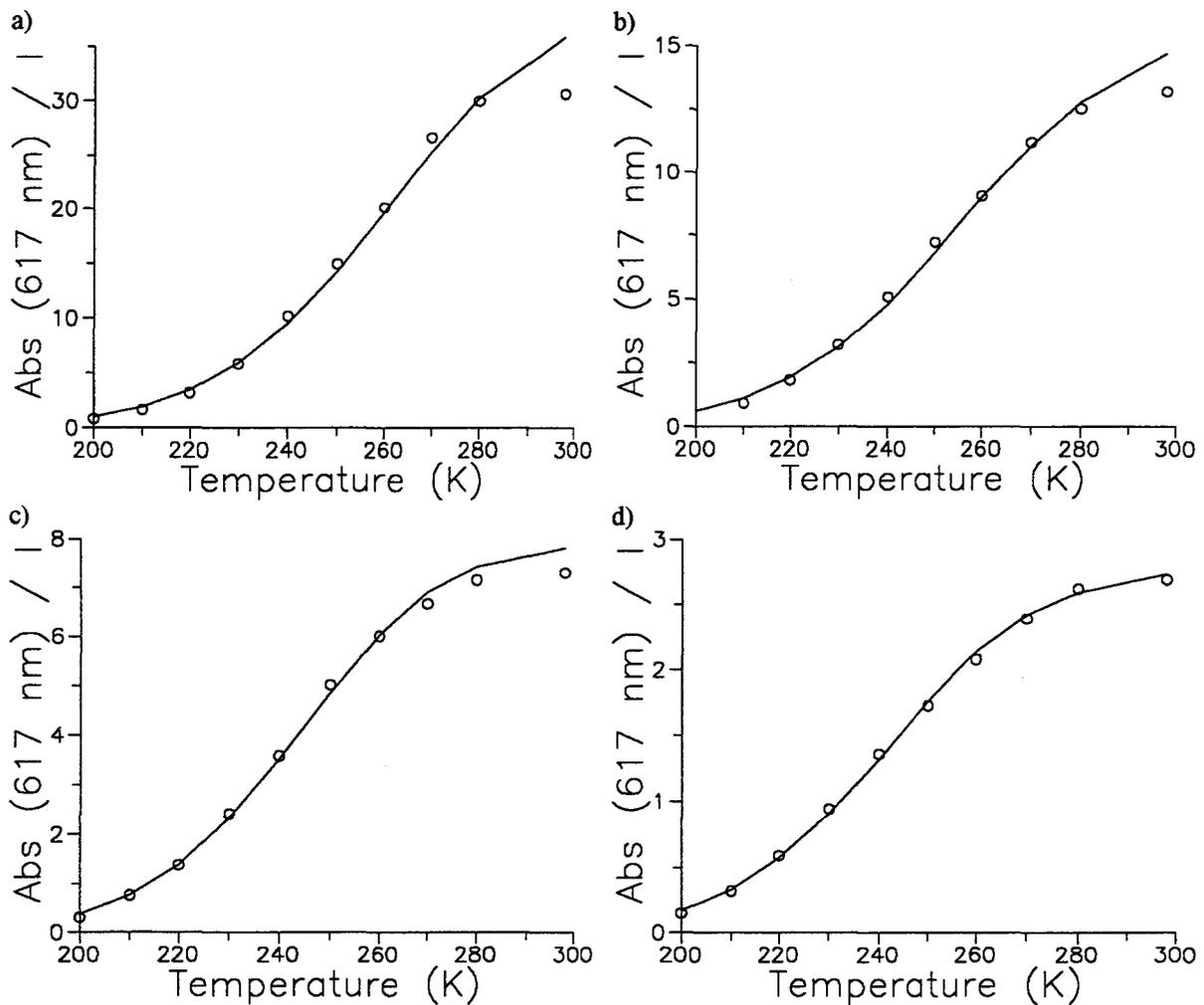


Fig. II.8 : Variation de l'absorbance de S_3^- à 617 nm en fonction de la température pour plusieurs solutions Li_2S_6 -DMF (a) : $6 \cdot 10^{-3}$ M ; b) $2 \cdot 10^{-3}$ M ; c) 10^{-3} M et d) $5 \cdot 10^{-4}$ M). Les valeurs d'absorbance ont été déterminées par décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF correspondantes. Ces courbes et leur ajustement, par une méthode de moindres carrés non linéaires, permettent d'obtenir les valeurs moyennes ΔH et ΔS :

$$\Delta H = 47 \pm 7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 140 \pm 30 \text{ J/K.mol.}$$

Tableau II.7 :

Récapitulatif des paramètres spectraux des bandes de S_3^- et de S_6^{2-} .

espèce param.	S_6^{2-}					S_3^-	
	λ (nm)	475	410	355	296	256	617
$\Delta\nu$ (cm $^{-1}$)	3240	3950	3555	6540	3875	2750	3100
ϵ (M $^{-1}$.cm $^{-1}$)	2955 ± 245	1300 ± 260	7745 ± 1260	8805 ± 1275	10535 ± 3245	4115 ± 230	5000 ± 490

Conclusion

Nous avons donc montré dans ce chapitre qu'il est important de décomposer les spectres d'absorption des solutions de polysulfures de stoechiométrie $n=6$ afin de bien connaître les caractéristiques des bandes de S_6^{2-} et S_3^- en solution pour différentes températures. Nous montrons que la concentration des solutions a peu d'influence sur les paramètres des bandes, ce qui indique que la dismutation de S_6^{2-} ne peut pas être mise en évidence par cette méthode ; elle est donc très faible.

Les spectres des solutions Li_2S_6 -DMF sont décomposables en cinq bandes pour S_6^{2-} , de profil gaussien, et deux bandes pour S_3^- , la bande visible a un profil log-normal et celle de l'UV a un profil gaussien. Nos résultats confirment donc que le radical anion S_3^- possède, outre une bande visible à 617 nm, une bande dans l'UV à 271 nm. Cette deuxième bande d'absorption de S_3^- avait été mise en évidence pour la première fois dans l'ammoniac par Pinon [1]. Nous avons montré qu'il est très compliqué de décomposer ces spectres d'absorption, même pour des solutions relativement simples. Ce sera plus compliqué encore pour les autres solutions (Chap. III). Il est cependant indiscutable que la bande visible de S_6^{2-} est très fortement décalée dans le DMF (480 nm) par rapport à l'ammoniac (440 nm). Cette différence traduit certainement des différences dans la conformation de cette espèce, qui pourraient résulter des différences d'interaction avec les molécules de solvant.

Nous avons montré que la décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_6 -DMF avec, pour la bande visible de S_3^- , un profil log-normal ou la décomposition de la structure vibronique, conduit à l'obtention des paramètres spectraux très peu différents pour les bandes de S_6^{2-} et de S_3^- dans l'UV. Ceci est très important pour la suite des décompositions des spectres de solution Li_2S_n -DMF ($n>6$) ; la bande visible de S_3^- sera donc ajustée par un profil log-normal.

Nous avons pu décomposer la bande visible de S_3^- en composantes vibroniques de profil gaussien. Cette décomposition fait intervenir une seule progression, liée à la vibration

d'élongation symétrique de la molécule. Cette décomposition est satisfaisante avec onze composantes, comme le suggère la dérivée seconde numérique du spectre d'absorption.

La décomposition de la structure vibronique de S_3^- , nous a permis d'accéder à la fréquence de vibration de l'élongation symétrique de S_3^- dans son premier état électronique excité : nous obtenons une valeur comprise entre 420 et 450 cm^{-1} , environ, selon la concentration et la température de la solution. Malheureusement, la mauvaise résolution de cette bande nous empêche d'obtenir de manière satisfaisante, le facteur d'anharmonicité associé à cette vibration d'élongation symétrique dans le premier état excité.

Enfin l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} en S_3^- a été quantitativement étudié en fonction de la concentration et de la température. Les constantes thermodynamiques ΔH et ΔS ont été obtenues. Nos résultats montrent que S_6^{2-} est beaucoup plus dissocié dans le DMF que dans l'ammoniac.

Bibliographie du chapitre II

- [1] : V. PINON, J.P. LELIEUR.
Inorg. Chem., 30, 2260, 1991.
- [2] : V.K. CEYLAN, Thèse de Doctorat, Paris 6, 1983.
- [3] : R.J. CLARK, D.G. COBBOLD.
Inorg. Chem., 17, 3169, 1978.
- [4] : O. EL JAROUDI, Thèse de Doctorat, Paris 6, 1990.
- [5] : T.J. DINES.
Spectrochim. Acta, Part. A, 44, 1087, 1988.
- [6] : R. STEUDEL.
3rd IRIS Meeting, Graz (Australia), 1981.
- [7] : F. SEEL, H. GÜTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI.
Pure and Appl. Chem., 49, 45, 1977.
- [8] : W. GIGGENBACH.
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3189, 1968.
- [9] : G. HERZBERG.
Raman and Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Van Norstran (Ed.), Princeton, 1966.
- [10] : H.H. PERKAMPUS.
UV-VIS Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag (Ed.), Berlin, 1992.

CHAPITRE III

Etude Spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF avec $n \neq 6$

	Introduction.	65
III.1	Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n-DMF avec $n < 6$.	66
III.1.1	Les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} sont dismutés.	
III.1.2	Méthodologie de la décomposition des spectres.	
III.1.3	Analyse et résultat des décompositions.	
	Conclusion.	
III.2	Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n-DMF avec $n > 6$.	76
III.2.1.	Première analyse des résultats expérimentaux.	
III.2.2.	Décomposition des spectres d'absorption.	
	a) premier modèle : onze bandes.	
	b) deuxième modèle : treize bandes.	
	c) troisième modèle : onze bandes.	
	d) les réactions de dismutation des polysulfures dépendent de la température.	
	Conclusion.	92
	Bibliographie.	93

CHAPITRE III

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

DES SOLUTIONS Li_2S_n -DMF AVEC $n \neq 6$.

Introduction

Peu d'études spectrophotométriques ont été effectuées sur ces solutions. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, seul Seel [1] a obtenu des spectres d'absorption de solutions de polysulfures de sodium dans le DMF et l'HMPA ; d'autres auteurs (Paris [2] et Badoz [3]) ont étudié les spectres d'absorption de solutions préparées par électrolyse de solutions de soufre. Ils observent tous une bande d'absorption vers 500 nm qu'ils attribuent à S_8^{2-} . Pour ces auteurs, la spectrophotométrie ne permet de mettre en évidence que S_8^{2-} et S_3^- . Dubois [4-6] et Pinon [7,8] ont effectué une étude spectrophotométrique sur les solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide. Nous avons déjà montré, au chapitre précédent, que les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide présentent de grandes différences avec ces solutions dans le DMF : le polysulfure S_6^{2-} n'a pas les mêmes caractéristiques spectrales dans le DMF et l'ammoniac. A une température donnée, il est également plus dissocié dans le DMF que dans l'ammoniac. S_6^{2-} est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac. Les différences entre ces deux solvants ne s'arrêtent pas là. Ces auteurs ont montré que le polysulfure S_4^{2-} est assez peu dismuté dans l'ammoniac liquide et possède une bande d'absorption vers 400 nm. En milieu lithium, S_3^{2-} n'est pas dismuté ; par contre, il l'est en milieu acide, c'est-à-dire dans les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$.

Le principal objectif de ce chapitre est d'identifier les polysulfures autres que S_3^- et S_6^{2-} existant dans le DMF. Dans une première section, nous étudierons les solutions Li_2S_n -DMF où n est inférieur à 6 et nous montrerons que les polysulfures S_2^{2-} , S_3^{2-} et S_4^{2-} sont très fortement dismutés ; le polysulfure S_5^{2-} est également dismuté mais plus faiblement, et ses bandes pourront être identifiées. La décomposition des spectres d'absorption, obtenues pour différentes valeurs de n , montrera que S_5^{2-} est caractérisé par trois bandes d'absorption. Dans une seconde section, nous étudierons les solutions Li_2S_n -DMF où n est supérieur à 6, et nous montrerons également que les polysulfures S_n^{2-} ($n > 6$) sont dismutés. La décomposition des spectres d'absorption montrera l'existence de plusieurs bandes d'absorption appartenant ni à S_3^- , ni à S_6^{2-} mais appartenant à deux espèces moins réduites que S_6^{2-} ; ces espèces sont identifiées comme étant S_8^{2-} et S_{10}^{2-} .

Il est à noter que les décompositions sont très délicates à effectuer. De nombreuses bandes d'absorption existent dans un faible domaine de longueurs d'onde ; de ce fait, la résolution de ces bandes n'est pas excellente. Il est difficile de décomposer ces bandes. Nous avons toujours observé les variations de ces paramètres spectraux en fonction des paramètres expérimentaux (concentration, température, stoechiométrie). Ces variations devaient être régulières pour que le modèle de décomposition de spectre soit retenu. C'est donc la cohérence de l'ensemble des résultats qui nous a fait choisir les modèles de décomposition utilisés.

Pour ces solutions, nous verrons que l'influence de la température est très importante : les équilibres de dismutation des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} dépendent de la température. Il en résulte que la concentration de S_6^{2-} , aux basses températures, n'est pas souvent celle que l'on s'attend à obtenir après la détermination de la concentration de S_3^- à la température ambiante.

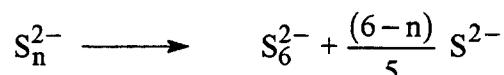
III.1 Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF ($n < 6$)

III.1.1 Les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} sont dismutés

Ces solutions ont été étudiées en fonction de la concentration, de la température et de la stoechiométrie (n). La présence du radical anion S_3^- dans toutes les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 1$) est la preuve que tous les polysulfures, autres que S_6^{2-} , sont au moins partiellement dismutés (Figs. III.1 et III.5). Nous devons donc tenir compte de la présence de S_3^- , mais également de S_6^{2-} , dans les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 1$). Nous serons amené à utiliser les résultats obtenus au chapitre II : les caractéristiques spectrales des bandes de S_3^- et de S_6^{2-} , ainsi que la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} qui a été déterminée à toute température. Pour les solutions Li_2S_n -DMF ($n < 6$), nous devons également tenir compte de la présence de S^{2-} en solution. Rappelons que le sulfure S^{2-} ne possède qu'une seule bande c.t.t.s. située vers 270 nm à 25 °C (Chap. I). S_6^{2-} n'étant pas dismuté (ou très peu), les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} ne sont pas présents dans les solutions Li_2S_n -DMF ($n < 6$). Nous n'aurons pas à tenir compte de leur contribution pour décomposer les spectres d'absorption de ces solutions. La figure III.2 représente la variation de l'absorbance de la bande de S_3^- (à 617 nm) en fonction de la stoechiométrie. Les spectres d'absorption ont été obtenus lors de l'étude des solutions Li_2S_n -DMF, 10^{-2} M, à 25 °C, où $n \in]1,15]$. Pour les valeurs de n inférieures ou égales à 6, nous avons porté en pointillé la droite représentant l'absorbance de S_3^- (à 617 nm) si tous les polysulfures, plus réduits que S_6^{2-} , étaient totalement dismutés. Ces absorbances ont été calculées de la manière suivante : soit le polysulfure S_n^{2-} plus réduit que S_6^{2-} ; on écrit sa dismutation totale par :



si les polysulfures S_{n+1}^{2-} et S_{n-1}^{2-} sont également totalement dismutés, on peut écrire les réactions de dismutation totale semblables à celle concernant S_n^{2-} . La dismutation des polysulfures est limitée à S_6^{2-} du côté le moins réduit et à S^{2-} du côté le plus réduit. La dismutation totale de polysulfures s'écrit alors :



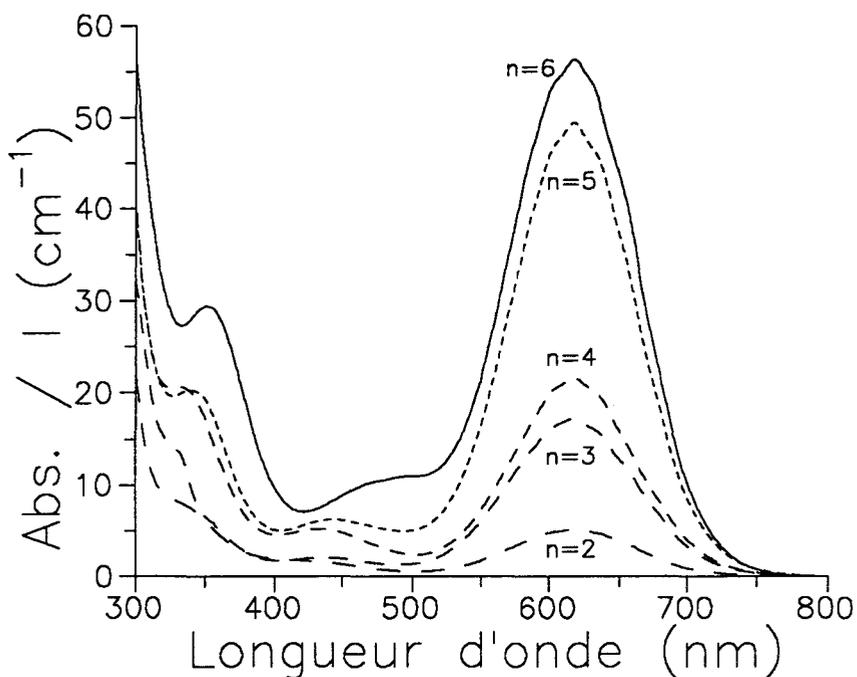


Fig. III.1 : Spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C pour n inférieur à 6. On remarque que l'absorbance de la bande attribuée à S_3^- décroît avec n ; par contre, une bande d'absorption se dessine vers 430 nm pour le spectre de la solution $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-DMF}$.

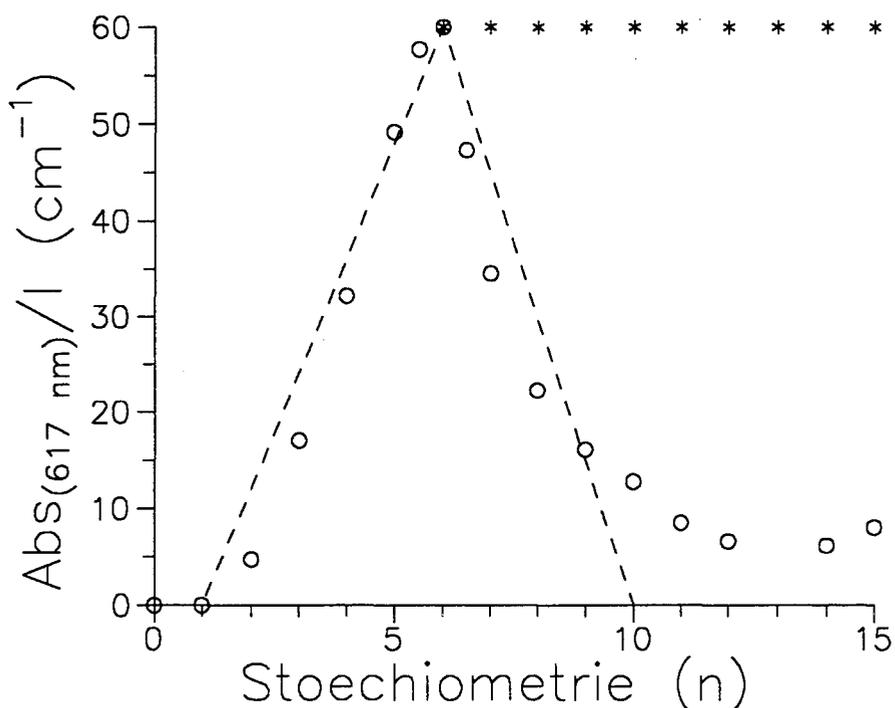


Fig. III.2 : Variation de l'absorbance de la bande de S_3^- à 617 nm, obtenue pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (10^{-2} M) à 25 °C, en fonction de la stoechiométrie (n). Pour n inférieur à 6, la droite en pointillé représente l'absorbance qu'aurait la bande à 617 nm si tous les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} étaient totalement dismutés. Pour n supérieur à 6 (§ III.2), la droite horizontale représente l'absorbance qu'aurait la bande de S_3^- si S_6^{2-} était le polysulfure de degré supérieur. Par contre, la droite en pointillé représente l'absorbance qu'aurait la bande à 617 nm si le polysulfure S_{10}^{2-} n'était pas dismuté mais si les polysulfures S_7^{2-} , S_8^{2-} , S_9^{2-} l'étaient totalement.

A une température donnée, si on considère que l'équilibre de dissociation est identique dans toutes les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, la concentration de S_3^- que l'on peut obtenir (si tous les polysulfures sont totalement dismutés) dans une solution $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ est $(n-1)/5$ fois celle d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C. Il en est de même pour l'absorbance de la bande située à 617 nm.

On remarquera donc que les valeurs d'absorbance ainsi calculées sont très légèrement supérieures aux absorbances expérimentales ; ceci traduit donc le fait que les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} sont très fortement dismutés mais tous ne le sont pas totalement. La décomposition des spectres d'absorption a pour objectif d'identifier les polysulfures non totalement dismutés.

III.1.2 Méthodologie de la décomposition des spectres

Lors de la décomposition des spectres d'absorption, il faudra tenir compte des paramètres des bandes de S_6^{2-} , ainsi que de leurs variations avec la température. Nous avons effectué ces décompositions en trois phases :

i) Imposer tous les paramètres des bandes de S_6^{2-} et S_3^- (en tenant compte de leurs variations avec la température) et ne laisser varier que leur absorbance. Ensuite, reprendre l'ajustement effectué et vérifier, grâce aux valeurs des absorbances de S_3^- et S_6^{2-} dans le visible (617 et 480 nm) que la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est du bon ordre de grandeur que celle obtenue au chapitre II. Si ce n'est pas le cas, on impose alors les absorbances des bandes de S_6^{2-} . On aurait pu imposer l'absorbance de S_3^- et laisser les absorbances de S_6^{2-} variables, mais la bande visible de S_3^- est bien séparée des autres. Cette bande est donc bien résolue et la valeur de l'absorbance à 617 nm est sûre. On observe alors dans le résidu, les bandes existant dans le spectre mais qui n'ont pas été ajustées ; on peut alors estimer leur position et leur intensité ; ceci nous permet de construire un premier modèle d'ajustement.

ii) Rechercher le meilleur modèle, c'est-à-dire le nombre de bandes optimal ; il ne s'agit pas de trouver le nombre de bandes minimum permettant l'ajustement, mais de trouver le nombre de bandes permettant d'ajuster le spectre d'absorption sans que le calcul donne des paramètres aberrants (par exemple : une largeur à mi-hauteur supérieure à 8000 cm^{-1}). Tous les paramètres sont alors variables.

iii) Vérifier que les absorbances de S_6^{2-} sont bien cohérentes avec la valeur de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} .

Cette méthode de décomposition a également été utilisée pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ pour lesquelles n est supérieur à 6.

III.1.3 Analyse et résultats des décompositions

Les spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est inférieur à 6 ont été ajustés par un modèle à 11 bandes (Fig III.3). Deux de ces bandes servent à ajuster la contribution du quartz et du DMF. La bande visible de S_3^- est ajustée par une bande de profil log-normal. Ce modèle ne prend en compte que quatre des cinq bandes de S_6^{2-} ; la cinquième, située vers 255 nm, est ajustée par une bande qui en fait sert à ajuster les bandes d'absorption situées dans cette région et appartenant à diverses espèces ; par exemple : S_3^- , S^{2-} et probablement des polysulfures plus réduits que S_6^{2-} . Il reste trois bandes qui ajustent la contribution du (ou des) polysulfure qui n'est ni S_3^- , ni S_6^{2-} . Ce modèle a été appliqué à la décomposition des spectres obtenus pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n varie de 2 à 5, $4 \cdot 10^{-3}$ M, et pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$ où la concentration varie de 10^{-3} à $6 \cdot 10^{-3}$ M.

a) l'absorbance à 480 nm n'est due qu'à S_6^{2-}

Nous avons calculé, en utilisant l'absorbance des bandes de S_3^- et de S_6^{2-} dans le visible, la constante de dissociation de S_6^{2-} aux différentes températures pour chacune des solutions étudiées. Les nombreuses valeurs de constantes d'équilibre obtenues nous permettent de calculer les valeurs moyennes et les erreurs relatives pour chaque température. Le tableau III.1 reprend ces valeurs moyennes et ces erreurs ; elles sont comparées aux valeurs obtenues dans le chapitre II.

Tableau III.1 :

Constantes d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} calculées à partir des absorbances des bandes visibles de S_3^- (617 nm) et de S_6^{2-} (de 470 à 480 nm suivant la température) pour différentes températures. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues au chapitre II.

T (°C)	-73	-63	-53	-43	-33	-13
K	(5,3±0,8) 10 ⁻⁶	(1,5±0,3) 10 ⁻⁵	(1,3±0,4) 10 ⁻⁴	(3,0±0,1) 10 ⁻⁴	(1,7±0,5) 10 ⁻³	(1,4±0,3) 10 ⁻²
K(Chap. II)	1,1 10 ⁻⁵	4,2 10 ⁻⁵	1,4 10 ⁻⁴	4,3 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻³	0,74 10 ⁻²

Des écarts sont observés entre les valeurs de la constante d'équilibre calculées dans cette section et celles obtenues dans le chapitre II. Ceci provient du fait que les valeurs de ΔH et de ΔS obtenues au chapitre II sont données avec une précision de 15 %.

Nous remarquons donc que les valeurs moyennes de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} , obtenues pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (où n est inférieur à 6) sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$. Ceci montre bien que seul S_6^{2-} contribue à l'absorbance de la bande située vers 475 nm. Ceci signifie également que la contribution de S_6^{2-} , sur tout le domaine spectral, est bien ajustée par le modèle. La contribution des espèces de degré d'oxydation moyen -1/3 est donc bien ajustée pour toutes les solutions étudiées.

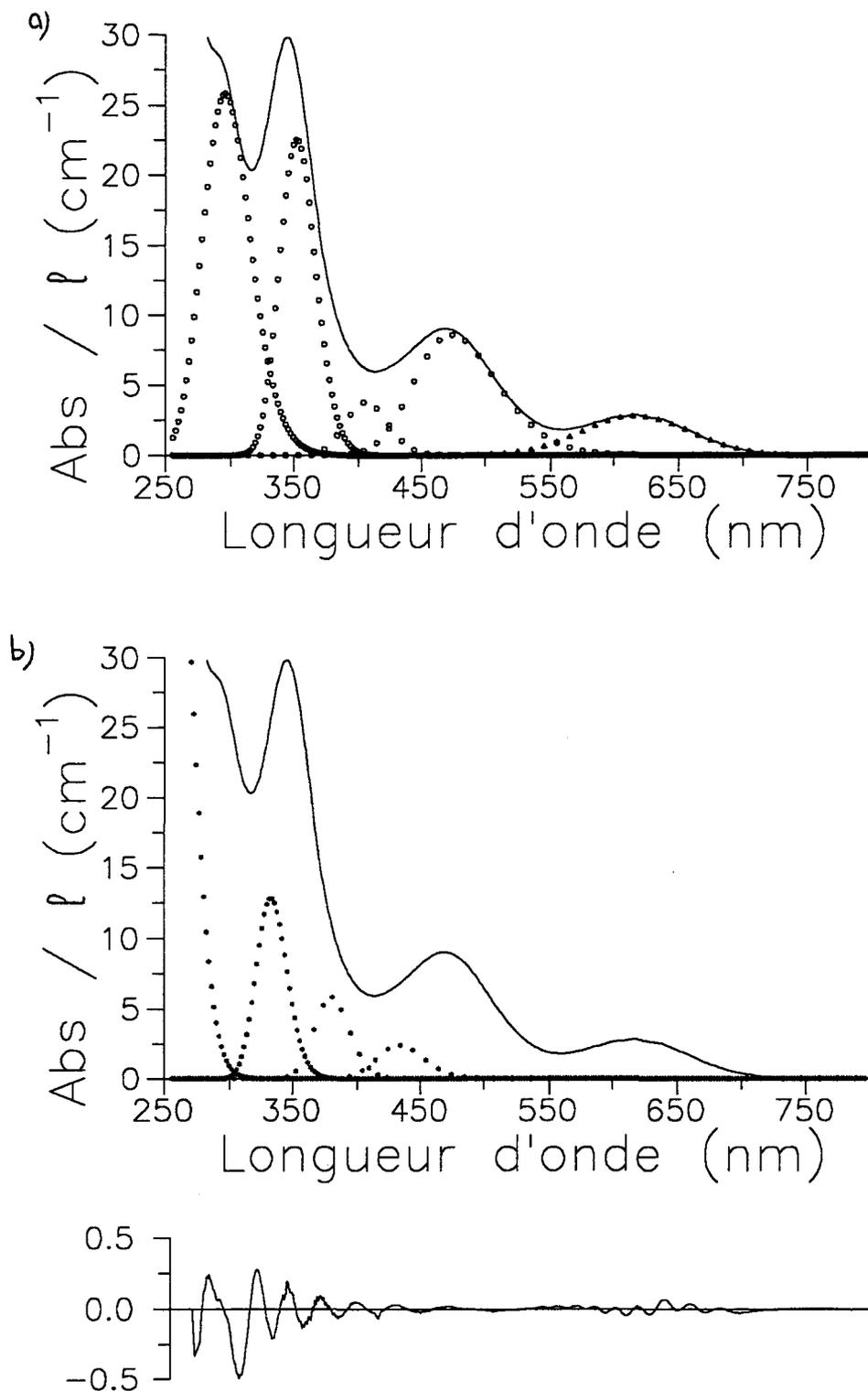


Fig.III.3 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_5 -DMF, 10^{-2} M, -53 °C par un modèle à 11 bandes. Les composantes tracées en points (\circ) correspondent à la contribution de S_6^{2-} , celle tracée en triangle (Δ) correspond à la contribution de S_3^- (a). Les composantes en étoile ($*$) (b) correspondent aux contributions du polysulfure plus réduit que S_6^{2-} , sauf la bande située 270 nm et qui ajuste la contribution de toutes les espèces possédant une bande d'absorption dans cette région. Le trait continu est le spectre expérimental. Le quartz et le DMF ne sont pas représentés, mais ont été prises en compte pour l'ajustement. A cette échelle, le spectre calculé est pratiquement confondu avec le spectre expérimental.

b) Les trois bandes appartiennent à la même espèce

Des onze bandes utilisées pour le modèle, cinq sont attribuées aux espèces de degré d'oxydation moyen $-1/3$ (quatre pour S_6^{2-} et une pour S_3^-), trois sont utilisées pour ajuster la contribution du quartz, du DMF et des bandes d'absorption situées vers 270 nm. Il en reste donc trois attribuables aux polysulfures plus réduits que S_6^{2-} . Les paramètres spectraux de ces bandes ont été obtenus pour un grand nombre de solutions. Si l'on trace la variation de ces paramètres en fonction de la concentration ou de la stoechiométrie, on ne distingue pas de variation régulière significative. Ceci nous permet donc de dire que ces trois bandes suffisent pour bien ajuster la contribution des polysulfures plus réduits que S_6^{2-} . Nous pouvons même ajouter que ces trois bandes appartiennent à la même espèce. En effet, si deux polysulfures plus réduits que S_6^{2-} étaient présents en solution, et en concentration suffisamment importante pour être détectée en spectrophotométrie, chacun d'eux serait caractérisé par ses bandes d'absorption. On pourrait alors favoriser un polysulfure, relativement à l'autre, en jouant sur les conditions expérimentales. Or, le domaine expérimental étudié, mentionné ci-dessus, est très vaste en concentration, en stoechiométrie et en température. Les paramètres spectraux n'évoluant pas de façon significative dans tout ce domaine, on peut raisonnablement conclure que ces trois bandes d'absorption appartiennent au même polysulfure.

Comme pour le calcul de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} dans le paragraphe précédent, un grand nombre de valeurs des paramètres spectraux sont obtenus pour une même température. Il est donc possible de calculer la valeur moyenne et l'erreur relative de chaque paramètre à une température. Le tableau III.2 reprend ces valeurs moyennes et erreurs relatives.

On remarquera qu'il n'y a pas de variation franche de ces paramètres avec la température, contrairement à ce qui a été observé pour S_6^{2-} . Seules, les valeurs obtenues pour les températures supérieures à -33 °C sont légèrement différentes de celles obtenues pour les basses températures. Cela est lié au fait que les bandes d'absorption du polysulfure plus réduit que S_6^{2-} , ont une intensité relativement plus faible que celle des bandes voisines. En effet, la bande visible de S_3^- a une absorbance relativement intense comparée à celle des bandes de S_6^{2-} et du polysulfure plus réduit que S_6^{2-} . La bande visible de S_3^- recouvre donc de façon relativement importante les bandes appartenant à S_6^{2-} et au polysulfure plus réduit que S_6^{2-} . Ces bandes sont donc moins bien résolues. Les imprécisions sur les paramètres sont donc plus importantes. Cela se vérifie sur les rapports d'absorbance. On observe toutefois une incertitude plus importante sur les rapports A_3/A_1 que sur A_2/A_1 . Ceci doit être attribué au fait que la bande à 270 nm décrit de manière peu satisfaisante les bandes d'absorption de cette région. L'absorbance des bandes à 432, 383 et 332 nm étant obtenue avec une incertitude assez élevée, les rapports d'absorbance de ces bandes sont alors imprécis.

Tableau III.2 :
Paramètres spectraux des trois bandes appartenant au polysulfure plus réduit que S_6^{2-} pour différentes températures.

Param. T (°C)	λ_1 (nm)	$\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹)	λ_2 (nm)	A_2/A_1	$\Delta\nu_2$ (cm ⁻¹)	λ_3 (nm)	A_3/A_1	$\Delta\nu_3$ (cm ⁻¹)
-73	432,0 ±0,5	2630 ±300	383,0 ±1,1	1,44 ±0,29	1775 ±135	332,2 ±1,2	5,27 ±0,65	2885 ±310
-63	429,4 ±1,3	2930 ±35	383,7 ±0,5	1,40 ±0,28	1820 ±40	332,5 ±0,4	4,23 ±1,02	3145 ±105
-53	432,2 ±0,8	2555 ±375	383,6 ±1,8	1,45 ±0,48	1930 ±175	331,3 ±2,4	5,06 ±0,80	3180 ±380
-43	432,5 ±0,7	3160 ±80	384,9 ±1,4	1,50 ±0,50	1975 ±170	334,6 ±1,4	3,17 ±1,55	2955 ±160
-33	434,7 ±0,7	2410 ±310	385,2 ±1,9	1,69 ±0,36	2005 ±150	334,1 ±1,0	3,68 ±0,68	2560 ±240
-13	436,4 ±0,3	2425 ±205	388,3 ±2,7	1,11 ±0,17	1870 ±285	334,5 ±0,8	2,98 ±0,97	2630 ±230

c) le polysulfure plus réduit que S_6^{2-} est S_5^{2-}

Afin d'identifier cette espèce, qui est donc bien caractérisée par ses bandes d'absorption situées vers 432, 383 et 332 nm, nous avons tracé l'absorbance de la bande à 432 nm en fonction de la stoechiométrie n. Les absorbances ont été obtenues par les ajustements effectués sur les spectres d'absorption appartenant aux solutions Li_2S_n -DMF de concentration $4 \cdot 10^{-3}$ M à -53 °C. Nous avons choisi ces paramètres expérimentaux car, comme nous l'avons déjà précisé, la bande à 432 nm, appartenant au polysulfure plus réduit que S_6^{2-} , est d'autant mieux résolue que la température est basse. La figure III.4 représente cette variation. Nous avons également représenté les variations de l'absorbance des bandes visibles de S_6^{2-} et S_3^- ; on remarquera au passage que l'absorbance de la bande de S_6^{2-} est supérieure à l'absorbance de S_3^- : ceci est normal puisque les solutions étaient étudiées à -53°C ; on remarquera également que l'absorbance de la bande de S_6^{2-} diminue quand la stoechiométrie diminue ; ceci est conforme à la variation de l'absorbance de S_3^- à 617 nm avec n à 25 °C (Fig. III.2). Les décompositions effectuées sur les spectres d'absorption obtenus pour différentes concentrations ou différentes températures mènent au même résultat : l'absorbance à 432 nm est plus intense pour n=5 que pour n=4. Or, la bande à 432 nm n'existe pas pour les solutions Li_2S_6 -DMF et l'absorbance de cette bande est nulle quand n=6 ; il y a donc un maximum d'absorbance pour n=5. Cela signifie donc que le polysulfure plus réduit que S_6^{2-} est S_5^{2-} .

L'identification de ce polysulfure S_5^{2-} nous surprend. S_4^{2-} ayant été identifié dans l'ammoniac [7], nous nous attendions à mettre en évidence S_4^{2-} dans le DMF. S_4^{2-} est peu dissout dans l'ammoniac et possède une bande d'absorption vers 400 nm. S_4^{2-} a également été identifié dans l'eau. Il est majoritaire dans ce solvant [9] et il est caractérisé par deux bandes d'absorption situées à 372 et 302 nm [10]. S_5^{2-} a également été caractérisé dans l'eau par deux

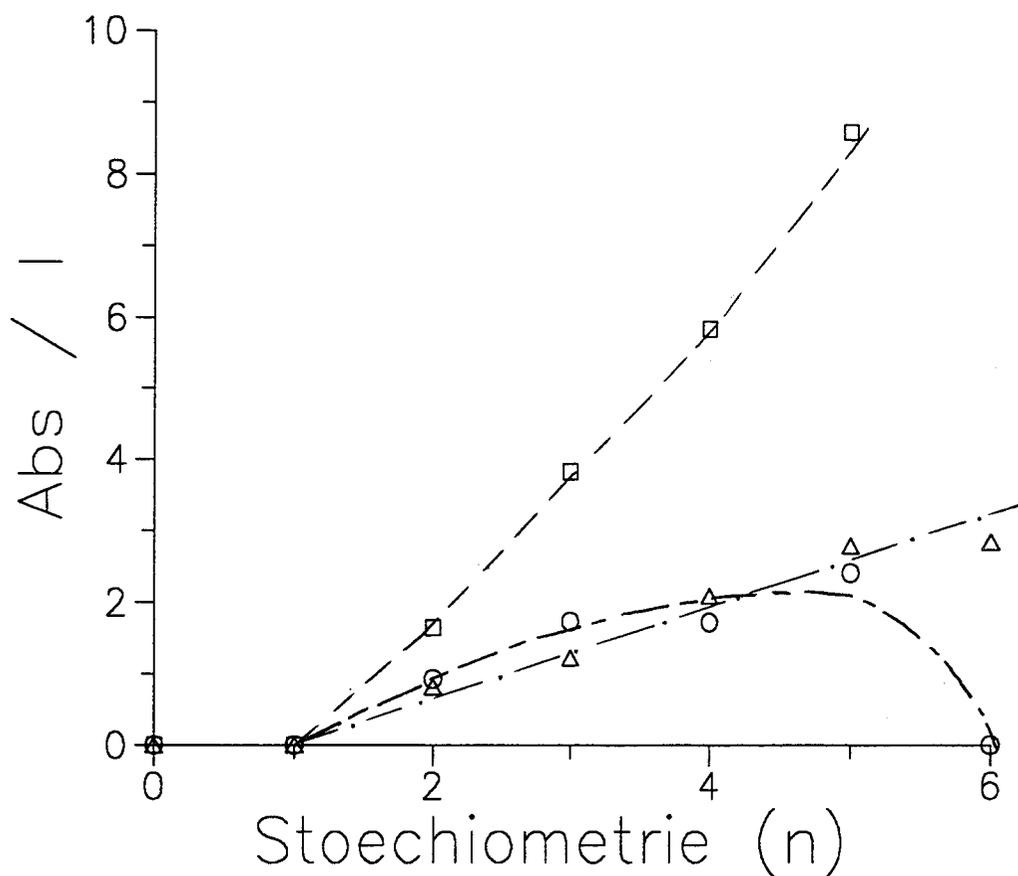


Fig.III.4 : Variation des absorbances de la bande de S_3^- à 617 nm (Δ), de S_6^{2-} à 475 nm (\square) et de la bande du polysulfure plus réduit que S_6^{2-} située vers 431 nm (O). Ces absorbances sont obtenues par l'ajustement effectué pour des solutions Li_2S_n -DMF (où n est inférieur à 6), $4 \cdot 10^{-3}$ M, à $-53^\circ C$. Le maximum d'absorbance de la bande située à 431 nm pour $n=5$ montre que le polysulfure plus réduit que S_6^{2-} est S_5^{2-} .

bandes d'absorption [10] situées à 377 et 296 nm, mais il n'a jamais été mis en évidence dans l'ammoniac. Les positions des bandes de S_5^{2-} dans l'eau et dans le DMF semblent très différentes. Il faudrait certainement confirmer les bandes d'absorption de S_5^{2-} dans l'eau.

d) La dismutation de S_5^{2-} dépend faiblement de la température

Pour arriver à cette conclusion, nous avons comparé, à différentes températures, les absorbances expérimentales de la bande de S_3^- à 617 nm et celle que l'on obtiendrait s'il y avait conservation de la concentration des espèces de degré d'oxydation moyen $-1/3$, c'est-à-dire conservation de la somme ($S_6^{2-} + 1/2 S_3^-$). Le choix de la bande à 617nm s'explique car elle est bien distincte des autres, donc mieux résolue ; ses paramètres spectraux sont donc obtenus avec une bonne précision. Les décompositions effectuées à 25 °C donnent l'absorbance de la bande à 617 nm. Le coefficient d'extinction molaire de la bande à 617 nm ayant été calculé dans le chapitre II, nous pouvons donc calculer la concentration de S_3^- . En utilisant la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} calculée à 25 °C (Chap. II), nous pouvons déterminer la concentration totale des espèces S_6^{2-} et S_3^- dans les diverses solutions étudiées. Dans l'hypothèse où la concentration en ($S_6^{2-} + 1/2 S_3^-$) est conservée, et à partir de l'équation II.9, nous pouvons calculer l'absorbance de S_3^- aux différentes températures, en utilisant les valeurs de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} qui sont reportées dans le tableau III.2. Le tableau III.3 reprend quelques unes des différentes comparaisons des valeurs d'absorbance.

On remarque que les absorbances expérimentales sont plus faibles que les absorbances calculées dans l'hypothèse d'une conservation des concentrations des espèces de degré d'oxydation moyen $-1/3$. Ces différences sont quand même très faibles. Mais les différences relatives augmentent quand la température diminue. Nous interprétons ces différences entre les absorbances expérimentales et calculées par le fait que les équilibres de dismutation des polysulfures plus réduits que S_6^{2-} dépendent de la température. En effet, la différence entre les absorbances calculées et expérimentales traduit le fait qu'il n'y a pas conservation des concentrations des espèces de degré $-1/3$. Plus la température diminue, plus la concentration ($S_6^{2-} + 1/2 S_3^-$) diminue. Donc, plus les équilibres de dismutation sont déplacés vers S_5^{2-} . On remarquera également que la différence relative varie de 15 à 3 % quand la température augmente pour les solutions Li_2S_5 et Li_2S_4 -DMF ; par contre, elle varie de 30 à 5 % dans le même intervalle de températures pour les solutions de Li_2S_3 et Li_2S_2 -DMF. Nous interprétons ce résultat par le fait qu'un autre polysulfure plus réduit que S_5^{2-} est présent en solution. La décomposition des spectres ne l'avait pas mis en évidence car ses bandes d'absorption sont :

i) soit d'intensité trop faible, et ses bandes d'absorption sont noyées dans celles de S_5^{2-} et de S_6^{2-} ,

ii) soit situées dans le domaine des courtes longueurs d'onde (250-300 nm) qui n'a pu être décomposé de manière satisfaisante.

La réaction de dismutation de ce polysulfure plus réduit que S_5^{2-} dépendrait fortement de la température, expliquant ainsi que les différences relatives entre les absorbances expérimentales et calculées sont plus importantes pour $n=3$ et 2 que pour $n=5$ et 4 .

Tableau III.3 :
Comparaison des absorbances de la bande de S_3^- à 617 nm (expérimentales et calculées) pour différentes solutions, à différentes températures.

Solution	$n = 5 ; 4.10^{-3} \text{ M}$		$n = 4 ; 4.10^{-3} \text{ M}$		$n = 3 ; 4.10^{-3} \text{ M}$		$n = 2 ; 4.10^{-3} \text{ M}$	
A_{617} / l (25°C)	26,68		18,46		12,59		5,65	
$[S_6^{2-}]_T$	$3,7 \cdot 10^{-3}$		$2,4 \cdot 10^{-3}$		$1,6 \cdot 10^{-3}$		$7,1 \cdot 10^{-4}$	
T (°C)	$A_{exp.}$	$A_{calc.}$	$A_{exp.}$	$A_{calc.}$	$A_{exp.}$	$A_{calc.}$	$A_{exp.}$	$A_{calc.}$
7	25,16	26,43	17,93	18,29	11,65	12,52	5,48	5,64
-13	18,06	18,32	13,66	13,58	9,05	9,90	4,61	4,94
-33	8,57	8,78	6,62	6,90	4,25	5,37	2,51	3,12
-43		3,99		3,20	2,39	2,56	1,52	1,60
-53	2,75	2,73	2,09	2,19	1,22	1,76	0,82	1,12
-63		0,95		0,77	0,55	0,63	0,42	0,41
-73	0,62	0,60	0,40	0,46	0,26	0,38		0,25

Conclusions :

Nous avons donc montré dans cette section que les spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF (où n est inférieur à 6) peuvent être relativement bien décomposés. Outre les bandes de S_6^{2-} et de S_3^- , trois bandes d'absorption ont été obtenues dans ces solutions. Nous avons montré que ces bandes appartiennent au même polysulfure plus réduit que S_6^{2-} . Celui-ci a été identifié à S_5^{2-} . La présence de ce polysulfure dans les solutions nous a surpris mais les résultats sont indiscutables. La réaction de dismutation de ce polysulfure dépend de la température mais relativement peu ; cependant, la présence d'un autre polysulfure plus réduit que S_5^{2-} est assez probable. L'étude de l'absorbance de S_3^- en fonction de la température, et pour différentes stoechiométries, montre que la réaction de dismutation de ce polysulfure plus réduit que S_5^{2-} serait fortement dépendante de la température. La différence entre les absorbances expérimentales et calculées étant d'autant plus grande que la stoechiométrie et la

température diminuent suggère l'existence d'un polysulfure plus réduit que S_5^{2-} . Les expériences d'électrochimie (Chap. VI) montrent également que S_5^{2-} n'est pas totalement dismuté et que S_4^{2-} est également présent en solution en très faible concentration. S_4^{2-} est donc fortement dismuté dans le DMF, contrairement à l'ammoniac.

Nous avons donc mis en évidence des différences très importantes pour les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} entre l'ammoniac et le DMF. Dans l'ammoniac en milieu lithium, S_3^{2-} et S_2^{2-} ne sont pas dismutés ; ils le sont totalement dans le DMF ; S_5^{2-} est totalement dismuté dans l'ammoniac, ce qui n'est pas le cas dans le DMF.

III.2 Etude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF avec $n > 6$

La présence du radical anion S_3^- dans toutes les solutions Li_2S_n -DMF où n est supérieur à 6 est mise en évidence par sa bande d'absorption à 617 nm. Elle prouve que les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} , dont nous allons montrer l'existence, sont partiellement dismutés dans le DMF. La variation de l'absorbance à 617 nm en fonction de la stoechiométrie (n) (Fig. III.2) montre que la concentration de S_3^- diminue quand la stoechiométrie augmente. Pour une température donnée, la diminution de la concentration de S_3^- quand n augmente implique la décroissance des espèces de degré d'oxydation $-1/3$ (c'est-à-dire S_3^- et S_6^{2-}).

La figure III.5 présente l'évolution des spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF (n [6;15]), 10^{-2} M, à 25 °C. Nous remarquons quand n augmente la décroissance de l'absorbance de la bande située à 617 nm, ainsi que la croissance de l'absorbance de la bande située vers 500 nm ; l'absorbance de cette bande tend vers un palier pour des valeurs de n supérieures ou égales à 14. La figure III.6 représente la variation de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de cette bande avec n . La bande se déplace vers les hautes longueurs d'onde quand n croît et tend vers une position fixe pour des valeurs de n supérieures ou égales à 12. Le déplacement du massif avec n ne peut être expliqué que par la présence de plusieurs bandes d'absorption dans cette région spectrale ; il est donc plus correct de parler de massif plutôt que de bande d'absorption. Ce massif est donc composé au minimum de deux bandes d'absorption. On peut alors imaginer plusieurs modèles possibles pour ce massif. Ce massif pourrait être composé :

- a) d'une bande appartenant à un polysulfure moins réduit que S_6^{2-} et d'une bande appartenant à S_6^{2-} ,
- b) de deux bandes appartenant à un seul polysulfure moins réduit que S_6^{2-} , sans contribution de S_6^{2-} ,
- c) de deux bandes, chacune d'elle appartenant à un polysulfure moins réduit que S_6^{2-} , sans contribution de S_6^{2-} ,

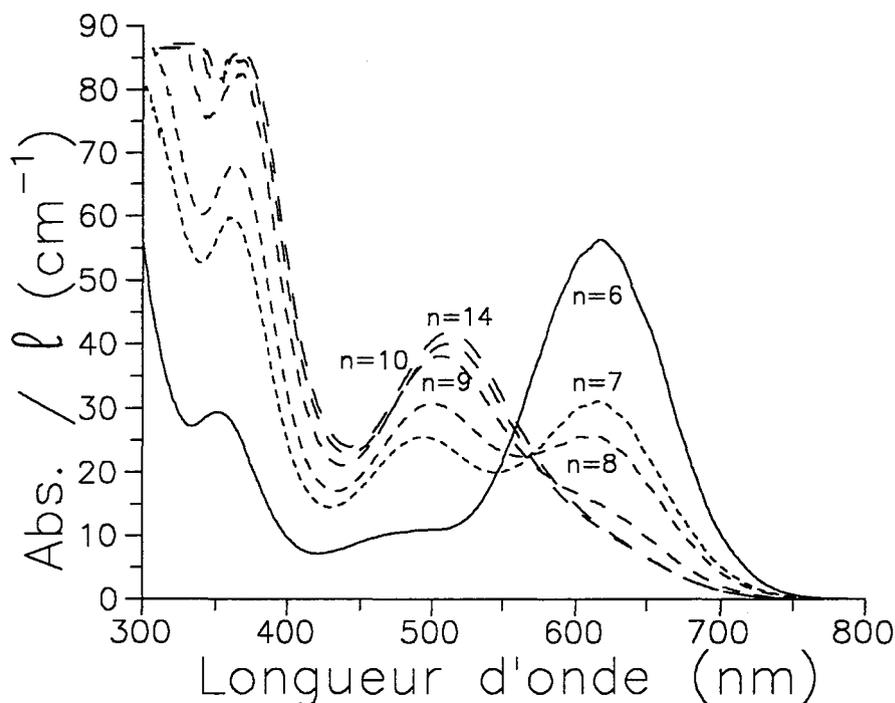


Fig. III.5 : Spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25°C pour des valeurs de n supérieures à 6. On remarque que l'absorbance de la bande attribuée à S_3^- décroît quand n augmente. Un massif d'absorption se déplace vers 500 nm d'onde et son absorbance croît quand n augmente. Nous montrons que ce massif cache les contributions d'une bande de S_6^{2-} et de deux bandes provenant de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

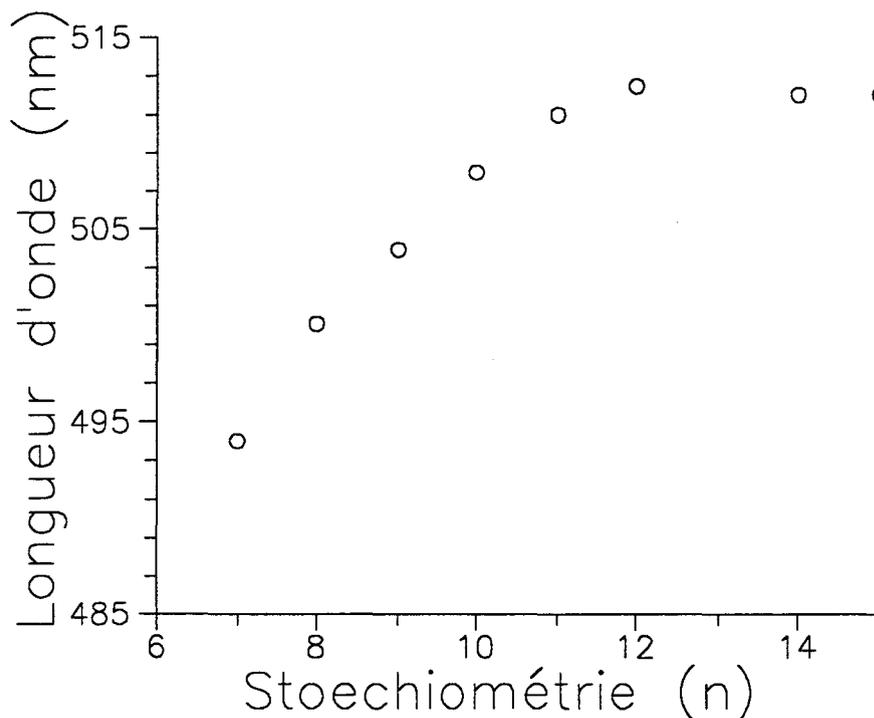


Fig. III.6 : Variation de la longueur d'onde du maximum apparent du massif en fonction de la stoechiométrie n . La position du massif est déterminée à partir des spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (où n est supérieur à 6), 10^{-2} M, à 25°C .

d) de deux bandes appartenant à un (ou deux) polysulfure moins réduit que S_6^{2-} et d'une bande appartenant à S_6^{2-} .

Cette section a pour objectif de trouver le modèle le plus cohérent pour interpréter le massif en utilisant, dans un premier temps, les observations expérimentales puis, dans un second temps, la décomposition des spectres d'absorption. Nous montrerons qu'aux basses températures, le modèle d) devrait être le plus satisfaisant pour décrire les spectres. Mais, le modèle c) suffit pour les décrire aux températures plus élevées.

III.2.1 Première analyse des résultats expérimentaux

Les figures III.7.a), b) et c) montrent l'évolution des spectres d'absorption à 25 °C quand n varie de 6 à 12 pour les solutions Li_2S_n -DMF de concentration respective $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $9,1 \cdot 10^{-4}$ M. Nous remarquons que, lorsque la concentration diminue, l'absorbance de la bande à 617 nm (donc de S_3^-) augmente relativement à l'absorbance du massif situé vers 500 nm ; ceci montre que la dismutation d'un (ou de plusieurs) polysulfure moins réduit que S_6^{2-} est d'autant plus forte que la concentration est faible.

En complément de la figure III.6, nous présentons le déplacement du maximum du massif, en fonction de n , pour les spectres des solutions Li_2S_n -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, à 25 °C (Fig. III.8) ; on remarque que, plus la concentration diminue, plus le massif est déplacé vers 515 nm. On remarque également que le palier est atteint pour des valeurs de n plus petites quand la concentration est faible. Ceci peut s'interpréter par le fait qu'une des espèces possède une bande d'absorption dans le massif vers 515 nm, et que cette espèce est prédominante dans les solutions diluées. Le déplacement du massif vers 515 nm peut également être dû au fait que la bande de S_3^- , à 617 nm, croît relativement au massif quand la concentration diminue ; la contribution de cette bande sur ce massif augmente quand la concentration diminue, et peut alors déplacer légèrement le massif vers les hautes longueurs d'onde. Il est à noter que sur la figure III.8, le déplacement du maximum d'absorbance en fonction de n n'a pas été reporté pour les spectres des solutions Li_2S_n -DMF, $9,1 \cdot 10^{-4}$ M, à 25 °C. En effet, pour les autres concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ M), l'estimation de cette position est relativement facile car le massif est bien défini. Pour les solutions de concentration $9,1 \cdot 10^{-4}$ M, le massif se présente sous forme d'un épaulement dans la bande de S_3^- (Fig. III.7.c)) ; l'estimation de cette position est alors beaucoup plus difficile.

Les études effectuées pour les solutions Li_2S_6 -DMF (Chap. II) nous ont montré que l'équilibre de dissociation est fortement déplacé vers S_3^- quand la concentration de la solution diminue. Cela implique que la contribution de la bande de S_6^{2-} dans le massif diminue quand la concentration des solutions Li_2S_n -DMF (où n est supérieur à 6) diminue ; on peut donc expliquer ainsi le fait que, pour une stoechiométrie donnée, la longueur d'onde du maximum d'absorbance du massif se déplace vers les hautes longueurs d'onde quand la concentration diminue. Le massif serait donc composé d'une bande appartenant à un polysulfure moins réduit que S_6^{2-} , située vers 515 nm, et d'une bande appartenant à S_6^{2-} située vers 480 nm.

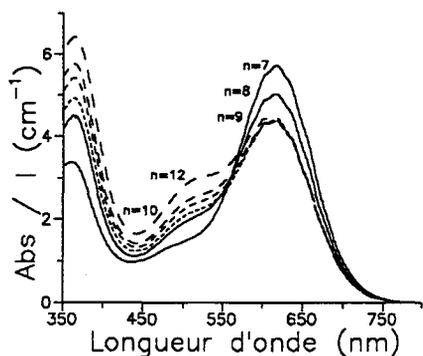
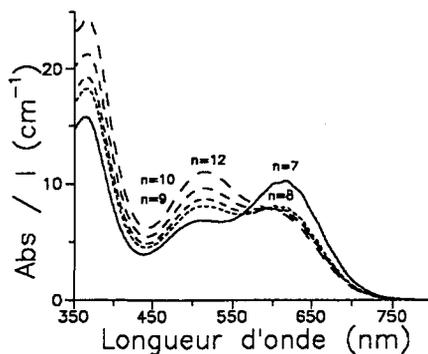
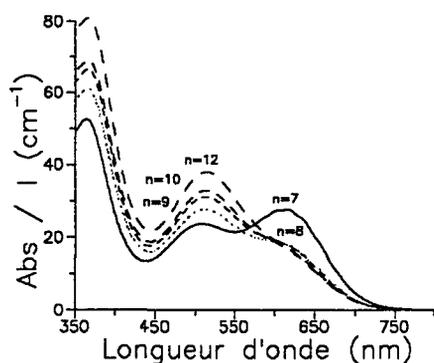


Fig. III.7 : Evolution des spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_7\text{S}_n\text{-DMF}$ (où n est supérieur ou égal à 6). Ces spectres ont été obtenus à 25 °C et les concentrations respectives sont : a) 5.10^{-3} M, b) $2,5.10^{-3}$ M, c) $9,1.10^{-4}$ M.

On observe que l'absorbance de S_3^- augmente par rapport à celle du massif situé vers 500 nm quand la concentration diminue.

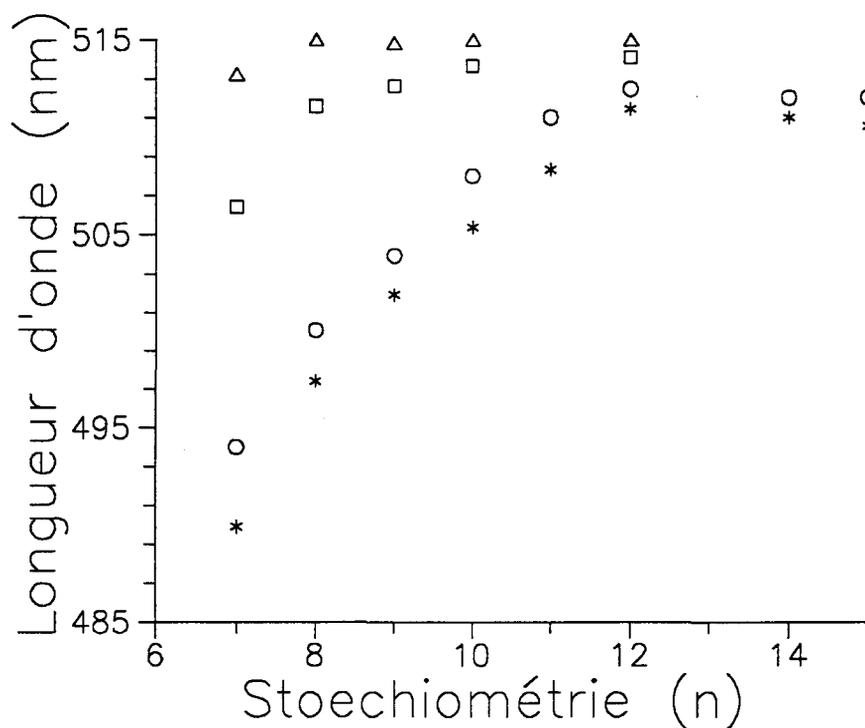


Fig. III.8 : Variation de la position du massif en fonction de la stoechiométrie (n). Cette position est déterminée sur les spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (où n est supérieur à 6), 10^{-2} M (O), 5.10^{-3} M (□), $2,5.10^{-3}$ M, (Δ) à 25 °C. Les étoiles (*) représentent la position du massif obtenu en éliminant la contribution de S_6^{2-} par soustraction du spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à un traitement mathématique des spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (où n est supérieur à 6), 10^{-2} M, à 25 °C. Cette concentration 10^{-2} M a été choisie parce que la concentration de S_6^{2-} est alors relativement élevée. On sait que S_6^{2-} possède une bande d'absorption vers 480 nm (à température ambiante). Si cette espèce est responsable du déplacement du massif avec la stoechiométrie, la soustraction de sa contribution donnera une position fixe au massif résiduel si celui-ci contient une seule bande (ou plusieurs, mais appartenant à la même espèce) en plus de celle de S_6^{2-} . Aux spectres des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ ($n > 6$), 10^{-2} M, à 25 °C, nous avons soustrait le spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C, affecté d'un coefficient multiplicatif (a) tel que, pour chaque longueur d'onde, on calcule :

$$A(\text{soustrait}) = A(\text{Li}_2\text{S}_n) - a.A(\text{Li}_2\text{S}_6)$$

Le choix de ce coefficient (a) a été fait de manière à soustraire parfaitement la contribution de S_3^- ; c'est-à-dire à rendre nulle l'absorbance du domaine 650-750 nm, où seul S_3^- absorbe. Cette façon de procéder entraîne toutefois une soustraction trop importante de la contribution de la bande de S_6^{2-} à 480 nm. En effet, l'absorbance de la bande de S_3^- à 617 nm diminue quand n croît ; ceci implique que la concentration des espèces de degré d'oxydation moyen $-1/3$ diminue quand n croît. Le spectre d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C présente une certaine absorbance de la bande de S_3^- ; cette absorbance traduit la concentration des espèces S_6^{2-} et S_3^- . Cette concentration est inférieure à celle d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C. Or nous savons que le fait de diminuer la concentration d'une solution tend à déplacer l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} vers S_3^- . Il aurait donc fallu soustraire au spectre de la solution $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C, le spectre d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ de concentration C_x à 25 °C telle que l'absorbance de la bande de S_3^- soit exactement la même que celle observée dans la solution $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$. Les concentrations des espèces S_6^{2-} et S_3^- seraient alors identiques dans ces deux solutions. L'équilibre de dissociation de S_6^{2-} serait alors déplacé de la même façon vers S_3^- . La contribution de la bande de S_6^{2-} vers 480 nm aurait été identique. Mais, cette façon de procéder impliquait de nombreuses prises de spectres d'absorption et aurait entraîné un ensemble lourd de manipulations.

La contribution de la bande de S_6^{2-} soustraite est donc trop importante. La soustraction de cette contribution au spectre d'absorption de la solution $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ ($n > 6$), 10^{-2} M, à 25 °C entraîne donc un déplacement trop important du massif résiduel vers les courtes longueurs d'onde. C'est bien ce que montre la courbe qui présente la variation de la position du maximum d'absorbance du massif obtenu après soustraction (Fig. III.8). En effet, les positions du massif obtenus après soustraction sont toujours inférieures à celles obtenues sur les spectres des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, 10^{-2} M, à 25 °C non soustrait. De plus, cette courbe montre que le déplacement de la position du massif avec n est pratiquement aussi important après soustraction de la contribution de S_6^{2-} qu'avant. Ceci implique les conclusions suivantes :

i) ce déplacement ne peut être dû seulement à la soustraction trop importante de la contribution de S_6^{2-} . Il est donc également dû à deux bandes, au moins, dont l'absorbance relative dépend de n. Cette courbe conduit donc nécessairement à la conclusion qu'au moins deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} existent dans ces solutions. Nous verrons ci-dessous que la décomposition des spectres peut être réalisée en ne faisant appel qu'à deux polysulfures (outre S_3^-). Nous travaillerons donc dans le cadre de ce modèle,

ii) le déplacement du massif vers les courtes longueurs d'onde après la soustraction des contributions de S_3^- et de S_6^{2-} ne doit pas être attribuée à S_6^{2-} exclusivement parce que sa contribution est assez faible à 25 °C. La contribution de S_3^- influe certainement sur la position du massif. Nous ne pouvons donc choisir entre les modèles c) et d) sans effectuer d'autres calculs.

Il faut remarquer que la variation de la position du massif en fonction de n est beaucoup moins forte pour les solutions Li_2S_n -DMF, 5.10^{-3} et $2,5.10^{-3}$ M (Fig. III.8). Ceci est attribué à des dismutations plus importantes des deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Ainsi, la diminution de la concentration des solutions Li_2S_n -DMF augmente la dismutation des polysulfures, mais la contribution du polysulfure le plus dismuté devient négligeable. On peut alors considérer que le massif observé dans les spectres d'une solution Li_2S_{10} -DMF ou Li_2S_{12} -DMF, $2,5.10^{-3}$ M, à 25 °C n'est que la bande d'absorption du polysulfure subissant la dismutation la plus faible. Ce polysulfure posséderait une bande d'absorption vers 515 nm.

Nous pouvons maintenant envisager les décompositions des spectres d'absorption avec le modèle suivant : le massif situé vers 500 nm est certainement composé de deux bandes appartenant à deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} et d'une bande appartenant à S_6^{2-} . Les décompositions doivent privilégier le modèle d).

III.2.2 Décomposition des spectres d'absorption

Les décompositions des spectres sont effectuées, en général, sur les spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF ($n>6$), 10^{-2} M, à différentes températures. A cette concentration, les deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} sont relativement moins dismutés. Ils contribuent donc davantage à l'absorbance du massif.

La méthodologie de décomposition est très semblable à celle utilisée pour la décomposition des solutions Li_2S_n -DMF (où n est inférieur à 6).

Une première série de décomposition a concerné les spectres d'absorption des solutions Li_2S_8 -DMF et Li_2S_{10} -DMF, 10^{-2} M, à -68 et -63 °C respectivement. A cette température, S_3^- est presque totalement dimérisé en S_6^{2-} et les caractéristiques spectroscopiques des bandes de S_6^{2-} sont bien connues aux basses températures (Chap. II). Une seconde série de décompositions concernera les spectres de ces mêmes solutions mais à des températures variant de 7 à -53 °C.

a) Premier modèle de décomposition : onze bandes d'absorption

Rappelons que le nombre de bandes est limité à cause de la convergence des calculs et de l'obtention de paramètres non aberrants (Chap. III.1). Ce modèle est composé de dix bandes gaussiennes et d'une bande de profil log-normal. Les contributions du quartz, du DMF et de S_3^- dans le visible, sont prises en compte par deux composantes gaussiennes et la composante log-normal. Les paramètres de position, de largeur à mi-hauteur et d'asymétrie de ces composantes sont imposés constants. Seules les absorbances sont variables. Il en sera toujours ainsi pour tous les modèles de décomposition qui vont suivre. Quatre bandes sont utilisées pour ajuster les contributions de S_6^{2-} et les quatre dernières bandes suffisent à ajuster les contributions des autres polysulfures. Les positions des bandes de S_6^{2-} sont imposées. Les absorbances et les largeurs à mi-hauteur sont, dans un premier temps, variables. Nous obtenons ainsi une première estimation des paramètres des bandes des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Cependant, les rapports d'absorbance des bandes de S_6^{2-} ne sont pas respectés, nous avons donc imposé les absorbances des bandes à 405, 352 et 295 nm sachant que (Chap. II) :

$$\frac{A_{405}}{A_{472}} = 0.44 \quad ; \quad \frac{A_{352}}{A_{472}} = 2.62 \quad \text{et} \quad \frac{A_{295}}{A_{472}} = 3.00$$

L'absorbance de la bande à 472 nm est toujours considérée comme un paramètre variable. La largeur à mi-hauteur de la bande à 405 nm a été imposée à 3700 cm^{-1} afin d'aider à la convergence des calculs. Le tableau III.4 reprend l'ensemble des résultats obtenus lors des décompositions effectuées par ce modèle.

Tableau III.4 :
Paramètres spectraux des bandes autres que celles de S_3^- et de S_6^{2-}
obtenus par les ajustements utilisant le premier modèle.

Paramètres	n=8	n=10	Paramètres	n=8	n=10
A_{617}	$0,17 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$	λ_3 (nm)	$313,4 \pm 0,1$	$315,7 \pm 0,1$
A_{472}	$32,00 \pm 0,10$	$33,75 \pm 0,22$	A_3	$34,03 \pm 0,10$	$83,36 \pm 0,42$
λ_1 (nm)	$495,7 \pm 0,1$	$506,7 \pm 0,2$	$\Delta\nu_3$ (cm^{-1})	2587 ± 4	3505 ± 8
A_1	$15,64 \pm 0,08$	$40,57 \pm 0,12$	λ_4 (nm)	$257,3 \pm 0,1$	$259,8 \pm 0,1$
$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})	3171 ± 8	3079 ± 6	A_4	$151,88 \pm 0,10$	$229,26 \pm 0,11$
λ_2 (nm)	$365,1 \pm 0,1$	$370,5 \pm 0,1$	$\Delta\nu_4$ (cm^{-1})	5167 ± 2	6552 ± 8
A_2	$22,70 \pm 0,03$	$56,35 \pm 0,11$			
$\Delta\nu_2$ (cm^{-1})	2263 ± 6	2944 ± 7			

Les largeurs à mi-hauteur sont relativement identiques pour $n=8$ et $n=10$. Ceci, comme pour les ajustements ultérieurs, est un indice permettant de dire que le modèle choisi est valable sur le plan du calcul. Les résidus des ajustements suggèrent que le modèle utilisé décrit bien les spectres expérimentaux. Un examen détaillé des résultats montre cependant que ce modèle ne peut pas convenir. En effet, ces résultats indiquent que ce modèle ne fait intervenir qu'un seul polysulfure moins réduit que S_6^{2-} , puisque les absorbances des bandes λ_1 , λ_2 , λ_3 et λ_4 augmentent lorsque n passe de 8 à 10, ce qui est en contradiction avec ce qui a été dit dans le paragraphe précédent. De plus, les positions de ces bandes se déplacent de quelques nm lorsque n passe de 8 à 10 (surtout dans le visible). On notera également que l'absorbance de la bande située à 472 nm est presque constante lorsque l'on passe de $n=8$ à $n=10$; ceci signifie donc que la concentration de S_6^{2-} reste constante. Or à 25 °C, l'absorbance de la bande de S_3^- située à 617 nm diminue quand on passe de 8 à 10 (Fig. III.5). Il y a donc contradiction entre les résultats expérimentaux relatifs à S_3^- et S_6^{2-} et ceux des décompositions.

Nous allons estimer l'absorbance de la bande située à 472 nm dans les spectres des solutions Li_2S_8 et Li_2S_{10} -DMF, 10^{-2} M, à -68 et -63 °C. Pour cela, connaissant l'absorbance de la bande de S_3^- à 617 nm à 25 °C de chacune de ces solutions, il est possible de calculer la concentration de S_3^- . Avec la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} déterminée au chapitre II, il est aussi possible de calculer la concentration de S_6^{2-} dans ces solutions. Il est donc possible de calculer la concentration totale des espèces de degré d'oxydation moyen -1/3 :

$$[S_6^{2-}]_{(Tot.)} = [S_6^{2-}] + \frac{[S_3^-]}{2}$$

Si les équilibres de dismutation des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} ne dépendent pas de la température, la concentration des espèces (S_6^{2-} et S_3^-) est constante. Aux basses températures, ces espèces se retrouvent totalement sous la forme de S_6^{2-} : S_3^- est négligeable et l'absorbance de la bande à 617 nm est quasiment nulle. Il est alors possible d'estimer l'absorbance de la bande située à 472 nm grâce au coefficient d'extinction molaire calculé au chapitre II. Le tableau III.5 reprend ces calculs.

Ces calculs montrent que les absorbances à 472 nm ne sont pas seulement dues à S_6^{2-} dans les deux solutions Li_2S_8 -DMF et Li_2S_{10} -DMF, 10^{-2} M, à -68 et -63 °C. Le massif est donc bien composé de deux bandes d'absorption appartenant à deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} et d'une bande appartenant à S_6^{2-} . Pour ces raisons, le modèle n'est pas satisfaisant. Il faut donc tenir compte de l'absorbance des bandes de S_6^{2-} de façon satisfaisante. Pour cela, il faut imposer la position et l'absorbance des bandes de S_6^{2-} .

Tableau III.5 :

Comparaison de l'absorbance expérimentale et calculée de S_6^{2-} à 472 nm.

L'absorbance à 472 nm des spectres des solutions Li_2S_8 -DMF et

Li_2S_{10} -DMF est obtenue à -63 et -68 °C respectivement.

		$[S_3^-] =$ $A_{(617)} / 4100$	$[S_6^{2-}] =$ $[S_3^-]^2 / K$ ($K = 0.04$)	$[S_6^{2-}]_{(Tot.)} =$ $[S_6^{2-}] + [S_3^-] / 2$	$A_{(472)} =$ $[S_6^{2-}]_{(Tot.)} * 3000$	
Param. n	$A_{(617)}$ à 25 °C	$[S_3^-]$ (M) à 25 °C	$[S_6^{2-}]$ (M) à 25 °C	$[S_6^{2-}]_{(Tot.)}$ (M)	$A_{(472)}$ à -65 °C calc.	$A_{(472)}$ décomp.
8	17,9	$4,36 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	7,98	32,00
10	83,0	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	3,21	33,75

b) deuxième modèle de décomposition : treize bandes d'absorption

C'est le nombre maximum de bandes utilisables pour effectuer un ajustement. Ce modèle comprend une bande de profil log-normal et douze bandes gaussiennes. La bande log-normale et deux bandes gaussiennes servent à ajuster les contributions de S_3^- dans le visible, du quartz et du DMF. Les contributions des bandes de S_6^{2-} sont ajustées par quatre composantes. Les six dernières bandes servent à ajuster la contribution des autres polysulfures. La position des bandes de S_6^{2-} a été imposée. Les absorbances de ces bandes ont également été imposées égales aux valeurs calculées dans le tableau III.5 et en utilisant les rapports d'absorbance rappelés dans le paragraphe précédent. Les résultats des ajustements effectués sont regroupés dans le tableau III.6.

Les incertitudes élevées sur λ_1 , A_1/l , λ_2 et A_2/l obtenues pour la solution Li_2S_8 -DMF, 10^{-2} M, à -68 °C sont à rapprocher du fait que cet ajustement a nécessité beaucoup d'itérations pour que le calcul converge. Cependant, on remarque que lorsque l'on passe de $n=8$ à $n=10$, les positions de la première et de la deuxième bande ne changent pratiquement pas ; les autres bandes subissent une forte évolution (surtout la troisième). On remarque également que l'absorbance de la première bande croît alors que celle de la deuxième décroît lorsque n passe de 8 à 10. Toutes les autres absorbances croissent quand n passe de 8 à 10. Nous interprétons ainsi ces résultats : les deux premières bandes (λ_1 et λ_2) appartiennent à deux polysulfures différents moins réduits que S_6^{2-} . L'absorbance de la bande à 468 nm diminue quand on passe de $n=8$ à $n=10$; cette espèce est donc en plus grande concentration dans une solution Li_2S_8 -DMF que dans une solution Li_2S_{10} -DMF. Ce résultat est à rapprocher des études R.P.E. (Chap. IV). Nous montrons qu'un signal d'intensité très faible, autre que celui de S_3^- est observé dans les spectres R.P.E.. L'attribution de ce faible signal au radical anion S_4^- est basée sur la variation de l'aire de ce signal avec la stoechiométrie (Fig. IV.6).

Tableau III.6 :

Paramètres spectraux des bandes autres que celles de S_3^- et de S_6^{2-} obtenus par les ajustements utilisant le deuxième modèle.

Paramètres	n=8	n=10	Paramètres	n=8	n=10
A_{617}/l	$0,28 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,04$	λ_4 (nm)	$362,4 \pm 0,1$	$369,7 \pm 0,3$
λ_1 (nm)	$503,3 \pm 5,7$	$503,7 \pm 0,7$	A_4/l	$77,3 \pm 0,4$	$103,9 \pm 4,2$
A_1/l	$15,4 \pm 14,4$	$56,5 \pm 3,0$	$\Delta\nu_4$ (cm ⁻¹)	3275 ± 15	3335 ± 25
$\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹)	2960 ± 265	3145 ± 30	λ_5 (nm)	$311,9 \pm 0,1$	$308,2 \pm 0,1$
λ_2 (nm)	$468,9 \pm 12,1$	$466,3 \pm 1,1$	A_5/l	$77,2 \pm 0,3$	$163,0 \pm 0,3$
A_2/l	$28,2 \pm 9,9$	$6,7 \pm 1,8$	$\Delta\nu_5$ (cm ⁻¹)	4525 ± 15	6225 ± 20
$\Delta\nu_2$ (cm ⁻¹)	3590 ± 445	2155 ± 140	λ_6 (nm)	$250,9 \pm 0,1$	$255,0 \pm 0,1$
λ_3 (nm)	$404,3 \pm 0,6$	$422,7 \pm 1,1$	A_6/l	$165,5 \pm 0,2$	$244,4 \pm 0,3$
A_3/l	$15,6 \pm 0,7$	$27,6 \pm 1,0$	$\Delta\nu_6$ (cm ⁻¹)	8730 ± 55	6305 ± 30
$\Delta\nu_3$ (cm ⁻¹)	3100 ± 120	4930 ± 940			

Cette variation est similaire à la variation de la bande d'absorption située à 468 nm. Cette bande est donc attribuée au polysulfure S_8^{2-} . Cette bande ne peut être attribuée à S_4^- car la R.P.E. montre que la concentration de ce radical est environ 500 fois plus faible que celle de S_3^- . Pour que S_4^- puisse contribuer de façon non négligeable en spectrophotométrie, il faudrait que la valeur de son coefficient d'extinction molaire soit au minimum 50 fois supérieure à celui de S_3^- , ce qui est peu probable. L'autre bande située à 503 nm est attribuée à un polysulfure moins réduit que S_8^{2-} puisque l'absorbance de cette bande croît quand n passe de 8 à 10. Le polysulfure le moins réduit dans ces solutions est identifié à S_{10}^{2-} . Pour cette attribution, nous tenons compte du déplacement de la bande IR de 506 cm⁻¹ à 515 cm⁻¹ lorsque n varie de 6 à 10 et pour des valeurs de n supérieures à 10, elle reste située à 515 cm⁻¹ (Fig. V.10). Cette variation nous conduit donc à suggérer que le polysulfure le moins réduit est S_{10}^{2-} . La spectrophotométrie (Fig. III.6) ne permet pas d'exclure que ce polysulfure soit S_{12}^{2-} . Il nous paraît, cependant, plus simple et plus vraisemblable de proposer pour les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} , les polysulfures S_8^{2-} et S_{10}^{2-} que S_8^{2-} et S_{12}^{2-} .

On observe que la bande λ_3 se déplace de 404 nm (n=8) à 423 nm (n=10). Il ne peut s'agir de la même bande. Les autres bandes présentent aussi un déplacement. L'absorbance de toutes ces bandes, sauf celle de λ_2 , augmente avec n. Ceci impliquerait que ces bandes appartiennent à S_{10}^{2-} . Il est peu vraisemblable que S_8^{2-} n'ait qu'une bande. Il est probable que les bandes λ_3 à λ_6 sont en fait des massifs composés de deux bandes, l'une appartenant à S_8^{2-} l'autre appartenant à S_{10}^{2-} . La mise en place d'un tel ajustement nécessiterait donc l'utilisation

d'un modèle de décomposition à dix-sept bandes. Or, on ne peut espérer décomposer de manière satisfaisante plusieurs bandes larges dans un domaine d'une centaine de nanomètres. Nous allons donc faire l'hypothèse que les contributions de S_6^{2-} sont négligeables. Nous pourrions alors obtenir les paramètres de bandes de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} .

c) Troisième modèle de décomposition : onze bandes

Ce modèle est différent du premier modèle car nous en excluons les bandes de S_6^{2-} (nous verrons dans le prochain paragraphe que cette hypothèse de travail est vérifiée pour des températures hautes et moyennes). Ce modèle est donc composé de dix bandes gaussiennes et d'une bande de profil log-normal. Comme pour tous les autres modèles, les contributions de S_3^- dans le visible, du quartz et du DMF sont ajustées par la bande log-normale et deux composantes gaussiennes. Les autres bandes servent à ajuster les contributions de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} . Tous leurs paramètres sont variables. Ce modèle sert à la décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_8 -DMF et Li_2S_{10} -DMF, 10^{-2} M, effectués à différentes températures (de 7 à -53 °C). Un exemple de décomposition est donné sur les figures III.9 et III.10. Ces décompositions nous permettent d'étudier la variation de l'absorbance des bandes de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} avec la température et donc la variation de la concentration de ces espèces.

Les ajustements font apparaître quatre bandes dans le domaine 400-520 nm et quatre autres bandes dans le domaine 240-400 nm. Ces bandes ont les caractéristiques spectrophotométriques données dans le tableau III.7. Les valeurs données sont des valeurs moyennes. Elles sont données avec leur incertitude. Il est à noter que les calculs de moyenne et d'incertitude ont été faits sur les valeurs des paramètres obtenues par l'ajustement des spectres des solutions Li_2S_8 et Li_2S_{10} -DMF obtenus pour différentes températures.

Tableau III.7 :

Longueur d'onde et largeur à mi-hauteur des bandes autres que celles de S_3^- et de S_6^{2-} obtenues par les ajustements utilisant le troisième modèle.

λ (nm)	$515,5 \pm 0,5$	$468,1 \pm 9,5$	$432,1 \pm 3,5$	$406,3 \pm 3,0$	$369,2 \pm 4,5$	$308,1 \pm 2,0$	$268,4 \pm 7,0$	$251,0 \pm 3,0$
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	3140 ± 350	3085 ± 305	1980 ± 665	2730 ± 520	3545 ± 160	6355 ± 800	4705 ± 1060	3710 ± 1100

Les incertitudes relativement élevées s'expliquent par le fait que les calculs de moyenne et d'erreur ont été effectués en tenant compte des valeurs obtenues pour chaque température et stoechiométrie. Or, certaines conditions expérimentales ne favorisent pas les deux espèces (température élevée, par exemple). On peut également expliquer ceci par le fait qu'il est difficile d'obtenir des paramètres de façon précise lorsque l'on doit ajuster quatre bandes (soit douze

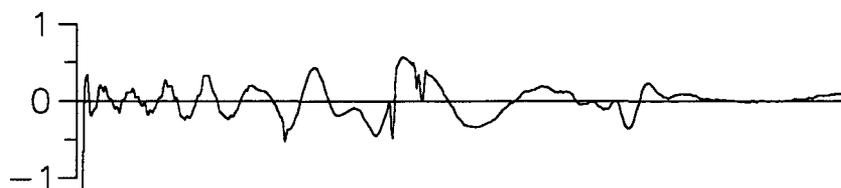
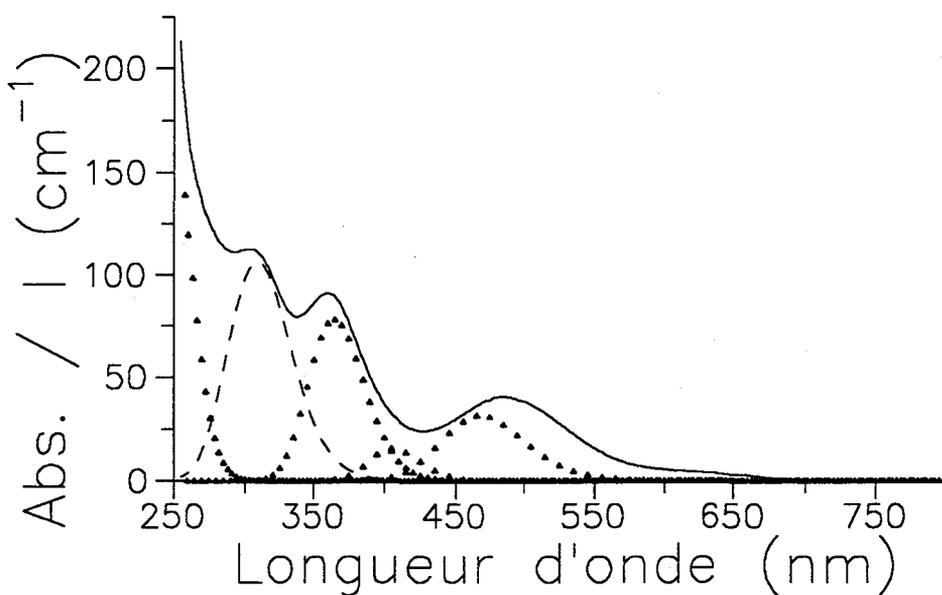
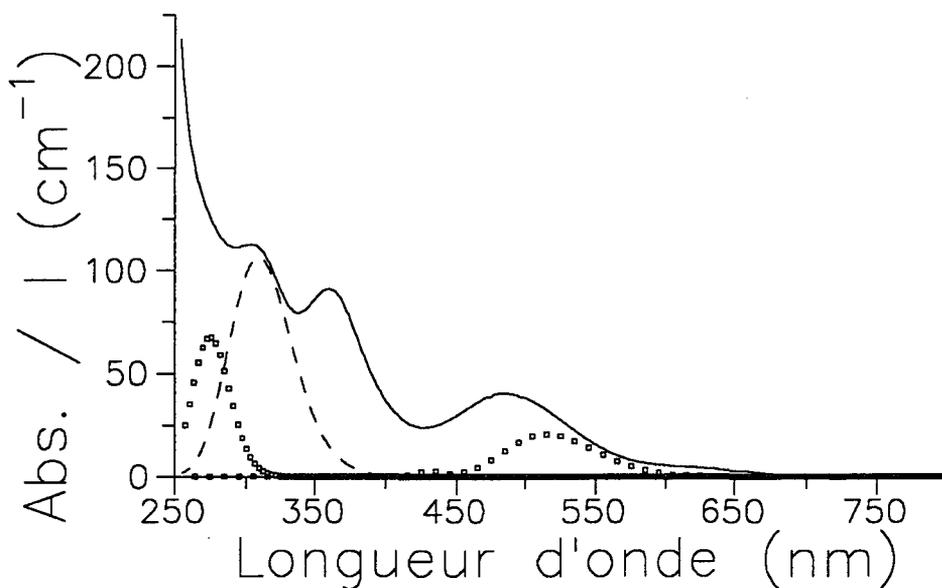


Fig.III.9 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-DMF}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ M, à -33°C par huit composantes gaussiennes et une composante log-normale. La composante de S_3^- (à 617 nm) est représentée en pointillé, ainsi que la composante à 308 nm qui n'est pas attribuée. Les composantes de S_{10}^{2-} sont symbolisées par (\square) (a) et les composantes de S_8^{2-} sont symbolisées par (Δ) (b). Les composantes du quartz et du DMF ne sont pas représentées, mais ont été prises en compte pour l'ajustement. Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.



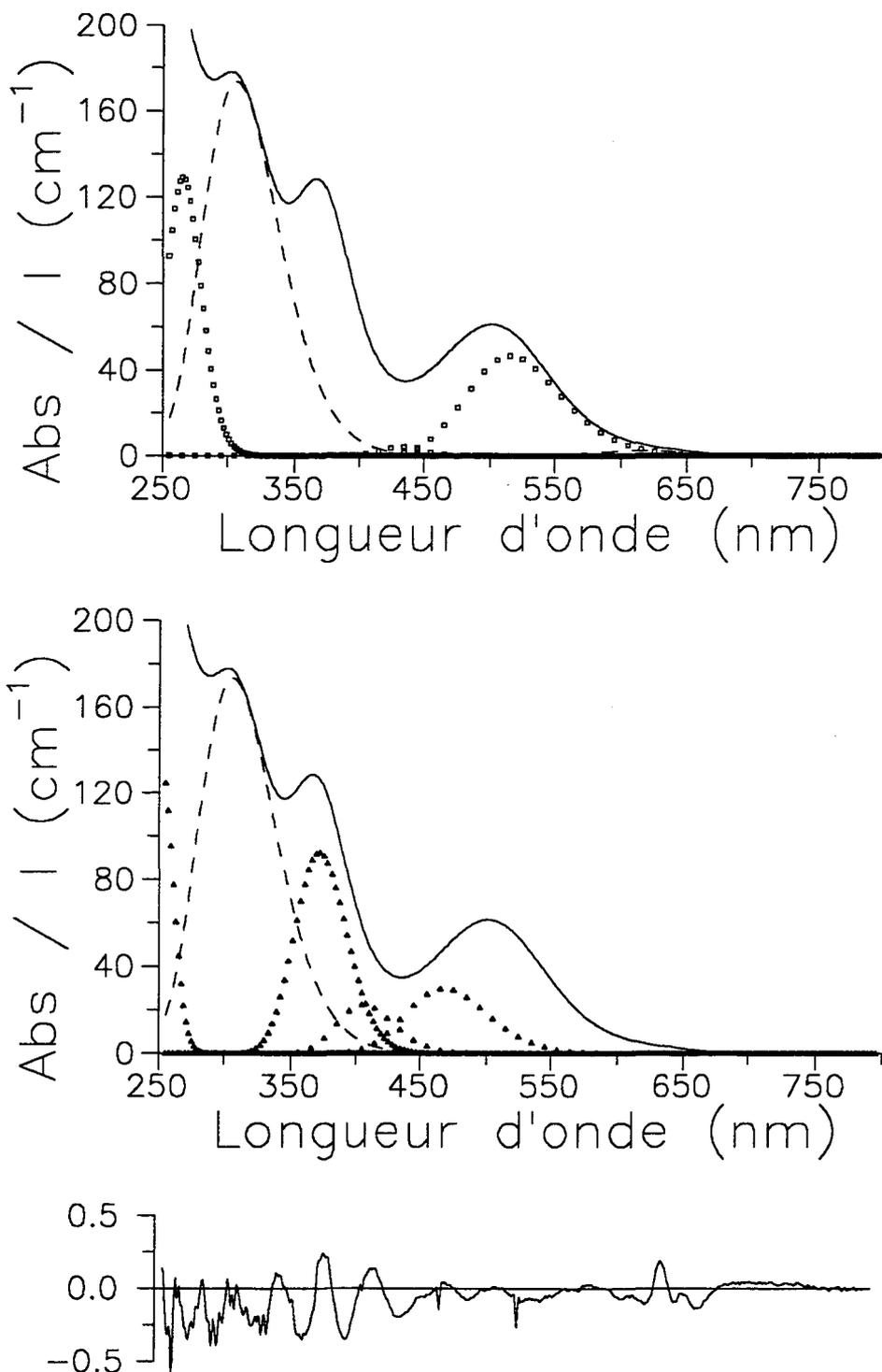


Fig. III.10 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution Li_2S_{10} -DMF, $1,1 \cdot 10^{-2}$ M, à -33 °C par huit composantes gaussiennes et une composante log-normale. La composante de S_3^- (à 617 nm) est représentée en pointillé, ainsi que la composante à 308 nm qui n'est pas attribuée. Les composantes de S_{10}^{2-} sont symbolisées par (\square) (a) et les composantes de S_8^{2-} sont symbolisées par (Δ) (b). Le trait continu représente le spectre expérimental. Le quartz et le DMF ne sont pas représentés, mais ont été pris en compte pour l'ajustement. Le résidu montre le bon ajustement du spectre expérimental par le spectre calculé.

On remarquera que l'absorbance de la bande à 515 nm, attribuée à S_{10}^{2-} est plus intense pour $n=10$ que pour $n=8$ (Fig. III.9). Par contre, la bande à 468 nm, attribuée à S_8^{2-} , est plus intense pour $n=8$ (Fig. III.9) que pour $n=10$.

paramètres) dans un domaine spectral de 120 nm (soit 600 points) alors que chaque bande possède une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 3000 cm^{-1} . C'est d'ailleurs pour ces raisons que certains ajustements ont été effectués en imposant la position des quatre premières bandes. Il est à noter que la bande située à 308 nm nous paraît relativement large. Elle est probablement composée de deux bandes, mais les différentes tentatives pour décomposer cette bande en deux composantes se sont révélées infructueuses. La résolution des bandes n'est pas suffisante.

Les variations de l'absorbance des quatre premières bandes avec la température sont représentées dans la figure III.11. Les variations, avec la température, de l'absorbance des quatre bandes situées aux plus courtes longueurs d'onde n'ont pas été représentées sur la même figure pour ne pas la surcharger. Nous pouvons, cependant, donner leur évolution ; l'absorbance des bandes à 369, 308 et 251 nm augmente quand la température décroît. Par contre, l'absorbance de la bande à 268 nm décroît quand la température diminue. Il est alors possible d'attribuer l'ensemble de ces bandes. Pour cela, nous nous référons aux attributions faites dans le paragraphe précédent et aux variations des absorbances avec la température. L'absorbance des bandes situées à 515, 432 et 268 nm décroît quand la température diminue : la bande à 515 nm est attribuée à S_{10}^{2-} ; les bandes situées vers 432 et 268 nm sont attribuées à S_{10}^{2-} . Par le même raisonnement, nous attribuons les bandes situées vers 468, 406, 369 et 351 nm à S_8^{2-} . La bande à 308 nm devrait être attribuée à S_8^{2-} , mais pour les raisons déjà citées, cette attribution n'est pas sûre.

Le tableau III.8 regroupe les différents rapports d'absorbance calculés sur l'ensemble des résultats obtenus. Ces rapports sont donnés sous forme de valeur moyenne et d'incertitude. Les calculs de moyenne et d'erreur ont été effectués en tenant compte des absorbances obtenues par les ajustements effectués sur les spectres des solutions Li_2S_8 et Li_2S_{10} -DMF à différentes températures. Comme précédemment, nous expliquons ainsi les incertitudes élevées obtenues pour certains paramètres.

Tableau III.8 :

Rapport des absorbances des bandes appartenant aux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

Ces bandes d'absorption ont été regroupées par polysulfure.

S_{10}^{2-}		S_8^{2-}		
$A_{(432)}/A_{(515)}$	$A_{(268)}/A_{(515)}$	$A_{(406)}/A_{(468)}$	$A_{(369)}/A_{(468)}$	$A_{(251)}/A_{(468)}$
$0,18 \pm 0,10$	$3,22 \pm 1,02$	$0,58 \pm 0,22$	$3,7 \pm 2,0$	$5,4 \pm 1,7$

Nous n'avons pas pu attribuer la bande à 308 nm ; nous n'avons donc pas reporté dans ce tableau le rapport d'absorbance concernant cette bande. Nous ne savions pas s'il fallait calculer $A_{(308)}/A_{(468)}$ ou $A_{(308)}/A_{(515)}$.

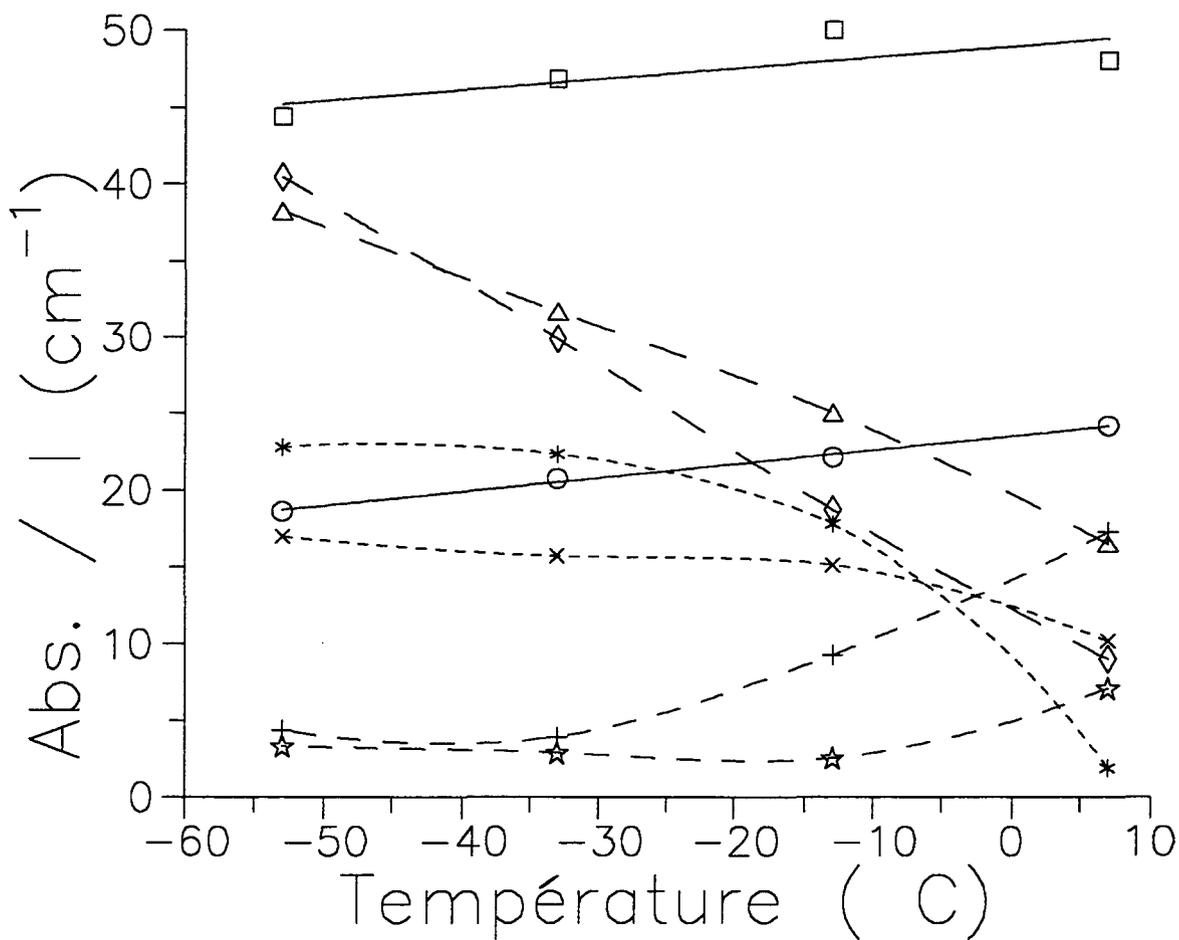


Fig. III.11 : Variation de l'absorbance des bandes d'absorption avec la température. Les symboles (O, ☆, Δ, X) correspondent aux bandes d'absorption situées à 515, 432, 468 et 406 nm respectivement de la solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-DMF}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Les symboles (□, +, ◇, *) correspondent aux bandes d'absorption situées à 515, 432, 468 et 406 nm respectivement et de la solution $\text{Li}_2\text{S}_{10}\text{-DMF}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ M.

Sur la figure III.11, on remarquera que les absorbances des bandes attribuables à S_8^{2-} et à S_{10}^{2-} suivent les mêmes variations avec la température, dans une solution Li_2S_8 -DMF comme dans une solution Li_2S_{10} -DMF. Ceci nous paraît relativement étonnant. En effet, pour une solution Li_2S_{10} -DMF, nous nous attendions à observer l'augmentation de l'absorbance des bandes de S_{10}^{2-} et la décroissance de celles de S_8^{2-} quand la température diminue. Et de même, pour une solution Li_2S_8 -DMF, nous pensions observer l'augmentation de l'absorbance des bandes de S_8^{2-} et la décroissance de celles de S_{10}^{2-} , quand la température diminue. En fait, nous pensions que les équilibres de dismutation des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} dépendaient de la température de façon à ce que le polysulfure S_{10}^{2-} soit stabilisé dans une solution Li_2S_{10} -DMF à basse température (et que le polysulfure S_8^{2-} soit stabilisé dans une solution Li_2S_8 -DMF à basse températures). Il en est tout à fait autrement, car S_8^{2-} semble stabilisé à basses températures quelle que soit la solution Li_2S_n -DMF ($n>6$) de départ. On doit donc se demander quelle est la dépendance avec la température des équilibres de dismutation de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} .

d) Les réactions de dismutation des polysulfures dépendent de la température

Pour montrer ceci, nous avons repris la même méthode de calcul que celle utilisée au paragraphe III.2.2.a). Les valeurs de la constante d'équilibre de dissociation de S_6^{2-} sont calculées à partir du ΔH et ΔS déterminés au chapitre II. Le tableau III.9 résume ces différents calculs.

Tableau III.9 :

Comparaison de l'absorbance de S_3^- à 617 nm (expérimentale et calculée) pour les solutions Li_2S_8 et Li_2S_{10} -DMF à différentes températures.

	T (°C)	A(S_3^-) (617)(exp.)	[S_3^-] (10^{-3} .M)	K	[S_6^{2-}] (10^{-4} .M)	C_0 (10^{-3} .M)	A(S_3^-) (617)(calc.)
	+7	19,47	4,75	$3,5 \cdot 10^{-2}$	6,45	3,02	19,47
	-13	10,75	2,26	$7,4 \cdot 10^{-3}$	6,90	1,82	13,28
n=8	-33	3,60	0,88	$1,2 \cdot 10^{-3}$	6,40	1,08	6,72
	-53	0,85	0,21	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,15	0,42	2,54
	-68	0,28	0,07	$2,2 \cdot 10^{-5}$	2,22	0,25	1,04
	+7	12,85	3,13	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,80	1,84	12,85
	-13	5,77	1,41	$7,4 \cdot 10^{-3}$	2,69	0,97	9,37
n=10	-33	1,28	0,31	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,80	0,23	5,00
	-53	0,63	0,15	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,61	0,24	1,95
	-63	0,40	0,10	$2,2 \cdot 10^{-5}$	2,19	0,25	1,10

La valeur expérimentale de l'absorbance de S_3^- à 617 nm ($A(S_3^-)$) permet de calculer la concentration de S_3^- . La constante $K(T)$ de l'équilibre de dissociation permet d'en déduire la concentration de S_6^{2-} . Aux différentes températures étudiées, on peut calculer la concentration totale d'espèces de degré -1/3 :

$$C_0 = [S_6^{2-}]_{(Tot.)} = [S_6^{2-}] + \frac{[S_3^-]}{2}$$

Si la dismutation des espèces était indépendante de la température, la valeur de C_0 serait constante (si on ignore les variations de la masse volumique avec la température). On constate sur le tableau III.9 que C_0 décroît beaucoup quand la température diminue : ceci montre que la dismutation de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} décroît quand la température diminue. On aboutit à la même conclusion si on compare l'absorbance de S_3^- calculée aux différentes températures aux valeurs expérimentales (colonne de droite du tableau III.9), en utilisant la valeur de C_0 à 7 °C et l'équation II.10. Il est remarquable de constater sur ce tableau que la concentration de S_6^{2-} décroît quand la température diminue : la diminution de la dismutation permet de masquer la diminution de la dissociation de S_6^{2-} .

Conclusions

Nous avons étudié dans cette section les spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF (où n est supérieur à 6). L'analyse de la variation de ces spectres montre l'existence de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . La décomposition de ces spectres est difficile : un modèle unique ne permet pas de réussir cette décomposition dans tout le domaine expérimental. Le modèle qui permettrait d'ajuster correctement les spectres d'absorption devrait tenir compte des bandes de S_6^{2-} et des bandes de deux autres polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Malheureusement nous ne pouvons pas tenir compte de toutes ces bandes. En faisant l'hypothèse que les bandes de S_6^{2-} ont une absorbance faible par rapport aux autres bandes, nous avons pu déterminer les caractéristiques des bandes de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Leur identification est délicate. L'identification de S_8^{2-} tient compte des études RPE : l'identification RPE du radical S_4^- suggère en effet l'existence de S_8^{2-} ; les études électrochimiques mettront en évidence l'équilibre entre deux polysulfures. L'identification du polysulfure S_{10}^{2-} repose sur les similitudes des variations avec la stoechiométrie du déplacement du massif d'absorption situé vers 480-510 nm et d'une bande infrarouge située vers 515 cm^{-1} . Ces difficultés d'identification ne remettent toutefois pas en question l'existence de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Nos expériences montrent qu'ils sont partiellement dismutés, et que leur dismutation dépend de la température.

Dans la première section de ce chapitre nous avons présenté l'étude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF (avec $n < 6$). Les conclusions de ces études avaient été tirées à la fin de cette section. Rappelons que cette étude a montré que tous les polysulfures plus réduits que S_6^{2-} sont au moins partiellement dismutés. La décomposition des spectres avait permis de déterminer trois bandes d'absorption attribuables à S_5^{2-} .

Bibliographie du chapitre III

- [1] : F. SEEL, H.J. GÜTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI.
Pure and Appl. Chem., 49, 45, 1977.
- [2] : J. PARIS, V. PLICHON.
Electrochimica Acta, 26, 1823, 1981.
- [3] : J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR,
G. DEMANGE.
Electrochimica Acta, 21, 119, 1976.
- [4] : P. DUBOIS, thèse de Doctorat, n°184, LILLE, 1987.
- [5] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
- [6] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
- [7] : V. PINON, thèse de Doctorat, n°590, LILLE, 1990.
- [8] : V. PINON, J.P. LELIEUR.
Inorg. Chem., 30, 2260, 1991.
- [9] : R. STEUDEL, G. HOLDT, R. NAGORKA.
Z. Naturforsch., 41b, 1519, 1986
- [10] : S. LICHT, G. HODES, J. MANASSEN.
Inorg. Chem., 25, 2486, 1986.

CHAPITRE IV

Etude des solutions Li_2S_n -DMF par la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

	Introduction.	97
IV.1	Travaux antérieurs.	97
IV.1.1	Signal RPE du soufre liquide.	
IV.1.2	Signal RPE dans les solutions de polysulfures.	
IV.1.3	Signaux RPE dans des solutions de soufre dans différents solvants.	
IV.1.4	Signaux RPE dans des pigments outremer.	
IV.2	Méthodes expérimentales.	100
IV.2.1	Le spectromètre.	
IV.2.2	La réalisation des spectres.	
IV.2.3	Les échantillons.	
IV.3	Traitement des données et décomposition des spectres.	101
IV.3.1	Traitement des données.	
IV.3.2	Décomposition des spectres.	
IV.4	Résultats et discussion.	102
IV.4.1	Principales caractéristiques des résultats.	
IV.4.2	Influence de la concentration.	
IV.4.3	Influence de la stoechiométrie n	
	a) sur la concentration relative des signaux observés.	
	b) sur la largeur de raie des signaux.	
	c) sur le facteur g des signaux.	
	Conclusion.	109
	Bibliographie.	110

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES SOLUTIONS Li_2S_n -DMF PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE).

Introduction

L'étude spectrophotométrique des solutions Li_2S_n -DMF a montré l'existence de polysulfures moins réduits que S_6^{2-} (chap. III). Les études spectrophotométriques et vibrationnelles (chap. V) suggèrent que ces polysulfures sont S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . On peut alors se demander si des espèces radicalaires résultant de l'éventuelle dissociation de S_8^{2-} et/ou de S_{10}^{2-} peuvent être observées. Afin d'examiner cette question, nous avons entrepris une étude préliminaire de ces solutions en utilisant la RPE. Cette étude a montré la présence de deux signaux RPE dans les solutions pour lesquelles n est supérieur à 6. Ces signaux sont très proches, mais d'intensité et de largeur très différentes : le rapport de leur intensité (c'est-à-dire de leur aire, ou de la concentration des espèces paramagnétiques correspondantes) est de l'ordre de 1000 ; le rapport de leur largeur est de l'ordre de 10, le signal le plus intense étant le plus large. L'identification de ces signaux nécessitait donc de décomposer les signaux expérimentaux pour les traiter quantitativement. Une étude plus approfondie a été réalisée afin de déterminer les conditions expérimentales optimales à l'obtention de ces spectres, de leur décomposition et de l'identification des espèces chimiques correspondantes.

L'identification des espèces paramagnétiques est basée sur la recherche de la stoechiométrie n correspondant au maximum de la concentration de l'espèce. En effet, la concentration du radical S_n^- provenant de la dissociation de S_{2n}^{2-} est maximale dans les solutions Li_2S_{2n} -DMF. Ainsi, la concentration du radical S_3^- provenant de la dissociation de S_6^{2-} est maximale dans les solutions Li_2S_6 -DMF. Nous avons donc étudié l'aire de chaque signal en fonction de la stoechiométrie n des solutions. Ce chapitre va montrer que le radical RPE le plus intense est dû à S_3^- , tandis que le signal le plus faible doit être attribué à S_4^- .

Nous présenterons successivement une analyse des travaux RPE antérieurs, les méthodes expérimentales, le traitement des spectres et les résultats obtenus.

IV.1 Travaux antérieurs

Nous présentons ici une étude bibliographique des travaux réalisés sur des radicaux soufrés. Nous considérerons successivement les études relatives au soufre liquide, aux solutions de polysulfures, aux pigments outremer, et aux solutions de soufre dans différents solvants.

IV.1.1 Signal RPE du soufre liquide

On sait que, dans le soufre liquide, le cycle S_8 s'ouvre à température élevée et que les chaînes obtenues polymérisent. Ces chaînes ont un caractère radicalaire et on s'attend donc à ce que le soufre liquide ait un signal RPE. Celui-ci a été observé entre 200 et 400°C par Gardner et Fraenkel [1,2] et a été confirmé par Konigsberger [3]. Ces auteurs ont observé un signal unique à $g=2,024$. Ils observent que l'aire du signal, qui est proportionnelle à la concentration des chaînes et la largeur de raie augmentent avec la température, et cette variation a permis d'estimer la vitesse de dimérisation des chaînes [2].

Signalons aussi que plusieurs variétés instables de soufre possèdent un signal RPE (Buttet, 1969 [4] ; Steudel, 1989 [5]) :

- le soufre mou (S_{μ}) obtenu par trempe du soufre liquide. Le signal observé est attribué aux chaînes observées dans le soufre liquide qui sont figées pendant la trempe,
- la vapeur de soufre condensée à 77 K.

IV.1.2 Signaux RPE observés dans les solutions de polysulfures

On sait depuis les travaux de Garcia-Fernandez [6] que la mise en solution de polysulfures alcalins dans différents solvants aprotiques et polaires peut conduire à des solutions bleues. Différents travaux ont porté sur la recherche de l'origine de cette couleur. Giggenbach [7] avait suggéré que la couleur bleue était due à l'ion S_2^- résultant de la dissociation de S_4^{2-} . Il avait en particulier étudié les solutions de polysulfures de sodium dans le DMF. Chivers a pris une part décisive pour établir, vers 1975, que la couleur bleue est due à l'ion S_3^- . Chivers [8] et Drummond [9] ont observé le signal RPE de S_3^- dans HMPA. Seel et Güttler [10] ont observé la présence d'un signal RPE à $g=2,0280$ dans les solutions de polysulfures de sodium dans le DMF, et l'ont attribué au radical S_3^- . Ils n'ont pas observé de second signal RPE dans ces solutions. Ils n'ont observé un second radical à $g=2,033$ que dans les solutions d'HMPA, en particulier lorsque celles-ci étaient gelées. Pinon [11] a montré par le traitement quantitatif des signaux RPE des solutions $Li_2S_{2n}-NH_3$ que S_3^- est le seul polysulfure radicalaire qui existe dans l'ammoniac liquide : les signaux RPE observés dans NH_3 peuvent toujours être décrits par une raie unique lorentzienne.

On peut finalement conclure que l'identification RPE du radical S_3^- a été effectuée dans plusieurs solvants. C'est le seul polysulfure radicalaire identifié en solution.

IV.1.3 Signaux RPE observés dans les solutions de soufre dans différents solvants

Le soufre est solubilisé dans les amines primaires et secondaires de manière irréversible, et donne des solutions colorées. Les études spectrophotométriques et Raman [12] montrent la présence du radical S_3^- dans ces solutions. La nature des solutions de soufre dans les amines n'est

cependant pas comprise : la présence d'une forme réduite du soufre suggère celle d'une forme oxydée du soufre ou du solvant, mais celle-ci n'a pas encore été identifiée.

La première étude RPE dans ces milieux a été effectuée par Hodgson *et al.* [13] alors que le radical S_3^- n'était pas encore identifié. Pinon [12] a repris leur étude pour quatre amines : méthylamine, tétraméthylguanidine, pipéridine, benzylamine. Dans ces quatre solvants, il a observé à 290K un signal paramagnétique simple, de profil lorentzien ayant la même valeur de g . Dans certains solvants (tétraméthylanidine, pipéridine, benzylamine) le signal présente, à basse température, des caractéristiques dues à l'anisotropie du facteur g . Cette observation signifie que la dimérisation de S_3^- en S_6^{2-} ne s'est pas effectuée complètement pendant le refroidissement, et que le radical S_3^- peut être observé figé dans la solution gelée. Les composantes principales (g_1 , g_2 , g_3) du tenseur g sont les mêmes dans les différents milieux. Signalons que, dans l'article de Hodgson *et al.*, les signaux RPE ne sont pas attribués à S_3^- parce qu'à cette date (1961), ce radical n'était pas identifié.

Dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, le radical S_3^- a d'abord été identifié par la Spectroscopie Raman (Chivers et Lau [14], Bernard *et al.* [15]) et par la spectrophotométrie. Bernard a montré l'existence du signal RPE de S_3^- , et Pinon [11] l'a étudié quantitativement. Ce signal est observé à $g=2,0292$; il est très large (150 G). Le radical S_3^- est le seul polysulfure radicalaire observé dans les solutions S_8-NH_3 . La comparaison du signal RPE de S_3^- avec son absorbance à 610 nm a permis de proposer l'utilisation de solutions $Li_2S_6-NH_3$ comme standard permettant la calibration de la sensibilité des spectromètres RPE [11].

IV.1.4 Signaux RPE observés dans les pigments outremer

Les pigments outremer sont des aluminosilicates tridimensionnels, dont l'unité structurale de base est la cage sodalite dans laquelle les différents chromophores peuvent être insérés. Ces chromophores sont des espèces soufrées [16]. Le pigment le plus connu et le plus étudié est le bleu outremer. Il est maintenant établi que le chromophore de ce pigment est le radical S_3^- [17]. Les travaux de Mc Laughlan et Marshall [18] et plus récemment de Seel [19] indiquent que le signal RPE du bleu outremer est isotrope, même à 4,2 K. Toutefois des expériences récentes [21] indiquent que ce signal n'est pas ajustable par une lorentzienne unique. Il est possible que le signal RPE traduise une faible anisotropie du facteur g de cette espèce [21]. Le pigment vert contient deux chromophores qui sont S_3^- et probablement S_2^- dont le signal RPE est anisotrope. Le chromophore du pigment rose est probablement non paramagnétique [21]. Clark [20] indique qu'il peut s'agir de S_4 .

Les pigments outremer stabilisent donc le radical S_3^- , et probablement le radical S_2^- . Le premier, comme nous l'avons vu, est bien identifié en solution [11, 12] alors que le second ne l'est pas. En solution, le radical S_2^- devrait être en équilibre avec S_4^{2-} , et sa concentration maximale

dans les solutions Li_2S_4 -DMF, mais il n'est pas observé. Nos résultats (IV.4) indiquent que, seul le radical S_3^- est observé dans les solutions Li_2S_n -DMF pour lesquelles n est inférieur ou égal à 6.

IV.2 Méthodes expérimentales

IV.2.1 Le spectromètre

Nous avons utilisé un spectromètre BRUKER ESP 300 piloté par le logiciel ESP 1600. Ce spectromètre fonctionne dans la bande X des hyperfréquences. Dans nos conditions d'utilisation, le klystron fournit une radiation de fréquence proche de 9,43 GHz. Celle-ci est mesurée à 10^{-4} GHz près avec un fréquencemètre fonctionnant en bande X. La fréquence et l'amplitude de la modulation du champ magnétique sont variables, mais nous avons toujours utilisé la fréquence de 100 kHz. Nous enregistrons la dérivée du signal d'absorption. La cavité utilisée est du type TE102. Le logiciel ESP 1600 ne sert qu'à l'acquisition et à l'enregistrement des spectres. La décomposition des spectres a été effectuée sur un microordinateur par un programme utilisant la méthode des moindres carrés non linéaires.

IV.2.2 La réalisation des spectres

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre, le signal RPE observé dans les solutions Li_2S_n -DMF pour lesquelles n est supérieur à 6, est en fait composé de deux raies très mal résolues, dont le rapport des aires est de l'ordre de 1000 et le rapport des largeurs de l'ordre de 10. Les conditions expérimentales ont été choisies afin de détecter la plus faible composante dans les meilleures conditions. Nous avons veillé à ce que l'amplitude de modulation utilisée (4 G) n'élargisse pas la composante de plus faible largeur et à ne saturer aucune des deux composantes en atténuant suffisamment la puissance hyperfréquence : l'atténuation généralement utilisée est 14 dB, ce qui correspond à une puissance de 8 mW environ.

Nous avons montré que les signaux sont lorentziens, et nous avons choisi de les traiter quantitativement en déterminant par ajustement, pour chaque composante, la largeur et l'intensité pic-à-pic de la dérivée du signal d'absorption, ainsi que la valeur du champ central. Nous avons donc choisi, dans la plupart des spectres, de ne pas enregistrer les "ailes" des signaux, de manière à concentrer la plus grande fraction des points de mesure sur la partie centrale des signaux dans laquelle se trouve la composante la plus étroite et la moins intense. Nous avons donc effectué des balayages de 250 G de chaque côté du champ central, et sur cet intervalle de champ de 500 G, nous avons effectué 1024 ou 2048 points de mesure.

La valeur du champ magnétique a été vérifiée et corrigée en utilisant un échantillon de DPPH. Les signaux observés sont assez peu intenses, on doit donc les amplifier, et les gains utilisés sont compris entre 10^5 et 10^6 . Afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant, on fixe la constante de temps entre 80 et 320 ms.

IV.2.3 Les échantillons

Des expériences préliminaires nous ont conduit à étudier des solutions Li_2S_n -DMF assez concentrées (0,2 et 0,05 M), pour des valeurs de n comprises entre 2 et 12. Ces solutions ont été préparées par la méthode décrite dans le chapitre I. Les cellules sont des tubes cylindriques en quartz de qualité suprasil qui ne donne pas de signal RPE. La partie inférieure de la cellule a une longueur de 70 mm et un diamètre intérieur de 1 mm. C'est cette partie qui est située dans la cavité. La partie supérieure de la cellule a une longueur de 80 mm environ, et un diamètre intérieur de 3 mm. La cellule est conçue et positionnée dans la cavité de façon à garder constante la hauteur de solution soumise à la résonance. Le diamètre intérieur de la partie inférieure de chaque cellule a été calibré en utilisant du mercure. Les résultats ont été corrigés pour tenir compte du diamètre de chaque cellule.

IV.3 Traitement des données et décomposition des spectres

IV.3.1 Traitement des données

Il y a trois ans, la cavité a été "polluée" par une espèce paramagnétique dont le signal RPE se situe à proximité du champ central de nos signaux. Pour des gains élevés, la ligne de base présente maintenant une déformation et il est nécessaire de soustraire la contribution de cette ligne de base avant de décomposer les spectres. Le spectre de la ligne de base a donc été enregistré dans les mêmes conditions expérimentales que le spectre des échantillons, puis il est soustrait point par point à celui-ci. Les spectres corrigés des solutions peuvent alors être décomposés.

IV.3.2 Décomposition des spectres

Le programme de décomposition utilise également la méthode des moindres carrés non linéaires (chapitre I). Nous avons montré que le profil des signaux est lorentzien. La fonction d'ajustement est donc la dérivée d'une lorentzienne. Elle a l'expression ci-dessous :

$$f(H) = \frac{16Y[2(H - H_0) / \Delta H_{pp}]}{\left\{3 + \left[2(H - H_0) / \Delta H_{pp}\right]^2\right\}^2} \quad (\text{IV.1.})$$

où H est la valeur du champ magnétique

H_0 est la valeur du champ central

ΔH_{pp} est la largeur pic-à-pic du signal dérivé

Y est l'intensité maximale du signal dérivé (Fig. IV.1)

Lors de l'utilisation d'un gain élevé, une dérive de la ligne de base est observée. Cette dérive est assimilable à une parabole ; la fonction d'ajustement $g(H)$ devient alors :

$$g(H)=f(H)+a(H-H_0)^2+b(H-H_0)+c \quad (\text{IV.2})$$

L'ajustement par la méthode des moindres carrés non linéaires permet alors d'obtenir les valeurs des paramètres Y , ΔH_{pp} , H_0 , a , b et c ainsi que l'incertitude avec laquelle ils sont calculés.

L'aire du signal d'absorption A_s est calculée à partir des paramètres du signal dérivé ajusté par l'équation [22].

$$A_s = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} Y (\Delta H_{pp})^2 \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons fait le choix de déterminer l'aire du signal d'absorption à partir des paramètres, déterminés par l'ajustement du signal dérivé. Nous avons trouvé qu'il était plus précis de procéder ainsi plutôt que par double intégration du signal dérivé. Pour que ces aires puissent être comparées entre elles, il faut les normaliser en les divisant par le gain, la constante de temps, l'amplitude de modulation et le carré du diamètre intérieur des tubes. L'aire du signal d'absorption ainsi obtenue est proportionnelle à la quantité d'espèce radicalaire présente dans la cavité résonnante. La concentration est calculée à l'aide du facteur de calibration déterminé par Pinon [11] par comparaison de l'absorbance et de l'aire du signal RPE de solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ diluées. Soit l'espèce radicalaire X , la relation reliant la concentration de cette espèce (exprimée en mol/l $[X]$) et l'aire de son signal RPE ($A_s(X)$) est :

$$[X] = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot A_s(X) \quad (\text{IV.4})$$

Signalons que les décompositions ont été effectuées en laissant varier les paramètres.

IV.4 Résultats

IV.4.1 Principales caractéristiques des résultats

A toute concentration et à température ambiante, les spectres obtenus pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, avec $n \leq 6$, se décomposent en un seul signal lorentzien (Fig. IV.2) ; il doit être attribué à S_3^- qui est identifié dans ces solutions par la spectrophotométrie.

Pour $n > 6$, les spectres expérimentaux se décomposent en deux signaux lorentziens (Fig.IV.3) et l'intensité du signal de S_3^- diminue quand n augmente. Le signal de S_x^- qui était alors

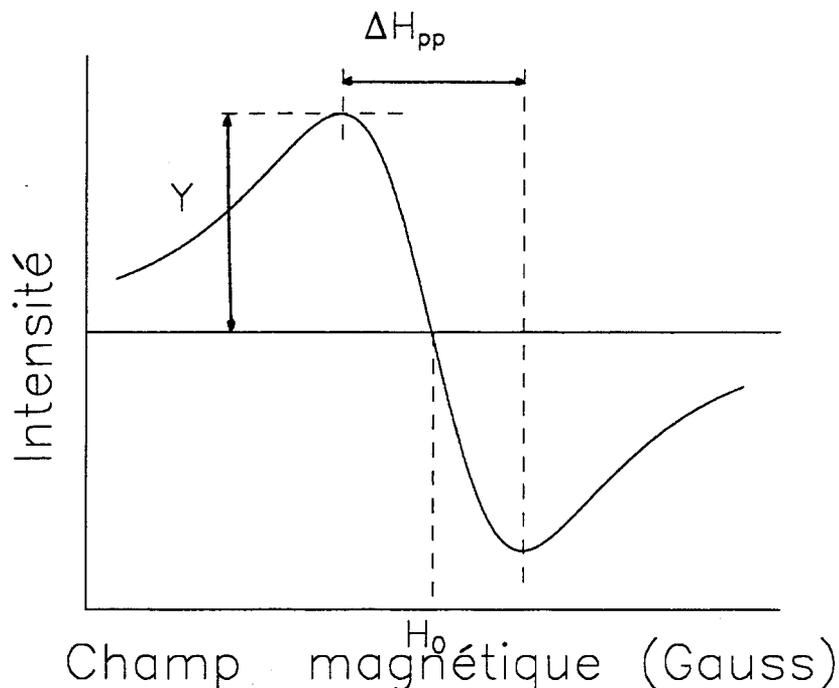


Fig. IV.1 : Paramètres définissant le signal dérivé dont l'expression (pour un profil lorentzien) est donnée par l'équation IV.1 ; H_0 est le champ central ; ΔH_{pp} la largeur pic-à-pic du signal dérivé et Y est la moitié de l'intensité pic-à-pic du signal dérivé. La détermination, par ajustement, de ces paramètres permet de calculer l'aire du signal d'absorption en utilisant l'équation IV.3.

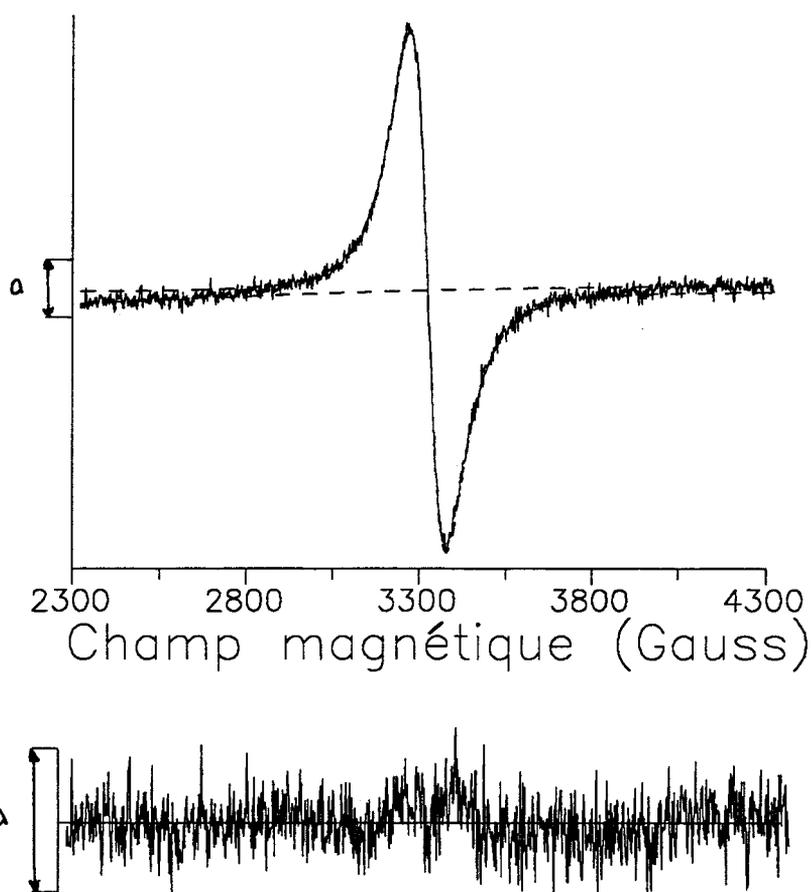


Fig. IV.2 : Signal expérimental et signal ajusté (---) pour une solution Li_2S_4 -DMF, 0.05 M, à température ambiante. L'ajustement est réalisé avec une composante lorentzienne. Ce signal est attribuable à S_3^- . Le résidu de cet ajustement est très satisfaisant.

caché par le signal intense de S_3^- jusque $n=8$, est de mieux en mieux résolu quand n augmente. Ce signal n'apparaît que si n est strictement supérieur à 6. Les expériences R.P.E. ne permettent pas de mettre en évidence une éventuelle dismutation de S_6^{2-} . Le faible signal de S_x^- ne permet pas d'exclure une faible dismutation de S_6^{2-} .

IV.4.2 Influence de la concentration

Pour $n=10$, qui est une stoechiométrie pour laquelle les deux signaux sont bien visibles, la variation de la concentration, de 0,05 M à 1 M, montre que, quand la concentration augmente, la largeur pic-à-pic des deux signaux diminue (Fig.IV.4), ce qui traduit une augmentation du temps de relaxation. En effet, la largeur pic-à-pic ΔH_{pp} est inversement proportionnelle au temps de relaxation T_2 du radical paramagnétique suivant la relation (pour un signal lorentzien) :

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\gamma T_2} \quad (\text{IV.5})$$

où γ est le rapport gyromagnétique.

La similitude des variations observées pour les deux signaux suggère que leur origine est la même. Ces observations ont une interprétation qualitative simple dans les variations de la viscosité avec la concentration. On ne dispose pas de valeurs expérimentales de la viscosité de ces solutions, mais l'observation courante montre qu'elle augmente avec la concentration. L'augmentation de la viscosité ralentit donc le processus d'échange, augmente le temps de relaxation et fait diminuer la largeur de raie.

Pinon [11] a montré que la largeur pic-à-pic du signal de S_3^- dans l'ammoniac liquide, varie également avec la concentration de la solution. Une variation similaire est observée dans le DMF. Dans une solution $Li_2S_6-NH_3$ à 290 K, la valeur de ΔH_{pp} varie de 165 G (pour une concentration de 10^{-3} M) à 140 G (pour une concentration de 1 M). Au delà de 1 M, la valeur de ΔH_{pp} chute fortement. Cependant, la variation de ΔH_{pp} de S_3^- dans l'ammoniac avec la concentration est beaucoup plus faible que celle de ΔH_{pp} de S_3^- dans le DMF. De même, la largeur pic-à-pic de S_3^- dans le DMF est plus petite que dans l'ammoniac, à une concentration donnée. Ceci est certainement lié au fait que le DMF est un solvant plus visqueux que l'ammoniac liquide.

Nous avons également étudié la variation de la largeur de raie de S_3^- et de S_x^- avec la température (Fig. IV.4). Nous avons observé que les valeurs des ΔH_{pp} augmentent significativement avec la température : elles augmentent d'un facteur deux environ pour S_3^- et d'un facteur trois environ pour S_x^- entre 275 et 325 K. Cette variation trouve qualitativement son origine dans la viscosité des solutions : celle-ci diminue quand la température augmente.

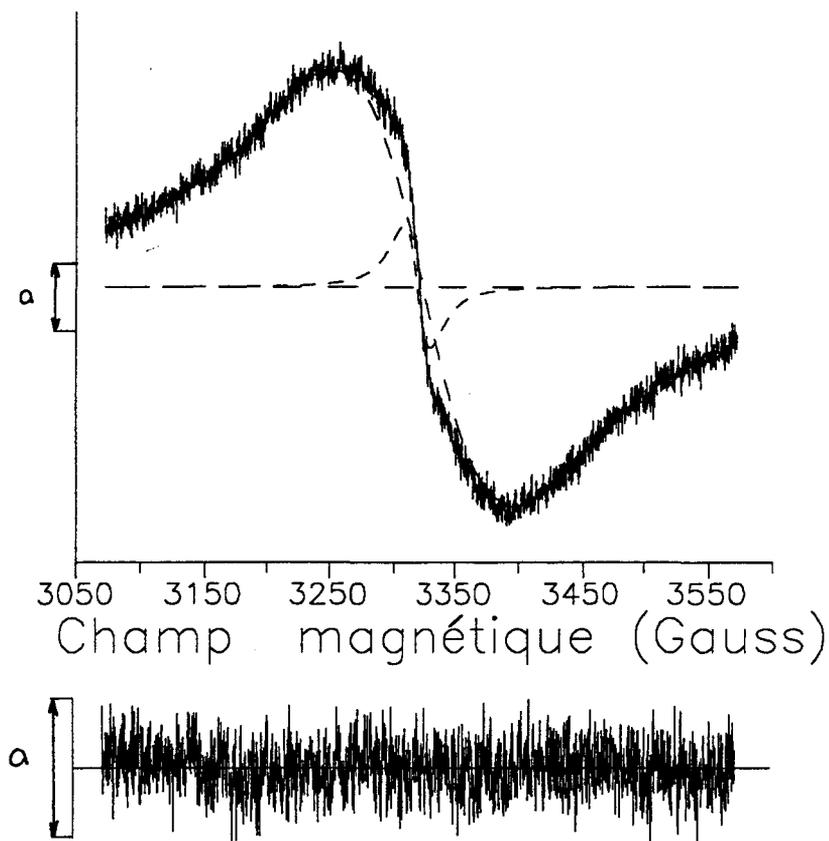


Fig. IV.3 : Signal expérimental et signal ajusté (---) pour une solution Li_2S_{10} -DMF, 0,05M, à température ambiante. L'ajustement est réalisé avec deux composantes lorentziennes. Ces deux signaux sont attribuables à S_3^- et S_x^- . Le signal de S_3^- est le plus large et le plus intense. Le résidu de cet ajustement est très satisfaisant.

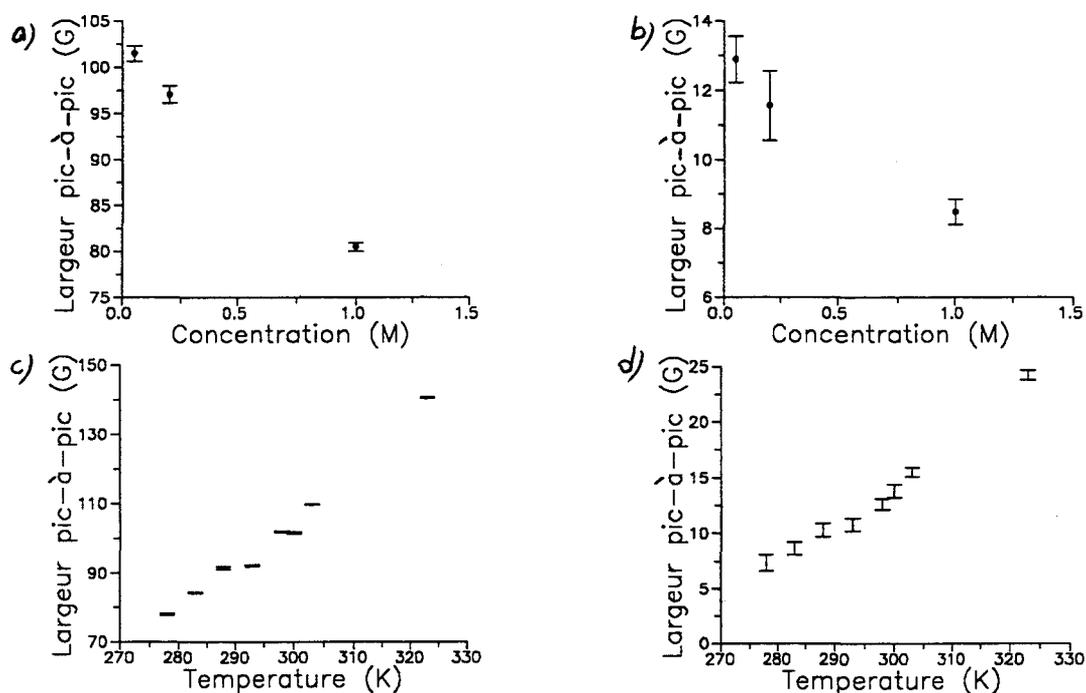


Fig. IV.4 : Variation de la largeur pic-à-pic des signaux de S_3^- (a) et S_x^- (b) en fonction de la concentration et de la température (c, d). Nous constatons que cette largeur décroît quand la concentration augmente, et croît quand la température augmente. Ces largeurs pic-à-pic proviennent d'ajustements effectués sur des spectres RPE de solutions Li_2S_9 -DMF de différentes concentrations à température ambiante, et de concentration 0,05 M à différentes températures.

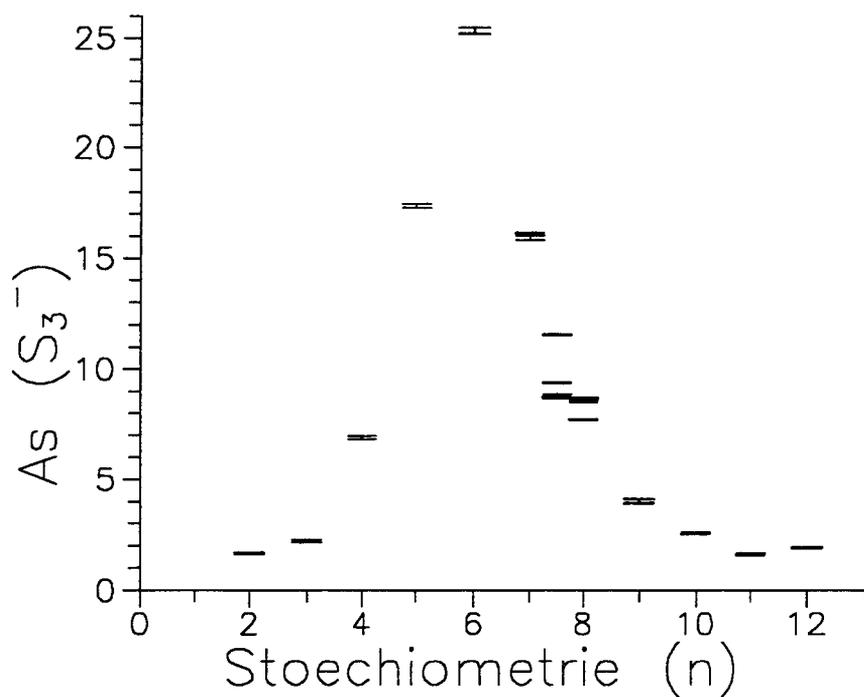


Fig. IV.5 : Variation de l'aire RPE de S_3^- , obtenu pour des solutions Li_2S_n -DMF, 0,05 M, à 25 °C, en fonction de la stoechiométrie. L'aire de ce signal est maximale pour $n=6$, l'attribution de ce signal à S_3^- est donc justifiée.

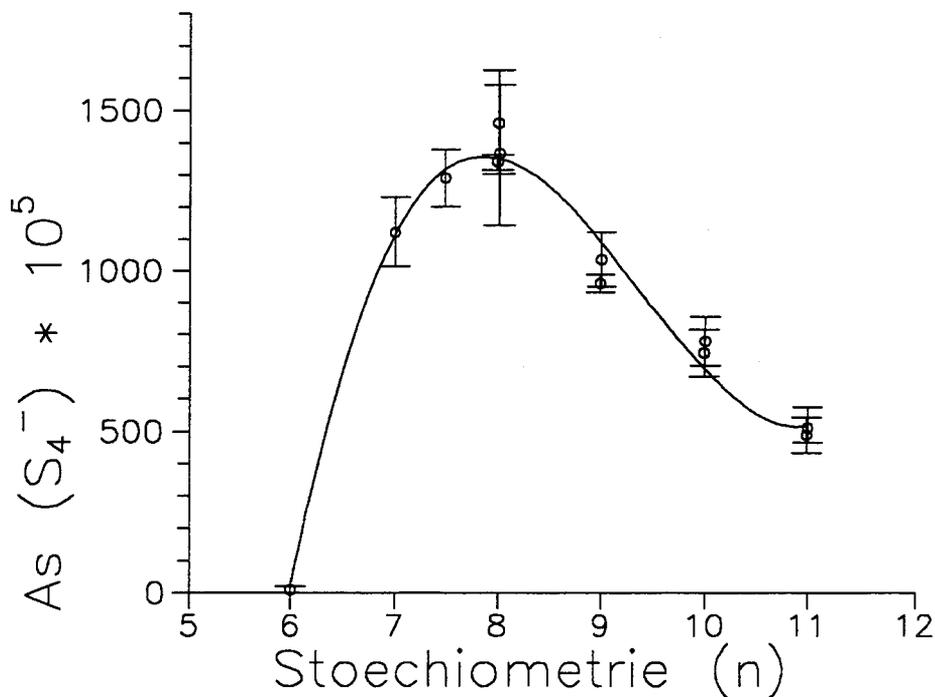


Fig. IV.6 : Variation de l'aire RPE du signal de S_x^- , obtenu pour les mêmes solutions que pour la figure IV.5, en fonction de la stoechiométrie. L'aire de ce signal passe par un maximum vers $n=8$. L'attribution de ce signal à S_4^- est donc ainsi justifiée.

IV.4.3 Influence de la stoechiométrie n

a) sur la concentration relative des signaux observés

Si on trace l'aire de S_3^- en fonction de n pour une concentration donnée, à la température ambiante, on constate que l'aire est maximale quand $n=6$ (Fig. IV.5). Ceci confirme l'attribution de ce signal à S_3^- . La courbe représentée sur cette figure est comparable à celle qui a été déduite des spectres d'absorption (Fig. III.2) et des spectres infrarouges (Fig. V.9). De même, si on trace l'aire de S_x^- en fonction de n pour une concentration donnée, à la température ambiante, on remarque que l'aire de S_x^- est maximale pour une valeur de n très proche de 8 (Fig. IV.6) : ceci permet donc de conclure que S_x^- est en fait S_4^- provenant de la dissociation de S_8^{2-} . L'attribution de S_4^- confirme donc l'existence de S_8^{2-} dans les solutions Li_2S_n -DMF avec $n>6$. De même, l'existence du maximum RPE, c'est-à-dire de la concentration de S_4^- , en fonction de n, montre que la concentration de S_8^{2-} passe par un maximum pour $n=8$; si S_8^{2-} était le polysulfure de degré supérieur, sa concentration devrait tendre vers un palier quand n augmente et non passer par un maximum. Ce fait expérimental indique donc que S_8^{2-} n'est pas le polysulfure de degré supérieur et qu'un polysulfure moins réduit que S_8^{2-} est présent en solution. Ces résultats sont en accord avec les études spectrophotométriques.

On remarque que le rapport de l'aire de S_3^- à l'aire de S_4^- est de l'ordre de 500 ; ceci implique donc que S_8^{2-} est peu dissocié, ou fortement dismuté. Les deux hypothèses peuvent aussi être satisfaites simultanément. Toutefois, les études spectrophotométriques montrent que S_8^{2-} est fortement dismuté.

b) sur la largeur de raie des signaux

Si on trace maintenant les valeurs de ΔH_{pp} de S_3^- et de S_4^- en fonction de n (Fig. IV.7), on remarque que la valeur de ΔH_{pp} de S_3^- décroît très légèrement quand la stoechiométrie augmente, de même que pour la valeur de ΔH_{pp} de S_4^- . On remarquera le facteur 6 à 8 qui existe entre la valeur de ΔH_{pp} de S_3^- et celle de S_4^- ce qui signifie que le temps de relaxation de S_4^- est plus grand que celui de S_3^- . Nous ne chercherons pas à donner une origine physique à ces différences.

c) sur le facteur g des signaux

Le facteur g permet de caractériser la position de la résonance d'une espèce paramagnétique dans un milieu donné. Cette grandeur est déterminée par la relation :

$$h.v = g.\beta.H_0 \quad (IV.6)$$

où H_0 est la valeur du champ central exprimée en Gauss

v est la fréquence du champ hyperfréquence exprimée en Hz

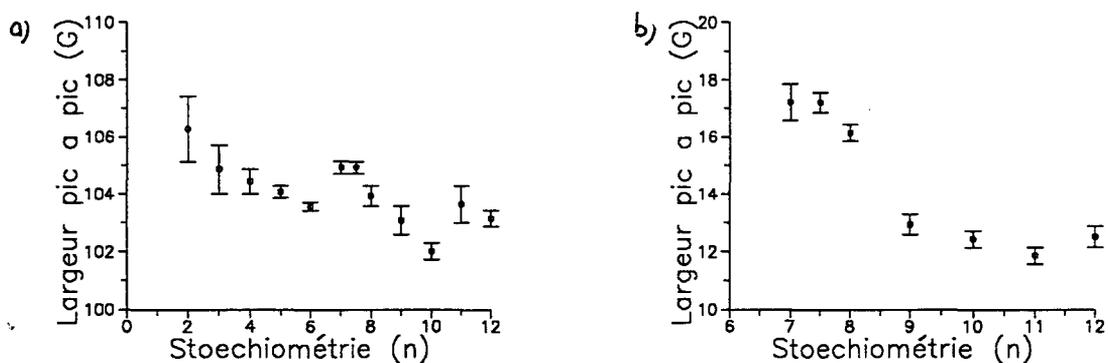


Fig. IV.7 : Variation de la largeur pic-à-pic des signaux de S_3^- (a) et de S_x^- (b) en fonction de la stoechiométrie n . Les valeurs de ΔH_{pp} décroissent lentement quand n augmente. Ces faibles variations peuvent être attribuées à l'augmentation de la viscosité des solutions quand la stoechiométrie n augmente, à concentration constante.

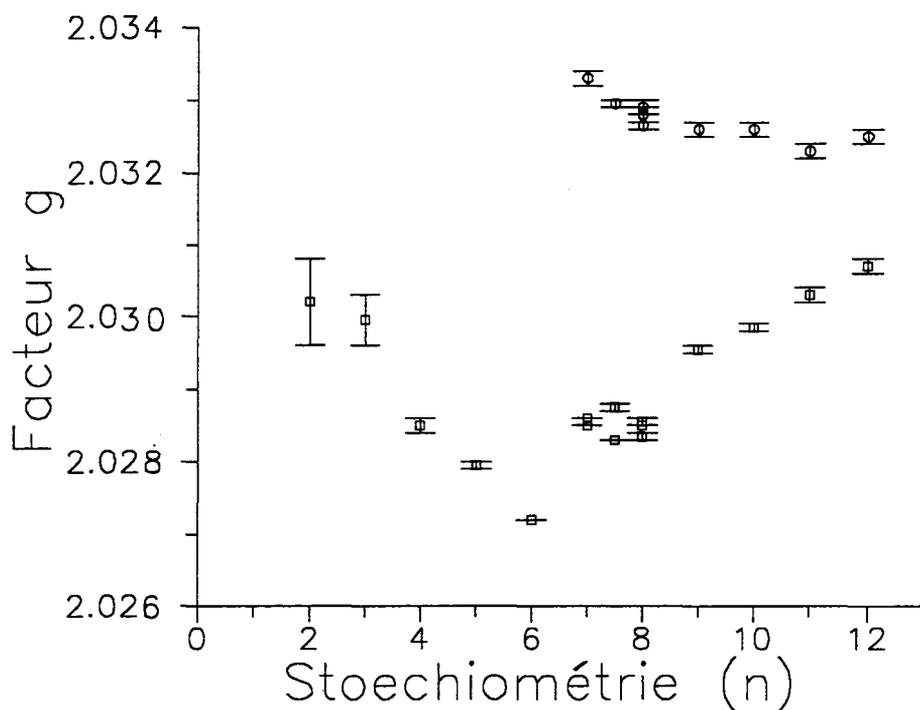


Fig. IV.8 : Variation du facteur g du signal RPE (g) de S_3^- et de celui de S_4^- en fonction de la stoechiométrie. La valeur de g , pour le radical S_4^- , reste proche de $g=2,033$. Par contre, la valeur de g , pour le radical S_3^- , subit une variation assez importante, quand n varie, entre $g=2,0305$ et $g=2,027$ avec un minimum pour $n=6$.

β est le magnéton de Bohr = $9,2732 \cdot 10^{-21}$ erg/Gauss

h est la constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s

L'incertitude sur g est alors définie par :

$$\frac{\Delta g}{g} \leq \frac{\Delta \nu}{\nu} + \frac{\Delta H_0}{H_0} \quad (\text{IV.7})$$

L'incertitude absolue sur la fréquence est de 10^{-4} GHz ; la valeur moyenne de ν est de 9,43 GHz.

L'incertitude sur H_0 est donnée par les ajustements, elle est inférieure à 0,2 G pour S_3^- et pour S_4^- .

Donc, pour S_4^- et pour S_3^- :

$$\frac{\Delta g}{g} \leq 7,1 \cdot 10^{-5}$$

Les courbes $g=f(n)$ (Fig. IV.8) tracées pour S_3^- et S_4^- montrent que la position du signal de S_4^- reste pratiquement constante et se situe vers $g=2,033$ quand n croît. Par contre, la position du signal de S_3^- passe par un minimum pour $n=6$, c'est-à-dire lorsque la concentration de S_3^- est maximale. Les valeurs trouvées pour S_3^- sont proches de celles qui ont été publiées pour le radical S_3^- . Le radical S_4^- a été mentionné par Seel [19]. En traitant le pigment outremer rouge par le nitrate d'ammonium fondu, Seel a observé, en plus de S_3^- , un radical qu'il identifie à S_4^- et dont le facteur g est égal à 2,034 à -196 °C. Notre résultat est donc en bon accord avec celui de Seel.

Conclusion

Les expériences RPE montrent qu'un seul signal est observé dans les solutions Li_2S_n -DMF où n est inférieur ou égal à 6. Ce signal doit être attribué à S_3^- . Dans les solutions pour lesquelles n est supérieur à 6, un second signal plus étroit et moins intense est observé. La décomposition numérique du signal expérimental se fait de manière satisfaisante par deux composantes lorentziennes. L'ajustement par la méthode M.C.N.L. permet de déterminer les paramètres de chaque composante, à partir desquels est calculée l'aire du signal d'absorption. On trouve, conformément aux prévisions, que l'aire du signal large est maximum pour $n=6$. L'aire du signal étroit est maximum pour $n=8$. Nous en concluons qu'il doit être attribué à S_4^- : l'aire est maximale quand la concentration de S_4^- est maximale, c'est-à-dire quand la concentration de S_8^{2-} est maximale. Ces résultats confirment donc ceux de la spectrophotométrie.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] : D. M. GARDNER, G. K. FRAENKEL.
J. Am. Chem. Soc., 77, 6399, 1955.
- [2] : D. M. GARDNER, G. K. FRAENKEL.
J. Am. Chem. Soc., 78, 3279, 1956.
- [3] : D. C. KONINGSBERGER, T. DE NEEF.
Chem. Phys. Letters, 4, 615, 1970.
- [4] : a. J. BUTTET.
Helv. Phys. Acta, 42, 63, 1969.
b. A. CHATELAIN.
Helv. Phys. Acta, 42, 117, 1969.
- [5] : R. STEUDEL, J. ALBERSTSEN.
Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem., 93, 502, 1989.
- [6] : H. GARCIA-FERNANDEZ.
Bull. Soc. Chim. Fr., 14, 594, 1947.
Bull. Soc. Chim. Fr., 17, 1262, 1950.
- [7] : W. F. GIGGENBACH.
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3189, 1968.
Inorg. Chem., 11, 1201, 1972.
Inorg. Chem., 13, 1724, 1974.
Inorg. Chem., 10, 1306, 1971.
- [8] : T. CHIVERS.
Nature, 252, 32, 1974.
- [9] : T. CHIVERS, I. DRUMMOND.
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
Inorg. Chem., 13, 1222, 1974.
- [10] : a. F. SEEL, H. J. GÜTTLER.
Angew. Chem. Int. Ed., 12, 421, 1973.
b. F. SEEL, H. J. GÜTTLER, G. SIMON, A WIECKOWSKI.

Pure and Appl. Chem., 49, 45, 1977.

- [11] : V. PINON, E. LEVILLAIN, J. P. LELIEUR.
J. Magn. Res., 96, 31, 1992.
- [12] : V. PINON.
Thèse de doctorat, n° 590, Lille, 1990.
- [13] : W. G. HODGSON, S. A. BUCKLER, G. PETERS.
J. Am. Chem. Soc., 85, 534, 1963.
- [14] : T. CHIVERS, C. LAU.
Inorg. Chem., 21, 453, 1982.
- [15] : L. BERNARD, J. P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
New. J. Chem., 9, 199, 1985.
- [16] : Y. MATSUNAGA.
Can. J. Chem., 38, 309, 1960.
- [17] : J. R. MORTON.
Colloque Ampère XV, North Holland (Amsterdam), 299, 1969.
- [18] : S. D. MC LAUGHLAN, D. J. MARSHALL.
J. Phys. Chem., 74, 1359, 1970.
- [19] : F. SEEL.
Studies in Inorganic Chemistry, 5, 67, 1984.
- [20] : a. R. J. H. CLARK, M. L. FRANKS.
Chem. Phys. Letters, 34, 69, 1975.
b. R. J. H. CLARK, T. J. DINES, M. KURMOO.
Inorg. Chem., 22, 2766, 1983.
- [21] : N. GOBELTZ, A. DEMORTIER.
Travaux non publiés.
- [22] : C.P. POOLE.
Electron Spin Resonance, 2^e édition, Wiley Interscience, 1983.

CHAPITRE V

Etudes vibrationnelles des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$

	Introduction.	115
V.1	Travaux antérieurs	115
V.1.1	Vibrations de S_2^{2-} , S_2^- et S_2 .	
V.1.2	Vibrations de S_3^{2-} .	
V.1.3	Vibrations de S_4^{2-} .	
V.1.4	Vibrations de S_5^{2-} .	
V.1.5	Vibrations de S_6^{2-} et S_3^- .	
V.1.6	Vibrations des polysulfures S_n^{2-} avec $n > 6$.	
V.1.7	Vibrations des molécules S_8 et S_n .	
V.2	Méthodes expérimentales	122
V.2.1	Spectres Infrarouges.	
V.2.2	Spectres Raman.	
V.3	Présentation et discussion des spectres obtenus	124
V.3.1	Spectroscopie Raman.	
	a) Etude des solutions $\text{Li}_7\text{S}_6\text{-DMF}$.	
	b) Etude des solutions $\text{Li}_7\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est supérieur à 6.	
	c) Etude des solutions $\text{Li}_7\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est inférieur à 6.	
V.3.2	Spectroscopie Infrarouge.	
	a) Etude des solutions $\text{Li}_7\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est supérieur ou égal à 6.	
	b) Etude des solutions $\text{Li}_7\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est inférieur à 6.	
	Conclusion.	144
	Bibliographie.	146

CHAPITRE V

ÉTUDES VIBRATIONNELLES DES SOLUTIONS Li_2S_n -DMF

Introduction

Les études spectrophotométriques et RPE indiquent que S_8^{2-} et S_{10}^{2-} existent dans le DMF. Pour mieux caractériser ces espèces, il nous a semblé indispensable de rechercher les bandes de vibration de ces polysulfures. Nous avons donc étudié les solutions de polysulfures dans le DMF par spectroscopie infrarouge et Raman.

Ce chapitre sera divisé en trois sections ; la première sera consacrée aux études vibrationnelles antérieures, la deuxième aux méthodes expérimentales utilisées pour nos études ; enfin, la troisième section sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et à l'interprétation des spectres infrarouge et Raman.

V.1 Travaux antérieurs

Les polysulfures ont fait l'objet de plusieurs études vibrationnelles en solution et à l'état solide. Les études effectuées sur les solides ont souvent été couplées à des études de rayons X. Afin de rendre plus facile la lecture de cette section, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus non pas par auteur, mais par polysulfure étudié. Chaque tableau comportera donc le nom de l'auteur, l'année de l'étude, l'état de l'échantillon (liquide ou solide) puis l'ensemble des raies observées. Certains auteurs (Steudel [7], Daly et Brown [8-10]) ont calculé des fréquences de vibration : leurs résultats seront alors distingués des résultats expérimentaux.

Nous distinguerons aussi les bandes infrarouge des bandes Raman ; pour cela les bandes relatives aux études infrarouge seront écrites en italique. Nous nous sommes volontairement limité aux fréquences supérieures à 200 cm^{-1} . Cette limite sert en fait à éviter les fréquences des modes de réseau qui peuvent être très nombreux et alourdir inutilement les tableaux. Ces travaux regroupent des expériences effectuées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ou à la température ambiante sauf indications contraires. Les intensités relatives des raies sont données par des abréviations habituelles ; (s) : strong, (m) : medium, (w) : weak, (v) : very et (sh) : shoulder.

V.1.1 S_2^{2-} : peu étudié ; une seule bande de vibration est observée (Tab. V.1)

L'attribution de cette raie ne fait aucune difficulté, il s'agit du mode d'élongation de la liaison S-S. Janz observe pour le spectre de Na_2S_2 , à $-135 \text{ }^\circ\text{C}$, un épaulement situé vers 442 cm^{-1} . Il interprète cet épaulement par un effet isotopique. On constate une influence significative du cation.

Il faut aussi indiquer que la fréquence de S_2^{2-} est beaucoup plus basse que celle qui a été observée pour la molécule S_2 qui est située vers 715 cm^{-1} [20], et celle de S_2^- donnée à 590 cm^{-1} [29]. On observe aussi de grandes différences de fréquence pour les molécules à trois ou quatre atomes de soufre, suivant la charge qu'elles portent.

Comme le prévoit la théorie, on n'observe pas de raie infrarouge.

Tableau V.1 :
Fréquence Raman de disulfures (cm^{-1}) :

Eysel (76) [1]	Janz (76) [2]	Bues (79) [5]	
$\alpha\text{-Na}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-Na}_2\text{S}_3$	Rb_2S_2	Cs_2S_2
454	451	473	472

V.1.2 S_3^{2-} (Tab. V.2)

Tableau V.2:
Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) de trisulfures (cm^{-1}) :

Janz (76) [2-4]			Bues (79) [5]		
BaS_3	K_2S_3	Na_2S_3	BaS_3	Rb_2S_3	Cs_2S_3
-	-	-	-	487 (w)	492 (w)
476 (s) (476)	466 (s) (466)	476 (s)	477 (m)	475 (m)	476 (s)
472 (sh)	-	-	-	-	-
458 (s) (457)	-	458 (s)	458 (vs)	465 (s)	467 (s)
402	-	-	-	-	-
238 (m)	238 (m)	238 (w)	242 (sh, m)	236 (sh, w)	235 (sh, vw)
227 (s)	-	-	232 (vs)	219 (vs)	219 (vs)

Les raies situées vers 470 cm^{-1} sont attribuées à la déformation antisymétrique de S_3^{2-} . La raie située vers 460 cm^{-1} est attribuée à la déformation symétrique de la liaison, alors que la vibration à 240 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire (qui est forcément symétrique). Comme pour S_3 et S_3^- (Tab. V.5 et V.8), on s'attend à trois modes de vibration, c'est-à-dire trois raies. L'observation de quatre, ou cinq raies est attribué, d'après Bues [5], au déplacement de fréquence de certains modes (475 et 235 cm^{-1}) dû au désordre du réseau. Janz a étudié l'influence de la température sur BaS_3 . Il n'observe pas de variations importantes de fréquence pour ces bandes sauf pour celle située à 402 cm^{-1} qui se déplace vers 416 cm^{-1} à $-125\text{ }^\circ\text{C}$. Ce mode est en fait la somme d'un mode de réseau et du mode correspondant à la déformation angulaire (227 cm^{-1}). Janz attribue ce déplacement au déplacement du mode de réseau, c'est-à-

dire à une déformation de la matrice et non à une variation de la configuration de S_3^{2-} . Cependant, il n'explique pas la raison de l'observation de raies supplémentaires. On remarquera également que sur cette molécule assez simple, les variations de fréquence liées au changement de cation sont importantes.

V.1.3 S_4^{2-} : C'est l'anion le plus étudié en solution et à l'état solide (Tab. V.3.)

S_4^{2-} (comme S_4 et S_4^-) est une molécule dans laquelle le nombre de bandes observées est inférieur au nombre de bandes attendues. Ce sera toujours le cas pour les molécules contenant au moins quatre d'atomes de soufre.

On remarque aussi que des raies Raman de faible intensité peuvent être très intenses en Infrarouge (Eysel : 241 cm^{-1}) et inversement (Eysel : 445 cm^{-1}). L'attribution de ces raies est la suivante : 210 cm^{-1} à la déformation symétrique angulaire, 240 cm^{-1} à la déformation antisymétrique angulaire, 440 cm^{-1} à la déformation symétrique de la liaison S-S centrale, 470 cm^{-1} à la déformation antisymétrique des liaisons S-S terminales et 485 cm^{-1} à la déformation symétrique des liaisons S-S terminales. Des différences importantes sont observées entre le cristal et la solution (surtout pour les solutions dans les amines) ; il est à noter que pour les solutions de soufre dans les amines étudiées par Daly et Brown [8-10], le radical S_3^- est observé. Cette observation nous conduit à mettre en doute l'attribution des autres raies. En effet, si S_3^- est présent dans ces solutions, cela implique que le soufre ou les polysulfures sont dismutés. Plusieurs espèces (qui ne sont pas forcément des polysulfures) coexistent en solution. Ces espèces peuvent alors être responsables de certaines bandes de vibration observées. En ce qui concerne les solutions Na_2S_4 -EtOH (Eysel), l'observation de S_3^- dans ce solvant nous surprend. En effet, des travaux de RPE préliminaires ne nous ont pas permis de mettre le radical S_3^- en évidence dans les solutions Li_2S_6 -EtOH. De plus, comme pour les études de Daly et Brown, la présence de S_3^- en solution implique la dismutation redox du soufre ou celle de S_4^{2-} et donc l'existence d'autres espèces soufrées, qui ne sont pas forcément des polysulfures.

V.1.4 S_5^{2-} (Tab. V.4)

Pour le calcul, Steudel a repris des paramètres de configuration de S_4^{2-} (distances S-S et angles S-S-S) et a pu ainsi vérifier que le spectre calculé est peu différent du spectre de $(NH_4)_2S_5$. Les paramètres de S_5^{2-} sont donc très peu différents de ceux de S_4^{2-} ; par la suite, Steudel a utilisé les mêmes paramètres pour $n = 6, 7$ et 8 . Les interprétations d'Eysel [1] de ses expériences effectuées pour les solutions Li_2S_5 -EtOH font problème, comme pour S_4^{2-} , parce qu'il observe le radical S_3^- dans ces solutions.

Steudel, par les calculs qu'il a effectué, a pu proposer une attribution à ces raies. Les raies à $495, 460\text{ cm}^{-1}$ sont des bandes d'élongation symétrique. La raie à 272 cm^{-1} est une bande de déformation angulaire symétrique. Les raies à 485 et 430 cm^{-1} sont des bandes

Tableau V.3 :
Fréquence Raman et Infrarouge (en italique) de tétrasulfures (cm⁻¹) :

Janz (76) [3]	Janz (76) [2]	Eysel (76) [1]	Eysel (76) [1]	Steudel (77) [7]	Bues (79) [6]	Dubois (87) [12] (213 K)
K ₂ S ₄ (Na ₂ S ₄)	Na ₂ S ₄ -H ₂ O	Na ₂ S ₄	Na ₂ S ₄ -EtOH	Na ₂ S ₄	Cs ₂ S ₄ (Na ₂ S ₄)	Li ₂ S _n -NH ₃ (NH ₄) ₂ S _n -NH ₃
			535 (S ₃ ⁻)			
			491 (m)		494 (ms)	490 (w)
485 (s) (487) (m)	484 (ms)	483 (s) 482 (m)		479	483 (ms) 483 (sh) (482) (s)	
478 (sh) (476) (m)		469 (ms) 469 (s)	475 (w)	468	473 (sh) (468) (ms)	471 (w)
434 (s) (446) (s)	446 (s) 410 (ms)	445 (vs) 444 (vw)	450 (vw) 413 (S ₅ ²⁻)	447	433-422 (s-s) (444-433) (vs-sh, ms)	437 (vs)
266 (m) (267) (w)	256 (w)	241 (w) 242 (ms)	247 (mw)	239	250-240 (m-w) (238) (m)	240 (m)
220 (m) (222) (w)		212 (m) 212 (m)		215	209 (s) (216-205) (sh, ms-s)	192 (m)
Daly-Brown (75) [8-10]						
S ₈ -EDA	Na ₂ S ₄ -EDA	S ₈ -C ₃ H ₇ NH ₂	Na ₂ S ₄ -C ₃ H ₇ NH ₂	S ₈ -CH ₃ NH ₂	Na ₂ S ₄ -CH ₃ NH ₂	
502 (m)	503	505 (m)	502	502 (m)	503	
434 (s)	433	438 (s)	442	437 (s)	433	
396 (vs)	400	397 (vs)	393	399 (vs)	398	
245 (w)	240	242 (vw)	242			
S ₈ -(C ₄ H ₉) ₂ NH	S ₈ -(C ₃ H ₇) ₂ NH	S ₈ -(CH ₃) ₂ NH	Na ₂ S ₄ -H ₂ O	Na ₂ S ₄		
500 (m)	500 (m)		497	481		
439 (s)	439 (s)		448	448		
396 (vs)	396 (vs)	402 (vs)	414	424		
285 (w)	282 (w)	272 (w)		278		
250 (w)				209		

d'élongation antisymétrique et la raie à 254 cm⁻¹ est une bande de déformation angulaire antisymétrique. Il ne précise pas si les bandes d'élongation sont attribuables à des liaisons S-S terminales ou centrales.

Tableau V.4 :
Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) de pentasulfures (cm⁻¹) :

Janz (76) [2,3]		Eysel (76) [1]		Bragin (76) [11]	Steudel (77) [7] (calc.)	Bues (79) [6]		Eysel (76) [1]
Na ₂ S ₅	K ₂ S ₅	Na ₂ S ₅	K ₂ S ₅	(NH ₄) ₂ S ₅	Na ₂ S ₅	Rb ₂ S ₅	Cs ₂ S ₅	K ₂ S ₅ -EtOH
-	496 (m) (494)	-	496 (ms) (492) (s)	496 (w)	495	498 (w)	501 (m)	504 (m)
488 (m)	485 (w) (481)	484 (vs)	483 (m) (477) (vs)	486 (w)	485	489 (vw)	493 (m)	-
-	-	479 (ms)	-	-	-	-	-	-
-	-	453 (vs)	-	453 (s)	460	-	-	457 (vs)
444 (s)	432 (s)	429 (m)	432 (vvs)	430 (m)	430	427 (vs)	423 (vs)	440 (w)
391 (vw)	(416)	-	421 (sh) (418) (m)	-	-	417 (sh)	415 (sh)	413 (vs)
266 (w)	268 (w) (270)	280 (m)	267 (m) (273) (s)	270 (w)	272	262 (w)	259 (m)	260 (w)
-	252 (m)	236 (vw)	251 (ms) (253) (s)	252 (w)	254	246 (m)	243 (m)	245 (w)
214 (w)	-	212 (ms)	220 (vw)	-	-	-	-	-
								535 (S ₃ ⁻)

V.1.5 S₆²⁻ (Tab. V.5)

En solution, ce polysulfure est en équilibre avec son monomère S₃⁻, mais Bues [6] observe également S₃⁻ dans ses études sur des sels fondus à haute température (350° C).

Certaines raies de S₆²⁻ observées dans Cs₂S₆ [6] sont attribuées : 423 cm⁻¹ à l'élongation symétrique de la liaison S-S centrale, 449 cm⁻¹ à l'élongation symétrique de la liaison S-S terminale et 493 cm⁻¹ à l'élongation antisymétrique de la liaison S-S terminale. La raie à 505 cm⁻¹ n'est pas attribuée. Cependant, il serait logique d'attribuer les raies de S₄²⁻, S₅²⁻ et S₆²⁻ situées à 494, 501 et 503 cm⁻¹ respectivement (et appartenant à Cs₂S₄, Cs₂S₅ et Cs₂S₆ respectivement) au même mode de vibration, c'est-à-dire l'élongation symétrique de la liaison S-S terminale. En effet, Kanatzadis [26] donne les distances des liaisons terminales S-S obtenues par diffraction X. On constate que, lorsque le nombre d'atomes de soufre d'une chaîne augmente, cette distance S-S diminue. Ceci signifie que la constante de force des liaisons S-S terminales augmente avec le nombre d'atomes de soufre. De ce fait, la fréquence de l'élongation symétrique des liaisons S-S terminales doit augmenter. Cette proposition remet en cause l'attribution par Bues de la bande Raman située à 449 cm⁻¹, mais elle est à la base de l'interprétation des bandes infrarouges (Chap. V.3.2.a)) que nous avons observées.

Tableau V.5 :
Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) d'hexasulfures (cm⁻¹) :

S ₆ ²⁻				S ₃ ⁻		
Janz (76) [4]	Stedel (77) [7] (calc.)	Bues (79) [6]	Dubois (87) [12]	[13, 27, 13, 28] (1, 2, 3, 4)		Dubois (87) [12]
K ₂ S ₆	Na ₂ S ₆	Cs ₂ S ₆	Li ₂ S _n -NH ₃ (NH ₄) ₂ S _n -NH ₃	DMF, HMPA	HMPA, Acétone	Li ₂ S _n -NH ₃ (NH ₄) ₂ S _n -NH ₃
504 (w) (502)	504	503 (w) 505 (s)	505 (w)	535 (1) 533 (2)	533.5 (3) 538 (4)	535 (vs)
495 (w) (493)	495 478	493 (s) 493 (sh)		(571) (1) (580) (2)	(568) (3)	
453 (m)	448	449 (s) 449 (s)	444 (m)			
373 (s)	421	423 (vs) 422 (w)		235,5 (1) 232 (2)	233 (3)	235 (m)
358 (m)	-	408 (s) 405 (m)	400 (m)			
337 (m)	297	270 (s) , 259 (m)				
254 (m)	251, 225	218 (w, sh) , 212 (ms)	236 (s)			

V.1.6 Les polysulfures S_n²⁻ avec n>6

Peu d'études sur ces polysulfures en solution et dans l'état cristallin ont été publiées. J'ai donc regroupé, en un seul tableau, ces diverses études (Tab. V.6).

Tableau V.6 :
Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) de composés de polysulfures (n>6) (cm⁻¹) :

S ₇ ²⁻		S ₈ ²⁻		S ₄ ⁻	S ₁₂ ²⁻
Stedel (77) [7] (calc.)	Chivers (86) [14]	Stedel (77) [7] (calc.)	Czeska (84) [15]	Clark (78) [13]	Chivers (86) [14]
Na ₂ S ₇	[PPN] ₇ S ₇ ·2EtOH	Na ₂ S ₈	[P(C ₆ H ₅) ₄] ₂ S ₈	Na ₂ S _n -DMF	[PPN] ₂ S ₁₂ ·2EtOH
501	503	503	(500)	518	515
498		500		(541,5)	
487		494		(532 (sh))	
466	453	479 458	(459)		460 (sh)
440		434	(431)	439	434
419	419	420			
297	395	329	(390)	384	350 (sh)
287		325			
235		272 270	(282)		
231		213			

L'attribution des fréquences Raman par Clark à S_4^- [13] est discutable (Tab. V.6). Par des expériences de profil d'excitation, il a remarqué que ces bandes sont dues à une espèce absorbant vers 510 nm ; or Seel [16] avait attribué cette bande d'absorption à S_4^- . Clark a donc attribué ces bandes de vibration à S_4^- . On sait maintenant (Chap. III) que la bande d'absorption à 510 nm dans les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 6$) n'est pas attribuable à S_4^- mais à S_{10}^{2-} . Par ailleurs, la présence de S_3^- dans ses études Raman et sa non-observation en IR est incompréhensible. La non-observation de S_3^- en infrarouge pourrait être due à la décomposition des solutions étudiées. Les fréquences infrarouges que Clark a attribué à S_4^- n'ont jamais été observées dans nos expériences.

V.1.7 Molécules S_8 et S_n

Nous terminons cette bibliographie en donnant les vibrations du soufre S_8 (solide et en solution) (Tab. V.7), ainsi que celles de molécules S_n ($n < 8$) (Tab. V.8):

Tableau V.7 :

Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) du soufre S_8 solide et en solution (cm^{-1}) :

Scott (64) [17]		Ward (67) [18]	Steudel (82) [19]
Solide	Solution (CS_2 , Benzène, Naphtaline)	Solide	Solide
<i>(549)</i>	<i>(546)</i>		
<i>(509)</i>	<i>(520)</i>	474	471
470	<i>(465)</i>	475	<i>(471)</i>
434	<i>(438)</i>	437	
	334	434	
243	248	<i>(243)</i>	
		251,5 (sh)	
		247	
216	218	219	218
		215	

La molécule de soufre S_8 peut être en équilibre avec des chaînes de soufre plus petites. C'est le cas en phase vapeur [20,21,22], et parfois en solution [25].

Les fréquences indiquées sur une même ligne dans ce tableau ne correspondent pas à un même mode de vibration.

Tableau V.8 :

Fréquences Raman et Infrarouge (en italique) de molécules de soufre (autres que S₈) (cm⁻¹) :

S ₂	S ₃	S ₄	S ₆			S ₇		
Picquenard S-Vap. [20] (620 °C)	Picquenard S-Vap. [20, 21] (620 °C)	Picquenard S-Vap. [20, 21] (620 °C)	Picquenard S-Vap. [21] (620 °C)	Lenain S-Vap. [22] (620 °C)	Steudel S – CS ₂ [19]	Picquenard S-Vap. [21] (620 °C)	Lenain S-Vap. [22] (620 °C)	Steudel S – CS ₂ [19]
714	656	680	475	480			520	518 (<i>516</i>)
				453	313	476,5	483	481 (<i>481</i>)
	581	605		266	265		402	402 (<i>400</i>)
	282	575	575	236			262	360
		303	207	202	203		289	
							274	(<i>270</i>)
						232	236	239

De cette étude des travaux antérieurs, nous remarquons que les polysulfures S₅²⁻, S₆²⁻, S₇²⁻, S₈²⁻, S₁₂²⁻ possèdent des modes de vibration ayant des fréquences très proches. En solution, certaines de ces espèces peuvent coexister. L'étude des spectres d'absorption des solutions Li₂S_n-DMF a déjà montré qu'une solution donnée contient plusieurs polysulfures. Il est donc prévisible qu'il sera très difficile d'identifier, sur le plan vibrationnel, les différents polysulfures qui peuvent exister dans le DMF Les solutions Li₂S₆-DMF sont toutefois plus simples. Elles ne contiennent que deux polysulfures S₆²⁻ et S₃⁻, qui sont bien distincts sur le plan vibrationnel.

V.2 Méthodes expérimentales

V.2.1 Spectroscopie Infrarouge

Le spectromètre utilisé est un F.T.I.R. 1600 de chez Perkin-Elmer, situé au laboratoire de chimie analytique d'H.E.I. Ce spectromètre permet la soustraction d'un blanc. Celui-ci est le spectre d'une cellule remplie de solvant. Nos spectres IR sont donc présentés sans bande du solvant. Notre bibliographie montre que les polysulfures possèdent des modes de vibration ayant une fréquence inférieure à 715 cm⁻¹. En effet, on ne peut trouver de bandes de vibration provenant d'un mode propre à des fréquences supérieures à 715 cm⁻¹, car c'est la fréquence de vibration de la molécule S₂. Le DMF possède de grandes bandes de vibration dans la région de 400 cm⁻¹ et dans la région 650-670 cm⁻¹. Signalons que ce spectromètre ne permet pas des balayages à des fréquences inférieures à 400 cm⁻¹.

La cellule infrarouge est composée de fenêtres de polyéthylène ; le choix de ces fenêtres nous a semblé plus judicieux que celui du KBr car le polyéthylène est parfaitement inerte pour nos solutions ; les fenêtres de KBr se ternissent très rapidement au contact de nos solutions. L'avantage du polyéthylène par rapport à KBr, c'est son domaine spectral de 700 à 40 cm^{-1} , alors que le KBr est limité aux fréquences supérieures à 400 cm^{-1} . C'est donc un inconvénient pour étudier les bandes de vibration des polysulfures en dessous de 400 cm^{-1} , si l'appareil utilisé le permet. Les solutions étudiées sont relativement concentrées (0,05 M) et les études ont été effectuées à la température ambiante. Pour cette concentration, le chemin optique utilisé était de 250 μm .

Les spectres ont été obtenus de 400 à 700 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} ; ceci signifie que deux bandes ne peuvent pas être séparées s'il y a moins de quatre cm^{-1} entre les maxima d'absorption de ces deux bandes. Cependant, les spectres ont été obtenus avec un point tous les 0.1 cm^{-1} . En fait, les spectres sont lissés par la méthode de Stavinski et Golay (chap. II) et les absorbances sont calculées, par interpolation, aux fréquences comprises entre les points de mesure. Le nombre de spectres accumulés était de 64 ou 256 selon l'intensité du signal reçu. Un premier spectre était réalisé pour obtenir le blanc : la cellule ne contenait alors que le DMF. La cellule était démontée, nettoyée et séchée avant d'être remontée. Cette cellule est alors remplie de la solution à étudier. L'avantage de cette façon de procéder est de soustraire la contribution du solvant. On peut faire ainsi apparaître des bandes qui sont cachées par celles du solvant. Avec notre méthode, les solutions ne sont pas diluées par le reste de solvant dans la cellule. L'inconvénient est que cette suite d'opérations (montage, démontage et remontage de la cellule) ne permet pas d'être totalement sûr de la reproductibilité du chemin optique, mais nos expériences (Fig. V.9) ne suggèrent pas une erreur significative sur le chemin optique.

V.2.2 Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman utilisé est un R.T. 30 Dilor situé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.) à Villeneuve d'Ascq. Nous avons surtout effectué des expériences de spectroscopie Raman de résonance ; nous avons donc utilisé plusieurs longueurs d'onde excitatrices comme la raie à 6471 Å du Krypton et les raies à 5145 Å et 4880 Å de l'Argon. La puissance des lasers sur l'échantillon était toujours inférieure à 150 mW, afin de le protéger d'une dégradation thermique éventuelle. La résolution des spectres est de 1,5 à 3,5 cm^{-1} selon la radiation utilisée et les spectres ont été enregistrés jusqu'à 800 cm^{-1} . Nos solutions étant très colorées, les spectres ont été obtenus par rétrodiffusion. Les solutions ont été étudiées sur une grande gamme de concentration (10^{-2} à 1 M) et à différentes températures (grâce à l'utilisation d'un cryostat optique à azote liquide). Les cellules étaient des pipettes PASTEUR bouchées ou des tubes de verre pyrex scellés. Selon l'intensité des raies (et donc du rapport signal/bruit), le nombre de spectres accumulés

de 1 à 8. La vitesse de balayage était toujours de $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$. La constante de temps de l'appareil était égale à $0,5 \text{ s}$; l'ouverture des fentes du monochromateur était généralement de $300 \mu\text{m}$.

V.3 Présentation et discussion des spectres obtenus

V.3.1 Spectroscopie Raman

Dans les chapitres II et III, nous avons montré que les polysulfures possèdent des bandes d'absorption dans le visible ; S_5^{2-} : 432, S_6^{2-} : 480, S_8^{2-} : 468, S_{10}^{2-} : 515, S_3^- : 617 nm. Pour effectuer des expériences de spectroscopie Raman de résonance, la longueur d'onde excitatrice doit être proche du maximum d'absorbance de l'espèce que l'on veut exalter. Les objectifs recherchés avec les longueurs d'onde excitatrices étaient les suivants : la radiation 6471 \AA devait servir à exalter S_3^- , 5145 \AA était utilisée pour exalter S_{10}^{2-} , et 4880 \AA pour exalter S_8^{2-} et S_6^{2-} . Nos solutions étant très colorées, nous avons étudié différentes concentrations pour trouver les conditions permettant de minimiser les phénomènes de réabsorption des photons diffusés. Les bandes Raman du DMF ne sont observées que dans les solutions diluées, mais l'observation de ces bandes dépend de la stoechiométrie des solutions, et de leur absorbance. Nous indiquerons toujours par une étoile (*) portée sur le spectre les bandes du DMF.

a) Etude des solutions Li_2S_6 -DMF

Les spectres obtenus à température ambiante avec la radiation 6471 \AA montrent deux bandes situées à 235 et 535 cm^{-1} . La bande à 535 cm^{-1} est nettement plus intense que celle à 235 cm^{-1} (Fig. V.1). L'attribution de ces deux bandes ne pose aucun problème ; il s'agit des bandes liées à la déformation angulaire S-S-S et à l'élongation symétrique des liaisons S-S de S_3^- . La bande à 535 cm^{-1} sera observée dans les spectres, pris à température ambiante, de toutes les solutions de polysulfures Li_2S_n -DMF ; par contre, la bande à 235 cm^{-1} n'est observée que dans les spectres des solutions Li_2S_6 -DMF avec l'excitatrice 6471 \AA . Ceci traduit la différence d'intensité de ces bandes.

La figure V.2 présente les spectres d'une solution Li_2S_6 -DMF ($0,05 \text{ M}$) à la température ambiante avec les radiations 5145 \AA et 4880 \AA . Nous avons également superposé le spectre du DMF. Le spectre du DMF est caractérisé par quatre bandes dans le domaine de fréquence 0 - 700 cm^{-1} situées à 317 , 355 , 405 et 659 cm^{-1} . La raie à 659 cm^{-1} est de loin la plus intense. La raie à 405 cm^{-1} est d'intensité moyenne alors que les raies à 317 et 355 cm^{-1} sont d'intensité faible.

Les spectres obtenus à température ambiante avec la radiation 5145 \AA font apparaître trois bandes supplémentaires situées à 390 , 438 et 514 cm^{-1} . Les spectres obtenus avec la radiation 4880 \AA présentent deux autres bandes situées à 222 et 416 cm^{-1} . Ces cinq bandes

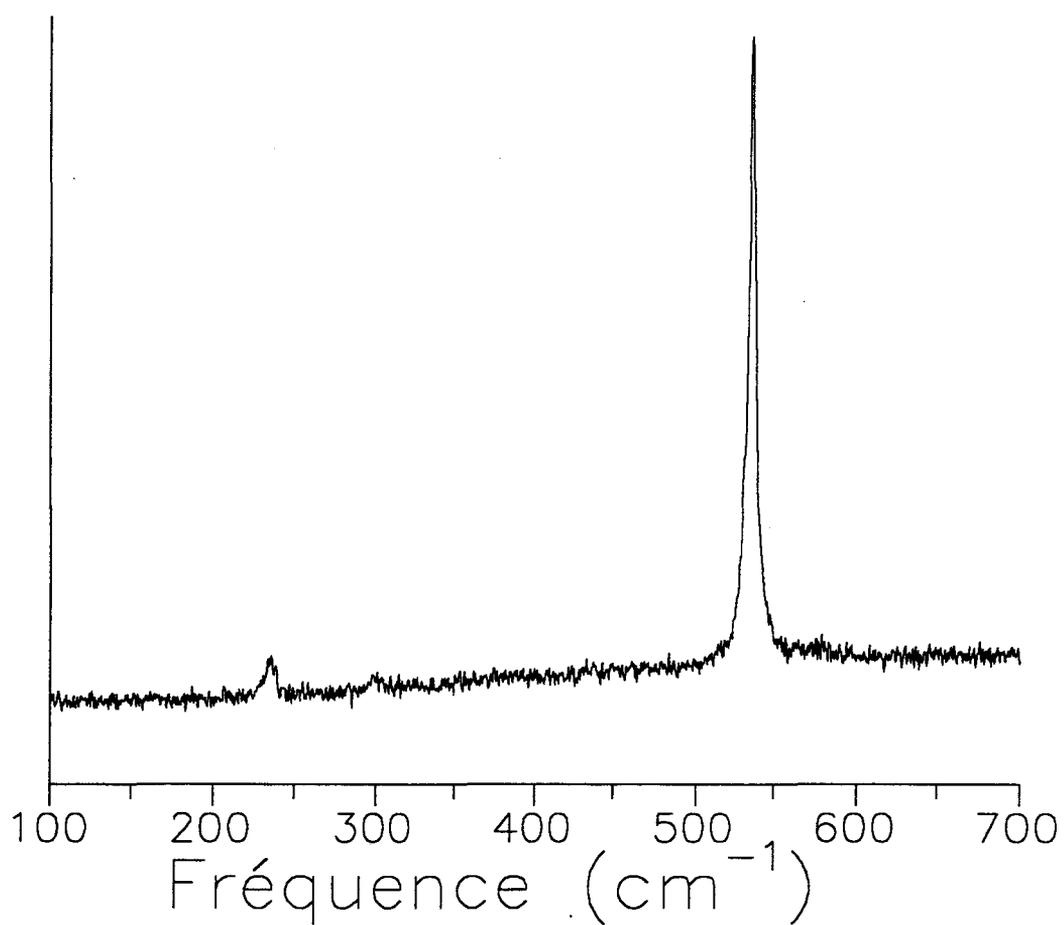


Fig. V.1 : Spectre Raman d'une solution Li_2S_6 -DMF, 1 M, à température ambiante obtenue avec la radiation 6471 Å. On observe bien les bandes à 535 et 235 cm^{-1} attribuables à S_3^- . La bande à 535 cm^{-1} est plus intense que la bande à 235 cm^{-1} .



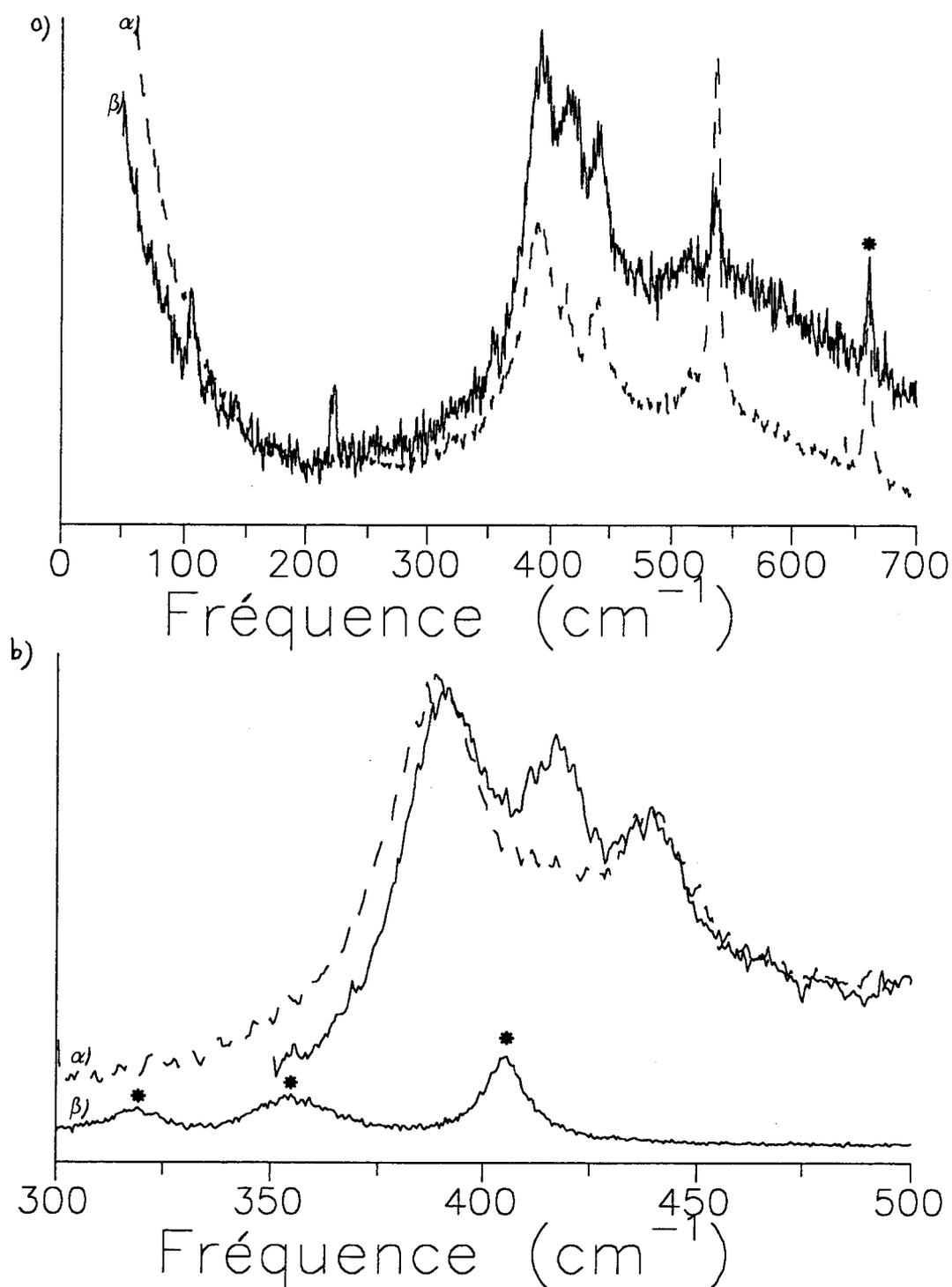


Fig. V.2 : a) Spectre Raman d'une solution Li_2S_6 -DMF, 0,05 M, à température ambiante obtenue avec les radiations 5145 (---, α) et 4880 Å (—, β). La bande à 416 cm^{-1} est exaltée par la radiation 4880 Å. On observe également les raies à 222, 390, 438 et 514 cm^{-1} . Ces raies sont attribuables à S_6^{2-} . L'examen du domaine de fréquence $[300\text{-}500\text{ cm}^{-1}]$ permet de comparer les raies de S_6^{2-} et celles du DMF, montrant que la raie à 416 cm^{-1} n'appartient pas au solvant (Fig. b)).



appartiennent à S_6^{2-} . En effet, S_6^{2-} n'étant pas significativement dismuté dans le DMF, les solutions Li_2S_6 -DMF ne contiennent que les espèces S_3^- et S_6^{2-} . L'influence de l'excitatrice sur ces spectres interdit l'attribution des raies à 222, 390, 416, 438 et 514 cm^{-1} à S_3^- . Les bandes de S_3^- sont exaltées par la radiation 6471 Å et les bandes de S_6^{2-} par la radiation 4880 Å. On constatera sur les figures que les raies de S_6^{2-} n'apparaissent pas sur les spectres effectués avec la radiation 6471 Å ; par contre, la bande la plus intense de S_3^- (à 535 cm^{-1}) apparaît sur les spectres obtenus avec la radiation 4880 Å. La raie à 659 cm^{-1} est observée dans les solutions Li_2S_6 -DMF et son intensité décroît quand la concentration de la solution augmente. Par contre, l'intensité de la raie située à 416 cm^{-1} augmente avec la concentration de la solution ; cette raie ne peut donc être attribuée au DMF. L'intensité de la raie à 416 cm^{-1} augmente également lorsque l'on ajoute une certaine concentration de sel. Or, d'après le chapitre II, nous savons que dans une solution Li_2S_6 -DMF on peut favoriser la concentration de S_6^{2-} par rapport à la concentration de S_3^- , en augmentant la concentration ou en introduisant une concentration de sel. La bande à 222 cm^{-1} ne peut être confondue avec la bande à 235 cm^{-1} de S_3^- car, comme nous l'avons déjà précisé, cette raie est beaucoup moins intense que la raie à 535 cm^{-1} et en utilisant la radiation 4880 Å, la raie à 535 cm^{-1} n'est pas très intense. De ces observations expérimentales, nous en concluons donc que les raies à 222 et 416 cm^{-1} sont attribuables à S_6^{2-} . Quant aux autres raies, les valeurs de fréquence obtenues sont proches de celles trouvées par Dubois dans l'ammoniac liquide [12]. Le tableau V.3. montre que nous observons une raie supplémentaire pour caractériser S_6^{2-} . De faibles déplacements des raies (Tab. V.9) sont mis en évidence.

Tab. V.9 :

Fréquences Raman observées pour S_6^{2-} dans le DMF et dans l'ammoniac liquide :

$(Li_2S_6\text{-DMF}) (cm^{-1})$	$(Li_2S_6\text{-NH}_3) (cm^{-1})$
222	236
390	400
416	
438.5	444
514	505

Ces glissements de fréquence peuvent être attribués à des différences de conformation de S_6^{2-} dans le DMF et dans l'ammoniac liquide. Le glissement des fréquences supérieures à 350 cm^{-1} et qui sont relatives aux modes d'élongation des liaisons S-S implique que les longueurs de ces liaisons ne sont pas identiques dans le DMF et l'ammoniac liquide. De même, la vibration dont la fréquence se situe vers 230 cm^{-1} est relative à une déformation angulaire, la variation de

cette fréquence lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide, implique que l'angle mis en jeu dans cette vibration n'a pas la même valeur dans le DMF et dans l'ammoniac liquide. La différence de conformation de S_6^{2-} dans ces deux solvants est donc mise en évidence par les études vibrationnelles et par les études spectrophotométriques (chap. II). En effet, S_6^{2-} possède une bande d'absorption vers 440 nm dans l'ammoniac liquide et vers 480 nm dans le DMF à température ambiante. Nous avons confirmé ce fait expérimental par des études faites sur des solutions gelées à la température de l'azote liquide. La radiation utilisée pour cette étude est la 6471 Å, S_3^- étant en concentration très faible dans ces solutions gelées, nous nous plaçons ainsi hors résonance pour S_6^{2-} . La figure V.3 présente les spectres obtenus sur les solutions Li_2S_6 -DMF (1 M) et Li_2S_6 - NH_3 (1,5 M) gelées à la température de l'azote liquide. Sur ces spectres, nous remarquons les déplacements des bandes de vibration de S_6^{2-} . Comme le montre le tableau V.10, les bandes situées vers 230, 400 et 440 cm^{-1} sont déplacées vers les hautes fréquences lorsqu'on passe du DMF à l'ammoniac liquide. Par contre, la raie située vers 510 cm^{-1} est déplacée vers les basses fréquences en passant du DMF à l'ammoniac liquide. Un déplacement vers les basses fréquences correspond à une diminution de la constante de force, c'est-à-dire à une élongation de la liaison S-S ou à une augmentation de la valeur d'un angle.

Tab. V.10 :
Fréquences Raman de S_6^{2-} (cm^{-1}) dans le DMF et NH_3 à deux températures :

DMF (300K)		222		390	438.5	514
NH_3 (300K)		236		400	444	505
DMF (77K)		259.5	328 (sh)	398	442	511
NH_3 (77K)	209	262	297	403	445	505.5

Comme nous l'avons déjà précisé dans la section relative aux travaux antérieurs, la raie située à 514 cm^{-1} est à comparer aux raies à 501 et 494 cm^{-1} (observées pour Cs_2S_5 et Cs_2S_4) et attribuées aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons S-S terminales des molécules S_5^{2-} et S_4^{2-} respectivement. Les raies situées vers 400 et 440 cm^{-1} sont plutôt attribuables à des vibrations d'élongation de liaisons S-S centrales. Steudel [25] a présenté les variations expérimentales de la fréquence de vibration d'élongation en fonction de la longueur de la liaison S-S. On peut considérer que cette variation est linéaire entre 400 et 500 cm^{-1} . Nous avons utilisé ces résultats pour interpréter les glissements de fréquence des modes de S_6^{2-} observés entre le DMF et l'ammoniac liquide. A température ambiante, en passant du DMF à l'ammoniac liquide, les liaisons terminales de S_6^{2-} s'allongent de 0,795 pm et les longueurs des liaisons centrales diminuent de 0,88 et 0,49 pm (pour les vibrations situées vers 400 et 440 cm^{-1} respectivement). Par contre, à la température de l'azote liquide, en passant du DMF à

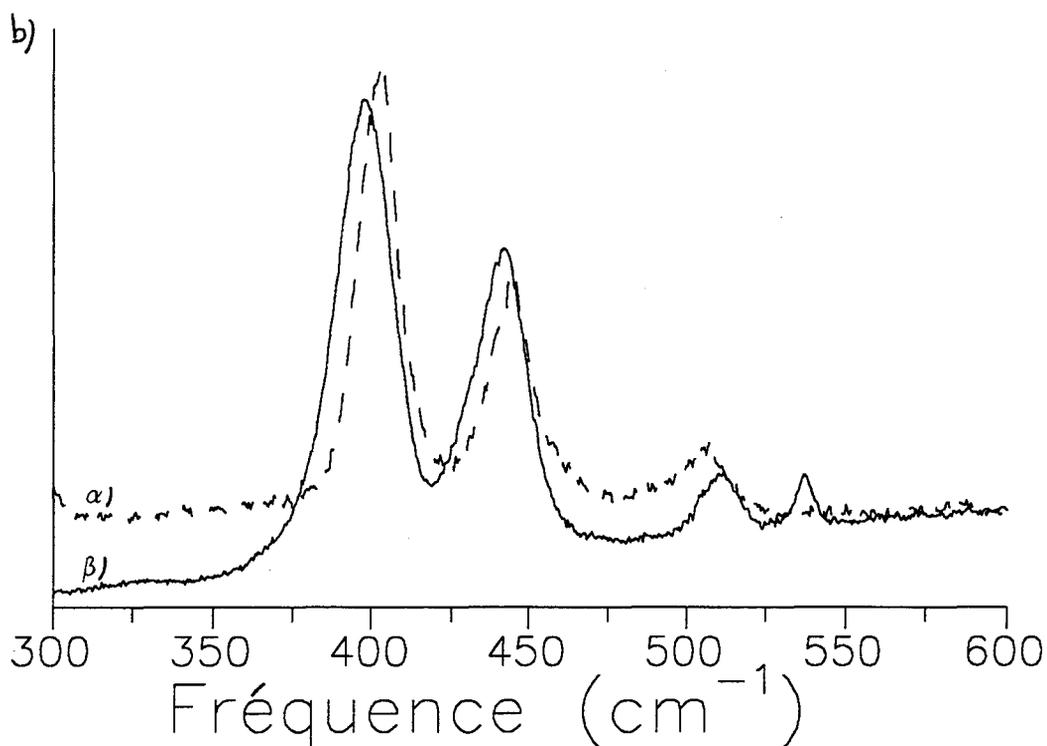
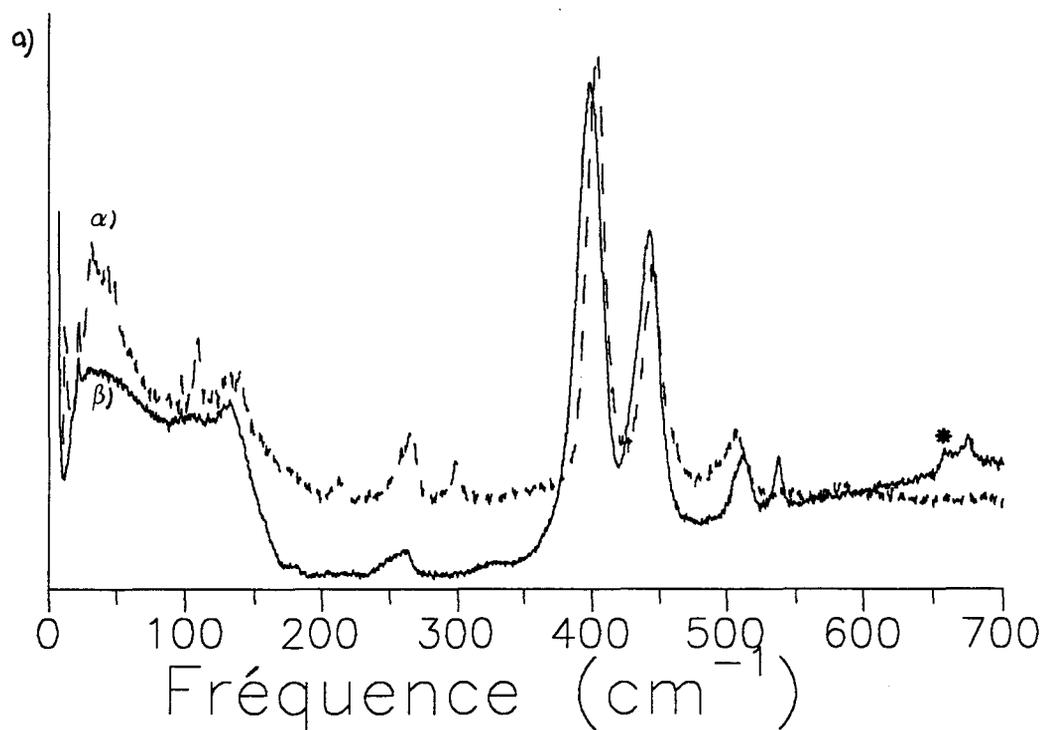


Fig. V.3 : a) Spectres Raman d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 1 M, (---, α) et d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$, 1,5 M, (—, β) à la température de l'azote liquide obtenus avec la radiation 6471 Å. L'examen du domaine de fréquence [300 - 600 cm^{-1}] montre le déplacement des raies à 390 et 438 cm^{-1} vers les hautes fréquences lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide (Fig. b)). Il montre également le déplacement vers les basses fréquences de la raie située à 514 cm^{-1} pour le même changement de solvant. Ces déplacements traduisent des différences de longueur des liaisons S-S de la molécule S_6^{2-} en passant du DMF à l'ammoniac liquide.

l'ammoniac, les liaisons terminales s'allongent de 0,49 pm et les liaisons centrales raccourcissent de 0,44 et 0,28 pm (pour 400 et 440 cm^{-1} respectivement). Cette augmentation de la longueur des liaisons centrales est plus faible à l'état solide qu'en solution. Nos résultats montrent que les distances S-S sont légèrement plus courtes, pour S_6^{2-} à l'état solide, dans le DMF que dans l'ammoniac. Les différences observées à l'état solide traduisent aussi des différences de conformation entre le milieu NH_3 et le milieu DMF. Les différences d'interaction entre S_6^{2-} et ces solvants apparaissent donc aussi à l'état solide.

Si on considère les changements de fréquence des bandes lorsque l'on passe de la solution à la solution gelée, on remarque que les raies d'élongation obtenues pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ évoluent relativement peu, alors que celles obtenues pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ évoluent beaucoup plus. On observe des glissements de fréquence comparables en passant, pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, de la température ambiante à la température de l'azote liquide ou en passant, à une température donnée, du DMF à l'ammoniac. Le sens du glissement de fréquence dépend de la vibration considérée : on observe un déplacement vers les hautes fréquences des raies situées vers 400 et 440 cm^{-1} , et un déplacement vers les basses fréquences pour la raie située vers 510 cm^{-1} . Si on effectue les mêmes interpolations que celles effectuées lors du changement de solvant, on trouve que les liaisons S-S de S_6^{2-} terminales s'allongent de 0,26 pm et les liaisons centrales sont plus courtes de 0,71 et 0,29 pm (pour les raies situées vers 400 et 440 cm^{-1} respectivement) lorsque l'on passe de la solution à la solution gelée. Ceci implique donc que la conformation de S_6^{2-} dans le DMF évolue lors du passage de la solution à l'état solide. Nous corrélons ces observations à celles faites dans le chapitre II. En effet, nous avons observé le déplacement de la bande d'absorption de S_6^{2-} de 480 à 472 nm quand la température diminue. La position de la bande d'absorption de S_6^{2-} dans le DMF se déplace vers la position de S_6^{2-} dans l'ammoniac (440 nm) quand la température diminue. Le changement de conformation de S_6^{2-} en passant de la solution à la solution gelée (mis en évidence par la spectroscopie Raman) est à rapprocher du changement de conformation en solution, quand la température diminue, mis en évidence par les études spectrophotométriques. Les fréquences Raman de S_6^{2-} dans le DMF se déplacent en passant de la solution à la solution gelée vers les fréquences observées dans l'ammoniac qui dépendent très peu de la température. De manière comparable, la bande d'absorption de S_6^{2-} du DMF se déplace quand la température diminue vers la bande d'absorption observée dans l'ammoniac. Nous pensons donc que cela traduit le fait que la conformation de S_6^{2-} dans le DMF se rapproche de celle de S_6^{2-} dans l'ammoniac quand la température diminue. On remarquera dans le tableau V.10 que la raie située vers 230 cm^{-1} (à la température ambiante) et qui est relative à une déformation angulaire, se déplace de 222 à 236 cm^{-1} lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide. De même, la fréquence de cette bande varie fortement, pour un même solvant, en passant de la solution à la solution gelée. Dans les deux cas, cette raie de vibration est déplacée vers les hautes fréquences lorsque l'on passe du DMF à l'ammoniac liquide ou lorsque l'on change d'état. Ceci correspond donc à

une diminution de l'angle qui est mis en jeu dans cette vibration, mais nous ne pouvons apporter d'éléments permettant de quantifier cette variation angulaire.

L'observation de la raie à 416 cm^{-1} rapproche le spectre de $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ de celui de Cs_2S_6 solide obtenu par Bues [6], mais nous n'observons pas de raie vers 490 cm^{-1} . Ceci suggère que la conformation de S_6^{2-} dans le DMF est différente de celle qui est observée dans l'ammoniac et dans Cs_2S_6 solide. Ceci montre que S_6^{2-} peut exister dans plusieurs conformations, ce qui implique une grande "flexibilité" de cette molécule.

b) Etude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est supérieur à 6

Les solutions Li_2S_8 , Li_2S_{10} et $\text{Li}_2\text{S}_{12}\text{-DMF}$ (0,05 M) ont été étudiées à la température ambiante. Les spectres obtenus, en utilisant les radiations 4880 et 5145 \AA , sont représentés sur les figures V.4 et V.5. A ces spectres, nous avons ajouté les spectres de $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ (0,05 M) à la température ambiante obtenus avec les mêmes radiations.

Les spectres obtenus avec la radiation 4880 \AA montrent une bande à 416 cm^{-1} , attribuable à S_6^{2-} , pour la solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$. Cette bande est accompagnée des bandes situées à 390 et 438 cm^{-1} . Or, pour les solutions Li_2S_8 , Li_2S_{10} et $\text{Li}_2\text{S}_{12}\text{-DMF}$, la bande située à 416 cm^{-1} disparaît, mais pas celles situées à 390 et 438 cm^{-1} . Cette disparition semble normale car la concentration de S_6^{2-} et celle de S_3^- diminuent quand la stoechiométrie n augmente. Leur concentration relative diminue d'autant plus quand la concentration des solutions augmente. Il est surprenant que cette disparition ne s'accompagne pas de la disparition des bandes situées à 390 et 438 cm^{-1} . La seule explication à ces observations est que ces raies n'appartiennent pas à S_6^{2-} mais aux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Comme ces bandes sont exaltées par la radiation 4880 \AA , et que S_8^{2-} possède une bande d'absorption à 468 nm (Chap. III) les bandes à 390 et 438 cm^{-1} doivent être attribuées à S_8^{2-} . Le mauvais rapport signal/bruit, obtenu pour ces spectres, ne nous permet pas de positionner les raies avec précision ; mais, on n'observe pas de déplacement indiscutable des raies lorsque la stoechiométrie varie.

Les spectres obtenus avec la radiation 5145 \AA montrent quelques différences par rapport à ceux obtenus avec la radiation 4880 \AA . Pour la solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, la raie à 416 cm^{-1} a disparu et la raie à 514 cm^{-1} est nettement mieux observée. Cette raie semble d'ailleurs garder une intensité relativement constante quand la valeur de n augmente, alors que la concentration de S_6^{2-} diminue. Ceci prouve que cette raie doit, en fait, appartenir aussi aux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} , comme les raies situées vers 400 et 440 cm^{-1} . Le rapport signal/bruit est plus élevé avec la radiation 5145 \AA qu'avec la radiation 4880 \AA . La position des raies peut alors être déterminée avec une meilleure précision qui reste quand même relativement faible. On remarque alors que la vibration située à 438 cm^{-1} n'évolue pas de façon significative avec la stoechiométrie. Par contre, la raie située à 390 cm^{-1} pour $n=6$ évolue régulièrement jusqu'à 385 cm^{-1} pour $n=12$. De même, la raie située à 514 cm^{-1} pour $n=6$

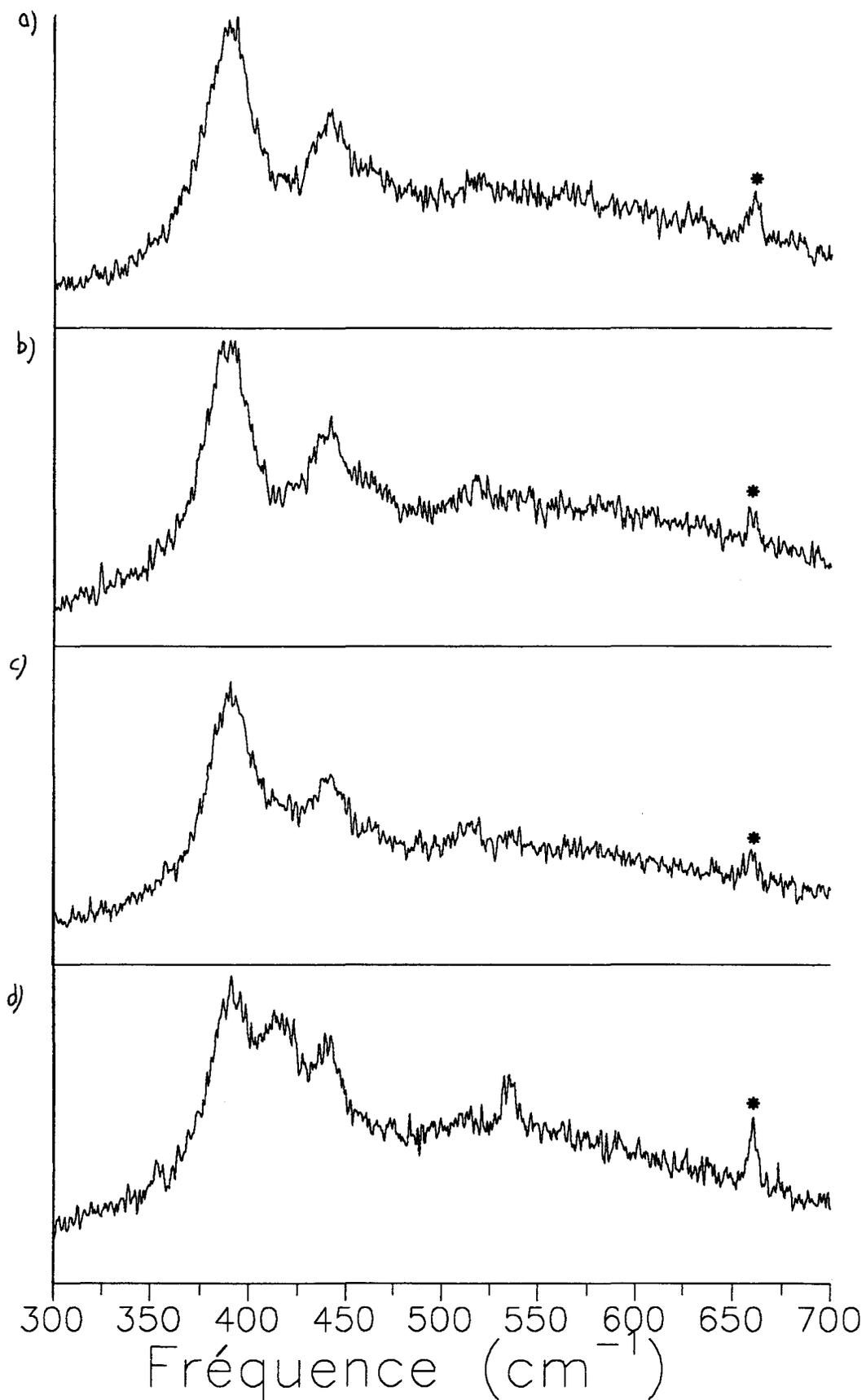


Fig.V.4 : Spectres Raman entre 300 et 700 cm^{-1} de solutions Li_2S_6 (d), Li_2S_8 (c), Li_2S_{10} (b) et Li_2S_{12} -DMF (a), 1M, à température ambiante obtenus avec la radiation 4880Å. Aucun déplacement des raies n'est observé avec la variation de n.

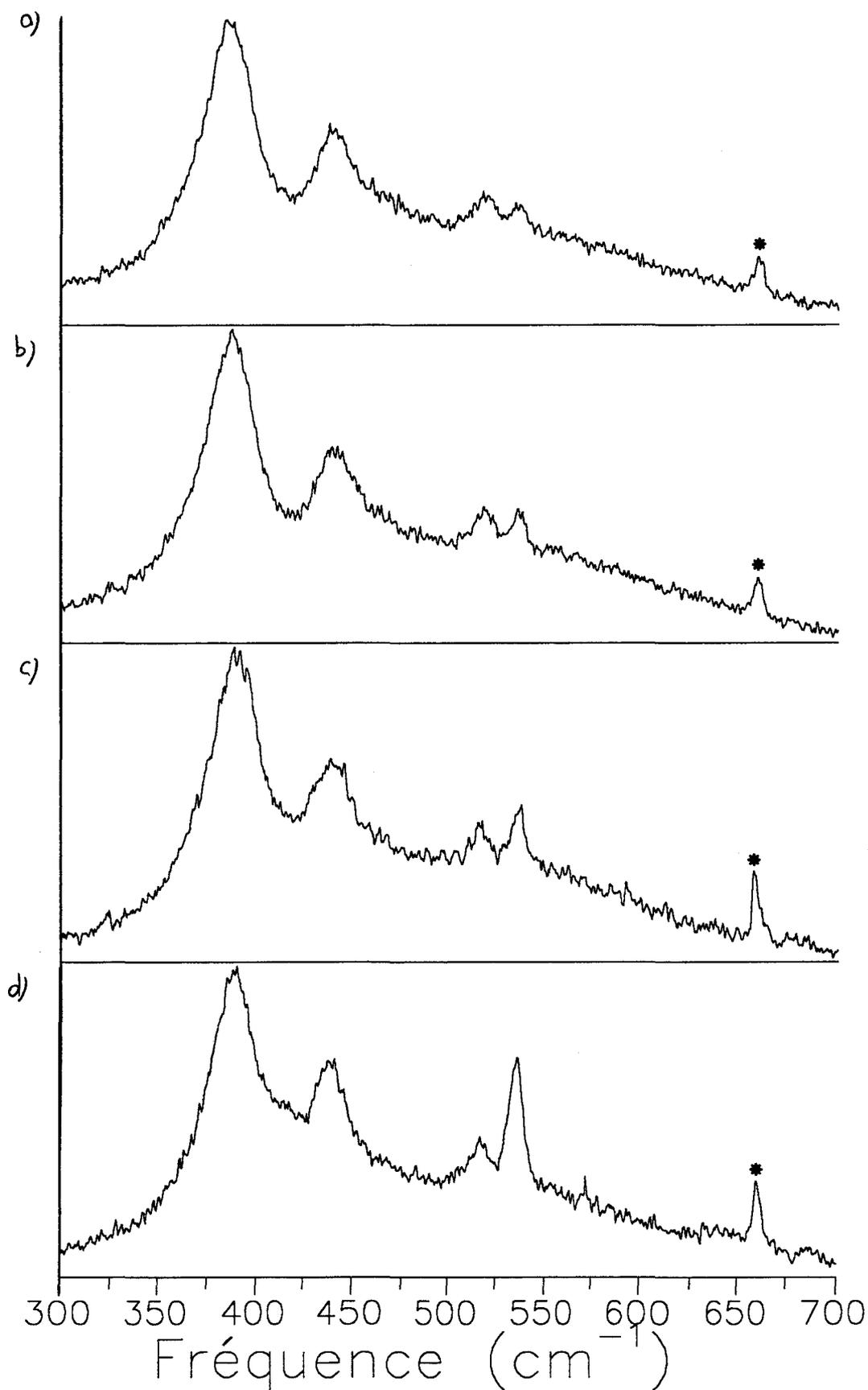


Fig.V.5 a) : Spectres Raman entre 300 et 700 cm^{-1} de solutions Li_2S_6 (d), Li_2S_8 (c), Li_2S_{10} (b) et Li_2S_{12} -DMF (a), 1 M, à température ambiante obtenus avec la radiation 5145 Å. Un déplacement des raies à 390 et 514 cm^{-1} vers 385 et 520 cm^{-1} est observé quand on passe de 6 à 12. La raie à 438 cm^{-1} ne se déplace pas. Ces déplacements sont attribuables à la présence de polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

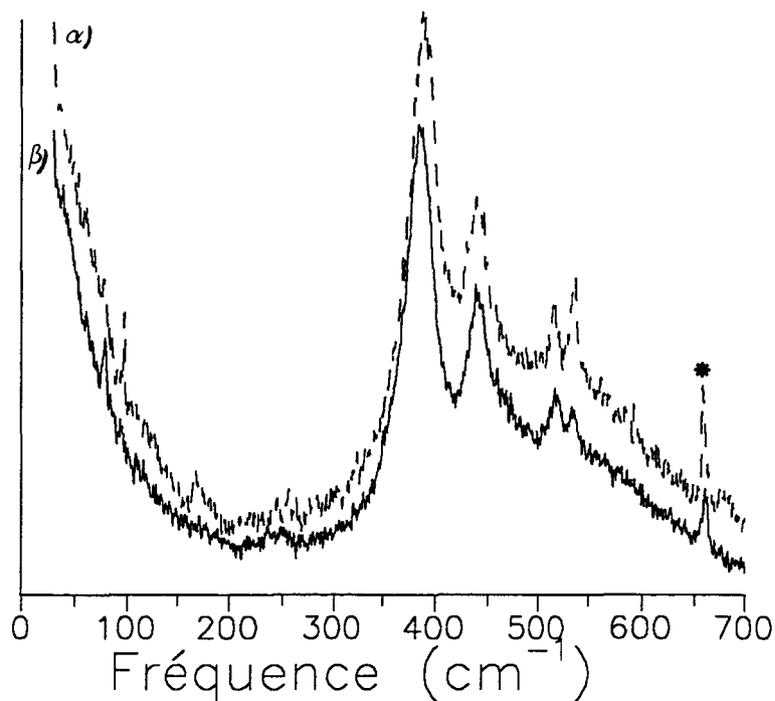


Fig.V.5.b) : Spectres Raman des solutions Li_2S_8 (---, α) et Li_2S_{12} -DMF (—, β), 1 M, à température ambiante obtenus avec la radiation à 5145 Å. La raie à 167 cm^{-1} observée dans la solution Li_2S_8 -DMF et la raie observée vers 245 cm^{-1} dans les solutions Li_2S_{10} et Li_2S_{12} -DMF, pourraient être attribuables à S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . Les bandes attribuables à des modes d'élongation doivent être composées de deux raies de fréquence très voisine appartenant à chacun des deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

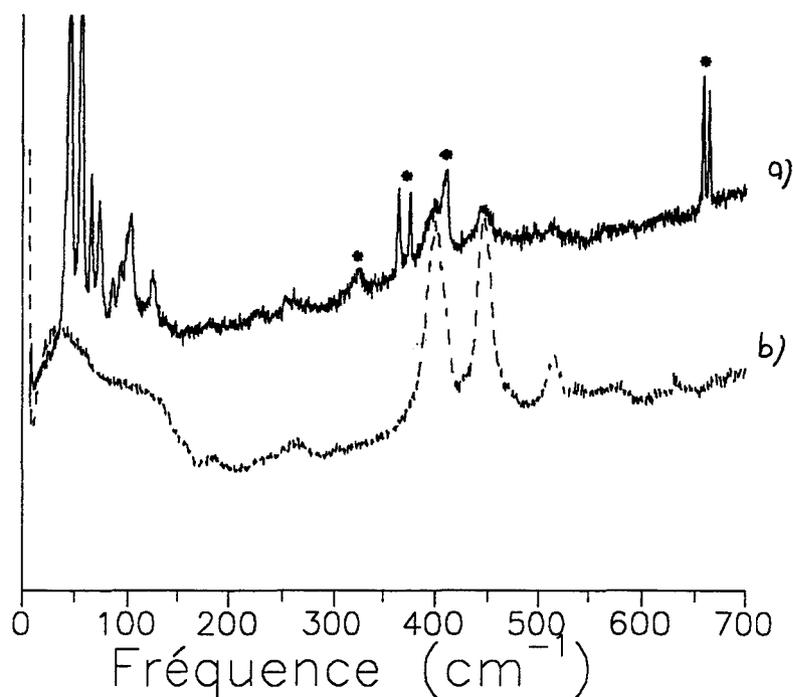


Fig. V.5.c) : Spectres Raman de solutions Li_2S_8 -DMF, 0,1 M (—, a) et 1 M (---, b), à la température de l'azote liquide. Les bandes de réseau observées pour la solution diluée montrent qu'elle est dans un état cristallin, alors que la solution concentrée s'est solidifiée dans un état amorphe. On remarque que la raie du DMF vers 660 cm^{-1} s'est dédoublée lors de la solidification.

évolue régulièrement jusqu'à 520 cm^{-1} pour $n=12$. Nous n'observons pas de bandes, pouvant provenir d'une déformation angulaire, dans le domaine de fréquence $200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ lors des études effectuées avec la radiation 4880 \AA . Par contre, avec la radiation 5145 \AA , nous observons une raie peu intense à 167 cm^{-1} pour $n=8$ et une raie très peu intense située vers 245 cm^{-1} . Cette raie est mal résolue pour $n=10$ et un peu mieux pour $n=12$. On n'observe jamais ces deux raies simultanément. De plus, les spectres obtenus avec la radiation 5145 \AA laissent apparaître, pour les solutions Li_2S_{10} et $\text{Li}_2\text{S}_{12}\text{-DMF}$, un épaulement vers 465 cm^{-1} . Cet épaulement est mieux résolu dans ces spectres que dans ceux obtenus avec la radiation 4880 \AA . On peut alors attribuer ces différentes raies. La raie à 167 cm^{-1} est une raie de déformation angulaire qui pourrait être attribuée à S_8^{2-} et celle à 245 cm^{-1} pourrait être attribuée à S_{10}^{2-} . La raie située vers 465 cm^{-1} serait une raie de déformation d'élongation de S_{10}^{2-} . Par contre, chacune des autres raies observées doit être composée de deux raies de fréquence voisine appartenant à chacun des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Il est à noter que le déplacement vers les hautes fréquences de la bande située vers 510 cm^{-1} implique un raccourcissement des liaisons terminales des polysulfures quand la chaîne de soufre s'allonge (cette observation est bien en accord avec celles de Kanatzidis [26]). La raie située vers 390 cm^{-1} , et qui est déplacée vers les basses fréquences quand la stoechiométrie augmente, traduit l'allongement de certaines liaisons centrales de ces chaînes de polysulfures quand la valeur de n augmente. Toutes les liaisons ne subissent pas ce genre de variation, car la raie située à 438 cm^{-1} ne se déplace pas avec la stoechiométrie.

Les spectres effectués à la température de l'azote liquide et avec la radiation 6471 \AA présentent des différences importantes dans le domaine de fréquence $0\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ avec la concentration des solutions. En effet, on observe bien les raies provenant des modes de réseaux quand la concentration est égale à $0,1\text{ M}$ quelle que soit la stoechiométrie. Par contre, on observe une raie très large caractéristique d'un amorphe pour des concentrations égales à 1 M (quelle que soit la stoechiométrie). La solution gelée à 77 K est donc dans un état qui dépend de la concentration : une solution diluée est cristallisée ; une solution concentrée est amorphe (Fig. V.5.c)). Mises à part ces différences, nous n'observons pas de variation nette de la position des raies en fonction de la température pour une même stoechiométrie, ou en fonction de n pour les spectres obtenus à la température de l'azote liquide. On ne peut distinguer les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} à l'aide des bandes de réseaux observées sur les spectres des solutions à $0,1\text{ M}$. En effet, ces raies sont aux mêmes positions pour la solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-DMF}$ et pour les solutions Li_2S_{10} et $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$.

Les expériences de spectroscopie Raman ne permettent pas de caractériser de façon précise les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} , mais montrent qu'ils existent car des raies différentes ont été observées pour les différentes stoechiométries et elles ne peuvent être attribuées à S_6^{2-} .

c) Etudes des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est inférieur à 6

Nous avons étudié des solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$ et $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-DMF}$ pour différentes concentrations et différentes températures. La figure V.6 représente les spectres obtenus pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$ (5.10^{-2} M) à la température ambiante avec les radiations 5145 et 4880 Å. Ces spectres font apparaître, en plus de la bande de S_3^- à 571 cm^{-1} , trois bandes situées à 390, 406 et 422 cm^{-1} . Le spectre du DMF est superposé à ces deux spectres. La bande à 406 cm^{-1} est attribuée au solvant. En effet, le DMF possède une bande de vibration à cette fréquence. De plus, avec la radiation 4880 Å, on observe des épaulements dans le spectre vers 320 et 355 cm^{-1} et la raie à 406 cm^{-1} est plus intense. Or le DMF possède des bandes de vibration dans toutes ces régions. La bande à 390 cm^{-1} pourrait être attribuée à S_6^{2-} (V.3.1.a)), mais elle devrait alors être accompagnée d'une bande à 438 cm^{-1} , que nous n'observons pas avec la radiation 4880 Å. Cette radiation permet d'observer une autre bande à 422 cm^{-1} . L'attribution de ces raies n'est pas facile, car dans la littérature, des bandes sont attribuées à S_5^{2-} ou S_4^{2-} vers 420-430 cm^{-1} mais pas de bande vers 390 cm^{-1} . Les études spectrophotométriques montrent la présence de S_5^{2-} dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ où n est inférieur à 6 (Chap. III), ce qui nous conduit à attribuer ces bandes à S_5^{2-} . Nous verrons dans le paragraphe suivant que l'attribution des raies à S_5^{2-} est confirmée par nos spectres infrarouge. Ces études confirment donc que S_5^{2-} est le polysulfure le moins dismuté dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ ($n < 6$).

Les spectres de solutions gelées à la température de l'azote liquide et avec la radiation 6471 Å montrent plusieurs bandes de vibration situées à 146, 190, 248, 396, 411, 433 et 503 cm^{-1} . Les bandes à 146, 190 et 433 cm^{-1} sont relativement intenses. Les autres bandes ont une intensité très faible. Ces bandes sont attribuées à S_6^{2-} . En effet, la raie à 411 cm^{-1} ne peut pas être attribuée au DMF car la bande à 659 cm^{-1} est à peine observée. C'est cependant la bande la plus intense du DMF dans le domaine de fréquence 0-700 cm^{-1} . La présence de la raie à 503 cm^{-1} fait penser à S_6^{2-} . La différence de fréquence entre les raies observées et celles obtenues dans les solutions gelées de $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ est due à la faible intensité de cette bande. Elle est donc mal résolue et sa position est mal définie. Il en est de même pour les raies à 396 et 411 cm^{-1} . Les bandes situées à 146, 190 et 433 cm^{-1} sont donc attribuables à S_5^{2-} . Les bandes à 146 et 190 cm^{-1} ne sont pas observées dans les spectres obtenus à température ambiante. Elles seraient donc très intenses à l'état solide. Elles seraient attribuées à un mode de déformation angulaire (190 cm^{-1}) et à un mode de torsion (146 cm^{-1}), si l'on se réfère aux travaux de Steudel [7] sur $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$. La bande située à 433 cm^{-1} correspond en fait à celle observée à 422 cm^{-1} à la température ambiante. Un déplacement de cette bande est donc observé vers les hautes fréquences quand la température diminue. Cette vibration est relative à un mode d'élongation. On peut alors suggérer que la liaison qui est impliquée dans cette vibration subit un raccourcissement quand la température diminue.

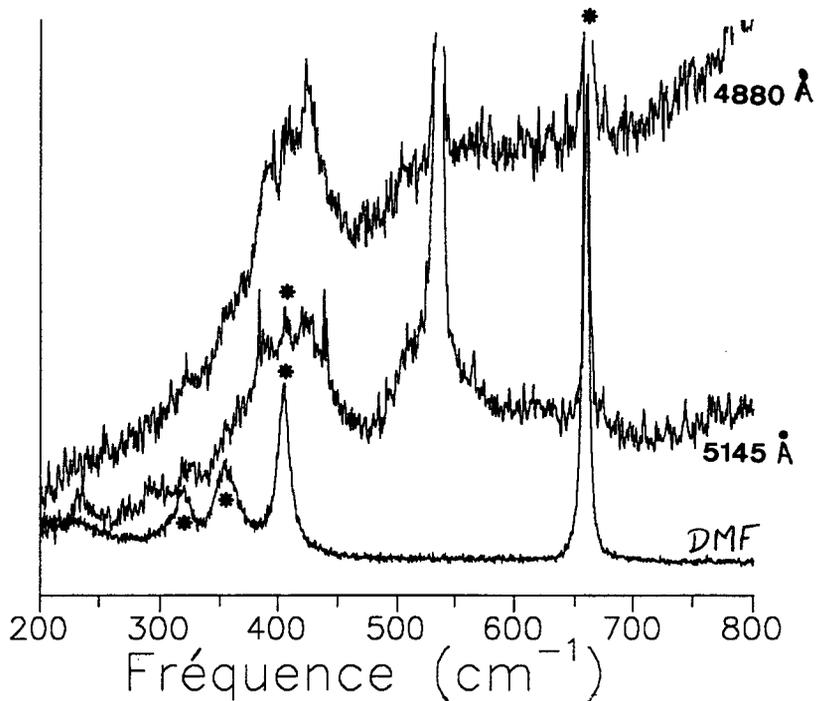


Fig.V.6 : Spectres Raman entre 200 et 800 cm⁻¹ du DMF et de la solution Li₂S₄-DMF (1 M) à température ambiante obtenus avec les radiations 5145 et 4880 Å (de bas en haut). Les raies de S₃⁻ et du solvant ont été saturées pour mieux faire apparaître les autres bandes. On remarque que la raie à 406 cm⁻¹ appartient au solvant, et que les raies à 390 et 422 cm⁻¹ appartiennent à un même polysulfure plus réduit que S₆²⁻.

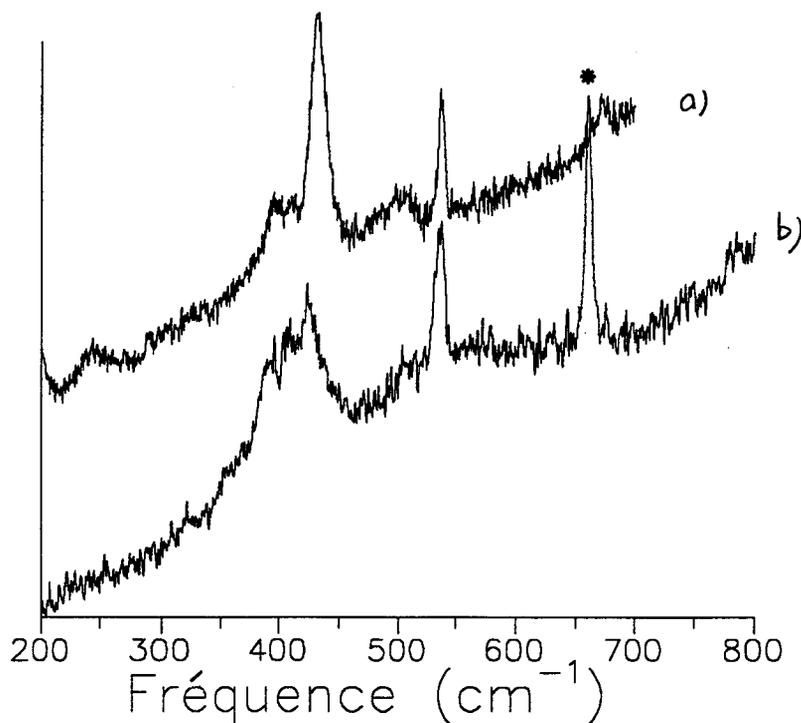


Fig.V.7 : Spectres Raman entre 200 et 800 cm⁻¹ d'une solution Li₂S₄-DMF, 2M, à la température de l'azote liquide obtenus avec la radiation 6471Å (a) et d'une solution Li₂S₄-DMF, 0,05M, à température ambiante obtenu avec la radiation 4880Å (b). La raie à 422 cm⁻¹ est déplacée vers 432 cm⁻¹ quand la température diminue. Les bandes observées vers 510, 390 et 410 cm⁻¹ appartiennent à S₆²⁻.

Les spectres effectués sur les solutions Li_2S_2 -DMF à la température ambiante ne présentent aucune autre bande que celles du DMF et de S_3^- . Cela signifie que nous n'observons ni les bandes de polysulfures plus réduits que S_5^{2-} , ni celle de HS^- que Dubois observe à 2570 cm^{-1} dans l'ammoniac liquide [12]. Ceci montre que la forme protonée de S^{2-} n'existe pas dans le DMF et que les polysulfures plus réduits que S_5^{2-} sont très fortement dismutés dans le DMF. Ceci montre aussi l'absence de forme protonée d'un polysulfure.

V.3.2 Spectroscopie Infrarouge

a) Solutions Li_2S_n -DMF où n est supérieur ou égal à 6

Les spectres ont été effectués sur des solutions Li_2S_n -DMF pour n compris entre 6 et 12, de concentration $0,05$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, à la température ambiante. Les solutions de concentration $0,05 \text{ M}$ ont été étudiées avec un chemin optique de $250 \mu\text{m}$, et celles de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ avec un chemin optique de 1 mm . Ces spectres sont regroupés dans la figure V.8. Ils font apparaître quatre bandes d'absorption situées vers 671 , 607 , 571 et 510 cm^{-1} et un massif d'absorption. La figure V.9 représente la variation de l'absorbance de la bande à 571 cm^{-1} en fonction de la stoechiométrie. Cette courbe est similaire aux courbes obtenues dans les chapitres III et IV quand nous avons tracé l'absorbance de la bande à 617 nm et l'aire du signal RPE le plus intense, en fonction de la stoechiométrie. Cette bande infrarouge à 571 cm^{-1} est donc attribuée à S_3^- . Cette fréquence est proche de celle donnée dans la littérature (571 cm^{-1} , 568 cm^{-1} [13] et 580 cm^{-1} [27]) (Tab. V.5). Nous avons tracé l'absorbance de la bande à 571 cm^{-1} (Fig. V.10), obtenue pour des solutions Li_2S_n -DMF (n compris entre 6 et 12), de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et à la température ambiante, en fonction de l'absorbance à 617 nm des spectres d'absorption des mêmes solutions. Cette variation est linéaire. Nous avons pu en tirer le rapport :

$$\frac{A(617 \text{ nm})}{A(571 \text{ cm}^{-1})} = \frac{\varepsilon(\text{S}_3^-, \text{spectro.})}{\varepsilon(\text{S}_3^-, \text{IR})} = 7.27 \cdot 10^{-2}$$

et nous avons donc calculé le coefficient d'extinction molaire de la bande infrarouge de S_3^- à 571 cm^{-1} :

$$\varepsilon(571 \text{ cm}^{-1}) = 299 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Aucune valeur du coefficient d'extinction molaire de la bande infrarouge de S_3^- à 571 cm^{-1} n'a été proposée dans la littérature.

La bande située vers 510 cm^{-1} est la seule qui se déplace avec la stoechiométrie. L'intensité de cette bande croît avec n jusque $n = 9$, puis se stabilise à $n = 10$. La position de cette bande varie de 506 à 515 cm^{-1} quand n passe de 6 à 10, puis se stabilise à 515 cm^{-1} pour

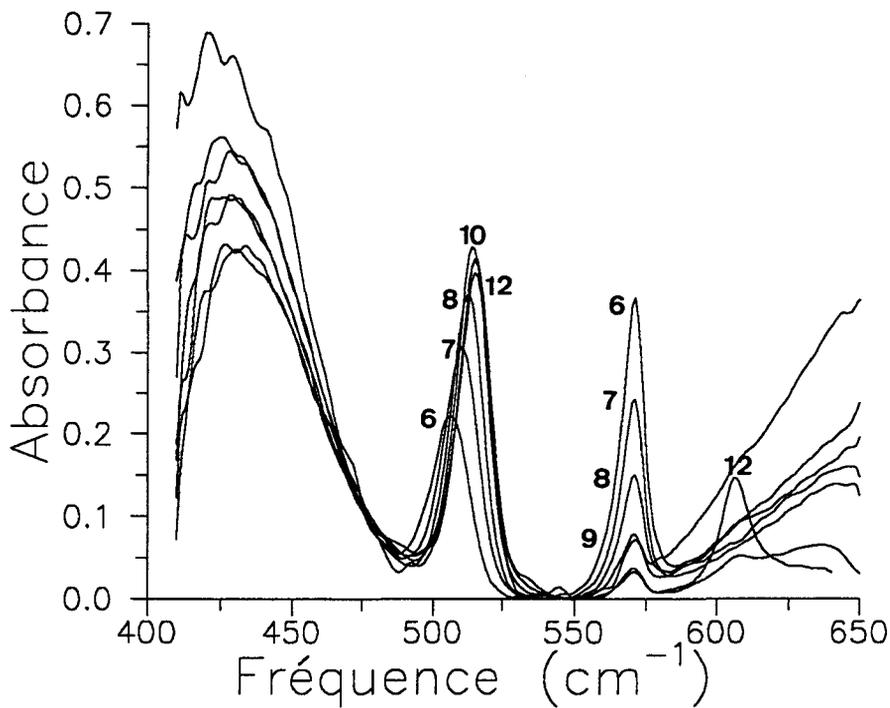


Fig.V.8 : Spectres infrarouges des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, où $n \in [6,12]$, 0,05M à la température ambiante. Le chemin optique est de 250 μm . On observe, quand n varie de 6 à 12, que l'intensité de la bande à 571 cm^{-1} diminue ; celle de la bande vers 510 cm^{-1} augmente puis se stabilise ; celle de la bande à 607 cm^{-1} augmente pour $n > 10$ et le massif vers 510 cm^{-1} se déplace de 506 cm^{-1} ($n=6$) à 515 cm^{-1} ($n=10$).

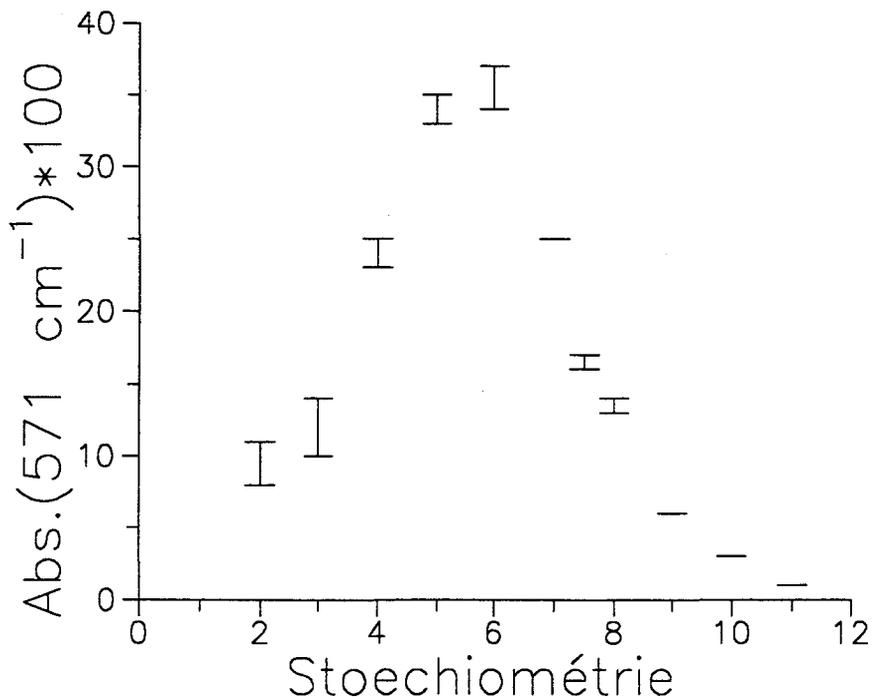


Fig. V.9 : Variation de l'absorbance à 571 cm^{-1} en fonction de la stoechiométrie (n). Cette variation est semblable à celle de l'absorbance de la bande à 617 nm (Chap. III) et à celle de l'aire du signal RPE le plus intense (Chap. IV) en fonction de n . La bande à 571 cm^{-1} est donc attribuée à S_3^- . Cette variation très régulière nous permet d'avoir confiance en la reproductibilité du chemin optique qui est de 250 μm .

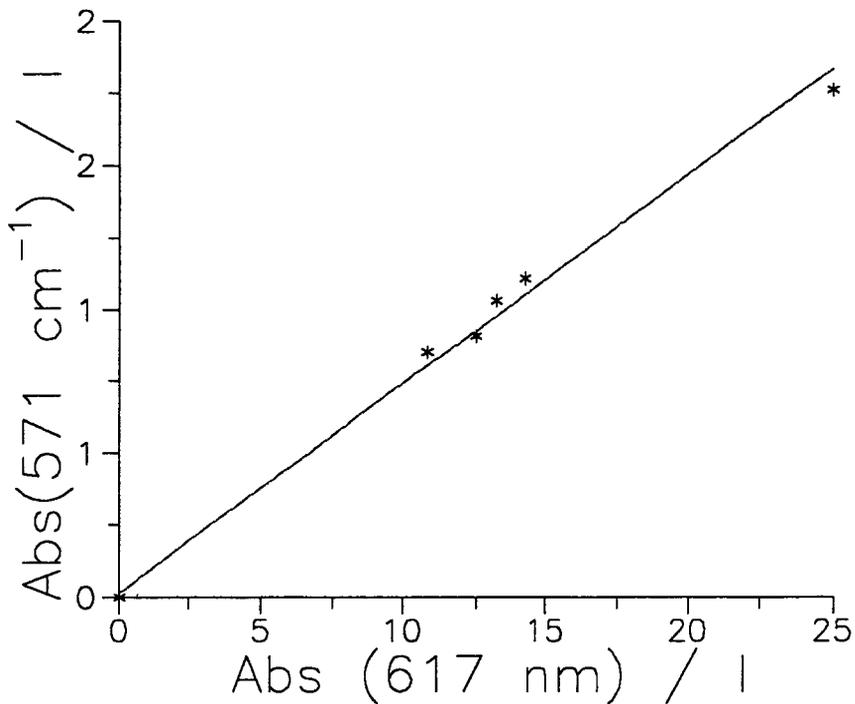


Fig. V.10 : Variation de l'absorbance de la bande de vibration infrarouge de S_3^{2-} à 571 cm^{-1} en fonction de l'absorbance de la bande d'absorption de S_3^{2-} à 617 nm . Chacune de ces absorbances est divisée par le chemin optique utilisé dans l'expérience correspondante. Cette variation est linéaire. Nous pouvons alors calculer le coefficient d'extinction molaire de la bande infrarouge de S_3^{2-} . Celui-ci est estimé à $299\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

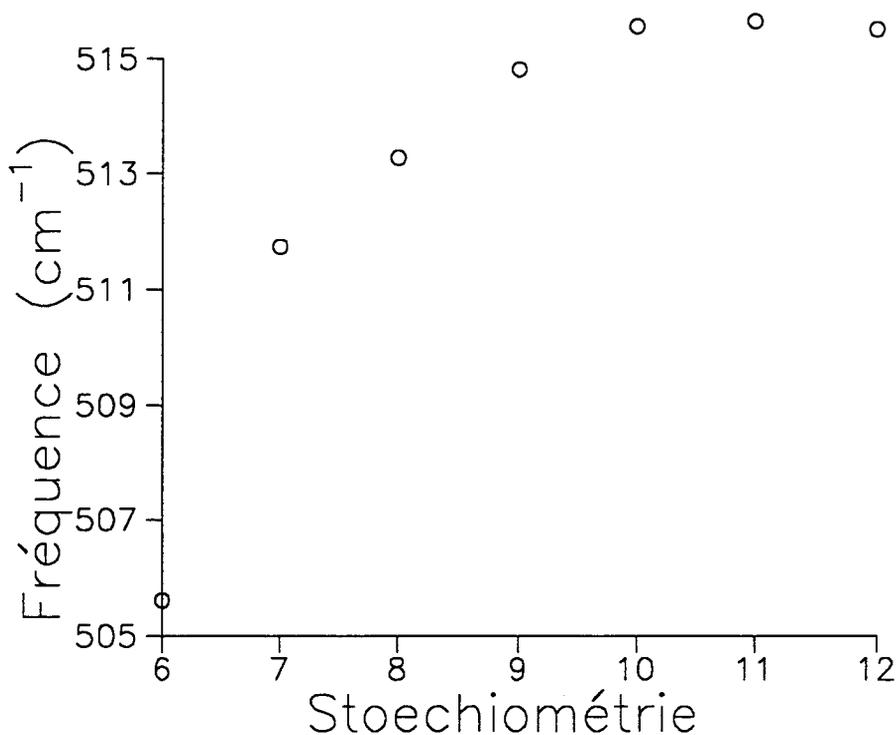


Fig. V.11 : Variation de la position du massif infrarouge situé vers 510 cm^{-1} en fonction de n . Cette variation est semblable à celle observée en spectrophotométrie avec le massif vers 500 nm pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ ($n > 6$). Ce massif est donc composé de plusieurs bandes. La variation observée montre que S_6^{2-} possède une bande à 506 cm^{-1} et S_{10}^{2-} à 515 cm^{-1} .

des valeurs de n supérieures à 10 (Fig. V.11). Cette observation expérimentale est à rapprocher de celle faite lors des études spectrophotométriques (Chap. III). L'absorbance du massif situé vers 500 nm croît jusque $n=14$ et sa position se déplace jusque $n=12$. La bande infrarouge située vers 510 cm^{-1} est donc un massif composé de plusieurs bandes de vibration. Contrairement aux études de spectrophotométrie, nous n'avons pas effectué de décomposition des spectres infrarouges. Comme le massif observé en spectrophotométrie, nous attribuons ce massif infrarouge aux composantes appartenant à S_6^{2-} , S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . L'étude de la solution Li_2S_6 -DMF (0,05 M) nous permet d'obtenir la fréquence de vibration de S_6^{2-} dans cette région. Elle est située à 505 cm^{-1} . On observe également un épaulement vers 495 cm^{-1} . La raie à 505 cm^{-1} est mieux observée en infrarouge qu'en Raman. Cette observation est compatible avec les fréquences obtenues par Janz [4], dans ses études sur K_2S_6 solide, et avec les fréquences et les intensités obtenues par Bues [6], dans ses études sur Cs_2S_6 solide (Tab. V.5). Le raisonnement effectué pour les études spectrophotométriques peut également être utilisé ici. Le massif infrarouge se déplace jusqu'à 515 cm^{-1} ; cela signifie que la bande de vibration qui absorbe à cette fréquence appartient au polysulfure le moins réduit, S_{10}^{2-} . S_8^{2-} possède donc une bande de vibration vers 510 cm^{-1} , mais nous ne pouvons préciser sa fréquence exacte.

La bande située à 607 cm^{-1} ne peut être attribuée à un polysulfure moins réduit que S_6^{2-} . En effet, l'intensité de cette bande est nulle pour des valeurs inférieures à 10 et croît pour des valeurs de n supérieures. D'après les équilibres de dismutation, la concentration d'aucun des polysulfures n'évolue ainsi lorsque la stoechiométrie augmente. La seule espèce dont la concentration augmente quand n est supérieur à 10 est le soufre. Ceci signifie que cette bande est attribuable à une espèce soufrée non réduite. Or, dans l'étude des travaux antérieurs (Tab. V.7 et V.8), nous avons vu que Steudel [19] observe plusieurs bandes de vibration du soufre en infrarouge, mais pas dans ce domaine de fréquence. Des études, que nous avons effectuées sur des solutions très concentrées de soufre dans le CS_2 , montrent une faible bande d'absorption à 471 cm^{-1} , comme Steudel l'avait observée. Cependant, sa très faible intensité montre que son coefficient d'extinction molaire est faible. Pour que la bande à 607 cm^{-1} soit attribuable à S_8 , cela impliquerait une concentration en soufre très élevée, bien supérieure à sa limite de solubilité dans le DMF. Les études faites sur le soufre vapeur par Picquenard [20-22], montrent que la molécule S_4 possède une bande de vibration vers 605 cm^{-1} . Cette bande est, en fait, la seconde harmonique de la bande située à 303 cm^{-1} . Il ne nous est pas possible de rechercher la bande à 303 cm^{-1} , puisque l'appareil utilisé est limité à des fréquences supérieures à 400 cm^{-1} . Cependant, l'existence de la molécule S_4 dans nos solutions nous semble peu probable. En effet, Meyer [30] a montré que la molécule S_4 possède une bande d'absorption vers 510 nm dans le soufre vapeur et vers 530 nm dans le soufre liquide. L'étude des spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF, où n est supérieur à 6, ne montre pas la présence d'une telle bande. Il serait, de plus, surprenant de constater que la molécule S_4 existe dans des

solutions de polysulfures, mais n'existe pas dans des solutions de soufre. A l'heure actuelle, nous ne pouvons donc attribuer cette bande d'absorption à 607 cm^{-1} .

Le massif vers 450 cm^{-1} et la bande à 671 cm^{-1} sont corrélés. En effet, leur intensité varie de la même façon avec la stoechiométrie. Ce massif, vers 450 cm^{-1} , a déjà été observé et étudié dans des solutions de sels de lithium dans l'ammoniac liquide et quelques amines par Régis [23] et dans le THF par Chang [24]. Par analogie à ses travaux, ce massif est attribué à la solvatation du cation Li^+ par le DMF. Afin de confirmer cette attribution, nous avons effectué des spectres infrarouges de sels de lithium, de sodium et de potassium dans le DMF et avons observé que l'intensité de ce massif diminue fortement quand la taille du cation augmente. De même, les spectres infrarouges des solutions Li_2S_6 -DMF, Na_2S_6 -DMF, Li_2S_6 -DMSO et Na_2S_6 -DMSO de même concentration montrent que l'intensité du massif observé vers 450 cm^{-1} décroît en passant de la solution Li_2S_6 -DMF à la solution Na_2S_6 -DMSO. Cependant, la bande à 671 cm^{-1} n'est mentionnée dans aucun des travaux cités précédemment, et elle n'est observée que dans les solutions de sels de lithium dans le DMF. Cette bande serait donc caractéristique de la solvatation du cation Li^+ par le DMF.

b) solutions Li_2S_n -DMF où n est inférieur ou égal à 6

Les spectres des solutions Li_2S_n -DMF, où n est inférieur ou égal à 6, présentent cinq bandes de vibration et un massif (Fig. V.12). Ce massif est le même que celui observé pour les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 6$). Il est donc attribué à la solvatation du cation Li^+ par le DMF. De même, la bande observée à 671 cm^{-1} est attribuée à la solvatation de Li^+ par le solvant.

Les bandes observées dans les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 6$) à 607 cm^{-1} et vers 510 cm^{-1} ont disparu. La bande située à 505 cm^{-1} , attribuable à S_6^{2-} , est observée pour la solution Li_2S_5 -DMF, ce qui est cohérent avec la dismutation partielle de S_6^{2-} .

L'intensité de la bande située à 571 cm^{-1} , et attribuée à S_3^- , décroît quand la valeur de n diminue comme l'indique la figure V.9. Cette figure possède les mêmes caractéristiques que les figures III.2 et IV.5. Ces figures représentent la variation de l'absorbance de la bande à 617 nm et celle de l'aire du signal RPE le plus intense en fonction de la stoechiométrie, respectivement. Ceci montre que la variation de la concentration de S_3^- dans les solutions étudiées par infrarouge est compatible avec ce qui a été déterminé par les autres techniques ; on peut aussi en déduire que la reproductibilité du chemin optique est acceptable.

Deux nouvelles bandes à 490 et 475 cm^{-1} apparaissent dans les solutions Li_2S_n -DMF pour des valeurs de $n=5, 4, 3$. L'évolution de ces bandes avec n suggère qu'elles sont liées à la même espèce. L'étude des travaux antérieurs, au début de ce chapitre, montre que peu d'études infrarouges ont été effectuées sur les polysulfures. Cependant, Janz [2-4] montre que S_3^{2-} , dans Ba_2S_3 , possède deux bandes infrarouges à 476 et 457 cm^{-1} . Eysel [1] situe les bandes infrarouges de S_4^{2-} dans Na_2S_4 à 482 et 469 cm^{-1} et Bues [6] donne celles de Cs_2S_4 à 483 et 473 cm^{-1} . Janz [2-3] donne les vibrations infrarouges de S_5^{2-} , dans K_2S_5 , à 494 et 481 cm^{-1} et

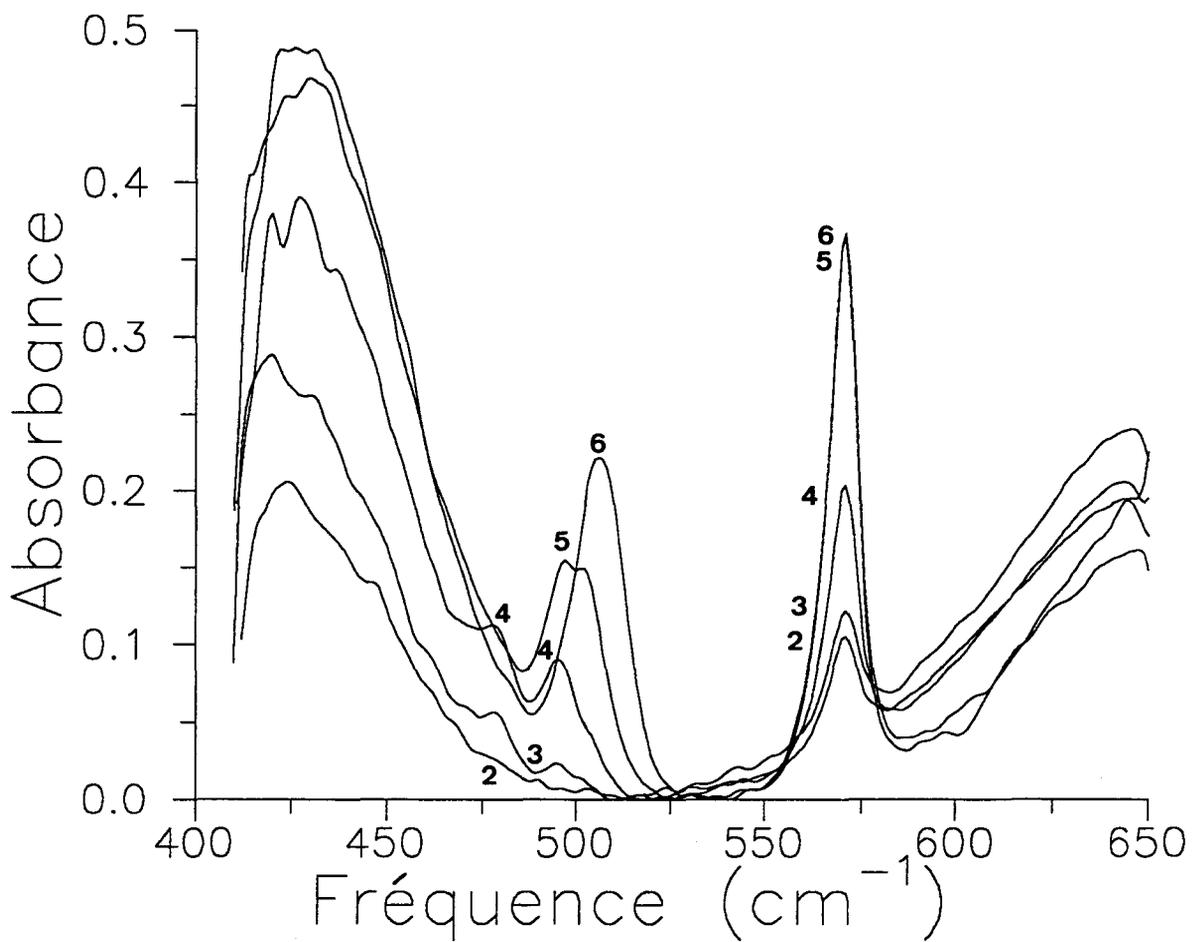


Fig.V.12 : Spectre infrarouge des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, où $n \in [2,6]$, 0,05M à la température ambiante. Le chemin optique est de 250 μm . On observe, quand n diminue, que l'intensité de la bande à 571 cm^{-1} décroît. Deux bandes à 475 et 490 cm^{-1} apparaissent ; elles sont attribuées à S_5^{2-} .

Eysel [1] donne celles qu'il a observées dans K_2S_5 à 492 et 477 cm^{-1} . On ne peut attribuer les bandes infrarouges observées à S_3^{2-} . En effet, nous observons bien une bande vers 476 cm^{-1} , mais pas vers 460 cm^{-1} . Pour S_4^{2-} , les bandes sont plutôt situées vers 470 et 485 cm^{-1} . Par contre, les bandes de S_5^{2-} sont données vers 475 et 490 cm^{-1} . Il est donc logique d'attribuer les raies que nous observons dans nos solutions de polysulfures à l'espèce qui possède des raies infrarouges proches de celles mentionnées dans la littérature. Les positions des raies les plus proches sont celles appartenant à S_5^{2-} ; on peut donc attribuer à S_5^{2-} les bandes infrarouges observées dans nos solutions à 490 et 475 cm^{-1} .

Il est à noter que nous n'avons pas observé les raies infrarouges mentionnées par Clark [13] dans l'étude des solutions de polysulfures de sodium dans le DMF et qu'il situe à 532 et 541,5 cm^{-1} . Il signale également qu'il n'observe pas la bande infrarouge de S_3^- à 571 cm^{-1} alors qu'il observe sa bande Raman à 535 cm^{-1} . Ses observations traduisent probablement une décomposition des solutions étudiées.

Conclusion

Nos expériences infrarouges et Raman pour les solutions Li_2S_n -DMF présentent une bonne cohérence d'ensemble : les solutions étudiées avaient donc bien la stoechiométrie recherchée ; elles étaient à l'équilibre et n'étaient pas décomposées.

Les études infrarouge ont permis d'obtenir les variations avec la stoechiométrie n de la bande de S_3^- à 571 cm^{-1} . Ces variations sont similaires à celles qui ont été obtenues par spectrophotométrie et par RPE. Elles montrent que le radical S_3^- est présent dans toutes les solutions Li_2S_n -DMF. Nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire de la bande infrarouge de S_3^- . Nous avons aussi observé deux bandes Raman bien connues de S_3^- à 235 et 535 cm^{-1} . Nous avons comparé ces valeurs à celles qui ont été observées dans l'ammoniac. Cette comparaison conduit à la conclusion que le polysulfure S_6^{2-} n'a pas la même conformation dans le DMF et dans l'ammoniac. La variation des fréquences Raman de S_6^{2-} quand la température diminue traduit la modification de la conformation de cette espèce avec la température. Les résultats expérimentaux indiquent que, lorsque la température diminue, la conformation de S_6^{2-} dans le DMF tend vers celle de l'ammoniac, qui semble dépendre peu de la température. Nous avons estimé les différences de longueur des liaisons S-S terminales et centrales, en milieu ammoniac et en milieu DMF. Ces observations confirment les résultats de spectrophotométrie. Nous avons aussi identifié des bandes infrarouge de S_6^{2-} à 495 et à 506 cm^{-1} .

Les spectroscopies vibrationnelles conduisent aussi à la conclusion que deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} peuvent exister dans le DMF. Toutefois, leurs bandes Raman sont très proches et il n'est pas possible de les différencier. Les expériences indiquent

que S_8^{2-} et S_{10}^{2-} ont des bandes Raman vers 400, 440 et 520 cm^{-1} . Le polysulfure S_{10}^{2-} possède une bande infrarouge vers 515 cm^{-1} , tandis que S_8^{2-} en possède une vers 510 cm^{-1} .

Nous attribuons à S_5^{2-} deux bandes infrarouges situées à 475 et 490 cm^{-1} , et deux bandes Raman à 390 et 422 cm^{-1} . Nous n'avons pas pu identifier de polysulfures plus réduits que S_5^{2-} . Ceci confirme que ces polysulfures sont très fortement dismutés dans le DMF. Nous n'avons pas observé la bande Raman de l'hydrogénosulfure HS^- dans les solutions Li_2S -DMF ou Li_2S_2 -DMF. Ceci montre que la forme la plus réduite du soufre dans ces solutions est S^{2-} .

Les expériences infrarouges ont mis en évidence la solvatation du cation Li^+ par le DMF par un massif très large observé vers 400 cm^{-1} et une bande à 671 cm^{-1} . Ce massif empêche d'examiner la région 400-450 cm^{-1} dans laquelle des vibrations S-S devraient être observées.

L'appareillage infrarouge utilisé n'a pas permis d'explorer le domaine des fréquences inférieures à 400 cm^{-1} .

Bibliographie du chapitre V

- [1] : H.H. EYSEL, G. WIEGHARDT, H. KLEINSCHMAGER, G. WEDDIGEN.
Z. Naturforsch., 31b, 415, 1976.
- [2] : G. J. JANZ, J. R. DONNEY(Jr), E. RODUNER, G. J. WASILCZYK, J. W. COUTTS,
A. ELUARD.
Inorg. Chem., 15, 1755, 1976.
- [3] : G. J. JANZ, J. W. COUTTS, J. R. DONNEY(Jr), E. RODUNER.
Inorg. Chem., 15, 1755, 1976.
- [4] : G. J. JANZ, E. RODUNER, J. W. COUTTS, J. R. DONNEY(Jr).
Inorg. Chem., 15, 1751, 1976.
- [5] : W. BUES, H. ZIEMANN.
Z. Anorg. allg. Chem., 456, 54, 1979.
- [6] : H. ZIEMANN., W. BUES,
Z. Anorg. allg. Chem., 455, 69, 1979.
- [7] : R. STEUDEL, F. SCHUSTER.
Z. Naturforsch., 32a, 1313, 1977.
- [8] : F. P. DALY, C. W. BROWN.
J. Phys. Chem., 77, 1859 1973.
- [9] : F. P. DALY, C. W. BROWN.
J. Phys. Chem., 79, 350, 1975.
- [10] : F. P. DALY, C. W. BROWN.
J. Phys. Chem., 80, 480, 1976.
- [11] : J. BRAGIN, S. CHANG, M. DIEM, D. GUTHALS.
Proc. 5th Intern. Conf. on Raman Spectroscopy
H. F. Schulz Verlag., Freiburg, 1976.
- [12] : P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE.
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
- [13] : R. J. CLARK, D. G. COBBOLD.
Inorg. Chem., 17, 3169, 1978.
- [14] : T. CHIVERS, F. EDELMANN, J. F. RICHARSON, K. J. SCHCMIDT.
Can. J. Chem., 64, 1509, 1986.
- [15] : B. CZESKA, K. DEHNICKE.
Z. Naturforsch., 40b, 120, 1985.
- [16] : F. SEEL, H. J. GÜTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI.
Pure and Appl. Chem., 39, 1761, 1977.

- [17] : D. W. SCOTT, J. P. Mc CULLOUGH.
J. Mol. Spectr., 13, 313, 1964.
- [18] : A. T. WARD.
J. Phys. Chem., 72, 744, 1968.
- [19] : R. STEUDEL.
Top. Curr. Chem., 102, 149, 1982.
- [20] : E. PICQUENARD, O. EL JAROUDI, J. CORSET.
J. Raman Spectr., 24, 11, 1993.
- [21] : E. PICQUENARD, M. S. BOUMELIEN, J. CORSET.
J. Mol. Struct., 293, 63, 1993.
- [22] : P. LENAIN, E. PICQUENARD, J. CORSET, D. JENSEN, R. STEUDEL.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 859, 1988.
- [23] : A. REGIS, J. CORSET.
Can. J. Chem., 51, 3577, 1973.
- [24] : S. CHANG, M. W. SEVERSON, P.P. SCHMIDT.
J. Phys. Chem., 89, 2892, 1985.
- [25] : R. STEUDEL.
3rd IRIS Meeting, Graz (Australia), 1981.
- [26] : M.G. KANATZIDIS, N.C. BAENZIGER, D. COUCOUVANIS.
Inorg. Chem., 22, 2920, 1983.
- [27] : T. CHIVERS, I. DRUMMOND.
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
- [28] : R.G. TELLER, L.J. KRAUSE, R.C. HAUSHALTER.
Inorg. Chem., 22, 1809, 1983.
- [29] : R.J.H. CLARK, T.J. DINES, M. KURDOO.
Inorg. Chem., 22, 2766, 1983.
- [30] : B. MEYER.
Chem. Rev., 76, 367, 1976.

CHAPITRE VI

Etudes électrochimiques des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ et $\text{S}_8\text{-DMF}$

	Introduction.	151
VI.1	Travaux antérieurs.	151
VI.2	Méthodes expérimentales et traitement des données.	162
VI.2.1	Principe de la voltampérométrie cyclique et matériels utilisés.	
VI.2.2	Déconvolution des voltammogrammes.	
VI.2.3	Principe de la simulation.	
VI.2.4	Présentation générale des résultats.	
VI.3	Etude électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$.	175
VI.3.1	La vague R_1 est la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} .	
VI.3.2	La vague O_1 est l'oxydation de S_3^{2-} et de S_6^{3-} .	
VI.3.3	La vague O_3 est l'oxydation de S_6^{2-} .	
VI.3.4	L'oxydation de S_6^- se fait à un potentiel plus positif que celui de O_4 .	
VI.3.5	La vague R'_0 est la réduction de S_6 et R_0 est la réduction de S_8 .	
VI.3.6	La vague O_2 est l'oxydation de S_4^{2-} .	
VI.3.7	La vague R_2 est la réduction de S_5^{2-} .	
VI.3.8	La vague R_3 est la réduction de S_4^{2-} .	
VI.3.9	La vague R_4 est la réduction de S_3^{2-} .	
VI.4	Etude électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, avec $n \neq 6$.	189
VI.4.1	Etude électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, avec $n < 6$.	
VI.4.2	Etude électrochimique des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, avec $n > 6$.	
	a) La pré vague R_{p1} est la réduction de S_4^- .	

- b) La pré vague R_{p2} est la réduction de S_8^{2-} à un électron.
- c) Le polysulfure S_{10}^{2-} se réduit à des potentiels inférieurs à R_{p2} .
- d) Les vagues R_{n3} et R_{n4} sont les réductions de S_5^{2-} et S_4^{2-} respectivement.
- e) La vague O_4 est l'oxydation de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} .

VI.5	Etude électrochimique des solutions S_8-DMF.	206
VI.5.1	La réduction du soufre ne conduit pas à la formation de S_6^{2-} et/ou S_3^- .	
VI.5.2	S_6^{2-} et S_3^- sont formés par la réduction de S_8^{2-} .	
VI.5.3	Le potentiel de réduction de S_6^{2-} est légèrement supérieur à celui de S_3^- .	
VI.5.4	La réduction du soufre donne lieu, à basse température, à une espèce cyclique présentant une certaine stabilité.	
	a) identification des vagues observées aux potentiel inférieurs à celui de R_1 .	
	b) la vague R_{p2} disparaît à basse température. Elle est remplacée par R'_{n1} .	
	c) analyse du processus de la réduction du soufre.	
	d) modèle proposé.	
VI.5.5	Simulation de la réduction électrochimique du soufre (vagues R_0 et O_4).	
	Conclusions.	231
	Bibliographie.	233

CHAPITRE VI

ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES DES SOLUTIONS Li_2S_n -DMF et S_8 -DMF

Introduction

Les chapitres précédents nous ont permis d'identifier les espèces existant dans les solutions de polysulfures dans le DMF, ainsi que leur concentration relative. Nous connaissons donc l'état d'équilibre des solutions, ce qui est pratiquement indispensable à l'interprétation des études électrochimiques. Ces études ont pour but d'établir les propriétés d'oxydo-réduction des polysulfures dans le DMF. Nous savons maintenant que des espèces telles que S_6^{2-} , S_8^{2-} , S_{10}^{2-} et S_4^- existent dans le DMF ; quelles sont leurs caractéristiques d'oxydo-réduction ? à quel potentiel et suivant quel mécanisme se réduisent et s'oxydent-elles ? La réduction électrochimique du soufre a fait l'objet de plusieurs travaux [1-8] dont les conclusions sont contradictoires. L'étude de la réduction du soufre est également un de nos objectifs : elle sera réexaminée en tenant compte des résultats obtenus pour les polysulfures.

Ce chapitre sera décomposé en cinq sections. Dans la première, j'effectuerai un rappel des travaux antérieurs relatifs à l'électrochimie du soufre et des polysulfures en solution. Dans la seconde, je décrirai les méthodes expérimentales utilisées ainsi que le traitement des voltammogrammes. Dans la troisième, je présenterai les résultats relatifs aux solutions Li_2S_6 -DMF, ainsi que l'interprétation des voltammogrammes. La quatrième section sera consacrée à l'étude des solutions de polysulfures autres que Li_2S_6 -DMF (les solutions plus réduites ($n < 6$) et moins réduites ($n > 6$)). Enfin, dans la dernière section, nous examinerons la réduction électrochimique du soufre dont l'interprétation donnée dans la littérature ne nous semblait pas satisfaisante.

VI.1 Études électrochimiques : travaux antérieurs

VI.1.1 Merritt et Sawyer, S_8 -DMSO (1970)

On peut considérer que l'étude de la réduction électrochimique du soufre a été abordée pour la première fois par Merritt et Sawyer [1], en 1970. Ils ont étudié cette réduction dans le DMSO par plusieurs techniques : la voltampérométrie cyclique sur électrode d'or en utilisant une électrode Ag/AgCl comme référence, la coulométrie, la chronopotentiométrie et des techniques spectroscopiques sur des solutions électrolysées. Ils ne présentent, dans leur article, qu'un seul voltammogramme. Ceci suggère qu'ils n'ont utilisé qu'une seule vitesse de balayage, et que l'étude n'a été effectuée qu'à la température ambiante. Par voltampérométrie cyclique, ils observent deux vagues de réduction, et deux oxydations consécutives à ces réductions, mais le potentiel de ces vagues d'oxydation ne permet pas de conclure à la réversibilité des réductions observées.

La figure VI.1 représente un voltammogramme que nous avons obtenu pour une solution de soufre, $4 \cdot 10^{-3}$ M, à 25°C et pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Ce voltammogramme est en tout point identique à celui publié par Merritt et Sawyer. La présentation de cette figure me permet

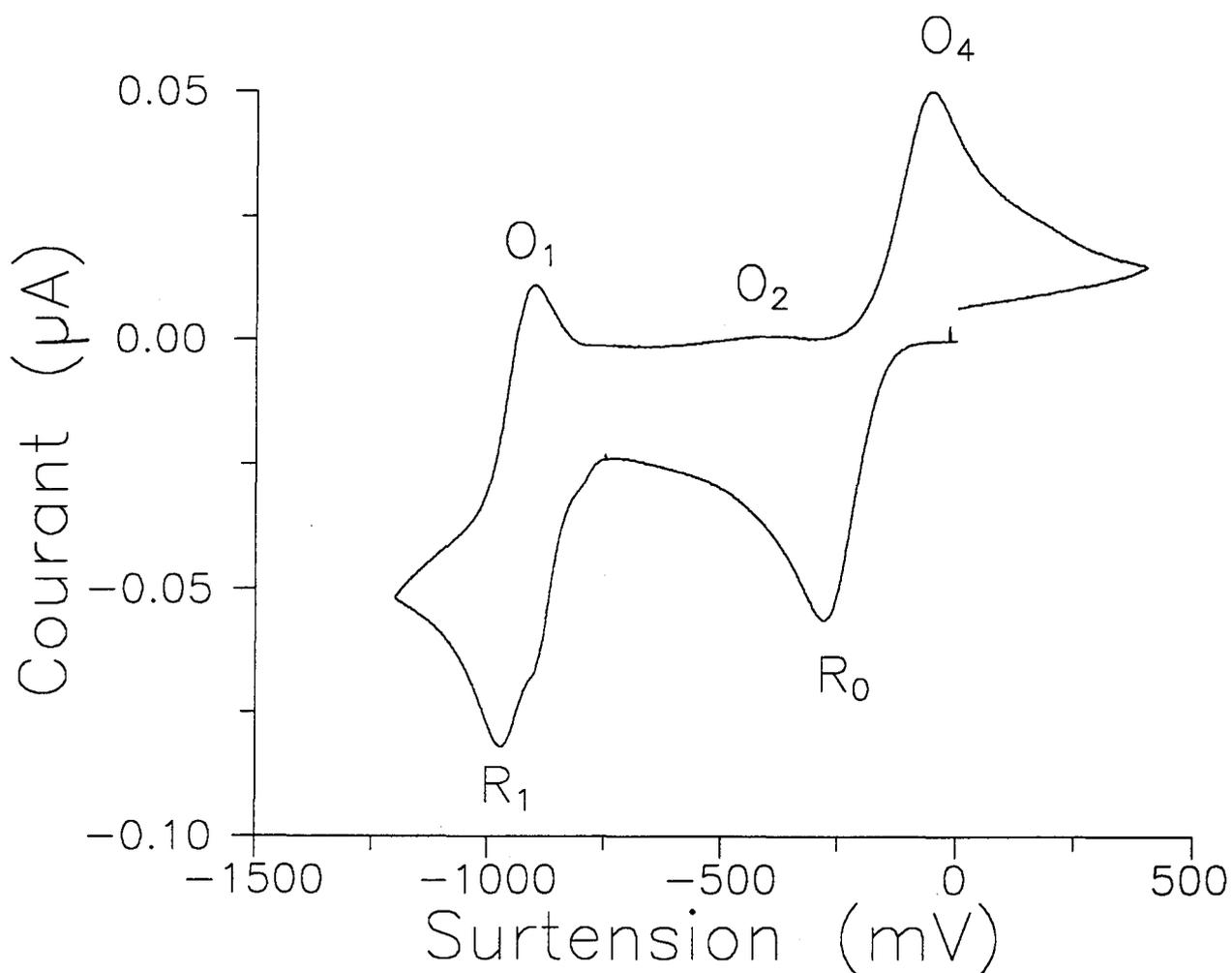


Fig. VI.1 : Voltammogramme d'une solution S₈-DMF, $4 \cdot 10^{-3}$ M, à 20 °C. La vitesse de balayage est de 100 mV/s. Ce voltammogramme est semblable à ceux publiés par Sawyer [1] et Badoz et al. [4]. Nous introduisons dans cette figure la notation qui sera utilisée dans ce chapitre. Dans les solutions de polysulfures, la vague d'oxydation la plus intense est dédoublée, et sera notée O₃/O₄ (Fig. VI.7.a)). L'épaule observé sur la vague R₁ sera appelé R'₁. La pré vague de faible intensité, située entre R₀ et R'₁, sera appelée Rp₂. Elle correspond à la pré vague mentionnée par la plupart des auteurs.

d'introduire la notation des vagues de réduction et d'oxydation qui sera utilisée dans tout ce chapitre et qui a pour but de présenter clairement nos travaux et les travaux antérieurs.

La première vague de réduction observée est notée R_0 , la seconde R_1 . En retour de balayage cathodique, la première vague d'oxydation est notée O_1 . Les vagues suivantes seront notées O_2 et O_3/O_4 . Il est à signaler que ce massif O_3/O_4 est nommé ainsi car, dans la plupart des cas, il présente deux vagues d'oxydation ; seules, les solutions de soufre ne présentent pas, dans certaines conditions, le dédoublement de ce massif. Ceci explique que les auteurs ayant étudié la réduction du soufre n'aient pas observé ce massif O_3/O_4 mais une vague unique.

Les prévagues observées entre R_0 et R_1 seront notées R_{p_i} . Enfin, des vagues mal résolues ou des épaulements (qui n'apparaissent pas sur la figure VI.1 mais seront observées dans d'autres conditions expérimentales) seront notées R'_i ou O'_i , l'indice i se rapportant alors à la vague de réduction ou d'oxydation la plus proche.

Le voltammogramme de Merritt et Sawyer présente une première vague (R_0) située à - 0,6 V (par rapport à Ag/AgCl) et une seconde située à - 1,2 V (R_1). Une pré vague est observée à - 1,10 V. Entre les deux réoxydations (O_1 et O_3/O_4), ils observent une vague d'oxydation (O_2) située à - 0,3 V. Lors d'un balayage cathodique, ils observent les vagues que nous appelons R_0 , R_1 , O_1 , O_2 et O_3/O_4 . Si le début du balayage cathodique se fait à partir d'un potentiel compris entre O_2 et R_0 , ils observent la vague R_1 et en retour de balayage ils observent le massif O_3/O_4 . Si le balayage cathodique se fait à partir d'un potentiel compris entre O_2 et R_1 ils n'observent pas la vague R_1 et en retour, ils observent les vagues O_2 et O_3/O_4 . Par coulométrie, ils déterminent que les vagues R_0 et R_1 mettent en jeu le même nombre d'électrons.

La chronopotentiométrie leur indique qu'un seul électron est mis en jeu dans la vague R_0 . La spectroscopie RPE, sur une solution ayant subi une électrolyse, indique l'existence d'une espèce radicalaire ; ils en concluent donc que la vague R_0 est la réduction de S_8 en S_8^- et que la vague R_1 est la réduction de S_8^- en S_8^{2-} . Ils formulent l'hypothèse que S_8^- est en équilibre avec son dimère $(S_8)_2^{2-}$ dont l'oxydation en $2 S_8$ s'effectue en O_3/O_4 .

Les études spectrophotométriques sur des solutions ayant subi une électrolyse montrent deux bandes d'absorption : la première est située à 618 nm, la seconde à 490 nm ; elles sont attribuées à S_8^- et $(S_8)_2^{2-}$ respectivement et ils observent un équilibre entre ces bandes pour différentes durées d'électrolyse.

VI.1.2 Bonnaterre et Cauquis, S_8 -DMSO et S_8 -DMF (1972)

Bonnaterre et Cauquis [2] montrent par coulométrie que la réduction R_0 se fait à deux électrons et non à un électron comme indiqué par Merritt et Sawyer. Les spectres d'absorption pour des solutions ayant subi une électrolyse sont semblables à ceux de Merritt et Sawyer ; ils attribuent alors la bande observée vers 500 nm à S_8^{2-} (provenant de la réduction de S_8 à deux électrons) et la bande à 618 nm à S_6^{2-} provenant de la dismutation de S_8^{2-} . Chivers et Drummond [26] montreront un peu plus tard que la bande à 618 nm doit être attribuée à S_3^- , provenant de la dissociation de S_6^{2-} .

VI.1.3 Sawyer et Martin, S₈-DMSO (1973)

Dans ce travail, Sawyer et Martin [3] vont reconnaître l'erreur commise sur la détermination du nombre d'électrons mis en jeu dans la vague de réduction R₀ et ils réexaminent les solutions de soufre dans le DMSO. Ils étudient également des solutions Na₂S_n-DMSO (où n varie de 1 à 8) dont la préparation se fait à partir du mélange stœchiométrique de sodium et de soufre dans l'ammoniac liquide. Ils observent que dans ces solutions de polysulfures, le balayage anodique entraîne l'observation du massif O₃/O₄ et que le passage sur O₃/O₄ conduit à l'observation de la vague de réduction R₀ associée à la réduction du soufre. Cependant, le départ du balayage anodique, pour une solution de stœchiométrie n = 4, se fait sur la vague d'oxydation O₂ située à -0,78 V (par rapport à l'électrode Ag/AgCl).

Cependant, le départ cathodique pour une solution Na₂S₄-DMSO ne donne pas la vague de réduction R₁ ; seul, le passage sur O₂ donne, en retour de balayage anodique, la vague R₁. Ceci nous paraît tout à fait incompréhensible.

Ils n'observent pas la réversibilité de R₀. Ils interprètent donc la vague de réduction R₀ comme la réduction de S₈ à deux électrons pour donner S₈²⁻. Ils suggèrent que la non-observation de la réversibilité de R₀ provient de la différence de conformation de ces molécules : S₈ est cyclique, S₈²⁻ est linéaire. La vague O₃/O₄ est l'oxydation de polysulfures produits dans la vague de réduction R₁. Cette oxydation redonne le soufre S₈.

Sawyer et Martin affirment que R₁ est la réduction de S₈²⁻ à deux électrons pour former S₈⁴⁻ qui se décomposerait lentement pour donner 2 S₄²⁻ qui s'oxydent en O₁. Ceci expliquerait que les intensités des vagues R₁ et O₁ sont semblables.

Sawyer et Martin attribuent la pré vague observée avant la vague de réduction R₁, et que nous appellerons Rp₂, à la réduction de l'espèce protonée HS₈⁻. Cette réduction se ferait également à deux électrons pour donner HS₈³⁻. Ils attribuent la vague d'oxydation O₂ à la réversibilité de la pré vague. L'observation de O₂ en départ anodique dans une solution Na₂S₄-DMSO provient, pour ces auteurs, du fait que :



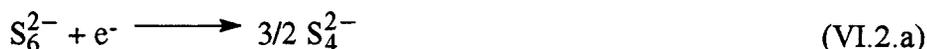
que l'on oxyde en O₂ à deux électrons. Ceci implique, à notre avis, que HS₈³⁻ existe à l'équilibre, ce dont nous doutons fortement.

VI.1.4 Badoz *et al.*, S₈-DMSO, S₈-DMF et S₈-CH₂Cl₂ (1974)

Les auteurs [4] ont enregistré les spectres d'absorption lors d'électrolyse à potentiel imposé, de solutions S₈-DMSO, S₈-DMF et S₈-CH₂Cl₂. Les potentiels imposés sont choisis grâce à des études de voltampérométrie sur électrode tournante de platine ou de carbone vitreux. Lors de ces études, ils observent deux vagues de réduction. L'interprétation de la première vague de réduction (R₀) est identique à celle de Sawyer et Martin. Il s'agit de la réduction de S₈ à deux électrons pour donner S₈²⁻. Par contre, pour eux, la seconde vague (R₁) n'est pas la réduction de S₈²⁻ mais celle

de S_6^{2-} provenant de la dismutation de S_8^{2-} . Cette réduction se fait à deux électrons et aboutit à la formation de $2 S_3^{2-}$.

Leurs expériences de spectrophotométrie sur des solutions électrolysées montrent cependant que la réduction de S_6^{2-} conduit à S_4^{2-} . Or si R_1 était la réduction de S_6^{2-} en S_4^{2-} , elle ne pourrait se faire qu'à un seul électron suivant :



D'après leurs conclusions, celles de Bonnaterre [2] et celles de Sawyer [3], le nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction R_1 est le même que celui mis en jeu dans la réduction R_0 , c'est-à-dire deux électrons. Il y a donc contradiction entre cette conclusion et l'équation VI.2.a. Badoz *et al.* lèvent cette contradiction en expliquant la formation de S_4^{2-} comme le résultat de la réaction de S_6^{2-} sur $2 S_3^{2-}$ pour donner $3 S_4^{2-}$. Leur interprétation des voltammogrammes est basée sur les spectres d'absorption de solutions électrolysées. Les auteurs ont, en particulier, remarqué que la coloration bleue (conséquence de la bande située à 618 nm) était plus intense lors d'une électrolyse à 2,7 F soit environ $\frac{8}{3}$ F ; c'est le nombre d'électrons qu'il faut fournir pour réduire une mole S_8 en S_6^{2-} :



De plus, l'intensité de la vague R_1 étant comparable à celle de la vague O_3/O_4 , ils en déduisent que, si R_1 est la réduction de S_6^{2-} , alors le massif O_3/O_4 est l'oxydation de S_6^{2-} à deux électrons conduisant ainsi à S_8 .

Ces travaux sont les premiers qui attribuent la vague R_1 à la réduction de S_6^{2-} et qui indiquent que l'oxydation de S_6^{2-} conduit à la formation de soufre. Ces travaux, toutefois, ne mentionnent pas la réduction de S_3^- , ni l'influence de l'équilibre entre S_3^- et S_6^{2-} sur les voltammogrammes.

VI.1.5 Delamar et Marchon, Réduction du soufre S_8 par S^{-II} dans le DMSO (1975)

Leurs travaux [5] ont consisté à étudier la réduction du soufre par un sulfure (qu'ils notent $S^{(-II)}$) et l'oxydation de ce sulfure dans le DMSO par voltampérométrie sur électrode de platine. Ils réduisent donc le soufre S_8 par $Na_2S \cdot 9H_2O$ et tracent les courbes de voltampérométrie obtenues après des ajouts progressifs de $Na_2S \cdot 9H_2O$. Ils observent les mêmes vagues de réduction que celles obtenues lors de la réduction électrochimique du soufre. Ils en déduisent qu'elles font intervenir les mêmes espèces chimiques. Par contre, ils observent l'oxydation du sulfure à - 0,05 V par rapport à $Ag/AgCl$, suivie d'une seconde vague située à + 0,3 V dont l'intensité est 5 à 6 fois plus faible que la première. Ils interprètent ainsi ces observations : la première vague est l'oxydation du sulfure donnant S_6^{2-} par perte de dix électrons ; la seconde est l'oxydation de S_6^{2-} en S_8 par perte de deux électrons.

VI.1.6 Hojo *et al.*, S₈-CH₃CN (1980)

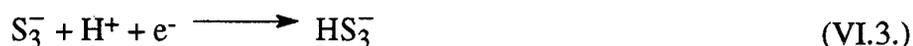
Hojo [6] a étudié la réduction électrochimique du soufre dans des solutions S₈-CH₃CN par voltampérométrie sur électrode de platine. Il couple ces expériences à des études de spectrophotométrie sur des solutions après électrolyse. Ses études de voltampérométrie lui donnent deux vagues de réduction situées à -1,18 et -1,60 V (par rapport Ag/AgCl). Il annonce que la première vague est irréversible et que les deux réductions se font à deux électrons. Il écrit donc que la première vague est la réduction de S₈ en S₈²⁻ et que la seconde est la réduction de S₈²⁻ pour donner 2 S₄²⁻. Il effectue alors des électrolyses à des potentiels de -1,4 et -1,8 V. L'étude des spectres d'absorption obtenus pendant l'électrolyse montre, lors de l'électrolyse à -1,4 V, une bande d'absorption située vers 613 nm et attribuable à S₃⁻. Hojo interprète ce résultat par la dismutation de S₈²⁻ conduisant à S₆²⁻ en équilibre avec S₃⁻. Lors de l'électrolyse à -1,8 V, la bande d'absorption à 613 nm est toujours observée alors que S₈²⁻ est réduit à ces potentiels ; Hojo interprète cela par le fait que S₄²⁻, produit lors de la réduction R₁, réagit avec le soufre S₈ pour donner S₈²⁻ qui se dismute en donnant S₆²⁻ en équilibre avec S₃⁻.

VI.1.7 Paris *et al.*, S₈-DMA (1981)

Paris *et al.* [7] étudient la réduction électrochimique du soufre dans le diméthylacétamide (DMA) par voltampérométrie sur électrode tournante de platine, et par coulométrie. Ils ont effectué également des études spectrophotométriques de solutions électrolysées. Les études de voltampérométrie montrent deux vagues de réduction R₀ et R₁ situées à -0,6 et -1,2 V (par rapport Ag/AgCl). Ils observent aussi une vague d'oxydation à -0,05 V qui croît quand l'électrolyse se poursuit alors que le courant limite de la seconde vague reste constant. Ils attribuent donc R₀ à la réduction de S₈ à deux électrons pour donner S₈²⁻, et ne précisent pas le caractère réversible de cette réduction. Pendant l'électrolyse à -0,9 V, ils observent une bande d'absorption vers 617 nm qui croît quand l'électrolyse se poursuit ; ils en concluent que S₈²⁻ se dismute pour donner S₃⁻. Ils interprètent R₁ comme étant la réduction simultanée de S₈²⁻ et de S₃⁻, à 2 électrons et 1 électron respectivement, pour donner 2 S₄²⁻ et S₃²⁻. Ces polysulfures peuvent alors réagir avec le soufre pour donner S₃⁻. Ils indiquent également que la réduction de S₈²⁻ peut conduire à la formation de S₃⁻.

Pendant l'électrolyse à -1,5 V, ils interprètent l'observation de S₃⁻ (par sa bande d'absorption à 617 nm) comme le résultat de la réaction de S₄²⁻ et/ou S₃²⁻ avec le soufre S₈ pour donner S₃⁻. Lors d'une électrolyse à -1,5 V, si le rapport du nombre d'électron par mole de soufre est supérieur à $\frac{8}{3}F$, ils observent deux nouvelles vagues d'oxydation et deux nouvelles bandes d'absorption. Ces vagues d'oxydation sont situées à -0,69 et -0,32 V ; ils les attribuent à l'oxydation de S₃²⁻ et S₄²⁻ respectivement. Pour cela, ils se basent sur le fait que les spectres d'absorption et les courbes de voltampérométrie, obtenus quand le rapport e⁻/S₈ est supérieur à 4, sont semblables à ceux obtenus dans des solutions de Na₂S₄-DMA.

La pré vague située avant R₁ à -1,10 V (que nous appellerons Rp₂) est attribuée à la réduction de S₃⁻ en présence de proton :



Cette pré vague est plus intense lors de mauvaises conditions de préparation des expériences ou en milieu légèrement acide. Cette pré vague semble associée à une vague d'oxydation située à +0,3 V. Dans de meilleures conditions opératoires, la vague d'oxydation à +0,3 V n'est plus observée, seule la pré vague est observée mais toujours d'intensité faible. La vague d'oxydation située à +0,3 V est attribuée à l'oxydation de HS_8^- (protonation de S_8^{2-}) pour donner :



Il faut noter que ces auteurs situent la réduction de S_3^- en R_1 , mais ils n'identifient pas la réduction de S_6^{2-} .

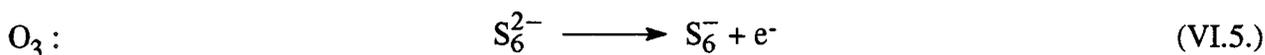
VI.1.8 Yamin *et al.*, S_8 -THF et Li_2S_n -THF (1985)

Yamin *et al.* [8] ont étudié les solutions de soufre et de polysulfures dans le THF par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux ; ils utilisent comme électrode de référence une solution Li_2S_6 -THF. Les voltammogrammes qu'ils ont obtenus sont très semblables pour les deux premières vagues de réduction à ceux de Martin et Sawyer ; ils comportent trois réductions situées à -0,19, -0,57 et -1,67 V et une vague d'oxydation située à +0,285 V. Pour ces auteurs, les polysulfures et le soufre se réduisent de la même façon. Ils proposent que la première réduction est celle du soufre à deux électrons mais également celle des polysulfures S_n^{2-} où $n > 6$. La seconde vague est attribuée à la réduction de S_6^{2-} pour donner S_4^{2-} et la troisième vague à la réduction de S_4^{2-} pour donner S^{2-} . La vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation de polysulfures S_n^{2-} avec $n > 6$.

VI.1.9 Jehoulet, Levillain, Li_2S_n - NH_3 et $(NH_4)_2S_n$ - NH_3 (1988-1992)

Les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide ont été étudiées de façon approfondie par Jehoulet [9-13] et Levillain [14-17] par voltampérométrie cyclique [9-14] et par la méthode des impédances électrochimiques [9-12, 14-17] en milieu neutre (Li_2S_n - NH_3) et en milieu acide ($(NH_4)_2S_n$ - NH_3).

Dans une solution de stoechiométrie $n = 4$, à cause de la dismutation incomplète de S_4^{2-} , les solutions présentent une situation inhabituelle : S_3^- et S_3^{2-} , qui sont les deux espèces d'un même couple rédox, sont présentes à l'équilibre. La voltampérométrie cyclique de ces solutions est donc assez particulière ; ils ont montré que les vagues R_1 - O_1 correspondent à un transfert monoélectronique quasiréversible (au sens des électrochimistes) entre S_3^- et S_3^{2-} . Ceci est en contradiction avec les travaux de Paris qui situait l'oxydation de S_3^{2-} en O_2 (oxydation à $1 e^-$), alors que Martin et Sawyer attribuent cette oxydation à HS_3^- . L'oxydation de S_6^{2-} se fait au niveau du massif O_3/O_4 ; le mécanisme proposé fait appel à deux oxydations successives à un électron :



Il faut rappeler que le soufre passe en solution dans l'ammoniac liquide par une dismutation redox lente et incomplète et qu'à l'équilibre le soufre qui est au degré d'oxydation zéro n'est pas sous forme S_8 cyclique. Ceci explique la forme triangulaire de la vague de réduction observée lors d'un retour de balayage anodique sur O_3/O_4 . Cette forme est caractéristique d'une espèce adsorbée à l'électrode. Elle correspond cependant à la réduction du soufre à deux électrons. Le polysulfure S_6^{2-} se réduit à un potentiel inférieur à celui de S_3^- . La réduction se fait à un électron pour donner S_6^{3-} ; la réversibilité de cette réduction a été observée à basse température. S_6^{3-} se réduit à un électron pour donner S_6^{4-} dont la réversibilité n'est pas observée ; S_6^{4-} se décompose donc très rapidement en $2 S_3^{2-}$. Les expériences en fonction de la vitesse de balayage mettent bien en évidence l'équilibre entre S_3^- et S_6^{2-} .

Dans l'ammoniac liquide, l'ensemble des études en fonction de la concentration, de la stœchiométrie, de la température et de la vitesse de balayage permet d'étayer solidement l'interprétation des résultats électrochimiques.

VI.1.10 Kim et Park : S_8 -DMSO ; Spectroélectrochimie (1993)

Ces auteurs ont étudié la réduction du soufre dans le DMSO par couplage d'une méthode électrochimique et d'une méthode spectroscopique (spectrophotométrie) [18]. Les études électrochimiques ont été effectuées sur électrode de platine. L'électrode de quasi référence était une électrode d'argent. Les spectres d'absorption ont été obtenus grâce à un spectrophotomètre rapide, mais sans effectuer de mesures aux temps courts. L'obtention des spectres d'absorption s'est faite par réflexion sur l'électrode de platine. Les spectres d'absorption sont pris à différents instants pendant une électrolyse à un potentiel choisi, et non pas pendant la réalisation d'un voltammogramme. Ils ont également utilisé les spectres obtenus par voltabsorptométrie cyclique dérivée (DCVA), méthode qui consiste à enregistrer, dans un premier temps, l'absorbance donnée à une longueur d'onde en fonction du potentiel ; on dérive ensuite l'absorbance en fonction du temps. Ceci fournit donc des courbes représentant la dérivée de l'absorbance par rapport au temps en fonction du potentiel. Les voltammogrammes obtenus sont très semblables à ceux obtenus par les auteurs antérieurs, mais la pré vague située avant R_1 n'est pas observée. Ceci leur fait dire que leurs solutions sont très bien préparées sans aucune trace d'eau. Kim et Park aboutissent à des conclusions déjà évoquées par d'autres auteurs :

- i) la réduction à deux électrons de S_8 conduit à la formation de S_8^{2-} ,
- ii) S_8^{2-} se dismute pour donner S_6^{2-} qui est en équilibre avec S_3^- ,
- iii) S_8^{2-} peut également se dismuter pour donner S_4^{2-} et S_3^{2-} comme espèces plus réduites que S_8^{2-} . L'existence de ces polysulfures plus réduits que S_6^{2-} est basée sur l'observation de bandes

d'absorption dans l'UV lors d'électrolyses effectuées à des potentiels compris entre ceux des vagues R_0 et R_1 . Ces interprétations nous semblent très discutables car nous avons montré dans les chapitres II et III que la région de l'UV est une région très complexe où absorbent beaucoup de polysulfures (S_3^- et S_6^{2-} par exemple, mais également S_8 et S^{2-}),

iv) la seconde vague de réduction observée est attribuée aux réductions simultanées des polysulfures S_8^{2-} et S_3^- qui conduisent à la formation de S_8^{4-} et S_3^{2-} . Ils indiquent que la décomposition de S_8^{4-} pourrait s'effectuer suivant deux modes différents conduisant à la formation de S_4^{2-} et S_3^{2-} . Ils suggèrent aussi que R_1 pourrait être la réduction de S_6^{2-} . Ces auteurs sont donc les premiers à indiquer que S_6^{2-} et S_3^- pourraient se réduire au même potentiel.

Deux vagues d'oxydation sont observées en retour de balayage cathodique. Elles sont attribuées à l'oxydation de S_3^{2-} et à l'oxydation du produit de la réaction S_4^{2-} respectivement. Ces oxydations conduisent, toutes les deux, à la formation de S_3^- . Les auteurs concluent que les réactions chimiques et électrochimiques qui suivent sont complexes mais aboutissent à la formation de soufre S_8 .

VI.1.11 Le Guillanton : S_8 -DMF ; réduction et oxydation (1989-1993)

Le Guillanton [19] a essentiellement travaillé sur la synthèse de molécules organiques à partir du sulfure ou des polysulfures générés électrochimiquement. Il n'a donc pas étudié la réduction du soufre, mais s'est surtout basé sur les travaux effectués par les auteurs antérieurs. Par contre, il s'est récemment intéressé à l'oxydation du soufre [20] qu'il situe vers 2,0-2,2V (par rapport à une électrode au calomel saturé). Il conclut à une oxydation à seize électrons conduisant ainsi au cation S^{2+} mais il ne précise pas sur quelle base il a déterminé ce nombre d'électrons, qui paraît relativement important.

VI.1.12 Xie Nai-Xian et Huang Yi-Xiang : S_8 -DMSO ; simulation et utilisation des semi-dérivées (1988-1989)

Ces travaux [21,22] sont examinés à la fin de cette étude des travaux antérieurs car ils se rapprochent très fortement des nôtres. Ils sont très novateurs en ce qui concerne le traitement des voltammogrammes. Ils ont utilisé les voltammogrammes de semi-différentielle, ainsi que les différentielles 2,5 (c'est-à-dire les dérivées des voltammogrammes semi-différentielles) afin de mieux interpréter leurs voltammogrammes. Nous expliquerons dans la section suivante à quoi correspondent ces voltammogrammes. Ils ont aussi effectué des simulations de voltammogrammes concernant la réduction du soufre S_8 . Leurs études ont été effectuées sur électrodes de platine ; leur électrode de référence était une électrode d'argent plongée dans une solution TEAP-DMF de concentration 0,1 M. Cette électrode de référence possède un potentiel bien défini par rapport au ferrocène. L'étude de la première réduction les conduit à remarquer que les potentiels des vagues de réduction et d'oxydation sont fortement séparés (plus de 500 mV) ; ceci traduit pour eux une irréversibilité de la réduction du soufre. Ils étudient l'intensité de la vague R_0 en fonction de la concentration de soufre à différentes vitesses de balayage ; ils observent, alors, que pour des

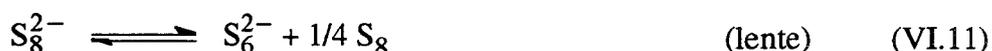
vitesse supérieure à 70 mV/s, la variation de $\log(I_p(R_0)) = f(\log V)$ est linéaire ; dès que la vitesse est inférieure à 70 mV/s, cette variation n'est plus linéaire et l'intensité de R_0 croît fortement. De plus, ils n'observent pas d'élargissement de cette vague lors d'un effet de vitesse. Ils en déduisent donc que la réduction du soufre n'est pas réversible et que l'on peut négliger la réaction chimique homogène consécutive au transfert quand la vitesse de balayage est supérieure à 70 mV/s ; ils attribuent l'augmentation de l'intensité de R_0 à une propriété autocatalytique de la réaction de dismutation de S_8^{2-} ; en effet, la dismutation de S_8^{2-} conduit à la formation de soufre. Ce phénomène n'étant observé que pour des vitesses de balayage inférieures à 70 mV/s, ils en concluent que la réaction de dismutation de S_8^{2-} est très lente.

Pour la vague d'oxydation O_4 , ils observent les mêmes caractéristiques que pour la vague R_0 ; cette vague d'oxydation est donc irréversible sans réaction chimique homogène. Les vagues d'oxydation et de réduction correspondent donc à un transfert simple ; cependant, l'écart en potentiel est grand. Ils pensent donc que les coefficients de transfert des mécanismes correspondant sont différents. Par les relations reliant $\alpha.n_a$ et $\beta.n_a$ (où α et β sont les coefficients de transfert associés à la réduction et l'oxydation respectivement, n_a est le nombre d'électrons échangés) à la largeur des vagues observées sur les voltammogrammes et par la méthode semi-différentielle, ils obtiennent des valeurs de $\alpha.n_a = 0,5$ et $\beta.n_a = 0,25$. La somme $\alpha.n_a + \beta.n_a$ étant différente de deux, ils considèrent que la vague R_0 ne peut être traitée comme un transfert simple à deux électrons. Ils proposent donc :



Le nombre d'électrons échangés dans R_0 et O_4 est alors facilement accessible et les coefficients de transfert sont donc égaux, respectivement, à $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,25$.

Les voltammogrammes dérivés 2,5 fois (encore appelés différentielles 2,5) obtenus lors de l'étude d'une solution électrolysée à -1,27 V, montrent que la vague d'oxydation se dédouble (O_4/O_5). Le voltammogramme dérivé 2,5 fois, obtenu lors de l'étude d'une solution non électrolysée, ne fait apparaître que la vague O_5 . Ils en déduisent que S_8^{2-} s'oxyde en O_5 et S_8^{2-} en O_4 (-0,380 et -0,502 V respectivement). Les simulations effectuées sur la vague R_0 , en proposant comme mécanisme :



sont en bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux, au moins pour le potentiel des vagues. Ils exploitent leur modèle pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces et les constantes de vitesse des équations VI.9 et VI.10.

L'étude de la seconde vague de réduction comporte, à notre avis, beaucoup d'erreurs. Ils indiquent que S_8^{2-} et (S_6^{2-}/S_3^-) se réduisent au même potentiel (-1,57 V), mais attribuent les vagues d'oxydation situées à -1,50, -0,96 et -0,60 V (O_1 , O_2 et O_3 respectivement) aux oxydations

respectives de S_8^{4-} , S_3^- et S_4^{2-} ; ceci nous paraît incorrect compte tenu des travaux effectués dans l'ammoniac liquide (Paragraphe VI.1.9). On peut donc résumer leurs travaux par le tableau VI.1.

Ces travaux sont très intéressants car les auteurs ont fait appel à des traitements mathématiques afin d'exploiter au mieux leurs voltammogrammes. Ils ont été les premiers à tenter une simulation de la vague de réduction du soufre. Leurs conclusions sont cependant relativement semblables à celles des autres travaux. Tous sont d'accord pour dire que la réduction du soufre s'effectue à deux électrons. Par contre, le mécanisme de formation de S_3^- et de S_6^{2-} n'est pas clarifié. Beaucoup d'hypothèses se contredisent. En effet, les espèces produites lors de la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} et par conséquent, les diverses vagues d'oxydation ne sont pas identifiées de façon certaine. Nous allons, dans la suite de ce chapitre, montrer que la réduction du soufre ne peut être comprise que si l'oxydoréduction des ions polysulfures est clairement établie. Nous verrons donc que le soufre S_8 se réduit à deux électrons pour donner une espèce cyclique stabilisée à basse température. L'ouverture de cette espèce conduit à la formation de S_8^{2-} et la réduction de S_8^{2-} conduit à la formation de S_3^- et de S_6^{2-} . Nous montrerons que les deux premières vagues de réduction, notées R_0 et R_1 , sont suivies de plusieurs autres vagues de réduction qui seront attribuées. Les vagues d'oxydations observées seront également attribuées. Ces attributions seront à rapprocher de celles effectuées dans l'ammoniac liquide. Nous estimons, également, que la réduction du soufre dans les solvants dans lesquels le soufre reste sous forme S_8 ne peut être bien comprise que si l'électrochimie des ions polysulfures a été clairement établie. Il nous a donc semblé intéressant de réexaminer la réduction de soufre dans le DMF par le biais des études électrochimiques effectuées sur les solutions Li_2S_n -DMF.

Tableau VI.1 :

Potentiel des vagues observées lors de la réduction électrochimique du soufre et réactions électrochimiques associées à ces vagues [21, 22].

Réaction	Potentiel des vagues (V) (100mV/s) par rapport à l'électrode d'argent.
$S_8 + 2e^- \longrightarrow S_8^{2-}$	-1,02 (R_0)
$S_8^{2-} \longrightarrow S_8 + 2e^-$	-0,50 (O_3)
$S_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow S_8^{4-}$	-1,57 (R_1)
$S_8^{4-} \longrightarrow S_8^{2-} + 2e^-$	-1,51 (O_1)
$S_6^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2 S_3^-$ (ou S_6^{4-})	-1,57 (R_1)
$2 S_3^- \longrightarrow S_6^{2-} + 2e^-$	-0,96 (O_2)
$S_4^{2-} \longrightarrow 1/2 S_8 + 2e^-$	-0,60 (O_3)
$S_6^{2-} \longrightarrow 3/4 S_8 + 2e^-$	-0,38 (O_5)

VI.2 Études électrochimiques : méthodes expérimentales et traitement des données

VI.2.1 Principe de la voltampérométrie cyclique et matériels utilisés

La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier linéairement le potentiel avec le temps selon un cycle décrit par la figure VI.2 et à enregistrer le courant pendant cette variation.

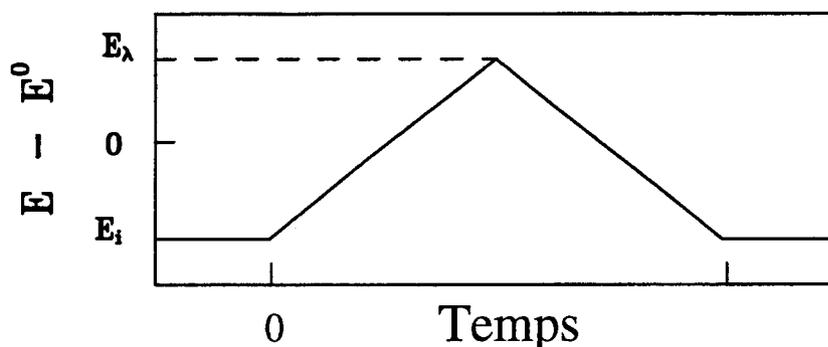


Fig. VI.2.a) : Balayage cyclique de potentiel.

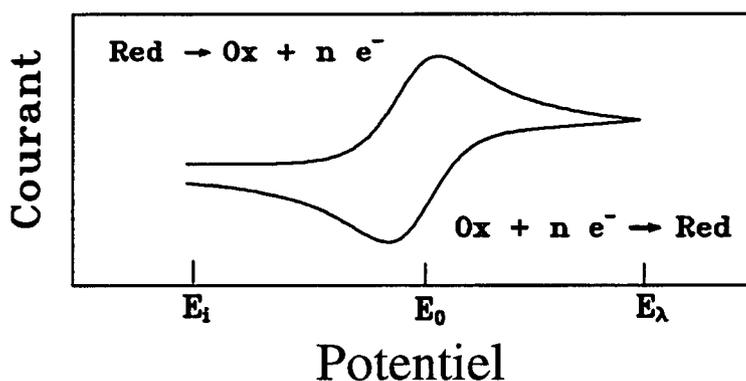


Fig. VI.2.b) : Courbe intensité-potential (voltammogramme) obtenu lors d'un balayage cyclique de potentiel pour un transfert réversible.

Les solutions non agitées contiennent un électrolyte support ; le seul mode de transfert de matière pour les espèces électroactives est la diffusion. La concentration de cet électrolyte support a été choisie égale à 0,5 M, quelle que soit la concentration du soluté de façon à maintenir constante la force ionique du milieu. L'électrolyte support choisi est le TEAP (TétraEthyl Ammonium Perchlorate) (Aldrich ; 99,9 %) conservé en boîte à gants. La concentration du soluté est toujours relativement faible ($\leq 10^{-2}$ M) pour des raisons de solubilité et également pour conserver un rapport $\frac{[\text{TEAP}]}{[\text{Li}_2\text{S}_n]} \geq 50$. La figure VI.3 montre les voltammogrammes des solutions TEAP-DMF 0,5 M pour un balayage anodique et un balayage cathodique. On remarquera que seules deux oxydations parasites lointaines sont observées dans ces solutions. Le TEAP offre l'avantage d'être relativement soluble dans le DMF, même à basse température.

L'influence de la température est étudiée en plongeant nos cellules dans un bain d'alcool à température variable. Ceci nécessite donc une étanchéité parfaite de la cellule. Le corps de la

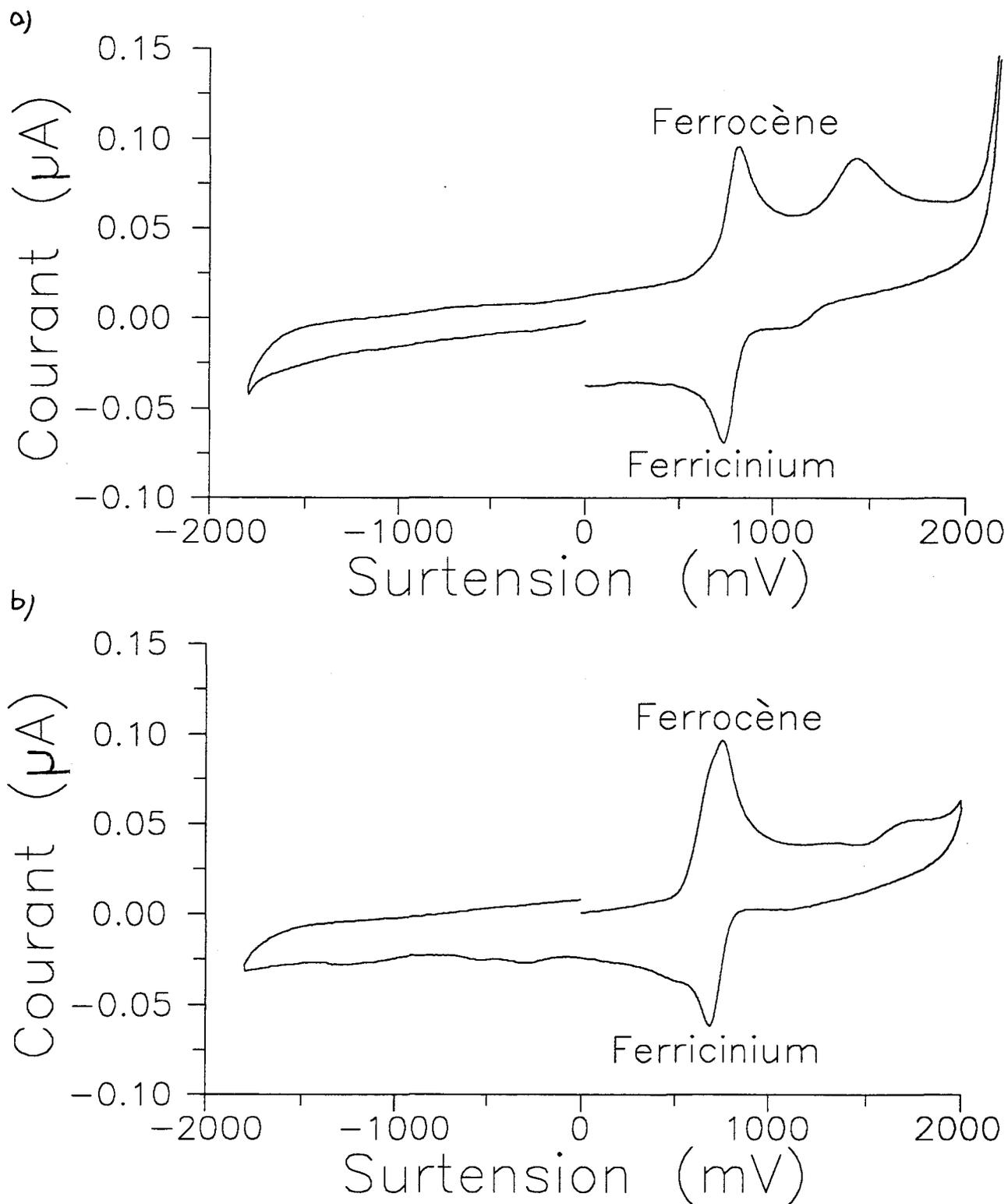


Fig. VI.3 : Voltammogramme d'une solution ferrocène-DMF, 10^{-3} M, à température ambiante ; la concentration en TEAP est de 0,5 M. La vitesse de balayage est de 2 V/s. En départ cathodique (a), nous n'observons pas de vague de réduction ; en départ anodique (b), en plus de la vague d'oxydation du ferrocène, nous observons deux vagues d'oxydation à 600 et 1100 mV par rapport au couple ferricinium/ferrocène.

cellule, de forme conique, est réalisé en pyrex et sur le dessus sont implantés quatre cols rodés (rodavis) permettant l'installation des électrodes et le remplissage de la cellule.

Cette cellule peut être connectée à une ligne à vide. En effet, les solutions étudiées étant très sensibles à l'oxygène, la cellule est d'abord pompée puis isolée avant d'être transférée dans la boîte à gants où la solution à étudier y sera transférée.

L'électrode de travail est une électrode d'or de type Tacussel de 2 mm de diamètre, ce qui permet de considérer que nous sommes toujours dans les conditions de diffusion plane semi-infinie.

L'électrode de quasi-référence et la contre-électrode sont des tiges de tungstène. Le tungstène est chimiquement et électrochimiquement neutre pour les solutions. Le potentiel d'équilibre des solutions (entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) est nul, à quelques mV près. Le signe des surtensions appliquées à partir de ce potentiel, c'est-à-dire la direction du balayage, peut être positif (balayage anodique) ou négatif (balayage cathodique). Dans la suite de ce chapitre, les expressions de "départ cathodique" ou "départ anodique" seront utilisées pour préciser la direction du balayage. La position des électrodes dans la cellule a été choisie pour que la distance entre celles-ci soit la plus faible possible, pour minimiser la correction de chute ohmique. Ainsi pour l'étude qualitative des voltammogrammes, nous n'avons pas jugé utile de compenser la faible chute ohmique existant. Le potentiel est donc appliqué à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de quasi-référence ; le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Le potentiel des vagues de réduction et d'oxydation est déterminé par rapport au couple ferrocène/ferricinium pris comme référence. Les valeurs obtenues sont données à la fin de ce chapitre.

Les voltammogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat galvanostat E.G.G. 273 piloté par un logiciel de notre conception ou par un potentiostat BAS 100 B piloté par un logiciel commercial. Le potentiostat E.G.G. permet des excursions en potentiel de 2 V par rapport au potentiel de départ, le BAS 100 B permet d'effectuer des excursions de 3 V.

Nous verrons ci-dessous que les voltammogrammes expérimentaux peuvent être traités numériquement pour obtenir les voltammogrammes "déconvolués". Les caractéristiques de ces voltammogrammes sont également présentés.

VI.2.2 Déconvolution des voltammogrammes

Considérons un système redox, dans les conditions de la diffusion linéaire semi-infinie, étudié par une technique potentiostatique qu'il n'est pas nécessaire de préciser pour l'instant :



Pour déterminer le courant $i(t)$ traversant le système, il faut résoudre, pour Ox et R, les équations de Fick

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x^2} \quad [\text{VI.12.a}] \quad \frac{\partial C_{\text{R}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 C_{\text{R}}(x,t)}{\partial x^2} \quad [\text{VI.12.b}]$$

pour les conditions aux limites suivantes :

$$t \leq 0 \quad C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^* \quad [VI.13.a] \quad C_R(x,0) = C_R^* = 0 \quad [VI.13.b]$$

$$t > 0 \quad C_{Ox}(\infty, t) = C_{Ox}^* \quad [VI.14.a] \quad C_R(\infty, t) = C_R^* = 0 \quad [VI.14.b]$$

$$\frac{i(t)}{nFS} = k^0 \left[C_R(0, t) \cdot \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E(t) - E^0)\right) - C_{Ox}(0, t) \cdot \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} (E(t) - E^0)\right) \right] \quad [VI.15.a]$$

$$= D_R \left(\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad [VI.15.b]$$

Le choix de $C_R^* = 0$ pour $t \leq 0$ implique d'imposer un potentiel d'électrode initial, E_i , plus positif que E^0 . Notons que les signes dans les équations [VI.15.a] et [VI.15.b] correspondent aux conventions IUPAC : courant d'oxydation pris positif.

La résolution des équations de Fick [VI.12.a et VI.12.b] est généralement menée à l'aide de la transformée de Laplace. Les conditions [VI.13.a et VI.13.b] et [VI.14.a et VI.14.b] conduisent aux expressions :

$$\bar{C}_{Ox}(x, s) = \frac{C_{Ox}^*}{s} + A_{Ox} \cdot \exp\left(-\left(\frac{s}{D_{Ox}}\right)^{\frac{1}{2}} x\right) \quad [VI.16.a]$$

$$\bar{C}_R(x, s) = A_R \cdot \exp\left(-\left(\frac{s}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}} x\right) \quad [VI.16.b]$$

La condition [VI.15.b] et les relations [VI.16.a et VI.16.b] entraînent :

$$i(s) = -nFSD_{Ox} A_{Ox} \left(-\frac{s}{D_{Ox}}\right)^{\frac{1}{2}} = nFSD_R A_R \left(-\frac{s}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}}$$

L'expression de A_{Ox} et celle de $\bar{C}_{Ox}(0, s)$ s'écrivent donc :

$$A_{Ox} = \frac{1}{nFSD_{Ox}^{1/2}} \cdot i(s) \cdot s^{-1/2}$$

$$\bar{C}_{Ox}(0, s) = \frac{C_{Ox}^*}{s} + \frac{1}{nFSD_{Ox}^{1/2}} \cdot i(s) \cdot s^{-1/2} \quad [VI.17]$$

La transformée de Laplace inverse donne $C_{Ox}(0, t)$, c'est-à-dire la variation avec le temps de la concentration de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode :

$$L^{-1}(\bar{C}_{Ox}(0, s)) = L^{-1}\left(\frac{C_{Ox}^*}{s}\right) + \frac{1}{nFSD_{Ox}^{1/2}} L^{-1}(s^{-1/2} \cdot i(s)) \quad [VI.18]$$

$$C_{0x}(0, t) = C_{0x}^* + \frac{1}{nFSD_{0x}^{1/2}} \cdot L^{-1}(s^{-1/2} \cdot i(s))$$

Le dernier terme de cette équation peut être déterminé par le théorème de convolution :

$$\text{si } f(s) = L\{F(t)\} \quad \text{et} \quad g(s) = L\{G(t)\} \quad \text{alors} \quad L^{-1}(f(s) \cdot g(s)) = \int_0^t F(t-\tau) \cdot G(\tau) \cdot d\tau$$

Dans la solution présente (Eq VI.18),

$$f(s) = s^{-1/2} \rightarrow F(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{t^{1/2}}$$

$$g(s) = i(s) \rightarrow G(t) = i(t)$$

d'où

$$C_{0x}(0, t) = C_{0x}^* + \frac{1}{nFSD_{0x}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad [\text{VI.19.a}]$$

Le même type de calcul pour l'espèce réduite conduit à

$$C_{R(0,t)} = -\frac{1}{nFSD_R^{1/2}} \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} \cdot d\tau \quad [\text{VI.19.b}]$$

Dans une expérience à potentiel contrôlé (C_{0x}^* , $C_R^* = 0$, diffusion linéaire semi-infinie), le courant est mesuré en fonction du temps. La grandeur $I_c(t)$ définie par :

$$I_c(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} \cdot d\tau \quad [\text{VI.20}]$$

peut être calculée ; elle donne la variation, avec le temps, de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode :

$$I_c(t) = (C_{0x}(0, t) - C_{0x}^*) \cdot nFSD_{0x}^{1/2} \quad [\text{VI.21.a}]$$

$$I_c(t) = -C_R(0, t) \cdot nFSD_R^{1/2} \quad [\text{VI.21.b}]$$

Il faut noter que ces expressions sont indépendantes du type de perturbation en potentiel et des caractéristiques du transfert électronique. En effet, l'équation [VI.15.a] qui contient ces paramètres n'a pas été utilisée. Remarquons aussi que la loi de transformation du courant expérimental (équation [VI.20]), souvent appelée convolution du courant, ($I_c(t)$ souvent appelé courant convolué) est donc une transformation naturelle pour toutes les techniques potentiostatiques dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie. Elle conduit à une représentation des résultats expérimentaux indépendante de la technique expérimentale. Il est en effet important de noter que l'expression $I_c(t)$ est valable quel que soit le potentiel $E(t)$ imposé à l'électrode (variation linéaire ou pulsée) et qu'aucune hypothèse n'a été faite sur les cinétiques à l'électrode.

Selon Rieman et Liouville, cités par Jin *et al.* [23], on note habituellement :

$$I_c(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} \cdot d\tau = \frac{d^{-1/2}i(t)}{dt^{-1/2}} \quad [\text{VI.22}]$$

ou

$$i(t) = \frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} I_c(t)$$

Le courant convolué $I_c(t)$ est l'intégrale d'ordre 0.5 (semi-intégrale) du courant expérimental. La dérivée, par rapport au temps, du courant convolué $I_c(t)$ est donc la semi-dérivée du courant. Nous l'appelons courant déconvolué $I_D(t)$:

$$I_D(t) = \frac{d}{dt} I_c(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \right] = \frac{d}{dt} \left(\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} i(t) \right) = \frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} i(t) \quad [\text{VI.23}]$$

Pour une expérience de voltampérométrie cyclique et dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide, les différents courants, pour la première partie du balayage, sont donnés par les relations suivantes :

Courant [24]:
$$i(t) = -nFSC_{0x}^* \cdot D_{0x}^{1/2} \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot \chi(at) \quad [\text{VI.24}]$$

Courant convolué :
$$I_c(t) = -nFSC_{0x}^* \cdot D_{0x}^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E(t) - E_{1/2})\right)} \quad [\text{VI.25}]$$

avec
$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{D_R}{D_{0x}} \right)^{1/2}$$

Courant déconvolué :
$$I_D(t) = -\frac{n^2 F^2}{RT} \cdot S \cdot C_{0x}^* \cdot D_{0x}^{1/2} \cdot v \cdot \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} (E(t) - E_{1/2})\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E(t) - E_{1/2})\right)\right)^2} \quad [\text{VI.26}]$$

L'équation [VI.24] est l'expression classique de la courbe de voltampérométrie [24]. Le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. L'expression [VI.25] du courant convolué est analogue à celle d'une courbe polarographique classique. Elle est indépendante de la vitesse de balayage. L'expression [VI.26] montre que le courant déconvolué, I_D , est équivalent au courant obtenu en voltampérométrie dans le cas d'une cellule en couche mince (diffusion linéaire finie) ou dans le cas d'espèces électroactives adsorbées sur électrode [25]. On remarque qu'un voltammogramme déconvolué possède des caractéristiques beaucoup plus intéressantes qu'un voltammogramme classique. Le profil des vagues du voltammogramme déconvolué est symétrique et triangulaire parce que l'influence de la diffusion en $t^{-1/2}$ est "gommée" par la déconvolution. Notons que le courant déconvolué est proportionnel à la vitesse de balayage.

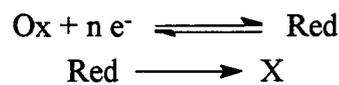
La figure VI.4 illustre les variations des courants (expérimental, convolué, déconvolué) en fonction du potentiel dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide. Contrairement au

courant convolué, le courant déconvolué permet de mettre en évidence la “renversabilité” du phénomène d’oxydo-réduction ($E_{pa} = E_{pc} = E_{1/2}$; $I_{pa} = I_{pc}$). Un autre intérêt du courant déconvolué est de mieux mettre en évidence deux réactions de transfert électronique de potentiels standards voisins (Fig. VI.5).

VI.2.3 Principe de la simulation

Nous présentons, dans ce paragraphe, le système à résoudre et les principes des simulations qui sont effectuées sur la réduction électrochimique du soufre (Chap. VI.5). Nous ne développerons pas le formalisme mathématique présenté dans la thèse de Levillain [14]. Ce paragraphe a pour but de décrire les principales idées de ces formalismes afin d'en dégager les divers avantages et inconvénients.

Considérons le cas du mécanisme EC, réaction de transfert électronique à l'électrode couplée à une réaction chimique irréversible en solution :



Pour calculer le courant en fonction du potentiel, il faut résoudre les secondes lois de Fick, dans les conditions de diffusion plane semi-infinie, pour les espèces Ox et Red.

La méthode classique consiste à remplacer les équations différentielles par leur équivalent en différences finies, en décomposant le temps en intervalles Δt et l'espace en intervalles de volume d'épaisseur Δx [27, 28]. Pour obtenir une bonne précision, il faut diminuer la taille des éléments Δt et Δx ; ceci détermine le nombre d'itérations nécessaire et donc le temps de calcul. En effet, les deux paramètres sont liés : plus Δt est petit, plus le nombre d'éléments de volume à considérer augmente. Dans ces conditions, la concentration de l'espèce réduite dans l'élément de volume n , au temps $t+\Delta t$, est donnée par la relation explicite [25] :

$$C_{(n,t+\Delta t)} = C_{(n,t)} + D \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot [C_{(n+\Delta x, t)} - 2 \cdot C_{(n, t)} + C_{(n-1, t)}] - k \cdot \Delta t \cdot C_{(n,t)} \quad (\text{VI.27})$$

Le dernier terme représente la perturbation apportée par la réaction chimique en phase homogène. Il est évident que le calcul sera d'autant plus exact que ce terme sera faible devant le terme de diffusion. Ceci empêche de traiter le cas des réactions rapides, car il faudrait alors choisir un intervalle de temps très petit, avec la conséquence d'un temps de calcul prohibitif. Pour lever cette contrainte, Joslin et Pletcher [29] ont proposé de décomposer l'espace en intervalles inégaux pour tenir compte du fait que le gradient de concentration est plus important au voisinage de l'électrode. Dans nos simulations, la variation exponentielle suggérée par Feldberg [30] a été retenue. Cette démarche permet de traiter, en des temps raisonnables, le cas de cinétiques relativement rapides.

Les voltammogrammes simulés seront déconvolués de la même façon que les voltammogrammes expérimentaux pour être comparés aux voltammogrammes expérimentaux déconvolués. Les figures VI.6.a) et VI.6.b) présentent respectivement le courant et le courant

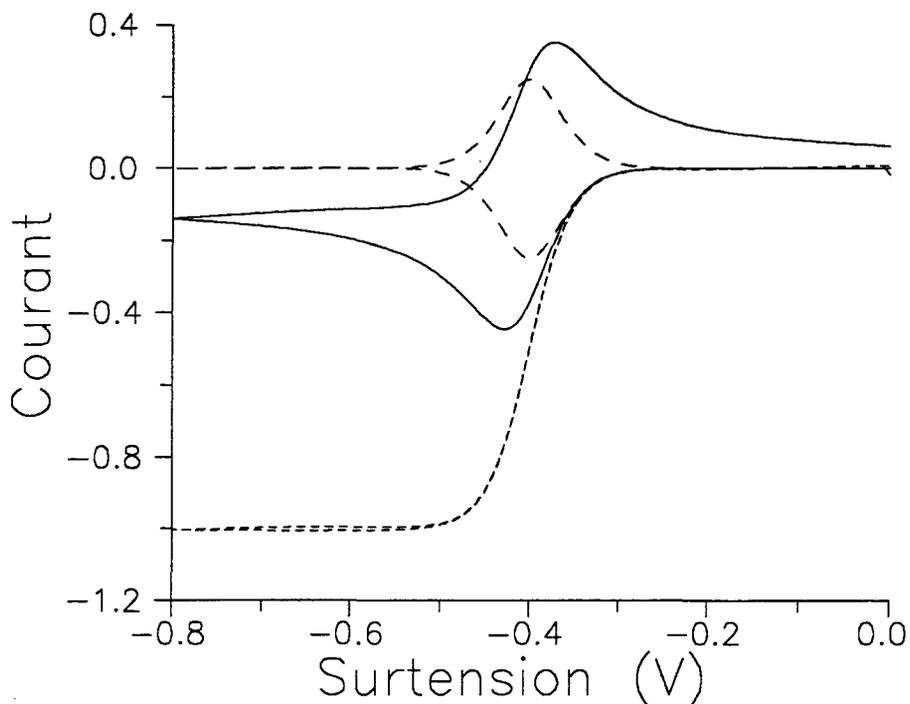


Fig. VI.4 : Simulation de la réduction monoélectronique d'une espèce, dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide. Le produit de la réduction est stable et peut donc se réoxyder. Les voltammogrammes convolué (---) et déconvolué (—) sont également représentés dans cette figure.

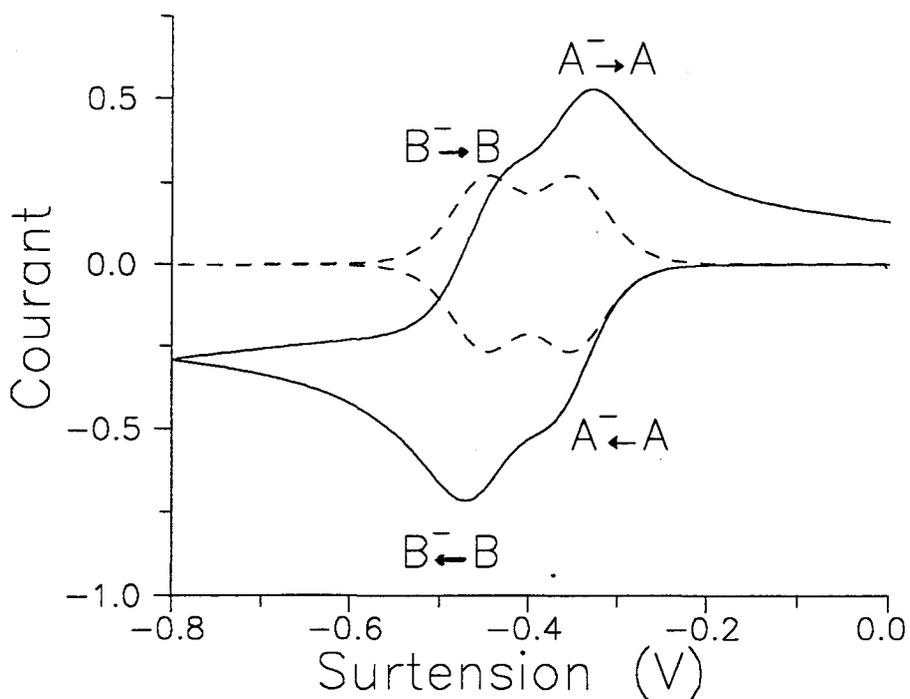


Fig. VI.5 : Simulation de la réduction et de la réoxydation monoélectronique de deux espèces A et B, dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide, et sans cinétique de décomposition des produits de réduction. Le potentiel standard des couples (A/A⁻) et (B/B⁻) est séparé de 100 mV. La présentation sous forme du voltammogramme déconvolué (---) permet l'observation des deux vagues de réduction et d'oxydation, ce que permet plus difficilement le voltammogramme classique.

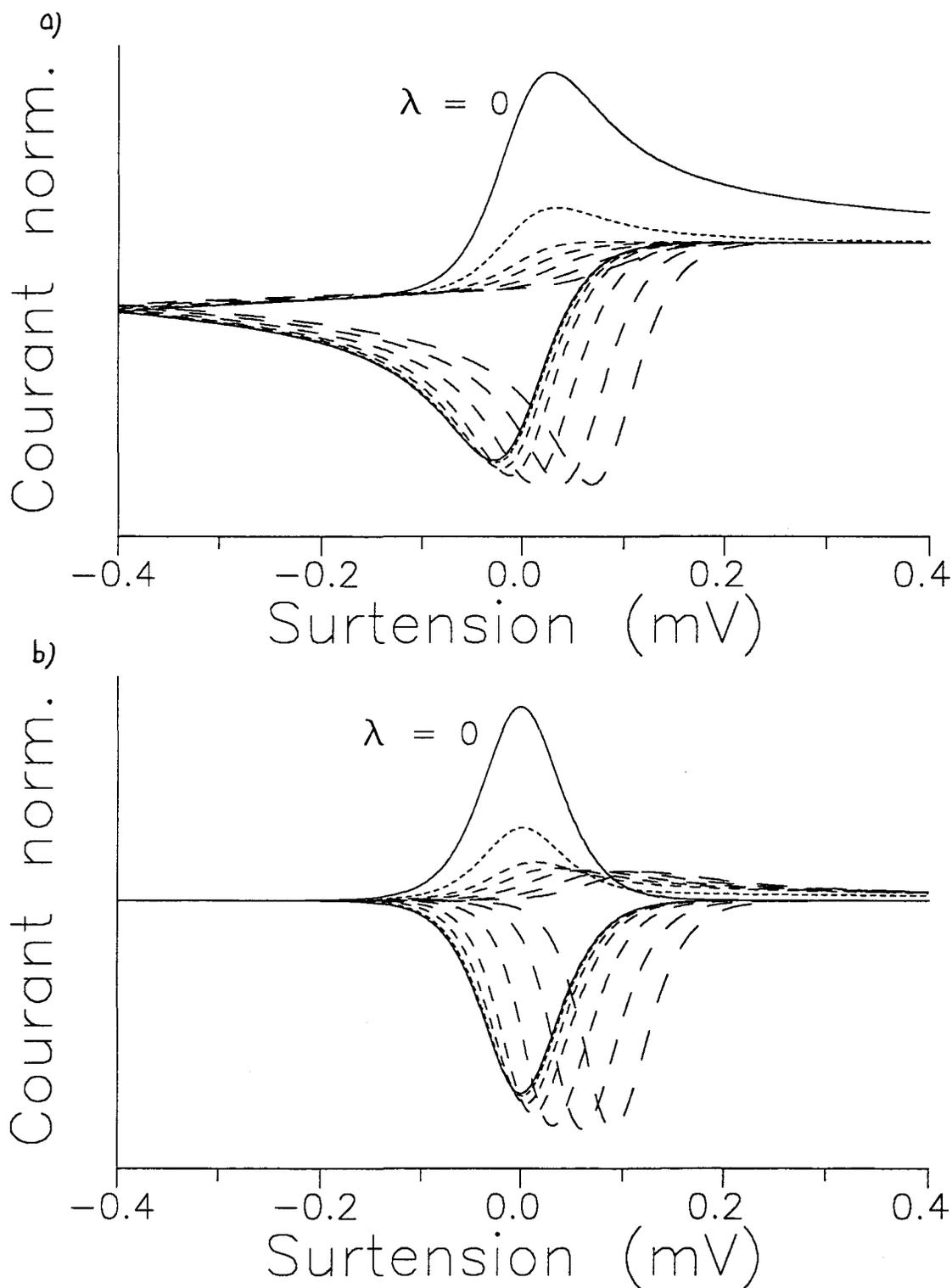


Fig. VI.6 : Simulation d'un mécanisme EC dans le cas d'un transfert infiniment rapide (a). Le paramètre λ est un paramètre cinétique de décomposition de l'espèce réduite : $\lambda=0$ correspond au cas où l'espèce réduite est stable. Plus λ augmente, plus la vague de réduction se déplace et l'intensité de la vague d'oxydation diminue. Cependant, les voltammogrammes déconvolués (b) présentent un courant d'oxydation pour des valeurs élevées de λ . Ce pic n'est pas la réoxydation de l'espèce réduite. Ce pic est un "artefact" de ce mode de représentation.

déconvolué normalisés obtenus par simulation pour le mécanisme EC dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide. Le paramètre de ces courbes est le paramètre sans dimension $\lambda = k / \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot v \right)$. Pour $\lambda=0$, l'espèce réduite est stable, le courant et le courant déconvolué sont ceux observés pour le transfert électronique simple. Quand le paramètre cinétique augmente, on observe, pour le voltammogramme et pour le voltammogramme déconvolué, une légère augmentation du courant de réduction et un déplacement du pic de réduction vers les potentiels plus positifs. Quand le paramètre cinétique augmente, le pic de réoxydation de l'espèce réduite diminue et disparaît totalement dans le cas du courant, mais dans le cas du courant déconvolué, même pour les valeurs élevées du paramètre λ un pic de courant anodique subsiste. Ce pic ne peut en aucun cas être dû à l'oxydation de l'espèce réduite qui ne s'est pas décomposée (en effet, un pic d'oxydation devrait être observé pour le courant). Ce pic doit être attribué à la courbure particulière de la variation de courant dans la deuxième partie du balayage.

VI.2.4 Présentation générale des résultats

Nous allons donner les résultats de l'étude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures dans le DMF. La figure VI.7 montre l'évolution des voltammogrammes (pour de faibles surtensions) pour différentes stoechiométries (n). Nous avons observé que le potentiel d'équilibre est pour chaque solution bien défini et dépend de la valeur de n. En effet, il est situé entre les vagues O₂ et R₁ pour des solutions Li₂S_n-DMF (n < 6) ; il est situé entre les vagues O₂ et R₀ pour les solutions Li₂S₆-DMF ; enfin il est situé à un potentiel supérieur à celui de la vague R₀ pour les solutions Li₂S_n-DMF (n > 6). Nous montrerons au fur et à mesure des sections que :

- .) la vague R₁ est la réduction des polysulfures S₆²⁻ et S₃⁻ (l'ensemble du travail permet toutefois de conclure que S₆²⁻ se réduit à un potentiel légèrement supérieur à celui de S₃⁻.)
- .) la vague O₁ est l'oxydation des polysulfures S₃²⁻ et de S₆³⁻,
- .) la vague O₂ est l'oxydation du polysulfure S₄²⁻,
- .) l'oxydation du polysulfure S₅²⁻ s'effectue à un potentiel situé entre les vagues O₂ et O₃,
- .) O₃ est l'oxydation du polysulfure S₆²⁻,
- .) O₄ est l'oxydation des polysulfures moins réduits que S₆²⁻ (S₈²⁻, S₁₀²⁻, S₄⁻),
- .) l'oxydation de ces polysulfures conduit à la formation de soufre dont la réduction se situe en R₀ ; la vague R'₀ sera attribuée à la réduction de la molécule S₆,
- .) les vagues Rp₁ et Rp₂ seront respectivement attribuées à la réduction des polysulfures S₄⁻ et S₈²⁻, alors que le polysulfure S₁₀²⁻ est réduit à un potentiel inférieur à R₁.
- .) nous montrerons également que la réduction du soufre ne conduit pas directement à la formation de S₃⁻/S₆²⁻, mais que la réduction de S₈²⁻ conduit à ces espèces. La réduction du soufre conduit à une espèce cyclique stabilisée à basse température et la décomposition de cette espèce conduit à la formation de S₈²⁻.

Nous allons maintenant présenter et interpréter les vagues de réduction et d'oxydation observées ainsi que les mécanismes électrochimiques et chimiques en solution associés au transfert électronique.

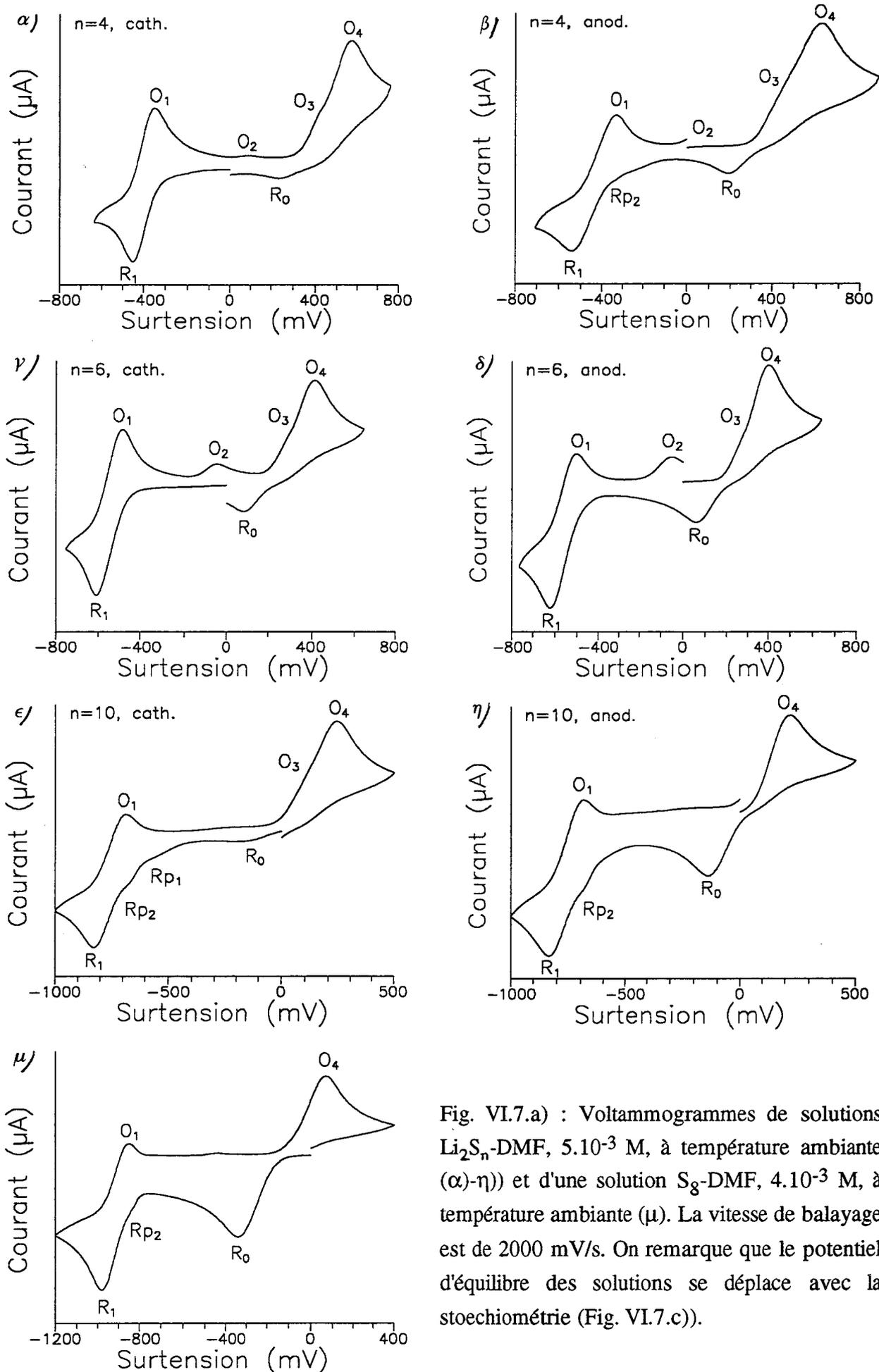


Fig. VI.7.a) : Voltammogrammes de solutions Li_2S_n -DMF, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, à température ambiante (α-η)) et d'une solution S_8 -DMF, $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, à température ambiante (μ). La vitesse de balayage est de 2000 mV/s . On remarque que le potentiel d'équilibre des solutions se déplace avec la stoechiométrie (Fig. VI.7.c)).

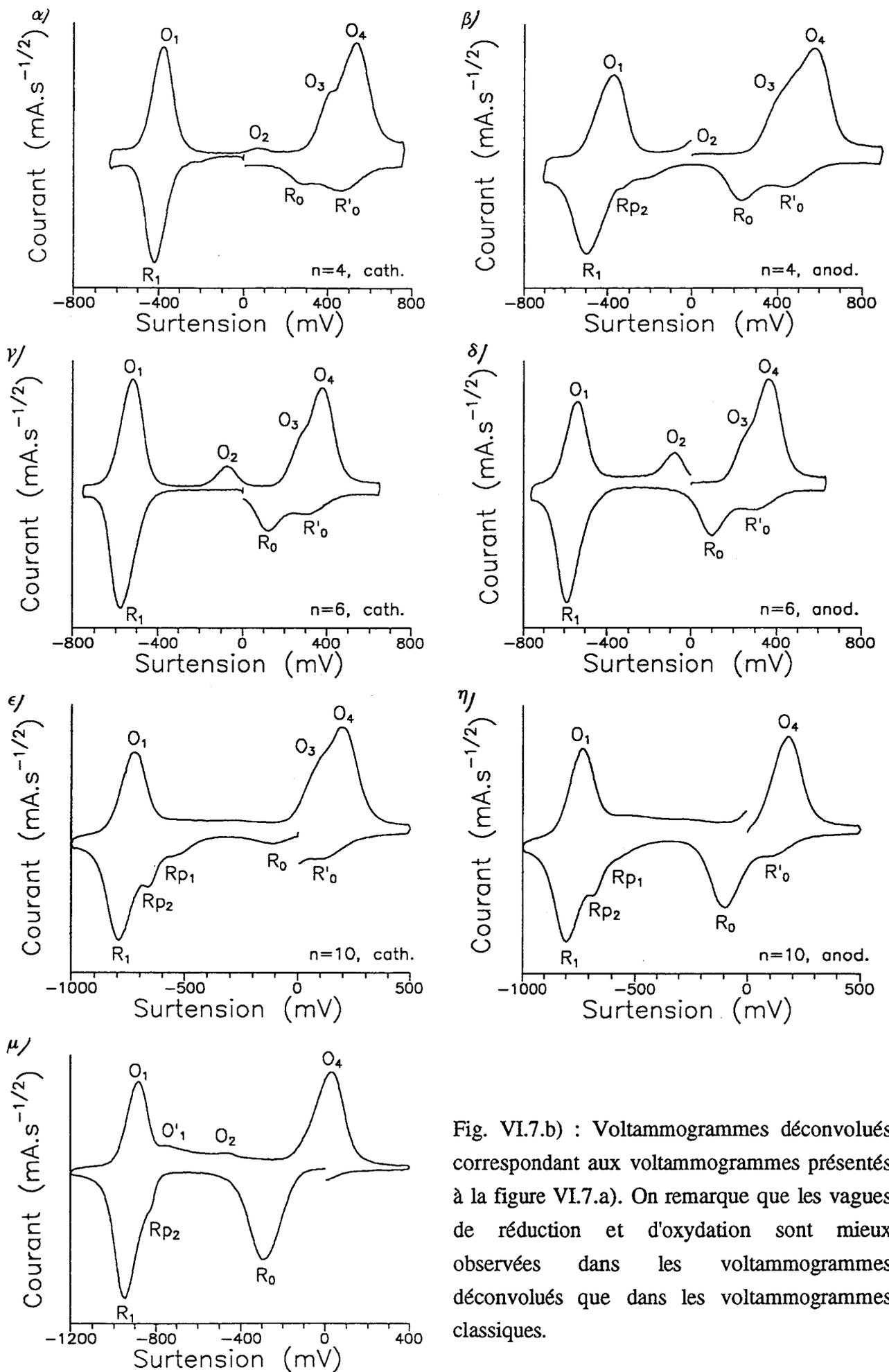


Fig. VI.7.b) : Voltammogrammes déconvolués correspondant aux voltammogrammes présentés à la figure VI.7.a). On remarque que les vagues de réduction et d'oxydation sont mieux observées dans les voltammogrammes déconvolués que dans les voltammogrammes classiques.

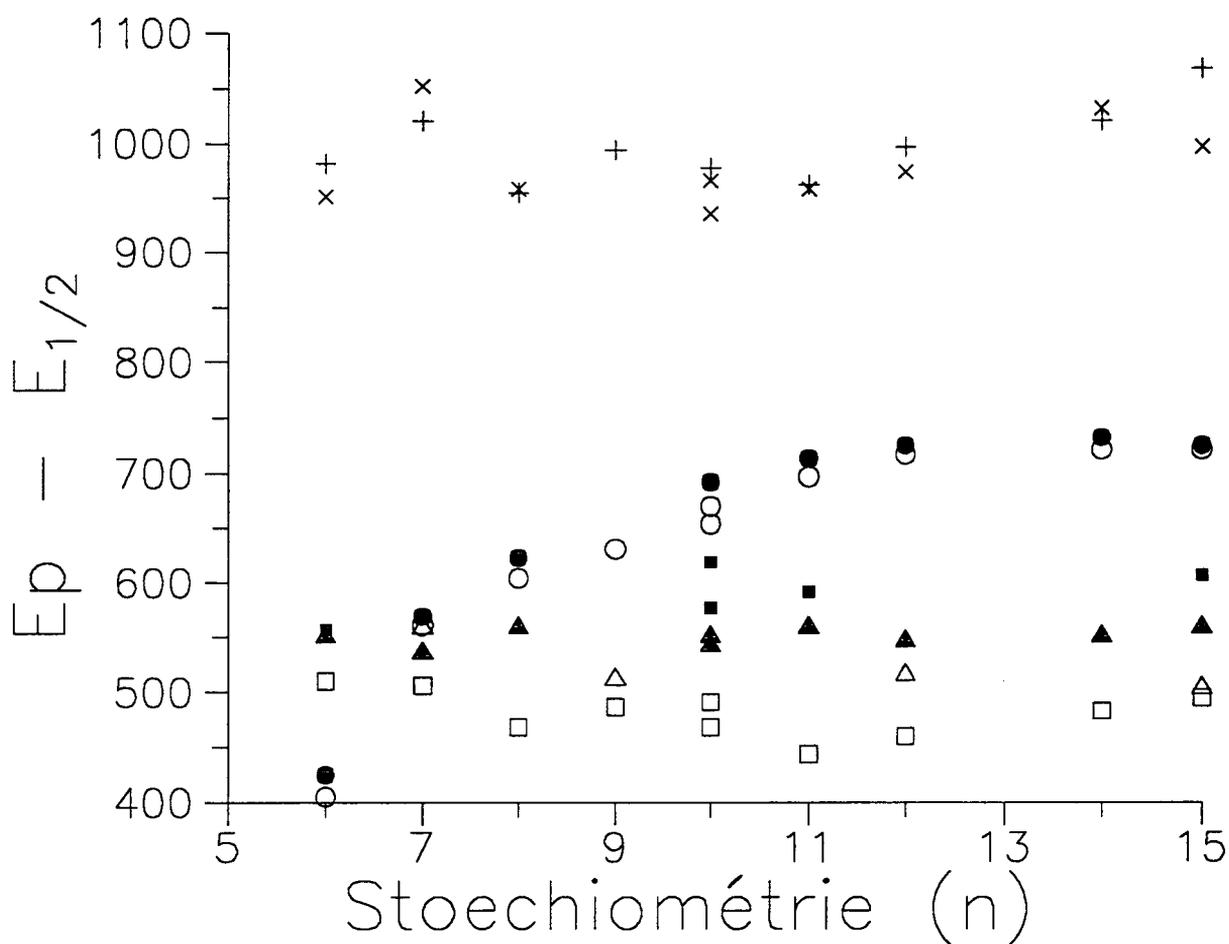


Fig. VI.7.c) : Variation du potentiel de certaines vagues d'oxydation et de réduction, et du potentiel d'équilibre, en fonction de la stoechiométrie (n). Ces potentiels ont été relevés sur des voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20°C . La vitesse de balayage est de 100 mV/s. Ces potentiels ont été pris par rapport à $E_{1/2}$ où $E_{1/2}$ représente le potentiel du couple $\text{S}_3^-/\text{S}_3^{2-}$ (R_1/O_1). Le potentiel du maximum de la vague O_3/O_4 est représenté par (+) pour les départs cathodiques et (x) pour les départs anodiques. Le potentiel d'équilibre est symbolisé par (○ et ●) pour les balayages cathodiques et anodiques respectivement. Il en est de même pour les vagues O_2 et R_0 symbolisées par (□ et ■) et (Δ et ▲) respectivement. On remarque que pour n supérieur à 6, le potentiel d'équilibre se situe à des potentiels supérieurs à R_0 . Ceci montre la présence probable de soufre dans ces solutions. Ce n'est pas le cas dans une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$. On peut donc en déduire que S_6^{2-} n'est pas dismuté dans le DMF ou s'il l'est, il l'est très faiblement.

VI.3 Études électrochimiques des solutions Li_2S_6 -DMF

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre II, ces solutions sont les plus simples. La spectrophotométrie et la RPE suggèrent même qu'elles ne contiennent que les polysulfures S_3^- et S_6^{2-} en équilibre : S_6^{2-} majoritaire à basse température, S_3^- majoritaire à température élevée ; il est à noter que dans ces solutions la présence de l'électrolyte support déplace l'équilibre de dissociation vers S_6^{2-} . Dans une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à 20°C contenant 0,5 M de TEAP la concentration de S_3^- est du même ordre de grandeur que celle de S_6^{2-} . Comme le présente la figure VI.8, on peut remarquer la présence de deux prévalges, notées Rp_1 et Rp_2 , pour un balayage cathodique. Comme nous le verrons dans la section VI.4 concernant l'étude des solutions Li_2S_n -DMF ($n > 6$), ces prévalges sont attribuées respectivement à la réduction de S_4^- et de S_8^{2-} . Ceci implique que le polysulfure S_6^{2-} est dismuté. Cependant, ces prévalges sont d'autant mieux observés que la vitesse de balayage est faible. Ceci implique que les polysulfures S_4^- et S_8^{2-} interviennent dans des équilibres chimiques. Dans une solution Li_2S_6 -DMF, la concentration de S_4^- et de S_8^{2-} à l'équilibre est très faible. La dismutation de S_6^{2-} existe mais elle est très faible. Seules les expériences électrochimiques mettent cette faible dismutation de S_6^{2-} en évidence.

VI.3.1 R_1 est la réduction de S_3^- et de S_6^{2-}

On observe expérimentalement la vague R_1 à toute température (Fig. VI.9, VI.10, VI.11). A -20°C et -60°C , on observe un effet de vitesse important sur l'intensité de la vague R_1 . Cette vague est d'autant plus intense que la vitesse de balayage est faible (Fig. VI.10 et VI.11). Par contre, à 20°C l'intensité de la vague R_1 est quasiment constante dans un vaste domaine de vitesses de balayage (Fig. VI.9). La figure VI.8.c) présente un épaulement dans la vague R_1 que nous appelons R'_1 . Nous verrons dans la section VI.5, concernant l'étude des solutions S_8 -DMF, que cet épaulement est distinct de la prévalge déjà citée Rp_2 et qu'il s'agit en fait de la réduction de S_6^{2-} . Cette démonstration sera possible car les vagues R_1 et R'_1 sont mieux résolues dans les voltammogrammes obtenus dans les solutions de soufre que dans les solutions de polysulfures. Dans les solutions de polysulfures, nous ne pouvons distinguer ces deux vagues que dans des conditions expérimentales très particulières (faible vitesse de balayage et température élevée). Nous considérerons donc, lorsque les vagues R'_1 et R_1 ne sont pas résolues, que le massif observé recouvre ces deux vagues et, par commodité, nous l'appellerons R_1 . L'observation du massif R_1 à toute température et toute vitesse de balayage nous a conduit à admettre que ce massif correspond à la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} .

L'intensité des vagues R_1 et O_1 dépend de la température. Les variations observées de ces vagues auront un rôle important dans les interprétations proposées.

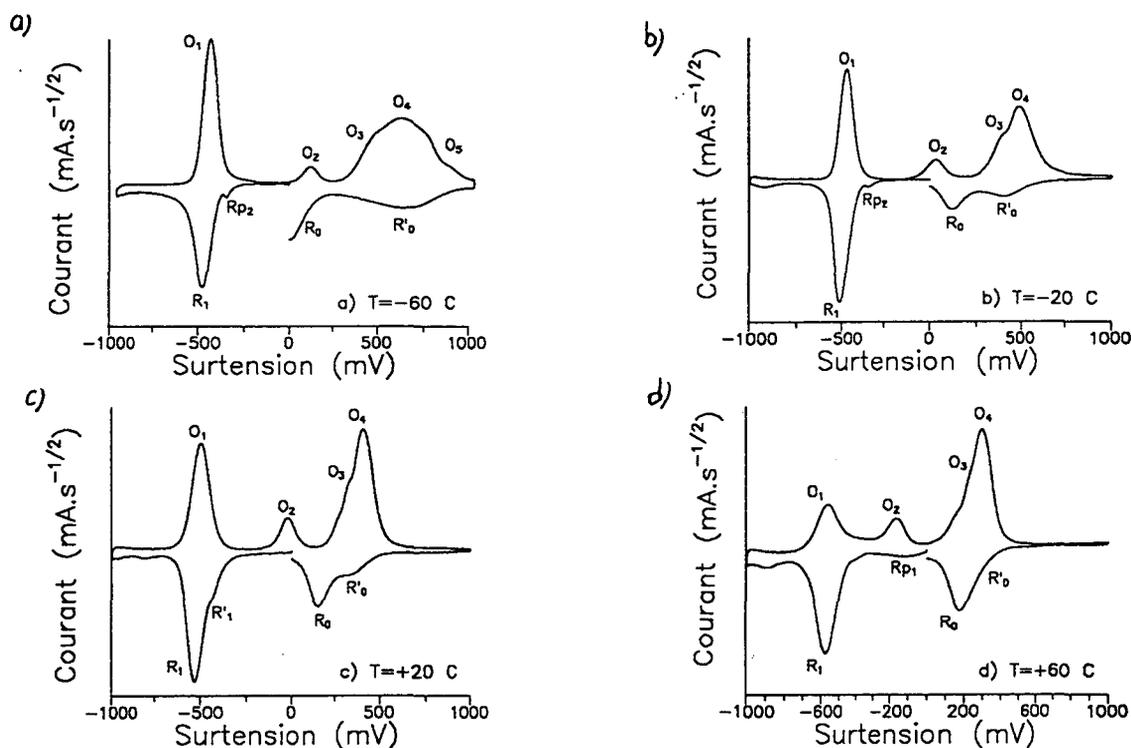


Fig. VI.8 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -60 °C (a), -20 °C (b), 20 °C (c) et 60 °C (d). La vitesse de balayage est de 100 mV/s. L'observation de la vague R_1 à toutes ces températures montre que S_3^- et S_6^{2-} se réduisent à des potentiels très proches. L'observation des vagues R_{p1} et R_{p2} , attribuées à la réduction de S_4^- et de S_8^{2-} respectivement (Chap. VI.4.2), montre la très faible dismutation de S_6^{2-} dans le DMF. La vague R'_1 observée à 20 °C est attribuée à la réduction de S_6^{2-} (R_1 à la réduction de S_3^-) (Chap. VI.5.3).

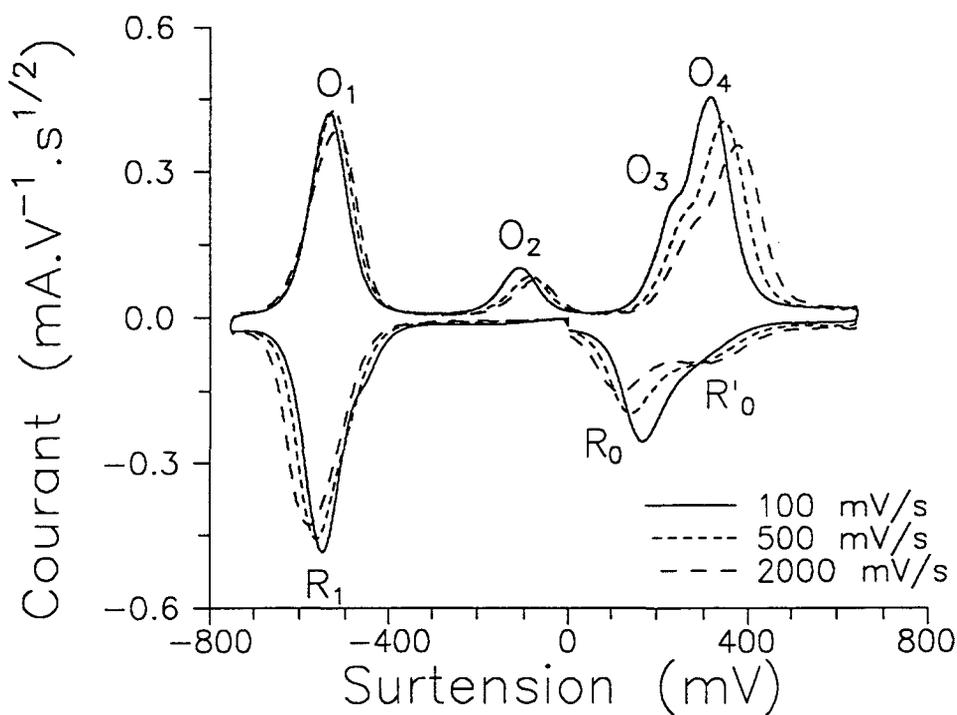


Fig. VI.9 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20 °C pour différentes vitesses de balayage. On remarque que l'intensité de la vague R_1 ne varie pas avec la vitesse de balayage. Ceci n'est pas le cas à -20 °C (Fig. VI.10) et aux températures inférieures.

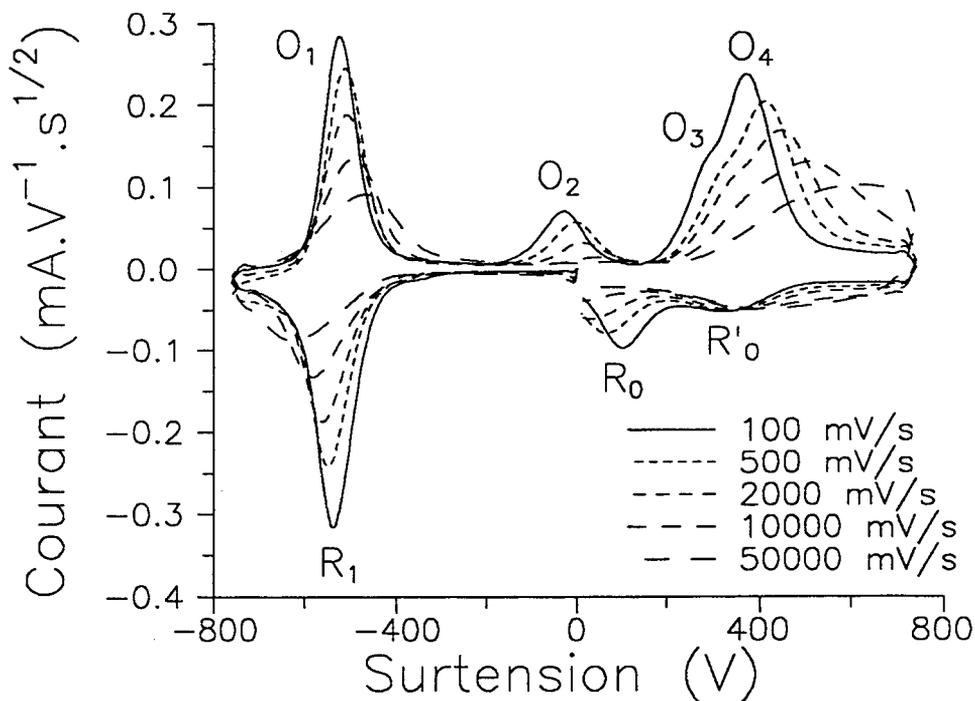


Fig. VI.10 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à -20 °C pour différentes vitesses de balayage. On remarque que l'intensité de la vague R_1 diminue quand la vitesse de balayage augmente. Les vagues d'oxydation O_1 et O_2 subissent des évolutions semblables à R_1 .

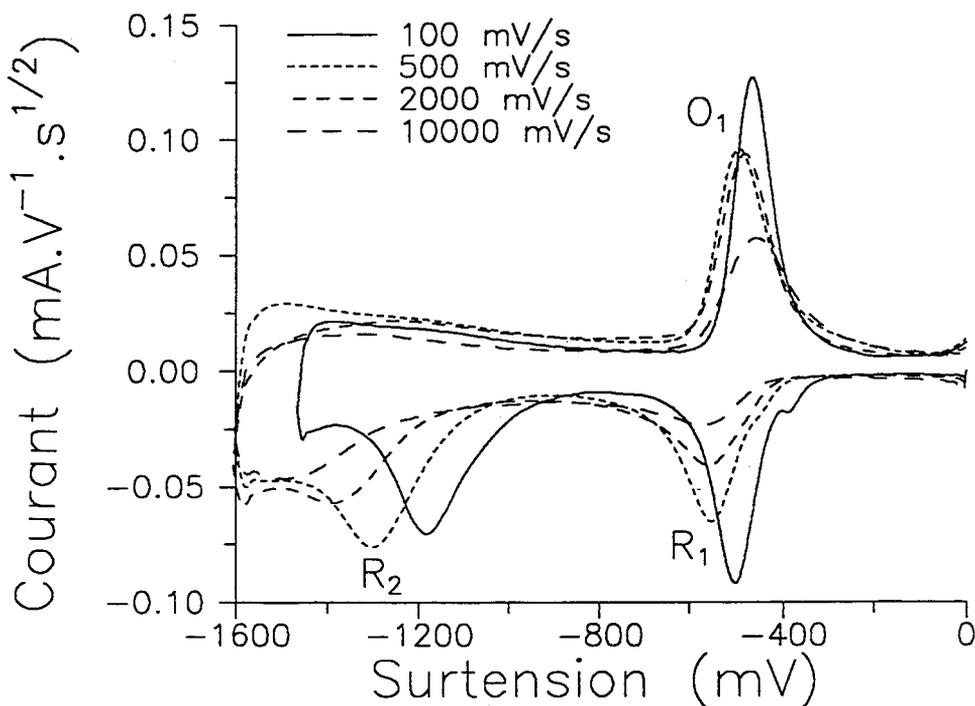


Fig. VI.11 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à -60 °C pour différentes vitesses de balayage. Le domaine de potentiel exploré est plus important que celui représenté à la figure VI.10. La vague R_1 est suivie de la vague R_2 . Cette vague subit également de fortes modifications avec la vitesse de balayage. L'intensité de R_2 passe par un extremum. R_1 est la réduction de S_6^{2-} et R_2 est celle de S_5^{2-} .

On observe que la vague O_1 est plus intense que la vague R_1 à $-60\text{ }^\circ\text{C}$; son intensité est identique à celle de R_1 à $-20\text{ }^\circ\text{C}$; elle est beaucoup moins intense que la vague R_1 à $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. VI.8).

a) R_1 est la réduction de S_3^- à un électron.

L'observation de R_1 à $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. VI.9) et aux températures supérieures à $20\text{ }^\circ\text{C}$, à toute vitesse de balayage, nous conduit donc à reconnaître que cette vague recouvre au moins la réduction de S_3^- . Compte tenu des travaux antérieurs, nous admettons que cette réduction s'effectue à un électron :



De même, en retour de balayage cathodique, on observe une vague notée O_1 , qui est l'oxydation de S_3^{2-} à un électron :



Ces deux interprétations sont identiques à celles qui sont faites dans $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$, mais contrairement à ces solutions, nous n'observons pas la réduction de S_6^{2-} à des potentiels inférieurs à celui de S_3^- dans le DMF. Comme le montrent les figures VI.8.a)-b), VI.10 et VI.11, la vague R_1 est observée à basse température et vitesse de balayage élevée. Or à $-60\text{ }^\circ\text{C}$, nous savons, par le chapitre II, que les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ ne contiennent pratiquement que du S_6^{2-} . Ceci signifie donc que R_1 est également la réduction de S_6^{2-} .

b) R_1 est également la réduction de S_6^{2-} à un électron.

Cette interprétation est liée à l'observation de la vague R_1 à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $-60\text{ }^\circ\text{C}$ à des vitesses de balayage élevées. Elle est également liée au fait que, contrairement aux solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$, nous n'observons pas de vague de réduction à des potentiels inférieurs à R_1 susceptible d'être attribuée à la réduction de S_6^{2-} . Les voltammogrammes obtenus pour une solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ présentent deux vagues de réduction (R_1 et R_2) séparées de 150 mV [14]. On observe également que l'intensité de la vague R_1 augmente alors que l'intensité de la vague R_2 diminue quand la vitesse de balayage diminue. Levillain [14] a montré que R_1 est la réduction de S_3^- à un électron et R_2 celle de S_6^{2-} à un électron également. Lors d'un balayage en potentiel, en réduisant S_3^- en premier, on déplace l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} :



On "force" donc la dissociation de S_6^{2-} . Plus la vitesse de balayage est faible, plus on réduit de S_3^- , et plus l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est perturbé. De ce fait plus S_6^{2-} se dissocie en S_3^- , plus il y a de S_3^- à réduire. L'intensité de la vague R_1 augmente et celle de la vague R_2 diminue quand la vitesse de balayage diminue. On observe également que le passage sur la vague R_2 entraîne une augmentation significative de l'intensité de la vague O_1 . La réduction de S_6^{2-} entraîne donc la formation de S_3^{2-} .

Les voltammogrammes obtenus pour une solution Li_2S_6 -DMF à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. VI.11) présentent deux vagues de réduction (R_1 et R_2) séparées de 800 mV environ. Nous remarquons déjà que cet écart en potentiel est fortement supérieur à celui observé dans les solutions Li_2S_6 - NH_3 à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (150 mV). De plus, le passage sur la vague R_2 n'augmente pas de façon significative l'intensité de la vague O_1 . La réduction R_2 n'entraîne pas la formation de S_3^{2-} . La vague de réduction R_2 n'est donc pas la réduction de S_6^{2-} . Nous devons donc conclure que dans le DMF, R_1 est la réduction de S_3^- mais également la réduction de S_6^{2-} .

La figure VI.10 présente les voltammogrammes déconvolués obtenus à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ pour une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à différentes vitesses du balayage. On remarque la forte variation de l'intensité de la vague R_1 avec la vitesse de balayage : l'intensité de la vague R_1 augmente quand la vitesse de balayage diminue. Cette variation n'avait pas lieu à $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. VI.9). Ceci conduit à admettre l'existence d'une réaction chimique consécutive au transfert électronique qui conduit à la formation de S_3^- ou de S_6^{2-} à partir de l'espèce provenant de la réduction R_1 . L'effet observé sur la vague R_1 avec la vitesse de balayage ne se manifeste que pour des températures inférieures à $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ceci signifie que la réduction de S_6^{2-} , qui est l'espèce majoritaire dans les solutions Li_2S_6 -DMF à ces températures, conduit à la formation de S_3^- ou de S_6^{2-} . On ne peut expliquer l'effet de vitesse de balayage observé sur la vague R_1 par un déplacement de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} vers S_3^- car ces polysulfures se réduisent à des potentiels très proches. S_6^{2-} et S_3^- sont donc réduits simultanément à l'électrode et les calculs de simulation montrent que l'influence de l'équilibre sur l'intensité de la vague est alors très faible. Il nous faut donc faire appel à des réactions chimiques permettant la formation de S_6^{2-} ou de S_3^- à partir du produit de la réduction de S_6^{2-} . On ne peut imaginer la formation de S_6^{2-} à partir du produit de réduction de S_6^{2-} . Cependant, la réduction de S_6^{2-} à un, ou à deux électrons, peut conduire à la formation de S_3^- et de S_3^{2-} :



On ne peut obtenir S_3^- à partir du produit de la réduction de S_6^{2-} que si ce produit est S_6^{3-} . Nous concluons donc que la réduction de S_6^{2-} est une réduction à un électron qui conduit à S_6^{3-} . S_6^{3-} possède une certaine stabilité aux basses et moyennes températures, mais il se décompose très rapidement à températures élevées. De ce fait, à 20 °C, l'intensité de la vague R_1 ne varie quasiment pas avec la vitesse de balayage car on réduit la même quantité d'espèces de degré d'oxydation -1/3 quelle que soit la vitesse de balayage. Pour des températures inférieures à 20 °C, on observe que la réaction de décomposition de S_6^{3-} n'est pas infiniment rapide. Ceci se traduit par une augmentation de l'intensité de la vague R_1 quand la vitesse de balayage diminue.

On peut également rappeler que le passage sur la vague R_2 n'augmente pas de façon significative l'intensité de la vague O_1 ; la réduction R_2 n'entraîne donc pas la formation de S_3^{2-} . Nous pouvons donc affirmer que R_2 n'est pas la réduction de S_6^{3-} puisque la réduction de S_6^{3-} conduirait à une espèce dont la décomposition entrainerait la formation de S_3^{2-} (Eq. VI.34). La variation de l'intensité de la vague R_2 avec la vitesse de balayage confirme que cette vague ne peut pas être attribuée à la réduction de S_6^{3-} , parce que, dans ce cas, l'intensité de R_2 devrait être d'autant plus forte que la vitesse de balayage est élevée. Expérimentalement, pour les vitesses de balayages les plus élevées, l'intensité de R_2 est faible. La vague R_2 n'est donc pas la réduction de S_6^{3-} et nos expériences ne permettent pas l'observation de la réduction de S_6^{3-} , alors que celle-ci est observée dans l'ammoniac.

Nous pouvons donc conclure que, dans le DMF, la réduction de S_3^- et celle de S_6^{2-} se font à des potentiels très voisins (en R_1) à un électron. L'effet de vitesse observé sur les voltammogrammes s'explique par la réaction de décomposition de S_6^{3-} pour donner S_3^- (qui se réduit en R_1).

VI.3.2 La vague O_1 représente l'oxydation de S_3^{2-} et de S_6^{3-}

R_1 est la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} à un électron. Nous observons les mêmes effets de vitesse à basse température sur O_1 et sur R_1 ; il est donc logique de penser que O_1 est l'oxydation de S_3^{2-} et de S_6^{3-} à un électron :

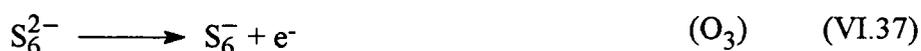


On peut expliquer la variation des rapports $I_p(O_1)/I_p(R_1)$ avec la température comme suit. A -20 °C, S_6^{2-} se réduit à un électron pour donner S_6^{3-} qui se décompose relativement rapidement ; R_1 est donc la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} et O_1 est l'oxydation de S_3^{2-} et de S_6^{3-} . A -60 °C, la décomposition de S_6^{3-} étant plus lente, O_1 est essentiellement l'oxydation de S_6^{3-} . Le courant plus intense pour la vague O_1 que pour la vague R_1 pourrait s'expliquer par le fait

que le coefficient de diffusion de S_6^{2-} serait plus grand que celui de S_6^{3-} alors que les valeurs des coefficients de diffusion de S_3^- et de S_3^{2-} seraient plus proches. A haute température, l'intensité de la vague O_1 diminue fortement. Ceci peut être attribué au fait que la vitesse de dismutation de S_3^{2-} augmente avec la température et que S_3^- peut réagir avec S_3^{2-} pour former S_4^{2-} .

VI.3.3 O_3 est l'oxydation de S_6^{2-}

La figure VI.12 montre les voltammogrammes déconvolués obtenus à -20°C sur une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$, 5.10^{-3} M, en fonction de la vitesse de balayage, en départ anodique. Nous pouvons remarquer que ces départs se font systématiquement sur le massif déjà cité O_3/O_4 . Nous remarquerons également qu'à relativement basse vitesse, le rapport $\text{Ip}(O_3)/\text{Ip}(O_4)$ est d'environ 0,5. Ce rapport augmente quand la température diminue à une même vitesse de balayage (non présenté). Il augmente également quand la vitesse de balayage augmente, à basse température ; enfin, ce rapport diminue lorsque la concentration diminue (à même vitesse de balayage et même température). Or nous savons que l'équilibre entre S_6^{2-} et S_3^- favorise S_6^{2-} quand la température diminue et quand la concentration augmente. La vague O_3 est donc attribuée à l'oxydation de S_6^{2-} . La variation du rapport $\text{Ip}(O_3)/\text{Ip}(O_4)$ avec la vitesse de balayage, la température et la concentration provient du nombre d'électrons mis en jeu dans cette oxydation. En effet, la variation de $\text{Ip}(O_3)/\text{Ip}(O_4)$ en fonction de la vitesse de balayage, la température ou la concentration suggère que l'oxydation de S_6^{2-} fournit une espèce dont la décomposition donne une espèce s'oxydant en O_4 . Ce rapport $\text{Ip}(O_3)/\text{Ip}(O_4)$ augmente quand la température diminue. Ceci implique que l'intensité de la vague O_3 augmente quand la température diminue ou que l'intensité de la vague O_4 diminue quand la température diminue. L'espèce qui s'oxyde en O_4 n'est pas l'espèce résultant de l'oxydation en O_3 . L'effet de vitesse conduit aux mêmes observations. En effet, le rapport $\text{Ip}(O_3)/\text{Ip}(O_4)$ augmente quand la vitesse de balayage augmente. Ceci implique que l'intensité de la vague O_3 augmente quand la vitesse de balayage augmente ou que l'intensité de la vague O_4 diminue quand la vitesse de balayage augmente. La cinétique d'apparition de l'espèce s'oxydant en O_4 est relativement lente : O_4 n'est donc pas l'oxydation de l'espèce produite dans l'oxydation O_3 . Comme nous le verrons dans le paragraphe VI.4, O_4 est l'oxydation des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Nous proposons donc l'interprétation suivante pour le massif O_3/O_4 :



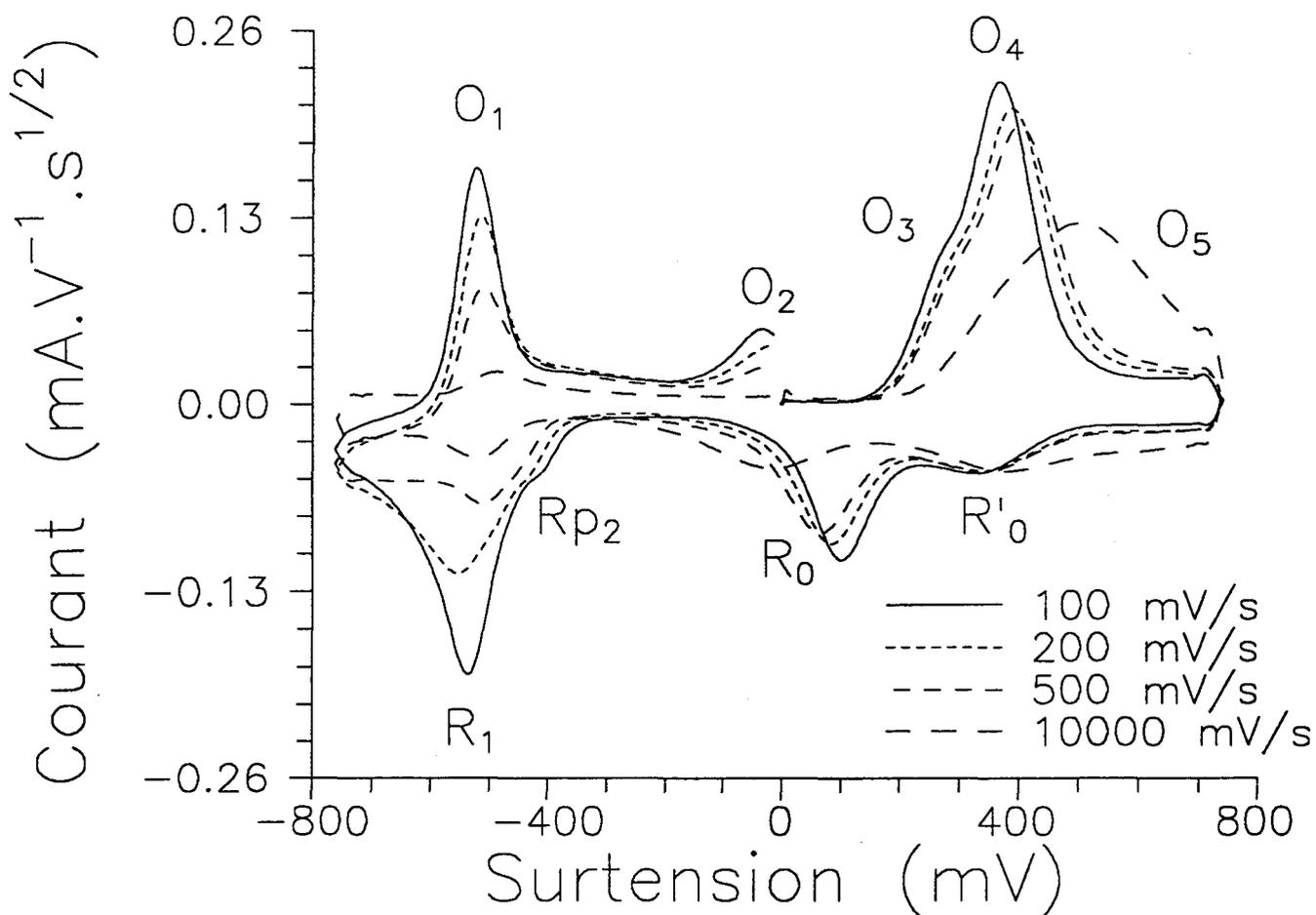


Fig. VI.12 : Voltammogrammes déconvolués, départ anodique, d'une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C, pour différentes vitesses de balayage. On observe que le rapport $I_p(\text{O}_3)/I_p(\text{O}_4)$ augmente avec la vitesse de balayage. $I_p(\text{O}_3)$ étant le courant déterminé au changement de pente, et $I_p(\text{O}_4)$ le courant maximum du massif O_3/O_4 . On observe également pour les fortes vitesses de balayage un élargissement du massif O_3/O_4 . Nous suggérons qu'une vague supplémentaire, notée O_5 , existe dans ce massif, qui est l'oxydation de S_6^- , espèce instable. O_3 est l'oxydation de S_6^{2-} à un électron, O_5 est l'oxydation de S_6^- formé en O_3 .

Lorsque la vitesse de balayage augmente ou lorsque la température diminue, la décomposition de S_6^- est moins effective. Le courant d'oxydation de S_8^{2-} est donc plus faible et le rapport $I_p(O_3)/I_p(O_4)$ diminue. Notons que les molécules S_2 vont probablement se réorganiser pour former la molécule S_8 .

VI.3.4 L'oxydation de S_6^- se fait à un potentiel plus positif que celui de O_4

A basse température et pour des vitesses de balayage relativement élevées, nous observons un élargissement anormal de la vague O_4 (Fig. VI.12) ; nous attribuons cet élargissement à une vague d'oxydation O_5 poussant sous O_4 , quand la vitesse de balayage augmente. Cette vague serait donc l'oxydation d'une espèce instable en solution. Compte tenu du mécanisme proposé pour le massif O_3/O_4 , il peut s'agir de l'oxydation de S_6^- :



Notons la différence de mécanisme d'oxydation pour les polysulfures : S_6^{2-} s'oxyde successivement en deux étapes à un électron et S_8^{2-} s'oxyde en une seule étape à deux électrons (comme nous le verrons dans la section VI.4).

VI.3.5 R'_0 est la réduction de S_6 et R_0 la réduction de S_8

Lors du retour de balayage anodique après O_3/O_4 , on observe deux vagues de réduction R'_0 et R_0 (Fig. VI.12). Ces vagues subissent un "effet de bascule" : lorsque l'intensité de R'_0 augmente, celle de R_0 diminue. La vague R'_0 est d'autant plus intense que la vitesse de balayage est élevée et/ou la température basse. R'_0 est donc la réduction d'une espèce instable en solution. Cet "effet de bascule" traduit l'équilibre des espèces. R_0 est la réduction du soufre S_8 cyclique à deux électrons (Chap. VI.5) ; nous attribuons R'_0 à la réduction de S_6 à deux électrons ; l'équilibre existant entre ces deux formes de soufre serait :



Nous ne pensons pas que la vague R'_0 soit un artefact lié à un mécanisme EC. En effet, si on observe la figure VI.8.b), on remarque que la vague R'_0 est mieux résolue pour une solution Li_2S_4 -DMF que pour une solution Li_2S_{10} -DMF. Nous n'expliquons pas cette observation, mais elle confirme que l'observation de R'_0 n'est pas un artefact.

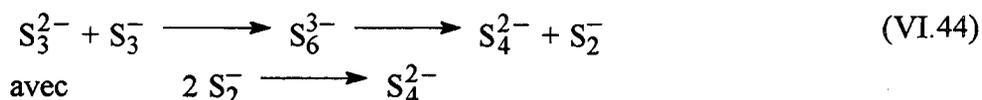
VI.3.6 O_2 est l'oxydation de S_4^{2-}

L'attribution de la vague O_2 à l'oxydation de S_4^{2-} est faite sans ambiguïté dans la section VI.4 concernant l'électrochimie des solutions de polysulfures Li_2S_n -DMF ($n < 6$). La non-observation de cette vague en départ anodique d'une solution Li_2S_6 -DMF (Fig. VI.8)

montre que si S_6^{2-} est dismuté, il l'est très faiblement ; en effet, la position du potentiel d'équilibre situé entre les vagues entre O_2 et R_0 dans une solution Li_2S_6 -DMF montre que, s'ils existent en solution, S_4^{2-} et S_8 y sont en très faible concentration. Cette vague est cependant observée dans les solutions Li_2S_6 -DMF à température ambiante en retour de balayage cathodique (Fig. VI.9) et l'intensité de cette vague ne dépend pas de la vitesse de balayage. Par contre, plus la température diminue, moins la vague O_2 est observée pour des vitesses de balayage élevées (Fig. VI.10). Ceci montre que S_4^{2-} provient alors d'une réaction chimique en solution. Nous proposons (comme pour les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide [9, 14]) la réaction de S_3^{2-} (provenant de la réduction de S_3^- en R_1) avec S_3^- diffusant vers l'électrode. Le bilan de cette réaction peut s'écrire :



Le mécanisme de cette réaction pourrait faire intervenir S_6^{3-} comme intermédiaire réactionnel suivant :



Cette cinétique de formation de S_4^{2-} est donc d'autant plus lente que la température est basse. Ceci explique la variation de la vague O_2 avec la vitesse de balayage à basse température. Ceci montre également que, bien que S_3^{2-} n'existe pas à l'équilibre dans une solution Li_2S_6 -DMF, il est relativement stable. Sa réaction de dismutation est donc très lente. De même, puisque la vague O_2 est observée à température ambiante quelle que soit la vitesse de balayage, on peut en conclure que S_4^{2-} ne se dismute pas rapidement en solution. Il est donc important de signaler qu'une espèce qui n'existe pas à l'équilibre dans une solution peut cependant avoir une durée de vie assez longue pour que son oxydation, ou sa réduction, soit observable.

VI.3.7 R_2 est la réduction de S_5^{2-}

Les figures VI.13 et VI.14 présentent les voltammogrammes obtenus pour de fortes surtensions à différentes températures pour une vitesse donnée, et pour différentes vitesses à 20 °C, respectivement. On peut remarquer que la vague R_1 est suivie de trois autres vagues de réduction (notées R_2 , R_3 et R_4). Leur potentiel varie beaucoup avec la vitesse et la température ; ces vagues se déplacent vers des potentiels inférieurs quand la vitesse augmente et quand la température diminue. Ces faits expérimentaux montrent que les transferts électroniques sont lents. L'intensité de la vague R_2 augmente quand la vitesse de balayage augmente (à une température donnée) et augmente quand la température diminue (à une vitesse donnée) ; cette variation est classique pour une espèce instable en solution subissant une décomposition rapide. Cette espèce instable ne peut être S_6^{3-} provenant de la réduction de

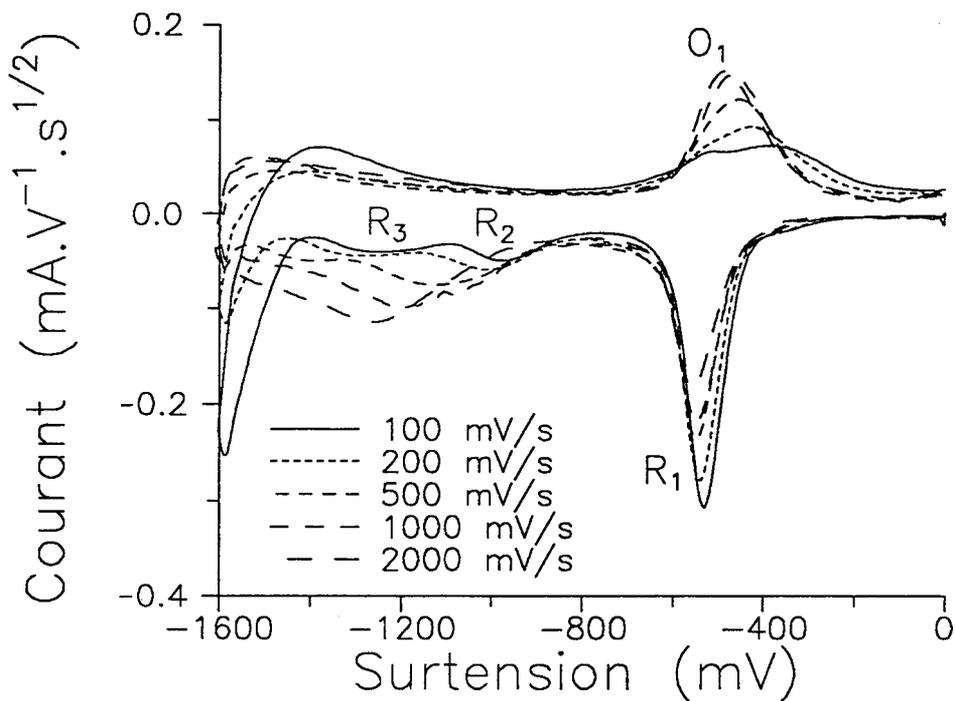


Fig. VI.13 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à 20°C pour différentes vitesses de balayage. L'excursion en potentiel permet d'observer deux vagues de réduction après R_1 , notées R_2 et R_3 . L'intensité de la vague R_2 augmente avec la vitesse de balayage. La vague R_3 disparaît dans la vague R_2 , parce que l'intensité de la vague R_3 diminue quand la vitesse de balayage augmente. On remarque que les vagues R_2 et R_3 se déplacent fortement vers les potentiels négatifs quand la vitesse de balayage augmente. Nous montrons que R_2 est la réduction de S_5^{2-} et R_3 celle de S_4^{2-} . On observe des modifications de O_1 , c'est-à-dire de l'oxydation de S_3^{2-} .

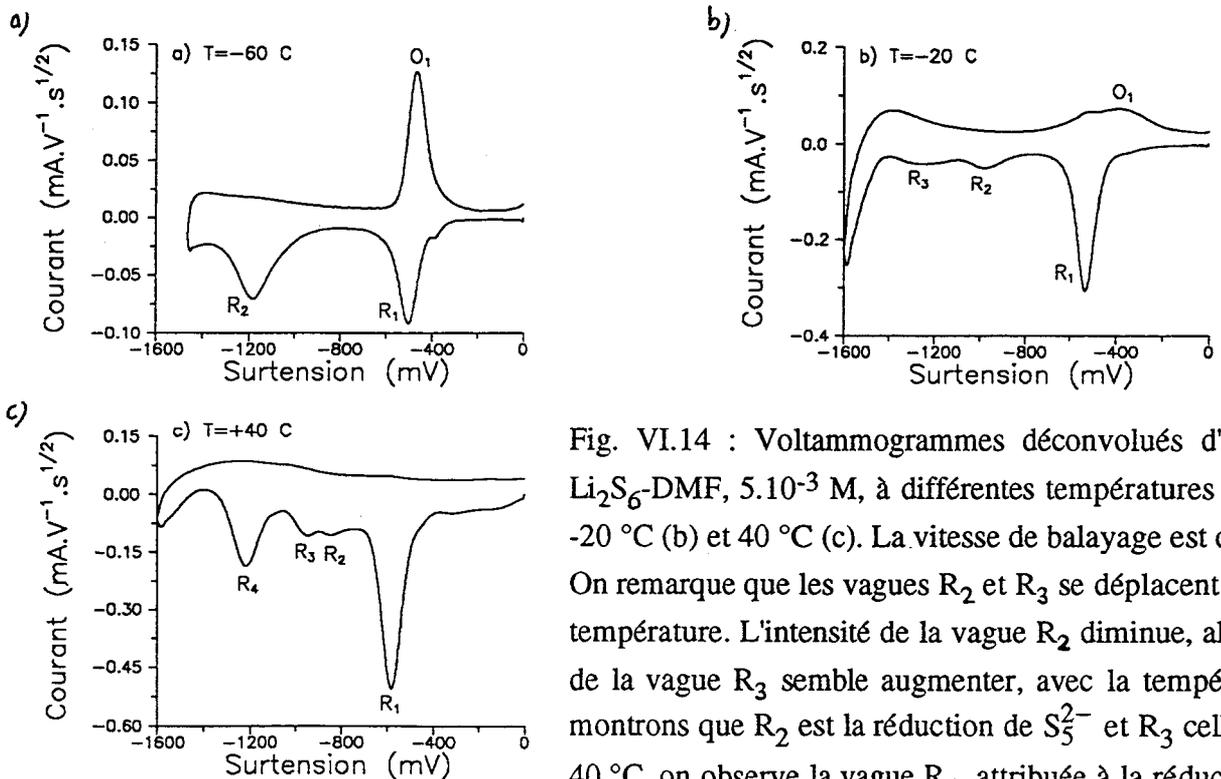
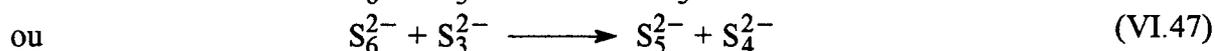
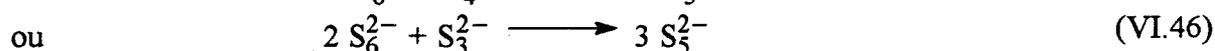


Fig. VI.14 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, 5.10^{-3} M, à différentes températures : -60°C (a), -20°C (b) et 40°C (c). La vitesse de balayage est de 100 mV/s . On remarque que les vagues R_2 et R_3 se déplacent aussi avec la température. L'intensité de la vague R_2 diminue, alors que celle de la vague R_3 semble augmenter, avec la température. Nous montrons que R_2 est la réduction de S_5^{2-} et R_3 celle de S_4^{2-} . A 40°C , on observe la vague R_4 , attribuée à la réduction de S_3^{2-} . Le passage sur R_4 entraîne la disparition de O_1 .

S_6^{2-} (paragraphe VI.3.1). La formation de S_6^{3-} (en R_1) provoque celle de S_3^{2-} et, par la suite, S_4^{2-} ; ces polysulfures peuvent se réduire. S'ils se réduisent en R_2 , la variation du courant de la vague R_2 avec la vitesse (ou avec la température) doit être la même que celle de O_1 et O_2 (respectivement) avec la vitesse (ou avec la température). Les variations de la vague O_2 avec ces paramètres sont à l'opposé de celles de R_2 : l'intensité du courant de la vague O_2 augmente quand la vitesse de balayage diminue et quand la température augmente. La vague R_2 n'est donc pas la réduction de S_4^{2-} . Par contre, la vague R_3 suit les mêmes variations avec la température et la vitesse de balayage que la vague O_2 . La vague R_2 n'est pas non plus la réduction de S_3^{2-} car si S_3^{2-} est réduit en R_2 , on ne comprend pas alors comment S_3^{2-} est formé pour être oxydé en O_1 en retour de balayage cathodique après R_2 . Nous avons donc songé à attribuer R_2 à un polysulfure dont le degré d'oxydation moyen se situe entre celui de S_6^{2-} (-1/3) et celui de S_4^{2-} (-1/2) : S_5^{2-} . Cependant, nous ne pouvons expliquer les variations de l'intensité de la vague R_2 avec la température et la vitesse de balayage en disant que la formation de S_5^{2-} est très rapide et que sa décomposition l'est un peu moins. La concentration à l'équilibre de cette espèce n'est pas significative. Cette espèce n'est pas le produit d'une vague de réduction puisque R_1 conduit à S_6^{3-} et S_3^{2-} . Il faut donc admettre qu'elle est le résultat de la réaction d'une espèce produite à l'électrode et d'une espèce qui diffuse vers l'électrode. L'effet de température montre que le polysulfure S_6^{2-} qui diffuse vers l'électrode entre certainement dans cette réaction chimique. En effet, l'intensité de la vague R_2 augmente quand la température diminue ; or, la concentration de S_6^{2-} augmente quand la température diminue. On peut alors expliquer la formation de S_5^{2-} en écrivant :



Suivant ce qui a été dit précédemment sur la formation relativement lente de S_4^{2-} , la réaction VI.46 semble alors la plus appropriée. Quant au produit de la réduction R_2 , c'est-à-dire de S_5^{2-} , nous pouvons simplement dire qu'il ne forme pas rapidement S_3^{2-} . En effet, l'intensité de la vague O_1 , en retour de balayage cathodique, après être passé sur R_1 ou sur R_2 n'est pas sensiblement augmentée.

VI.3.8 R_3 est la réduction de S_4^{2-}

Un effet de bascule est observé entre les vagues R_2 et R_3 avec la vitesse de balayage (Fig. VI.13), nous en concluons alors que la réduction de S_5^{2-} conduit à la formation de l'espèce se réduisant en R_3 (VI.3.7). De plus, les variations de l'intensité de la vague R_3 avec la vitesse de balayage ou avec la température sont très similaires à celles de la vague O_2 (Fig. VI.8 et VI.15). Or, la vague O_2 est l'oxydation de S_4^{2-} ; R_3 est donc la réduction de S_4^{2-} .

Comme pour R_2 , nous ne pouvons définir si cette réduction s'effectue à un ou deux électrons. Nous ne pouvons donc proposer le produit de cette réduction, mais la réduction de S_4^{2-} va nécessairement conduire à des formes plus réduites : S_3^{2-} , S_2^{2-} et S^{2-} (Chap. VI.3.9).

VI.3.9 R_4 est la réduction de S_3^{2-}

La figure VI.15 présente les voltammogrammes déconvolués obtenus à 40 °C pour différentes vitesses de balayage. Nous observons, pour les vitesses relativement faibles, la vague de réduction R_4 dont l'intensité augmente quand la vitesse de balayage diminue. Le potentiel de cette vague varie fortement avec la vitesse de balayage. En retour de balayage cathodique, après le passage sur la vague R_4 , la vague O_1 n'est plus observée. Par contre, lorsque la vitesse de balayage est grande, le potentiel de la vague R_4 est porté à des valeurs très inférieures à celles observées pour des vitesses de balayage faibles. Ces potentiels ne sont alors plus explorés. Nous n'observons donc plus la vague R_4 . Dans ce cas, en retour de balayage cathodique, la vague O_1 est de nouveau observée. Ceci montre sans aucune ambiguïté que la vague R_4 est la réduction de S_3^{2-} . Cette espèce provient de la réduction de S_3^- à un électron en R_1 . Elle peut aussi provenir de la réduction de S_4^{2-} et de S_5^{2-} , ou de leur dismutation. Le produit de la réduction R_4 va nécessairement conduire à des formes plus réduites : S_2^{2-} et S^{2-} . La faible solubilité de Li_2S explique certainement les fortes déformations (observées, mais non représentées dans ce mémoire) des voltammogrammes en retour de balayage cathodique après passage sur les vagues R_3 et R_4 .

Nous avons pu interpréter les différentes vagues de réduction et d'oxydation observées dans les solutions de Li_2S_6 -DMF. L'attribution des réductions R_2 , R_3 et R_4 à S_5^{2-} , S_4^{2-} et S_3^{2-} respectivement fait appel aux variations de l'intensité de ces vagues avec la vitesse de balayage et la température. Ces variations sont délicates à interpréter qualitativement mais l'analyse de ces variations conduit à une interprétation qui semble finalement tout à fait naturelle. On remarquera que les solutions de polysulfures dans le DMF présentent de grandes différences avec les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Les réductions de S_3^- et de S_6^{2-} dans l'ammoniac liquide étaient bien séparées, alors qu'elles s'effectuent à des potentiels très proches dans le DMF. Par contre, il est à noter que nous n'avons pas observé l'oxydation de S_3^- dans le DMF. Ces vagues électrochimiques seront aussi observées dans l'étude des solutions Li_2S_n -DMF où n est différent de 6. Il était nécessaire d'attribuer ces différentes oxydations et réductions.

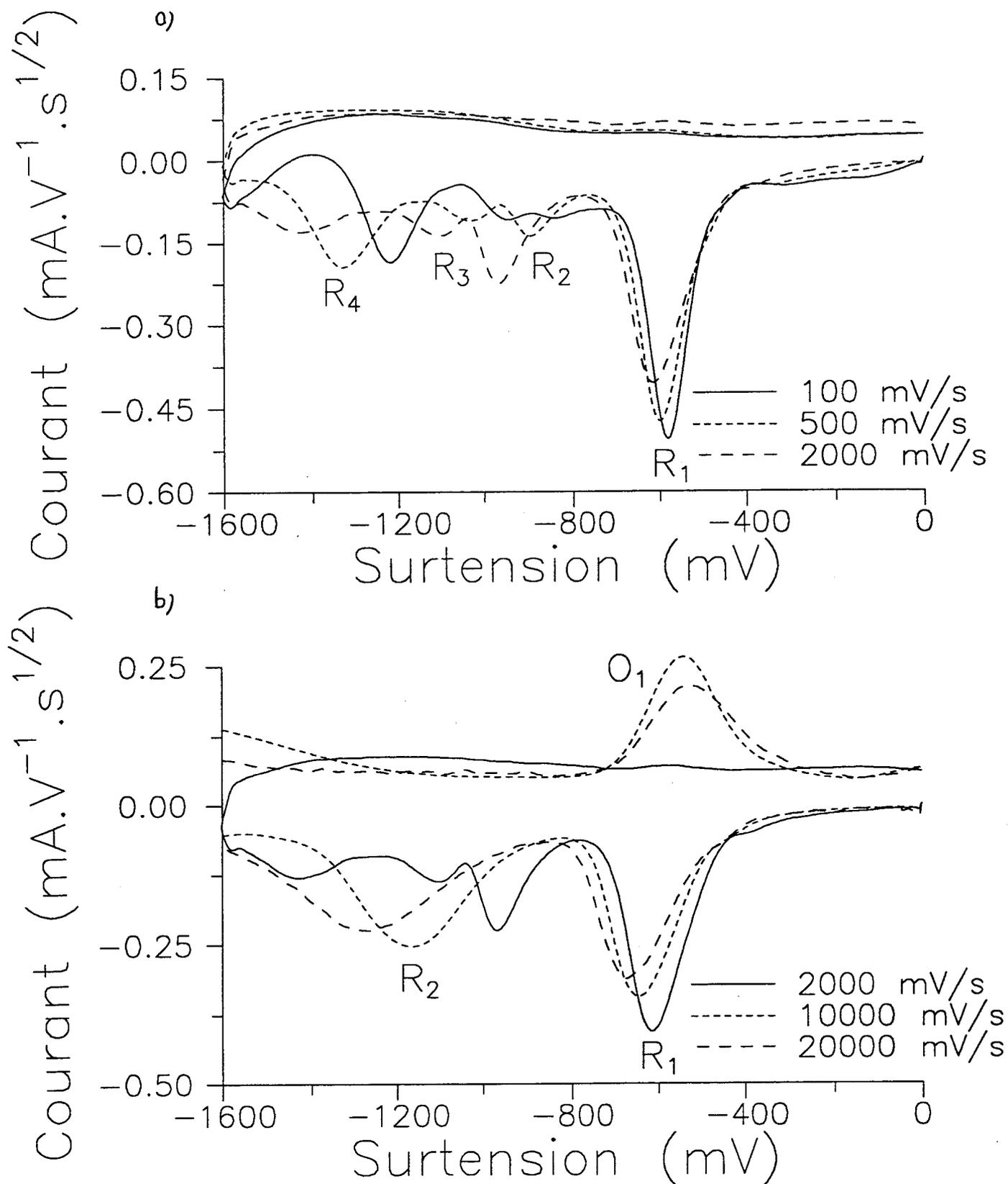


Fig. VI.15. : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, à 40°C pour différentes vitesses de balayage. Pour des vitesses de balayage inférieures à 2000 mV/s , on observe trois vagues de réduction après R_1 ; elles sont appelées R_2 , R_3 , R_4 (a). Pour des vitesses de balayage supérieures à 2000 mV/s , on n'observe plus que la vague R_2 (b) parce que les vagues R_2 , R_3 et R_4 dépendent beaucoup de la vitesse de balayage. On remarque que dans la figure VI.15.a) on n'observe pas la vague O_1 , mais on l'observe à nouveau dans la figure VI.15.b), alors que l'on n'observe plus la vague R_4 . R_4 est donc la réduction de S_3^{2-} .

VI.4 Études électrochimiques des solutions Li_2S_n -DMF où n est différent de 6

Cette section sera divisée en deux parties. La première concernera l'étude des solutions Li_2S_n -DMF avec $n < 6$; nous montrerons dans ce paragraphe que le polysulfure S_4^{2-} existe à l'équilibre dans ces solutions mais en concentration très faible. Une vague d'oxydation, située dans la montée de la vague O_3 , est observée et attribuée à l'oxydation de S_5^{2-} .

La seconde partie traitera des solutions Li_2S_n -DMF pour lesquelles $n > 6$; nous mettrons en évidence les vagues de réduction des polysulfures S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . Nous montrerons que le potentiel de réduction du polysulfure S_{10}^{2-} est très négatif. Cela indique que cette espèce est très difficile à réduire. Nous montrerons que la réduction de S_8^{2-} se fait à un potentiel où certains auteurs situaient la réduction d'espèces provenant d'une impureté acide existant dans le solvant ; le radical S_4^- possède également une vague de réduction située entre R_0 et R_1 . Les polysulfures S_8^{2-} et S_{10}^{2-} ont, par contre, des vagues d'oxydation non dissociables ; nous montrerons qu'ils s'oxydent en O_4 .

VI.4.1 Études électrochimiques des solutions Li_2S_n -DMF où n est inférieur à 6

Signalons d'abord que le potentiel d'équilibre de ces solutions diminue, quand n décroît, vers des potentiels inférieurs à ceux observés dans les solutions Li_2S_6 -DMF (Fig. VI.7). Ce potentiel d'équilibre se situe donc entre les vagues R_1 et O_2 . La similitude des voltammogrammes obtenus pour ces solutions avec ceux observés pour les solutions Li_2S_6 -DMF est très grande. Les départs cathodiques se font sur la vague R_1 ; l'intensité de cette vague décroît avec n (Fig. VI.16). Ceci est un résultat attendu et compatible avec les variations des concentrations de S_3^- et de S_6^{2-} avec la stoechiométrie, à température et concentration constantes, présentées dans les chapitres III, IV et V. Comme pour les solutions Li_2S_6 -DMF, à la température ambiante, l'intensité de la vague R_1 varie très peu avec la vitesse (Fig. VI.17).

Cette vague de réduction R_1 est suivie de deux autres vagues de réduction qui sont identifiées, à cause de leur potentiel, aux vagues R_2 et R_3 des voltammogrammes obtenus pour les solutions Li_2S_6 -DMF. Sur la figure VI.17, on constate que l'intensité des vagues R_2 et R_3 varie fortement avec la vitesse de balayage : elles sont d'autant plus intenses que la vitesse de balayage est forte. Ces variations sont identiques à celles observées dans l'étude des solutions Li_2S_6 -DMF. De plus, si on compare les voltammogrammes obtenus à vitesse de balayage élevée (5000 mV/s) pour $n = 4$ et $n = 5$ (Fig. VI.16), on remarque que l'intensité de la vague R_2 est plus importante pour $n = 5$ que pour $n = 4$ et, inversement, l'intensité de la vague R_3 est plus importante pour $n = 4$ que pour $n = 5$. Ceci confirme donc les attributions effectuées à la section précédente : R_2 est la réduction de S_5^{2-} et R_3 la réduction de S_4^{2-} . Ces vagues présentent des variations importantes de leur intensité et de leur potentiel avec la vitesse de balayage.

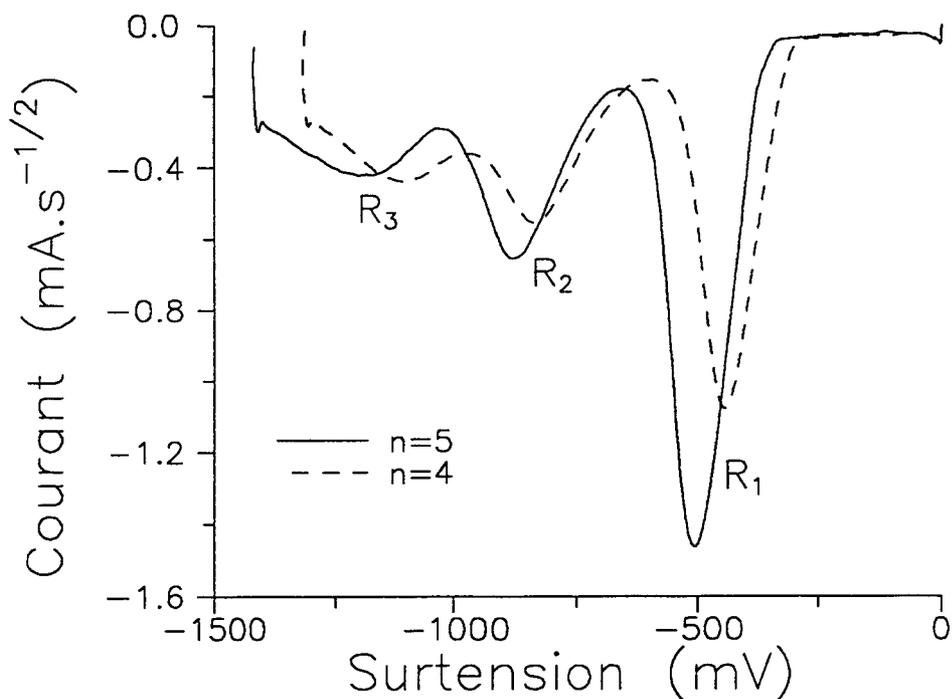


Fig. VI.16 : Voltammogrammes déconvolués de solution $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-DMF}$ (—) et $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$ (---), 5.10^{-3} M, à 20°C . La vitesse de balayage est de 5000 mV/s. On remarque que la vague R_2 est plus intense pour la solution $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-DMF}$ que pour la solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$. La vague R_2 est donc bien la réduction de S_5^{2-} . De même, la vague R_3 semble plus intense pour $n=4$ que pour $n=5$. La vague R_3 est donc bien la réduction de S_4^{2-} . Le décalage du potentiel pour une vague donnée est dû au décalage des potentiels d'équilibre des solutions.

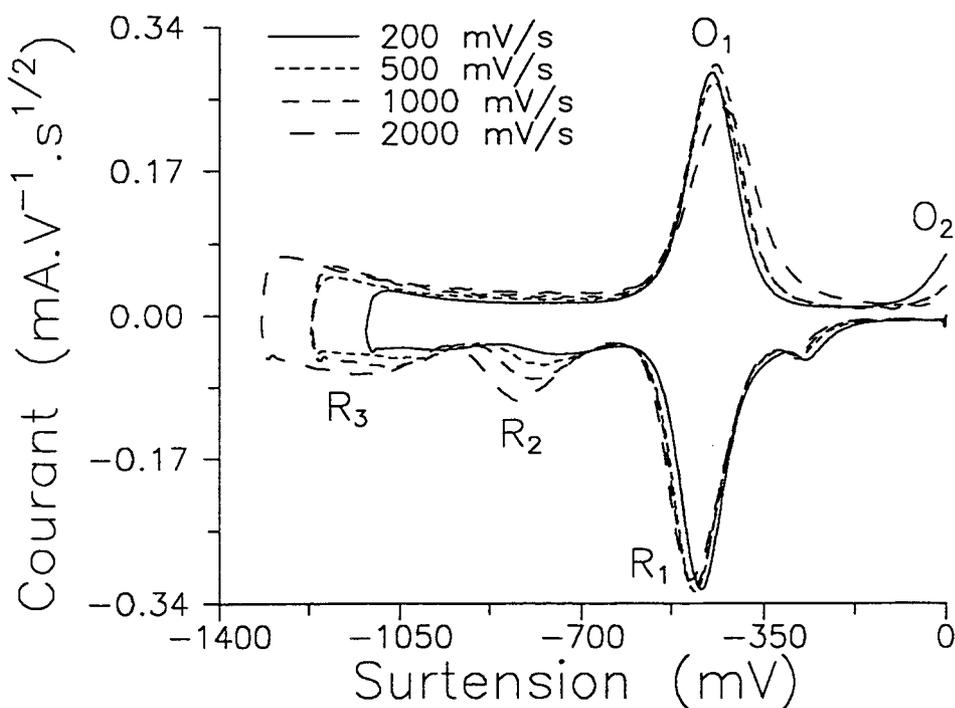
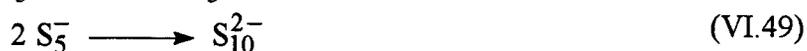


Fig. VI.17 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-DMF}$, 5.10^{-3} M, à 20°C pour différentes vitesses de balayage. Nous observons deux vagues de réduction après la vague R_1 . Ces vagues sont identifiées comme étant les vagues R_2 et R_3 observées dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-DMF}$ et attribuées à la réduction de S_5^{2-} et S_4^{2-} respectivement (Chap. VI.3.7 et VI.3.8).

Les départs anodiques ne se font pas sur le massif O_3/O_4 mais sur la vague O_2 (Fig. VI.18). L'intensité de cette vague est très faible aussi bien pour les solutions de stoechiométrie 4 que 5. La vague O_2 étant attribuée à l'oxydation du polysulfure S_4^{2-} , ceci implique donc que ce polysulfure est relativement stable lors de sa formation à l'électrode. Il est cependant très fortement dismuté à l'équilibre. Sa très faible concentration en solution permet de comprendre que S_4^{2-} n'ait pu être mis en évidence dans des décompositions des spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF ($n < 6$) (chap. III. I). Après la vague O_2 , on observe une vague située dans la montée de O_3/O_4 . Cette vague, que nous appelons O'_3 , semble d'intensité plus grande pour $n = 5$ que pour $n = 4$. La vague O'_3 n'a jamais été observée pour un départ anodique sur des solutions Li_2S_6 -DMF ; par contre, elle a été observée lors des retours de balayage cathodique dans des solutions diluées et des solutions se trouvant à une température supérieure ou égale à $20\text{ }^\circ\text{C}$. Cette vague d'oxydation est donc attribuable à l'oxydation de S_5^{2-} . En effet, l'existence de S_5^{2-} se comprend dans les retours de balayage cathodique, par la réaction de la dismutation de S_4^{2-} . Or les cinétiques de dismutation seront d'autant plus rapides pour conduire à S_5^{2-} que la solution est diluée ou se trouve à température élevée. De plus, l'observation de cette vague plus intense pour $n = 5$ que pour $n = 4$ (Fig. VI.18) conforte cette hypothèse. Il est à noter que l'intensité de cette vague dépend beaucoup de la vitesse de balayage. En départ anodique et à plus faible vitesse de balayage, on n'observe que deux vagues d'oxydation dans le massif O_3/O_4 . La cassure, qui est habituellement observée dans les solutions Li_2S_6 -DMF, est mieux marquée dans les solutions Li_2S_n -DMF ($n < 6$) à faible vitesse de balayage. Remarquons que la distinction entre O_3 et O'_3 est délicate. Pour de faibles vitesses de balayage, la réaction de dismutation de S_5^{2-} est alors fortement déplacée vers S_5^{2-} , puisque celui-ci s'oxyde avant S_6^{2-} . Nous confirmons ainsi les résultats des décompositions des spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF avec $n < 6$ (Chap. III).

Par analogie à la vague O_2 , O'_3 est donc l'oxydation de S_5^{2-} ; cette oxydation pourrait se faire à un électron :



Le polysulfure S_{10}^{2-} s'oxydant en O_4 (Chap. VI.4.2), il est à noter que la réversibilité de O'_3 n'a pas été mise en évidence.

La décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_n -DMF, avec $n < 6$, nous a conduit à admettre l'existence de S_5^{2-} dans ces solutions. Ceci signifie que S_5^{2-} n'est pas totalement dismuté dans le DMF. La voltampérométrie cyclique confirme ce résultat, mais elle montre aussi que le polysulfure S_4^{2-} existe dans le DMF. Contrairement aux solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide, S_4^{2-} est très fortement dismuté dans le DMF. S_5^{2-} est également fortement dismuté dans le DMF, mais sa mise en évidence est plus facile. Ces

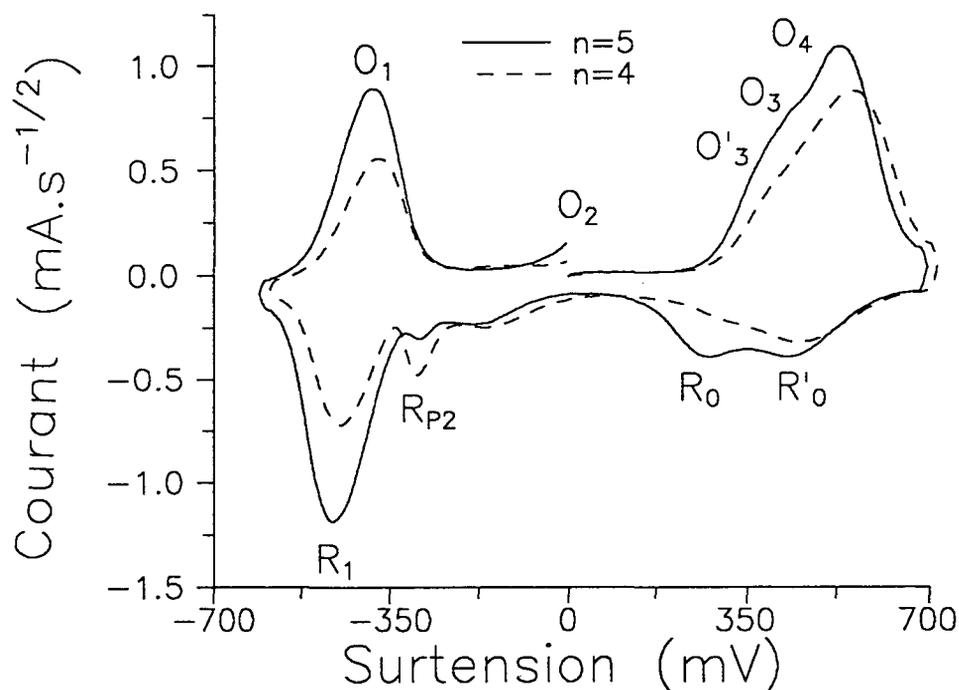


Fig. VI.18 : Voltammogrammes déconvolués (départ anodique) de solutions $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-DMF}$ (—) et $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-DMF}$ (---), $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20°C . La vitesse de balayage est de 2000 mV/s. Le départ anodique se fait sur la vague O_2 qui est très peu intense, ce qui prouve que S_4^{2-} existe dans le DMF mais est fortement dismuté. On observe, avant la vague O_3 , une vague nommée O'_3 qui semble plus intense pour $n=5$ que pour $n=4$. La vague O'_3 est donc l'oxydation de S_5^{2-} .

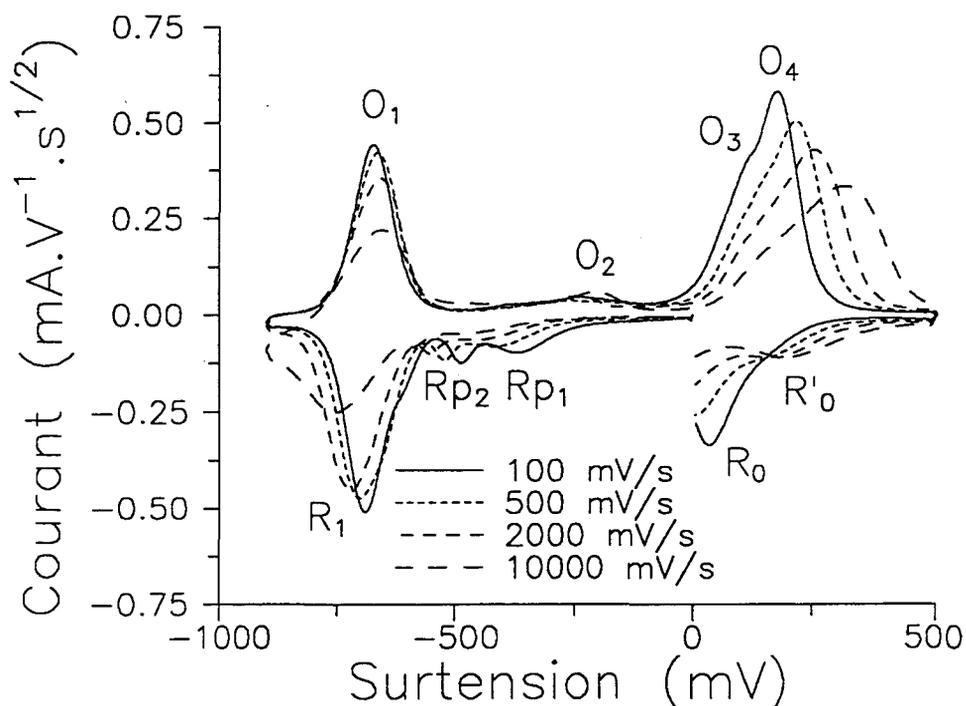


Fig. VI.19 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_8\text{-DMF}$, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20°C pour différentes vitesses de balayage. Les prévagues Rp_1 et Rp_2 , avant R_1 , sont observées d'autant mieux que la vitesse de balayage est faible. Rp_1 correspond à la réduction de S_4^{2-} et Rp_2 à celle de S_8^{2-} . Ces deux espèces sont en équilibre, mais S_8^{2-} est également dismuté. L'influence de la vitesse de balayage sur Rp_1 et Rp_2 traduit donc l'intervention de ces équilibres.

polysulfures s'oxydent respectivement en O_2 et O'_3 . L'oxydation de ces polysulfures se fait probablement à un électron.

VI.4.2 Études électrochimiques des solutions Li_2S_n -DMF où n est supérieur à 6

L'étude de ces solutions fait apparaître des vagues de réduction supplémentaires. Il faut introduire une nouvelle notation. En effet, pour les solutions Li_2S_n -DMF, où n est supérieur à 6, des vagues de réduction sont observées à un potentiel inférieur à celui de R_1 ou de Rp_2 (Fig. VI.21 et VI.23). La plupart de ces vagues n'étant pas encore identifiées, nous appellerons Rn_i les vagues observées après R_1 .

Le potentiel d'équilibre de ces solutions augmente, quand n croît, vers les potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre des solutions Li_2S_6 -DMF. Il se situe donc à un potentiel plus positif que celui de la vague de réduction R_0 (Fig. VI.7). Ceci indique donc que S_8 cyclique peut exister à l'équilibre dans ces solutions.

Les départs cathodiques se font sur la vague R_0 lorsque $n \geq 10$ (Fig. VI.21). Pour les solutions Li_2S_n -DMF où $n \in]6;10[$, le potentiel d'équilibre est bien situé à un potentiel plus positif que celui de la vague R_0 , mais celle-ci n'est pas observée. Ceci signifie que la concentration de soufre S_8 est trop faible pour être détectée. La présence du soufre dans toutes les solutions Li_2S_n -DMF ($n > 6$) implique la dismutation des polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Cette dismutation est aussi mise en évidence de manière indiscutable par la présence de S_3^- dans ces solutions (Chap. III). Les voltammogrammes obtenus présentent beaucoup de différences par rapport à ceux des solutions Li_2S_6 -DMF ou des solutions Li_2S_n -DMF avec n inférieur à 6 (Fig. VI.19). Après la vague R_0 , nous observons, à 20 °C, deux vagues de réduction que nous nommerons "prévagues" comme les auteurs précédents [1-8]. Toutefois ceux-ci n'ont observé qu'une seule prévague lors des études de la réduction électrochimique du soufre. Leurs interprétations ne concordaient pas avec nos observations. Nous avons donc cherché à attribuer ces prévagues à la réduction de polysulfures. Il faut noter que la déconvolution permet de mieux les mettre en évidence.

a) Rp_1 est la réduction de S_4^- .

Cette prévague n'a été observée par aucun des auteurs cités précédemment. L'attribution de cette prévague est basée sur son observation en départ cathodique dans les solutions Li_2S_n -DMF, où n est supérieur à 6, à température ambiante (Fig. VI.19). Lorsque la température diminue, la vague Rp_1 disparaît. Par contre, la vague Rp_2 est toujours observée (Fig. VI.20). De plus, dans la figure VI.8, nous avons déjà évoqué l'observation de Rp_2 pour des températures inférieures à -20 °C, et celle de Rp_1 pour des températures supérieures à 20 °C. Ainsi, ces observations montrent que les espèces se réduisant en Rp_1 et en Rp_2 sont en équilibre et que cet équilibre dépend de la température. Rappelons que l'équilibre entre S_6^{2-} et S_3^- dépend fortement de la température. Par analogie, nous proposons donc pour la vague

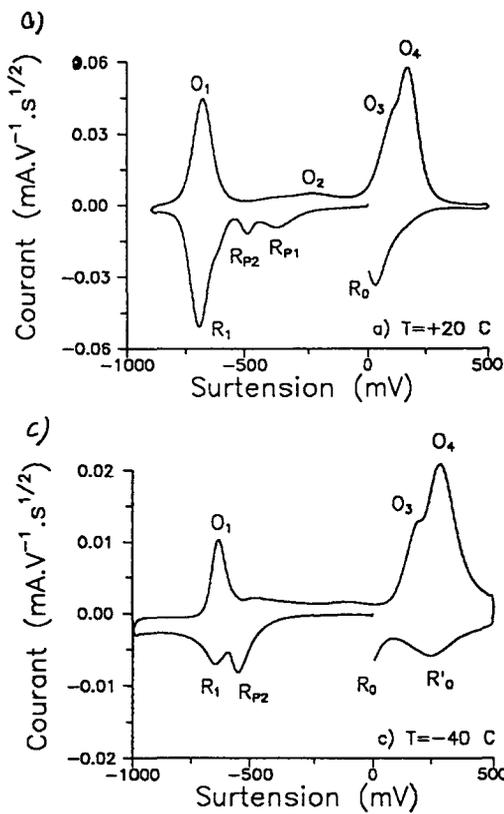


Fig.VI.20 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_8 -DMF, 5.10^{-3} M, à différentes températures : 20°C (a), -20°C (b) et -40°C (c). La vitesse de balayage est de 100 mV/s . On remarque que l'intensité de la vague $\text{R}_{\text{P}1}$ décroît tandis que celle de la vague $\text{R}_{\text{P}2}$ croît, quand la température diminue. $\text{R}_{\text{P}1}$ est la réduction de S_4^{2-} et $\text{R}_{\text{P}2}$ celle de S_8^{2-} . Les variations observées montrent que ces deux espèces sont à l'équilibre et que cet équilibre dépend de la température.

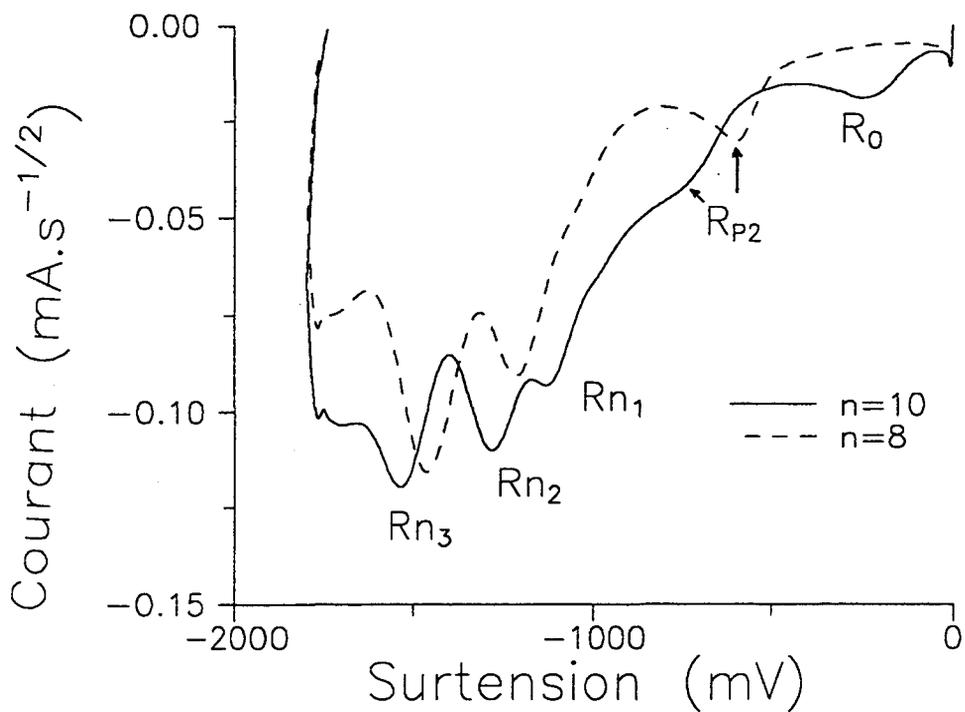


Fig. VI.21 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_8 -DMF (---) et d'une solution Li_2S_{10} -DMF (—), 5.10^{-3} M, à -60°C . La vitesse de balayage est de 2000 mV/s . La vague R_0 (réduction de S_8) n'est pas décelable pour $n=8$. La vague $\text{R}_{\text{P}2}$ est suivie de trois vagues de réduction nommées $\text{R}_{\text{n}1}$, $\text{R}_{\text{n}2}$ et $\text{R}_{\text{n}3}$. Les vagues $\text{R}_{\text{n}2}$ et $\text{R}_{\text{n}3}$ sont bien observées pour $n=8$ et $n=10$. Par contre, la vague $\text{R}_{\text{n}1}$ est mieux observée pour $n=10$ que pour $n=8$. La vague $\text{R}_{\text{P}2}$ est mieux observée pour $n=8$ que pour $n=10$. Ceci conduit à attribuer $\text{R}_{\text{P}2}$ à la réduction de S_8^{2-} . Nous montrons que l'intensité de $\text{R}_{\text{n}1}$ est corrélée à celle de R_0 et que $\text{R}_{\text{n}2}$ est la réduction de S_{10}^{2-} . Nous montrons que la vague $\text{R}_{\text{n}3}$ est en fait la vague R_2 , c'est-à-dire la réduction de S_5^{2-} . Le décalage en potentiel des vagues est dû au décalage du potentiel d'équilibre.

Rp₁, la réduction de S₄⁻, puisque la vague Rp₂ va être attribuée à la réduction de S₈²⁻ (Chap VI.4.2.b)). La vague Rp₁ correspond à la réduction de S₄ à un électron pour donner S₄²⁻ :



La réversibilité de Rp₁ devrait conduire à l'observation de O₂, puisque O₂ est l'oxydation de S₄²⁻. Cette réversibilité n'est pas observée de manière franche. Ceci est probablement dû à la tendance de S₄²⁻ à se dismuter fortement dans le DMF. La vitesse de dismutation des polysulfures est d'autant plus forte que la température est élevée. Or, l'observation de S₄⁻ (Rp₁) est favorisée par des températures supérieures à 20 °C. Quand S₄²⁻ est formé en Rp₁, il se dismutera alors très rapidement, et on n'observera donc pas la vague O₂, lors d'un retour de balayage cathodique.

b) Rp₂ est la réduction de S₈²⁻ à un électron.

Des auteurs avaient attribué cette pré vague à la réduction d'espèces dont l'existence était liée à des impuretés acides dans les solvants [1-8]. En effet, par ajout de base faible, cette pré vague disparaissait ; par contre, lors d'ajouts d'acide faible, l'intensité de cette pré vague augmentait. Cette hypothèse nous a gêné au début de nos travaux car nous avons observé ces pré vagues dans des conditions expérimentales bien précises. Nous avons observé ces pré vagues Rp₁ et Rp₂ dans des solutions de polysulfure dans le DMSO, le DMF ou l'HMPA [travaux non publiés]. Elles ont été observées lors d'études électrochimiques de solutions de soufre, pour des départs cathodiques effectués sur des solutions de polysulfures (quand la stoechiométrie de ces solutions était supérieure à 6). L'intensité de ces pré vagues augmente quand la vitesse de balayage décroît et elle est plus grande en retour de balayage anodique. Pour les stoechiométries n ≤ 6, les pré vagues ne sont pas mises en évidence en départ cathodique, mais elles sont observées en retour de balayage anodique. Notons également que ces pré vagues n'ont jamais été observées dans les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide, quel que soit le cation (lithium ou ammonium), c'est-à-dire quelle que soit l'acidité du milieu, et quel que soit le sens du balayage en potentiel (départ cathodique ou retour de balayage anodique). On ne pouvait pas expliquer l'observation de ces pré vagues par la présence d'impuretés acides car ces impuretés auraient dû être présentes aussi bien dans le DMF, que le DMSO ou l'HMPA. Ces impuretés acides n'auraient protoné que des polysulfures peu réduits. En ce qui concerne le solvant ammoniac, les travaux effectués dans notre laboratoire ont montré que l'acidité influe sur la dismutation des polysulfures, mais ne fait pas apparaître de nouvelles vagues de réduction. Pour toutes ces raisons, nous avons attribué ces pré vagues à la réduction de polysulfures. Compte tenu des observations, il ne peut s'agir que de polysulfures moins réduits que S₆²⁻. Plusieurs observations nous conduisent à attribuer Rp₂ à la réduction de S₈²⁻ :

*) pour les voltammogrammes obtenus à 20 °C, les deux prévagues sont apparentes (Fig. VI.19) ; elles le sont d'autant plus que la vitesse de balayage est faible. La prévague Rp₁ est d'autant plus grande que la vitesse de balayage diminue ; quand la vitesse de balayage est élevée, Rp₁ se confond avec Rp₂. Il semble donc qu'il y ait un effet de "bascule" entre ces deux prévagues.

*) pour les voltammogrammes obtenus pour une vitesse de balayage donnée, mais à des températures différentes (Fig. VI.20), on remarque que plus la température diminue, plus la prévague Rp₁ disparaît dans Rp₂ ; dans ce cas, nous sommes également en présence d'un effet de "bascule".

Ces deux observations expérimentales montrent donc qu'un équilibre existe entre les espèces qui se réduisent en Rp₁ et Rp₂. L'étude de l'intensité de Rp₂ à basse température et à vitesse de balayage élevée va nous permettre l'attribution de cette prévague. Les études spectrophotométriques des solutions de polysulfures Li₂S_n-DMF où n est supérieur à 6, nous ont montré que dans ces solutions la concentration de S₃⁻ et S₆²⁻ est faible à basse température (Chap. III.2). Les voltammogrammes de ces solutions à température ambiante indiquent que la prévague Rp₂ se confond avec la vague R₁ pour des vitesses de balayage élevées (Fig. VI.19). Par contre, l'intensité de la vague R₁ diminue fortement quand la vitesse de balayage augmente. Cet effet est d'autant plus fort que la température est basse : à basse température (-60 °C), la prévague Rp₂ est observée, mais la vague R₁ ne l'est pas (Fig. VI.21). Ceci confirme au passage les observations spectrophotométriques relatives à S₃⁻ et S₆²⁻. La vague R₁ résulte donc essentiellement du passage sur les prévagues Rp₁ et Rp₂. Or, à vitesse de balayage élevée, on ne laisse pas le temps à S₃⁻ et à S₆²⁻ d'être formés. L'intensité de Rp₂ n'est pas perturbée par R₁ et peut donc être considérée comme entièrement due à l'espèce s'y réduisant. Or, l'intensité de la prévague Rp₂, pour une vitesse de balayage et une température données, est plus élevée pour n = 8 que pour n = 10 (Fig. VI.21). Le polysulfure qui a une concentration plus importante dans une solution Li₂S₈-DMF que dans une solution Li₂S₁₀-DMF est S₈²⁻ (Chap. III.2). Ceci montre que la prévague Rp₂ est la réduction de S₈²⁻.

Pour expliquer l'influence de la vitesse de balayage sur l'intensité de la vague R₁, nous devons faire intervenir la réduction de S₈²⁻ à un électron :



La décomposition de S₈³⁻ fait donc apparaître S₃⁻/S₆²⁻, ce qui permet d'observer R₁. Ce mécanisme permet de comprendre que, à basse température, la vague R₁ n'est observée que pour des vitesses de balayage faibles. Si la réduction de S₈²⁻ se faisait à deux électrons, il y aurait alors formation de S₈⁴⁻ qui donnerait probablement 2 S₄²⁻ ; la formation de S₃⁻ et de S₆²⁻ proviendrait de la dismutation de S₄²⁻ ; or, nous avons vu dans la section précédente que

la réaction de dismutation de S_4^{2-} est lente à basse température et ne peut donc pas conduire rapidement à la formation de S_3^-/S_6^{2-} et donc à l'observation de la vague R_1 . Pour cette raison, nous excluons aussi que S_8^{3-} se décompose en donnant S_4^- et S_4^{2-} , c'est-à-dire $2 S_4^{2-}$ puisque S_4^- est réduit au potentiel de Rp_2 . Nous verrons dans la section suivante que pour une solution S_8 -DMF, les voltammogrammes présentent une vague Rp_2 dont l'intensité est environ trois fois plus faible que celle de R_0 (réduction du soufre) (Fig. VI.31). Ceci nous conforte dans l'idée que la réduction de S_8^{2-} se fait à un électron. En effet, si on suppose que le coefficient de diffusion de S_8^{2-} est très peu différent de celui de S_8 , et si la réduction de S_8^{2-} se fait à un électron, l'intensité de la vague Rp_2 sera plus faible que celle de la vague R_0 d'un facteur $(2)^{3/2}$, puisque l'on admet que la réduction du soufre se fait à deux électrons.

La réversibilité de la vague Rp_2 a été observée (Fig. VI.22). La vague de réoxydation de Rp_2 est observée dans la descente de O_1 , nous l'appellerons O'_1 . O'_1 est observée dans les voltammogrammes obtenus à vitesse de balayage élevée et basse température. Ceci signifie que l'espèce S_8^{3-} a un temps de vie relativement long. Cependant, nous n'avons pas observé la réduction de S_8^{3-} en S_8^{4-} .

c) S_{10}^{2-} se réduit à des potentiels inférieurs à Rp_2 .

Pour des surtensions cathodiques plus élevées, quatre vagues de réduction sont observées après R_1 (Fig. VI.23). En fait, ces quatre vagues ne sont jamais observées sur le même voltammogramme. Nous appellerons ces vagues Rn_1 , Rn_2 , Rn_3 et Rn_4 .

Dans les solutions Li_2S_n -DMF, avec $n > 6$, la vague Rn_1 est observée à basse température ($-40\text{ }^\circ\text{C}$, $-60\text{ }^\circ\text{C}$) et pour des valeurs de n relativement élevées ($n=10$, $n=12$). Pour les solutions Li_2S_{10} -DMF et Li_2S_{12} -DMF, la vague Rn_1 apparaît sous la forme d'une vague bien résolue mais d'intensité faible. Par contre, pour Li_2S_8 -DMF, elle apparaît sous forme d'un épaulement (Fig. VI.21). Pour une stoechiométrie et une température données, l'intensité de cette vague décroît légèrement quand la vitesse de balayage diminue. L'attribution de la vague Rn_1 n'est pas faite, mais l'étude des solutions de soufre confortera le fait que Rn_1 est la réduction d'une espèce instable qui ne peut donc pas être S_{10}^{2-} .

La vague Rn_2 est observée dans de nombreuses situations expérimentales : aux températures inférieures à $0\text{ }^\circ\text{C}$, pour toutes les stoechiométries supérieures à 6 et pour les vitesses de balayage relativement élevées ($> 500\text{ mV/s}$). L'intensité de la vague Rn_2 est assez délicate à définir. En effet, la vague Rn_3 se trouve à un potentiel légèrement inférieur à celui de la vague Rn_2 . Elle masque donc partiellement la vague Rn_2 . La figure VI.21 présente les voltammogrammes obtenus à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ et 2000 mV/s pour Li_2S_8 -DMF et Li_2S_{10} -DMF, 5.10^{-3} M . On remarque que la vague Rn_1 est observable pour $n=10$, mais de faible intensité. Elle est observée pour $n=8$ sous forme d'épaulement. Par contre, la vague Rn_2 est observée pour $n=8$ et pour $n=10$, mais elle est plus intense pour $n=10$ que pour $n=8$. Cette observation montre que l'espèce qui se réduit en Rn_2 est en concentration plus importante dans une

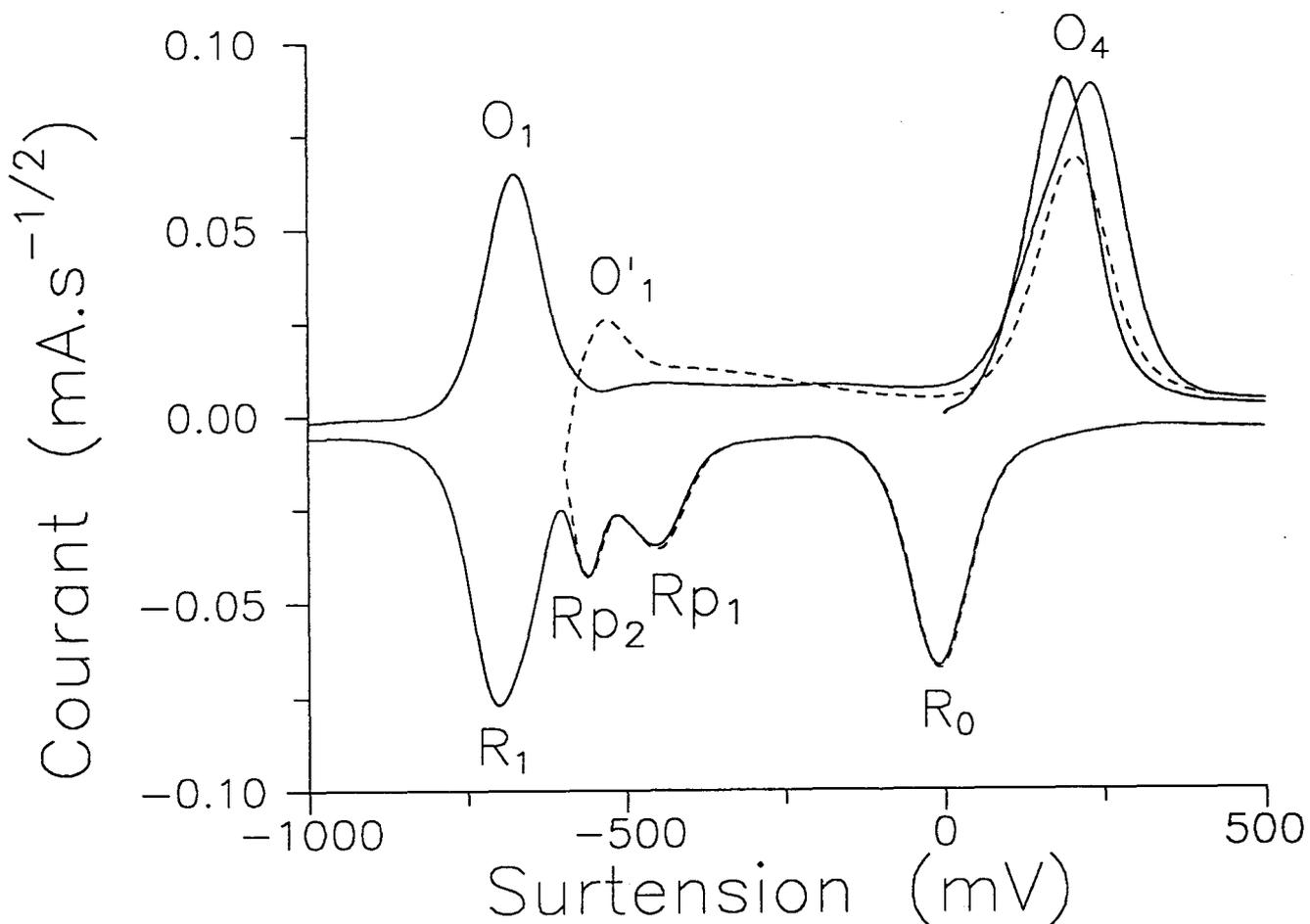


Fig. VI.22 : Voltammogrammes déconvolués (départ anodique) d'une solution Li_2S_8 -DMF, 5.10^{-3} M, à 20°C . La vitesse de balayage est de 100 mV/s . L'arrêt du balayage en potentiel après la vague R_1 puis après la vague R_{p2} montre leur réversibilité respective : O_1 et O'_1 . L'arrêt après la vague R_{p1} (voltammogramme non représenté) montre un courant d'oxydation mais nous ne pouvons affirmer qu'il s'agit de la réversibilité de R_{p1} ou s'il s'agit d'un "artefact" lié à un mécanisme EC.

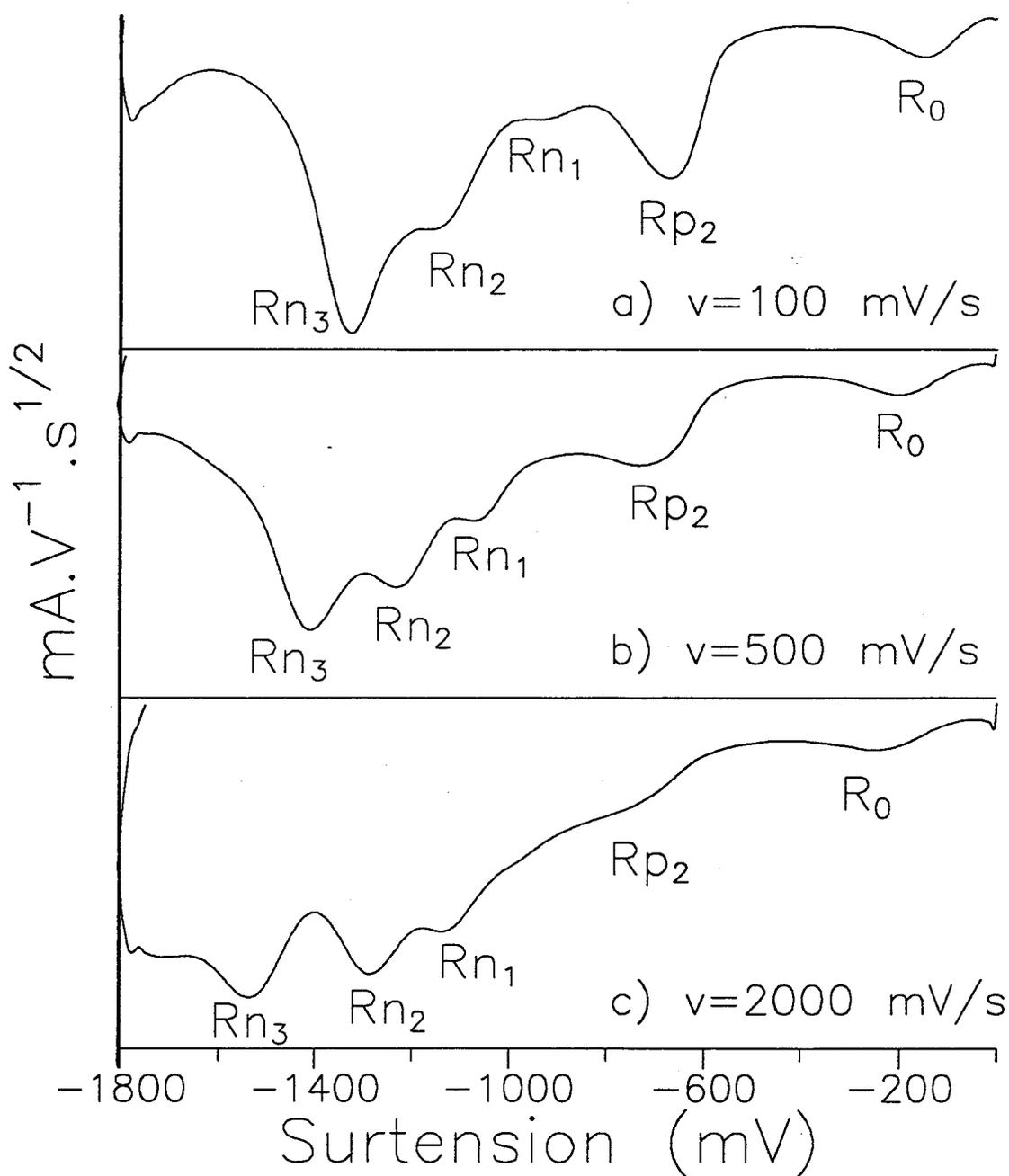


Fig. VI.23 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_{10} -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -60 °C pour différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (a), 500 mV/s (b) et 2000 mV/s (c). La vague Rp_2 disparaît quand la vitesse de balayage augmente, alors que l'intensité des vagues Rn_1 et Rn_2 augmente avec la vitesse de balayage. Les espèces qui se réduisent en Rp_2 et Rn_2 sont en équilibre de dismutation. De plus, l'intensité de la vague Rn_1 augmente plus fortement que l'intensité de la vague Rn_2 . Les vagues Rn_1 et Rn_2 ne sont donc pas deux transferts électroniques consécutifs. R_0 est la réduction de S_8 ; Rp_2 celle de S_8^{2-} ; Rn_2 celle de S_{10}^{2-} ; Rn_3 est la vague R_2 observée dans Li_2S_6 -DMF, c'est-à-dire la réduction de S_5^{2-} .

solution Li_2S_{10} -DMF que dans une solution Li_2S_8 -DMF. Or, dans le chapitre III, nous avons montré que le polysulfure S_{10}^{2-} est en concentration importante dans les solutions Li_2S_n -DMF (avec $n > 6$), mais que sa concentration est plus élevée dans une solution Li_2S_{10} -DMF que dans une solution Li_2S_8 -DMF. Nous pouvons attribuer la vague Rn_2 à la réduction de S_{10}^{2-} . Nous observons également la vague Rn_2 à haute vitesse de balayage. Lorsque la vitesse de balayage diminue, l'intensité de la vague Rn_2 diminue alors que celle de la vague Rp_2 (réduction de S_8^{2-}) augmente (Fig. VI.23). Ceci est lié au fait qu'en diminuant la vitesse de balayage, on déplace l'équilibre de dismutation de S_{10}^{2-} vers S_8^{2-} , car S_8^{2-} se réduit à un potentiel supérieur à celui de la réduction de S_{10}^{2-} .

Il est à noter que l'intensité des vagues Rn_1 et Rn_2 diminue quand la vitesse de balayage diminue. Cependant, les intensités des vagues Rn_1 et Rn_2 ne sont pas corrélées ; en effet, l'intensité de la vague Rn_1 semble diminuer plus rapidement que l'intensité de la vague Rn_2 quand la vitesse de balayage diminue. Nous interprétons cette observation par le fait que ces deux réductions ne sont pas les deux réductions successives à un électron de S_{10}^{2-} .

Nous proposons donc que la réduction de S_{10}^{2-} s'effectue en Rn_2 , à deux électrons :



La réduction de S_{10}^{2-} à deux électrons permet d'interpréter l'observation de la réduction de S_5^{2-} (vague Rn_3) après la vague Rn_2 . Si la réduction de S_{10}^{2-} se faisait à un électron, on aurait alors formation de S_{10}^{3-} dont la décomposition donnerait probablement S_5^{2-} et S_5^- . S_5^- réagirait alors pour former S_{10}^{2-} et on observerait alors un phénomène catalytique sur la vague Rn_2 : ce qui n'est pas le cas. On peut également imaginer que la décomposition de S_{10}^{3-} ne soit pas "symétrique" : elle pourrait donner S_6^{2-} et S_4^- , mais dans ce cas, on n'expliquerait pas la réduction de S_5^{2-} en Rn_3 .

d) les vagues Rn_3 et Rn_4 sont les réductions de S_5^{2-} et de S_4^{2-} .

En effet, la vague Rn_3 est observée à toute température et son intensité décroît quand la vitesse de balayage augmente (Fig. VI.23). Ceci montre que l'espèce qui se réduit en Rn_3 a une cinétique de formation lente. La vague Rn_4 est essentiellement observée pour des températures supérieures à 0 °C et à vitesse de balayage relativement lente (Fig. VI.24) ; en fait, la vague Rn_4 se confond dans la vague Rn_3 quand la vitesse de balayage augmente. Nous avons tracé la variation du potentiel des vagues observées dans une solution Li_2S_8 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C en fonction de la vitesse de balayage (Fig. VI.25). Nous avons également reporté, sur cette figure, les variations du potentiel des vagues observées dans une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C. Si l'on compare ces courbes, on s'aperçoit que le potentiel des vagues Rn_3 et Rn_4 varie avec la vitesse de balayage comme celui des vagues R_2 et R_3 . Nous pouvons donc dire que les vagues Rn_3 et Rn_4 ne sont en fait que les vagues R_2 et R_3 , c'est-à-dire les

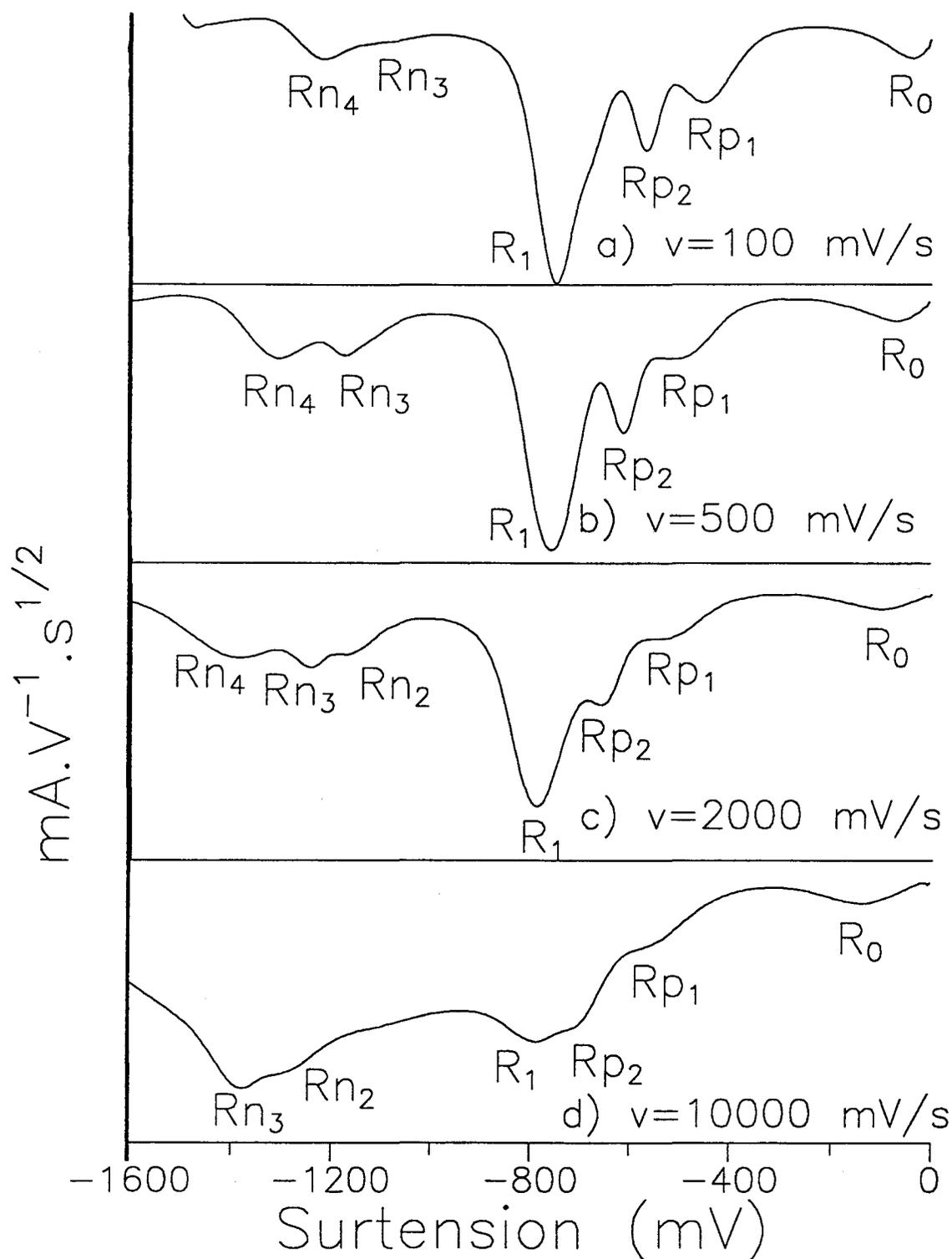


Fig. VI.24 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution Li_2S_{10} -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20°C pour différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (a), 500 mV/s (b), 2000 mV/s (c) et 10000 mV/s (d). On remarque qu'à cette température une vague nommée Rn_4 est observée et que la vague Rn_1 ne l'est pas. On remarque que l'intensité de la vague R_1 diminue quand la vitesse de balayage augmente. L'intensité des vagues Rp_1 et Rp_2 ne semble pas évoluer avec la vitesse de balayage. Par contre, Rn_2 et Rn_3 sont d'autant mieux observées que la vitesse de balayage augmente. La vague Rn_4 disparaît dans la vague Rn_3 à forte vitesse de balayage. Les vagues Rn_3 et Rn_4 sont en fait les vagues R_2 et R_3 , c'est-à-dire les réductions de S_5^{2-} et de S_4^{2-} . Rn_2 est la réduction de S_{10}^{2-} . Cette réduction n'est pas observée à faible vitesse de balayage à cause du déplacement des équilibres de dismutation. Le déplacement de ces équilibres favorise S_3^- et S_6^{2-} , c'est-à-dire la vague R_1 .



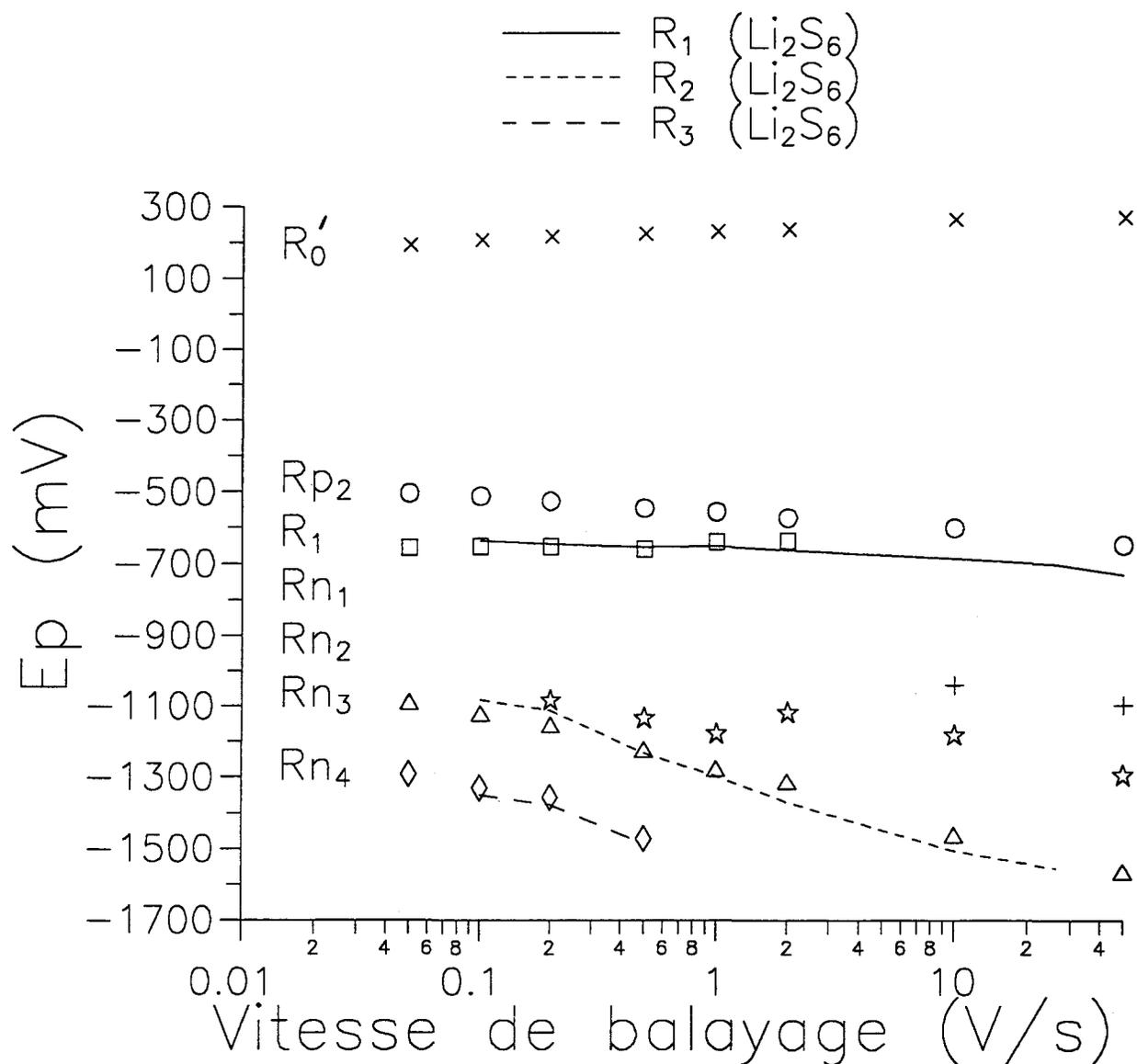


Fig. VI.25 : Variation du potentiel des vagues R'_0 (×), R_{p2} (○), R_1 (□), R_{n1} (+), R_{n2} (★), R_{n3} (△) et R_{n4} (◇) en fonction de la vitesse de balayage. Ces vagues ont été observées pour une solution Li_2S_8 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C. Nous avons également reporté les variations du potentiel des vagues R_1 (←), R_2 (- - - -), et R_3 (- · - ·) avec la vitesse de balayage observées dans une solution Li_2S_6 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C. On impose le potentiel de la vague R_1 dans Li_2S_6 -DMF à la même valeur que dans Li_2S_8 -DMF, pour compenser le décalage des potentiels d'équilibre. On constate alors que les vagues R_{n3} et R_{n4} sont en fait les vagues R_2 et R_3 , c'est-à-dire les réductions de S_5^{2-} et S_4^{2-} respectivement.



réductions de S_5^{2-} et de S_4^{2-} respectivement. Il faut toutefois signaler que les vagues R_2 et Rn_3 n'ont pas la même variation avec la vitesse de balayage. Quand celle-ci augmente, R_2 augmente mais Rn_3 diminue. Ceci ne remet pas en cause l'attribution de ces vagues, mais traduit la différence des mécanismes de formation de S_5^{2-} .

Quand la vague Rn_2 est observée (pour les basses températures), on explique la production de S_5^{2-} par la décomposition du produit de la réduction Rn_2 :



En l'absence de la vague Rn_2 (pour les températures élevées), on explique l'observation de la réduction de S_5^{2-} par plusieurs faits :

i) S_5^{2-} est produit par la réduction de S_8^{2-} (Rp_2). En effet, la vague Rn_2 n'est plus observée car l'équilibre de dismutation de S_{10}^{2-} est fortement déplacé vers S_8^{2-} ; S_8^{2-} se réduisant à un potentiel supérieur à celui de la réduction de S_{10}^{2-} . La vague Rn_2 disparaît quand la vitesse de balayage diminue. La réduction de S_8^{2-} conduit à la formation de S_3^{3-} dont la décomposition entraîne la formation de S_3^- et S_5^{2-} (Eq. VI.51).

ii) S_5^{2-} est produit par la réduction de S_3^-/S_6^{2-} (R_1). En effet, plus la température est élevée, plus la réduction de S_8^{2-} conduit rapidement à la formation de S_3/S_6^{2-} . Pour des températures supérieures à -20°C , la présence de S_3^-/S_6^{2-} à l'électrode est importante. On se retrouve dans le cas d'une solution Li_2S_6 -DMF. Or, nous savons que la réduction de S_3^-/S_6^{2-} conduit à la formation de S_5^{2-} (Chap. VI.3) par la réaction de S_3^- avec S_6^{2-} .

e) O_4 est l'oxydation de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-}

La vague O_4 a déjà été observée lors de l'étude des solutions Li_2S_6 -DMF. En effet, pour un départ anodique, dans ces solutions, on observe un massif décomposable en deux vagues, que nous avons appelées O_3 et O_4 . Pour un départ anodique dans les solutions Li_2S_n -DMF (avec $n > 6$), on se rend compte que quand n croît, le départ se fait plutôt sur O_4 (Fig. VI.26) ; la cassure observée dans le massif, qui nous avait permis de dire qu'il est composé de deux vagues, disparaît. Ceci est normal : O_3 est l'oxydation de S_6^{2-} . Or, la concentration des espèces de degré $-1/3$ diminue lorsque la stoechiométrie augmente (Chap. III). L'intensité de la vague O_3 diminue donc quand n augmente. On remarque également sur la figure VI.26 que l'intensité de la vague O_4 est pratiquement indépendante de n . Or, dans ces solutions, il y a coexistence des polysulfures S_{10}^{2-} et S_8^{2-} dont les concentrations relatives dépendent de n . Si l'intensité de la vague O_4 ne dépend pas de n , c'est que les deux polysulfures S_8^{2-} et S_{10}^{2-} s'oxydent à des potentiels très voisins. Il pourrait en être de même pour leur monomère respectif ; en effet, l'oxydation de S_4^{2-} et de S_5^{2-} conduisent à S_4^- et S_5^- .

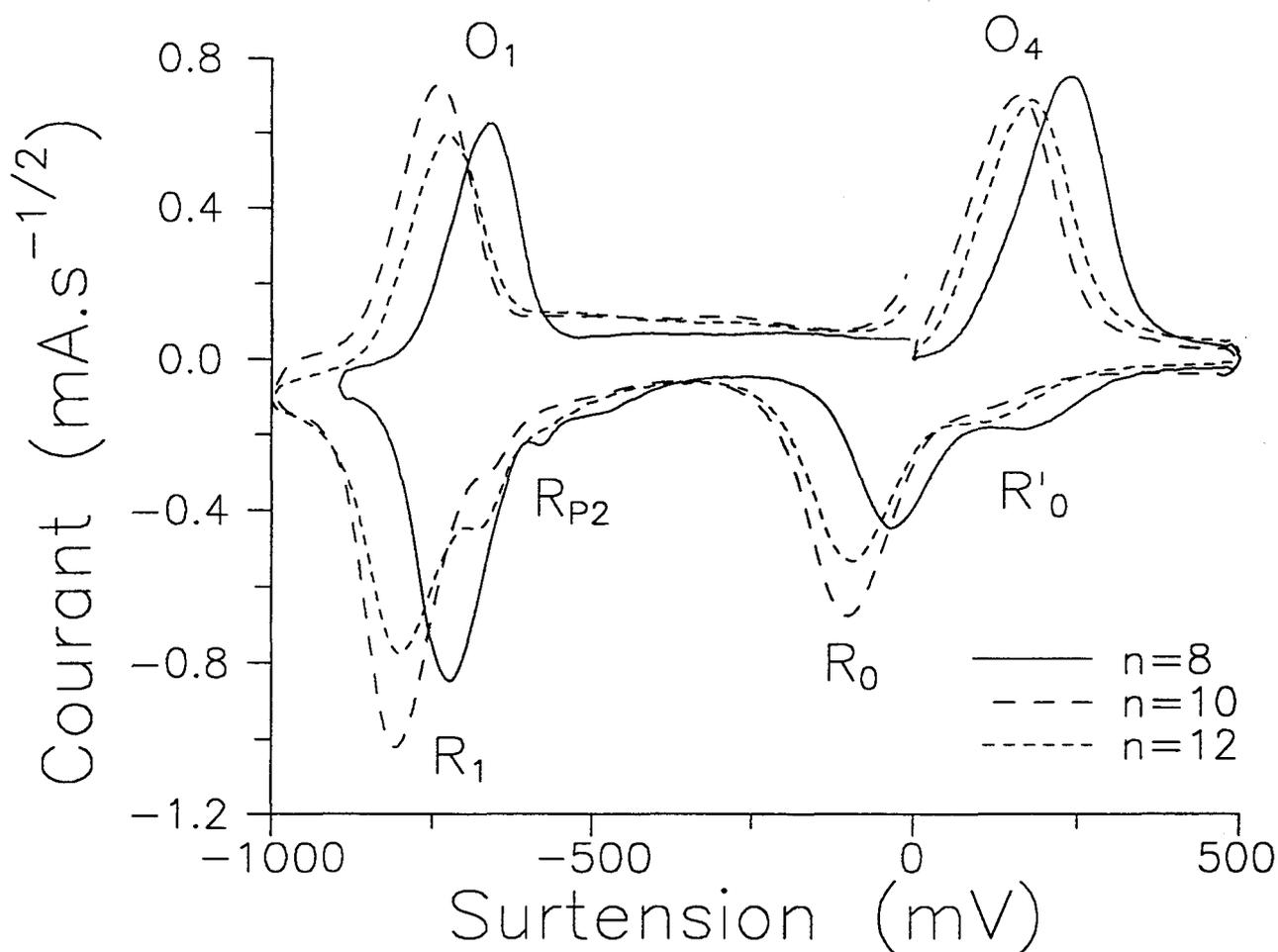


Fig. VI.26 : Voltammogrammes déconvolués (départ anodique) des solutions Li_2S_8 -DMF (—), Li_2S_{10} -DMF (- - -) et Li_2S_{12} -DMF (- · -), $5 \cdot 10^{-3}$ M, à 20 °C. La vitesse de balayage est de 2000 mV/s. On remarque que le départ anodique se fait directement sur la vague O_4 . Ceci montre que la concentration de S_6^{2-} est très faible dans ces solutions. L'intensité de la vague O_4 subit peu de variation quand n varie. Ceci montre que O_4 est non seulement l'oxydation de S_8^{2-} mais également celle de S_{10}^{2-} .

Cependant, nous ne mentionnons nulle part l'oxydation de S_4^- et de S_5^- . Or ces espèces sont les monomères respectifs de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} . Nous suggérons donc que ces espèces s'oxydent au même potentiel que leur dimère.

Nous avons montré dans cette section que les polysulfures S_8^{2-} et S_{10}^{2-} se réduisent à des potentiels très différents. On peut d'ailleurs s'étonner que la réduction de S_{10}^{2-} s'effectue à un potentiel très négatif, alors que l'oxydation de S_8^{2-} et de S_{10}^{2-} se fait à des potentiels très proches. Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, d'expliquer ce résultat, mais il pourrait être lié à la structure des polysulfures. La réduction de ces polysulfures conduisent à la formation de S_3^- , S_6^{2-} et de S_5^{2-} .

L'ensemble des résultats expérimentaux conduit à exclure que l'observation de Rp_2 soit liée à la présence d'une impureté acide. La vague Rp_2 serait aussi observée dans un DMF exempt de toute impureté acide, et nous en concluons que la vague Rp_2 est la réduction d'un polysulfure non protoné. Nous admettons, cependant, que l'ajout d'un acide ou d'une base peut modifier la dismutation des polysulfures, et donc l'intensité de la vague Rp_2 . Cette modification peut être très complexe parce que les dismutations de S_6^{2-} , S_8^{2-} et S_{10}^{2-} vont s'influencer mutuellement. On peut penser que l'acidité du milieu va favoriser HS^- au détriment de S^{2-} , comme dans l'ammoniac, mais il est cependant difficile de prévoir l'influence de l'acidité sur la concentration de S_6^{2-} , S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . Rappelons aussi que les expériences de spectroscopie Raman (Chap. V) n'ont pas permis d'observer dans les solutions Li_2S_n -DMF, la vibration HS , facilement observée dans les solutions de polysulfures d'ammonium. La présence de cette vibration aurait mis en évidence la présence d'un polysulfure protoné.

VI.5 Étude électrochimique des solutions S₈-DMF

L'étude de la réduction électrochimique du soufre dans des solvants non aqueux a fait l'objet de plusieurs travaux [1-8] dont les conclusions contradictoires ont été rappelées dans la première section de ce chapitre. Ces travaux montrent que la réduction du soufre conduit à des espèces linéaires telles que S₆²⁻ et S₃⁻ ; cependant, la question de savoir à quel stade de la réduction la forme cyclique s'ouvre n'a pas été examinée. Nous allons montrer dans cette section que l'interprétation de la réduction électrochimique du soufre dans le DMF tire avantage de l'étude de la réduction des polysulfures dans le DMF. Nous montrerons également que la réduction du soufre ne conduit pas directement à la formation des espèces de degré d'oxydation -1/3 (S₆²⁻ et S₃⁻). C'est la réduction de S₈²⁻ qui y conduit. Nous verrons également que ces études permettront de distinguer les réductions de S₆²⁻ et de S₃⁻. Nous montrerons que l'obtention de S₈²⁻ passe par l'existence d'une espèce cyclique dont nous observons la réduction. Enfin, des simulations permettront de valider le mécanisme proposé pour la réduction du soufre.

VI.5.1 La réduction du soufre ne conduit pas à la formation de S₆²⁻ et/ou S₃⁻

La figure VI.27 montre les voltammogrammes déconvolués d'une solution S₈-DMF, 4.10⁻³ M, à 20 °C pour différentes vitesses de balayage. Le domaine des surtensions est limité à [-600 ; +400 mV], puisque nous n'étudions que la réduction du soufre (la vague notée R₀). Les variations du potentiel et de l'intensité de cette vague avec la vitesse de balayage sont importantes. En effet, le potentiel se déplace d'environ 150 mV et l'intensité diminue presque d'un facteur deux quand la vitesse de balayage passe de 50 à 2000 mV/s. Le retour de balayage cathodique présente deux vagues d'oxydation. La première, d'intensité faible, est d'autant mieux résolue que la vitesse de balayage augmente. La seconde est plus intense et se déplace vers des potentiels supérieurs quand la vitesse de balayage augmente. Des études effectuées sur les solutions Li₂S₆-DMF, nous pourrions conclure que ces deux vagues sont respectivement O₃ et O₄, c'est-à-dire les oxydations de S₆²⁻ (O₃) et des polysulfures moins réduits que S₆²⁻ (O₄) (Chap. VI.4), mais nous allons montrer qu'il ne s'agit que de la vague O₄.

La figure VI.28 présente les voltammogrammes déconvolués obtenus pour la même solution pour différentes vitesses de balayage pour un domaine de surtension plus grand ([-1400 ; +400 mV]), ce qui permet l'observation d'une vague de réduction après R₀. Signalons que nos voltammogrammes expérimentaux obtenus à -20 °C et à faible vitesse de balayage sont très semblables à ceux que nous avons obtenus à 20 °C, quelle que soit la vitesse de balayage, et à ceux publiés par Sawyer [1] et Badoz *et al.* [4]. Les voltammogrammes effectués à 20 °C nous permettent d'affirmer que les deux vagues observées sont R₀ et R₁, parce que les différences de potentiel entre ces deux vagues, R₀ et R₁, sont identiques dans les solutions S₈-DMF et les solutions de polysulfures. De plus, les variations du potentiel des vagues R₀ et

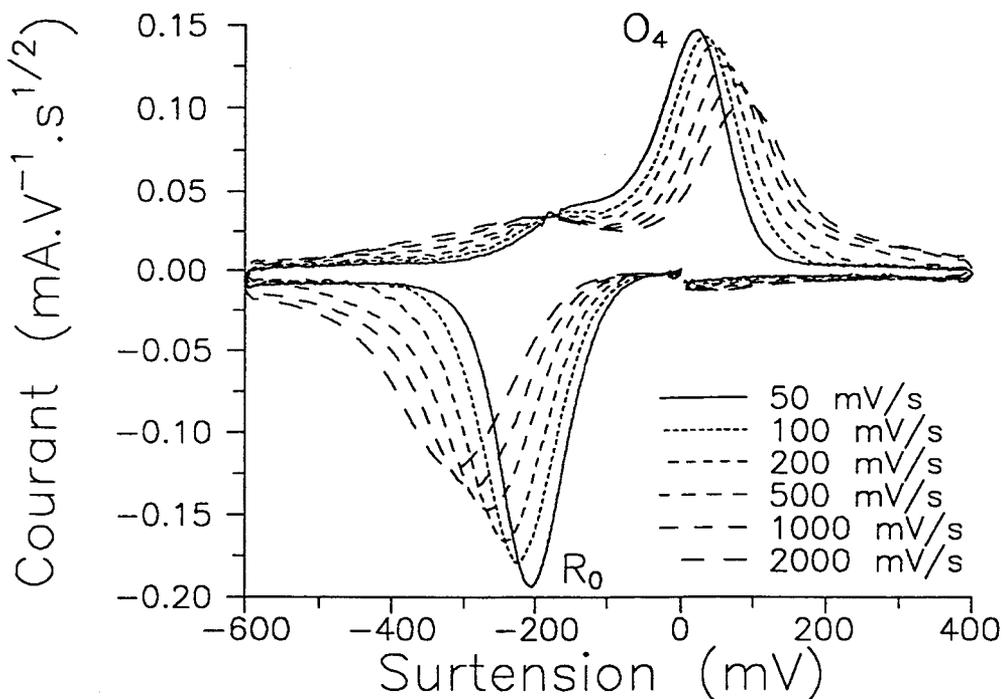


Fig VI.27 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 4.10^{-3} M, à -20 °C à différentes vitesses de balayage. La vague observée avant O_4 n'est pas la vague O_3 . La vague O_3 , quand elle est observée, est située dans la montée de O_4 . Cette observation est à rapprocher des simulations effectuées sur un mécanisme EC (Fig. VI.6). L'absence de O_3 montre que la formation de S_6^{2-}/S_3^- ne s'effectue pas en R_0 : la réduction du soufre S_8 ne conduit pas directement à S_3^- et S_6^{2-} .

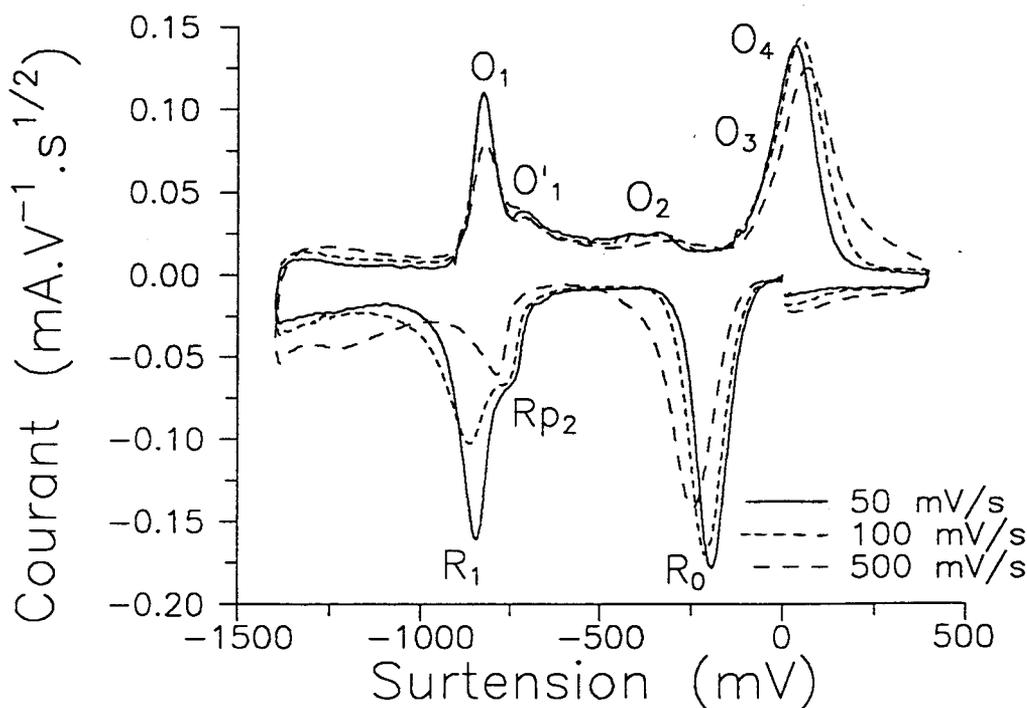


Fig. VI.28 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 4.10^{-3} M, à -20 °C pour différentes vitesses de balayage. L'observation de la vague R_1 est la preuve de la présence de S_6^{2-}/S_3^- à l'électrode. Or, la figure VI.27 montre que S_6^{2-} n'est pas formé en R_0 . S_6^{2-} est donc formé lors de la réduction de S_8^{2-} en R_{p2} .

R_1 avec la vitesse de balayage sont également identiques dans les solutions de soufre et dans les solutions de polysulfure. Cependant, l'influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes obtenus à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ est spectaculaire. La vague R_1 apparaît seulement pour des vitesses de balayage faibles (Fig. VI.28). Or, la vague R_1 est la réduction des espèces de degré d'oxydation $-1/3$ (S_6^{2-}/S_3^-). Cela signifie que les espèces S_6^{2-} et S_3^- ne sont pas présentes à l'électrode pour des vitesses de balayage élevées et aux basses températures. Or, c'est à ces vitesses que la vague O_3 est bien observée. Si le polysulfure S_6^{2-} n'est pas présent à l'électrode, la vague située avant O_4 ne peut être attribuée à l'oxydation de S_6^{2-} . Nos calculs de simulation du mécanisme de réduction du soufre (Section VI.5.5) permettront de rendre compte de cette pseudo-vague située à un potentiel légèrement inférieur à celui de la vague O_4 , et confirmeront qu'elle n'est pas liée à l'oxydation d'une espèce. Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe VI.2.3, cette pseudo-vague est probablement la conséquence d'un mécanisme EC. Il faut aussi faire remarquer que cette pseudo-vague n'est apparente que sur les voltammogrammes déconvolués. Il faut également mentionner que le profil du massif O_3/O_4 des solutions Li_2S_6 -DMF est assez différent de celui du massif d'oxydation des solutions S_8 -DMF en retour de balayage cathodique après R_0 . La vague O_3 , liée à l'oxydation de S_6^{2-} dans Li_2S_6 -DMF, est située dans la montée de la vague O_4 .

VI.5.2 S_6^{2-} et S_3^- sont formés par la réduction de S_8^{2-} (Rp_2)

Ce paragraphe traite de la formation de S_3^- et de S_6^{2-} lors de la réduction du soufre. Deux observations expérimentales sont essentielles :

i) le retour de balayage cathodique après R_0 conduit à l'observation de la vague O_4 mais pas de la vague O_3 : la réduction du soufre en R_0 ne conduit donc pas à la formation de S_6^{2-} .

ii) si le balayage cathodique est prolongé après R_0 , on observe R_1 (ou R_1 et R'_1), c'est-à-dire la réduction de S_3^- et de S_6^{2-} , si la température est suffisamment élevée.

Ces deux observations ne peuvent s'expliquer que si les espèces de degré d'oxydation $-1/3$ apparaissent lors de la réduction de S_8^{2-} en Rp_2 . Sur la figure VI.28, on remarque que cette vague Rp_2 se déplace comme la vague R_0 mais que son intensité varie peu avec la vitesse. De plus, l'intensité de la vague R_1 croît quand la vitesse de balayage diminue. Ceci signifie que la formation de S_6^{2-} et de S_3^- est relativement lente ; cette formation passe donc par un équilibre chimique. Nous pouvons imaginer trois mécanismes conduisant à la formation de S_3^- et de S_6^{2-} :

a) Le produit de la réduction Rp_2 se décompose

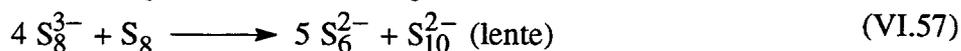
On considère, comme nous l'avons montré dans le paragraphe VI.4.2.b) que S_8^{2-} se réduit à un électron. En effet, les figures VI.28 et VI.31 présentent les voltammogrammes d'une solution S_8 -DMF à $-20\text{ }^\circ\text{C}$. A cette température, pour des vitesses de balayage assez

élevées, la vague R_{p_2} n'est que la réduction de S_8^{2-} . Elle n'est pas perturbée par la vague R_1 . Or on observe que la vague R_0 est environ trois fois plus intense que la vague R_{p_2} . Ceci indique que la réduction du soufre (R_0) se faisant à deux électrons, celle de S_8^{2-} (R_{p_2}) se fait à un électron.



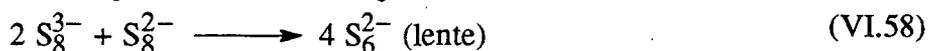
La cinétique de formation de S_3^- et de S_6^{2-} est alors une conséquence de la cinétique de décomposition de S_8^{3-} . A basse température, la décomposition de S_8^{3-} est très lente : la vague R_1 est observée à vitesse lente mais pas à vitesse élevée.

b) Le produit de réduction de la vague R_{p_2} réagit avec le soluté



La dismutation du polysulfure S_{10}^{2-} donnera également S_6^{2-} . Pour de faibles vitesses de balayage, cet équilibre de dismutation sera déplacé pour fournir S_6^{2-} à partir de S_{10}^{2-} . Ainsi l'intensité de la vague R_1 sera d'autant plus importante que la vitesse de balayage est plus faible.

c) Le produit de la réduction R_{p_2} réagit avec S_8^{2-}



Ceci supposerait un effet de "bascule" important entre les vagues R_{p_2} et R_1 lorsque la vitesse de balayage diminue. En effet, la production de quatre moles de S_6^{2-} , qui provoquerait une augmentation de l'intensité de la vague R_1 , nécessite la consommation d'une mole de S_8^{2-} , et conduit à une diminution de l'intensité de la vague R_{p_2} . La réaction de formation de S_6^{2-} étant lente, l'intensité de la vague R_1 sera d'autant plus forte que la vitesse de balayage est faible. Nous observons une augmentation de R_1 quand la vitesse diminue, mais la variation de R_{p_2} est alors peu importante (Fig. VI.28), ce qui ne nous autorise pas à favoriser cette hypothèse. Nous pourrions envisager la décomposition de S_8^{3-} de façon symétrique, conduisant à la formation de S_4^- et de S_4^{2-} . La formation de S_3^- proviendrait alors de la dismutation de S_4^{2-} .

Cette réaction serait d'autant plus lente que la température diminue. Dans ce cas, on devrait observer la vague O_2 (oxydation de S_4^{2-}) à basse température et vitesse de balayage élevée. Ce n'est pas le cas, nous pouvons donc éliminer cette hypothèse. Le mécanisme a) nous semble le plus vraisemblable parce qu'il est le plus simple, mais les mécanismes b) et c) pourraient également intervenir. Des calculs de simulation permettraient d'approfondir ce point.

Le résultat que nous venons d'établir est essentiel : dans les solutions S_8 -DMF, les polysulfures S_3^- et S_6^{2-} sont une conséquence de la réduction de S_8^{2-} .

VI.5.3 Le potentiel de réduction de S_6^{2-} est légèrement supérieur à celui de S_3^-

Dans la section VI.3., nous avons indiqué que S_6^{2-} se réduit à un potentiel très légèrement supérieur à celui de S_3^- et que la réduction de S_6^{2-} correspond à l'épaulement R'_1 de la vague R_1 . La difficulté à observer cette vague R'_1 , ne nous avait pas permis d'argumenter l'attribution de la vague R'_1 . Les figures VI.29.a), b) et c) présentent les voltammogrammes déconvolués obtenus dans l'étude de trois solutions S_8 -DMF à 20 °C, pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les voltammogrammes présentent des différences pour l'ensemble des vagues R_{p2} , R'_1 et R_1 . Ces trois solutions avaient les concentrations suivantes en soufre (S_8) et en électrolyte support (TEAP) (Tab. VI.2) :

Tableau VI.2 :
Concentration de soufre et de TEAP des solutions S_8 -DMF
et numéro des figures se rapportant à ces solutions.

Solution	1	2	3
Figure	VI.29.a)	VI.29.b)	VI.29.c)
$[S_8]$ (M)	10^{-3}	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$
$[TEAP]$ (M)	0.1	0.5	0.5

Les observations suivantes (Fig VI.29) montrent que S_6^{2-} se réduit avant S_3^- :

i) la solution 1 a une concentration en TEAP de 0.1 M, alors que pour la solution 2 elle est de 0.5 M. Ces deux solutions ont la même concentration de soufre. A même vitesse de balayage, la réduction du soufre entraîne la même concentration en S_8^{2-} ; la réduction de S_8^{2-} (en R_{p2}) entraîne la même production d'espèces de degré d'oxydation -1/3 (S_6^{2-}/S_3^-). La concentration de sel étant plus importante dans la solution 2 que dans la solution 1, la concentration relative de S_6^{2-} par rapport à S_3^- sera donc plus importante dans la solution 2 que dans la solution 1. Or, nous observons dans la figure VI.29.b) que l'intensité de la vague R'_1 est plus intense que celle de la figure VI.29.c).

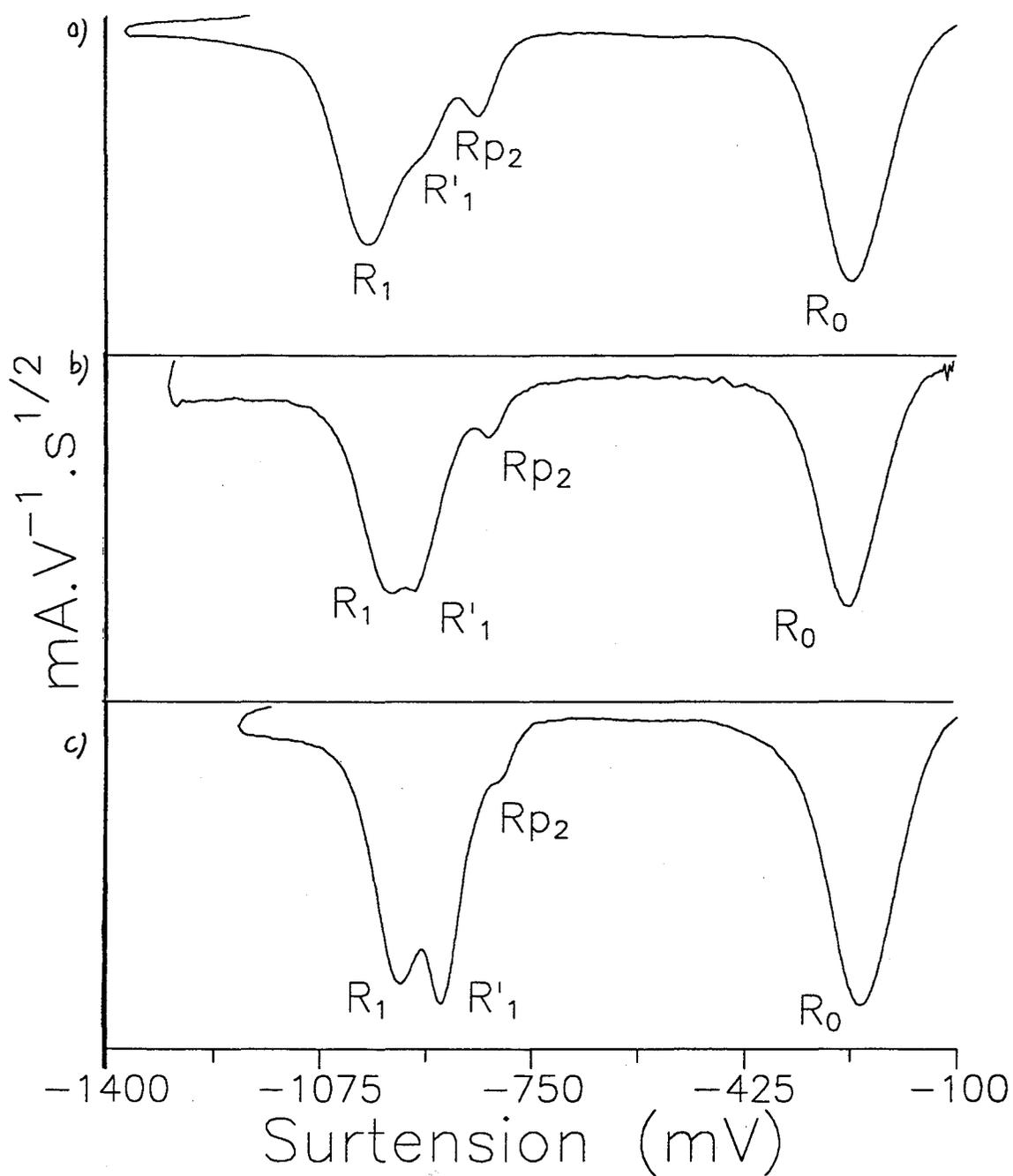


Fig. VI.29 : Voltammogrammes déconvolués de solutions S_8 -DMF :

- a) $[S_8] = 10^{-3} \text{ M}$; $[TEAP] = 0.1 \text{ M}$,
- b) $[S_8] = 10^{-3} \text{ M}$; $[TEAP] = 0.5 \text{ M}$,
- c) $[S_8] = 4.10^{-3} \text{ M}$; $[TEAP] = 0.5 \text{ M}$.

La vitesse de balayage est de 100 mV/s. Ces figures montrent que la vague R'_1 est la réduction de S_6^{2-} et R_1 celle de S_3^- .



ii) la solution 2 a une concentration de 10^{-3} M en soufre alors que la concentration en soufre de la solution 3 est de 4.10^{-3} M. Ces deux solutions ont la même concentration en TEAP ; l'influence du sel est donc identique sur ces deux solutions. La réduction du soufre dans la solution 3 entraîne la formation de quatre fois plus de S_8^{2-} que dans la solution 2. De même, la réduction de S_8^{2-} (en Rp_2) dans la solution 3 entraîne la production de quatre fois plus d'espèces de degré d'oxydation $-1/3$ que dans la solution 2. Après la réduction de S_8^{2-} seules les espèces S_6^{2-} et S_3^- sont présentes à la surface de l'électrode. D'après le chapitre II, nous savons que l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} est moins déplacé vers S_3^- quand la concentration augmente. La réduction de S_8^{2-} dans la solution 3 ayant fourni plus d'espèces (S_6^{2-}/S_3^-) que dans la solution 2, nous avons alors une concentration de S_6^{2-} , relativement à S_3^- , plus importante dans la solution 3 que dans la solution 2. Or, nous observons également que la vague R'_1 est plus intense dans la figure VI.29.a) que dans la figure VI.29.b).

Nous concluons donc de ces observations que S_6^{2-} se réduit en R'_1 , alors que S_3^- se réduit en R_1 , c'est-à-dire à un potentiel légèrement inférieur.

La figure VI.30 présente les voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 4.10^{-3} M, à 20°C pour différentes vitesses de balayage. On remarque que les intensités des trois vagues Rp_2 , R'_1 et R_1 sont difficiles à apprécier et il est donc délicat d'analyser la variation de l'intensité de ces vagues avec la vitesse de balayage. On remarquera toutefois qu'à vitesse de balayage élevée, R_1 et R'_1 ne forment qu'une seule vague de réduction. La variation du potentiel de réduction de S_6^{2-} avec la vitesse de balayage est probablement plus grande que celle de S_3^- . Les vagues R'_1 et R_1 ne sont donc pas résolues à vitesse de balayage élevée. C'est ce massif que nous avons appelé R_1 .

VI.5.4 La réduction du soufre donne lieu, à basse température, à une espèce cyclique présentant une certaine stabilité

Cette affirmation résulte de l'étude, à différentes températures, des voltammogrammes à surtensions très élevées (environ 2 V).

a) Identification des vagues observées aux potentiel inférieur à celui de R_1

Les voltammogrammes à 20°C présentent deux vagues de réduction après la vague R_1 . Nous montrons qu'elles correspondent sans ambiguïté aux vagues de réduction R_2 et R_3 des solutions Li_2S_6 -DMF (Chap.VI.3.). Il n'est pas très étonnant d'observer la présence de S_5^{2-} et de S_4^{2-} à l'électrode, puisque la réduction de S_8^{2-} conduit à la formation d'une grande quantité de S_6^{2-} et de S_3^- et que la réduction de ces polysulfures conduit à la formation de S_5^{2-} (Chap. VI.3).

A -20°C , les voltammogrammes sont différents (Fig. VI.31). La vague R_1 disparaît aux vitesses élevées, mais est observée aux vitesses faibles. Quatre vagues de réduction sont

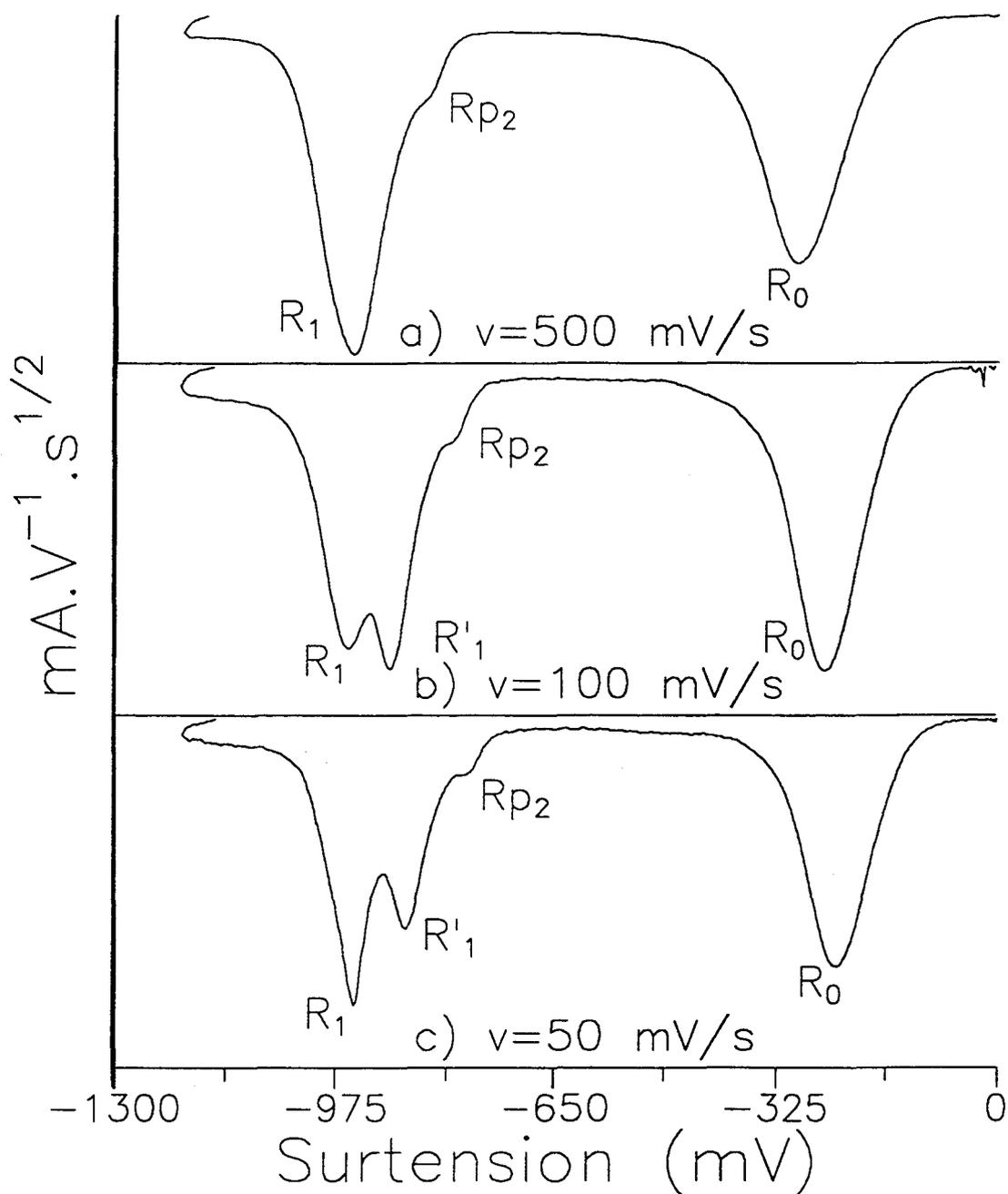


Fig VI.30 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_g -DMF, 4.10^{-3} M, à 20 °C pour différentes vitesses de balayage : 500 mV/s (a), 100 mV/s (b) et 50 mV/s (c). On remarque que l'intensité de la vague R'_1 augmente, alors que celle de la vague R_1 diminue, quand la vitesse de balayage augmente. La vague R'_1 se déplace fortement avec la vitesse de balayage à 500 mV/s. Il est probable que la vague observée soit la somme des contributions de R_1 et R'_1 .

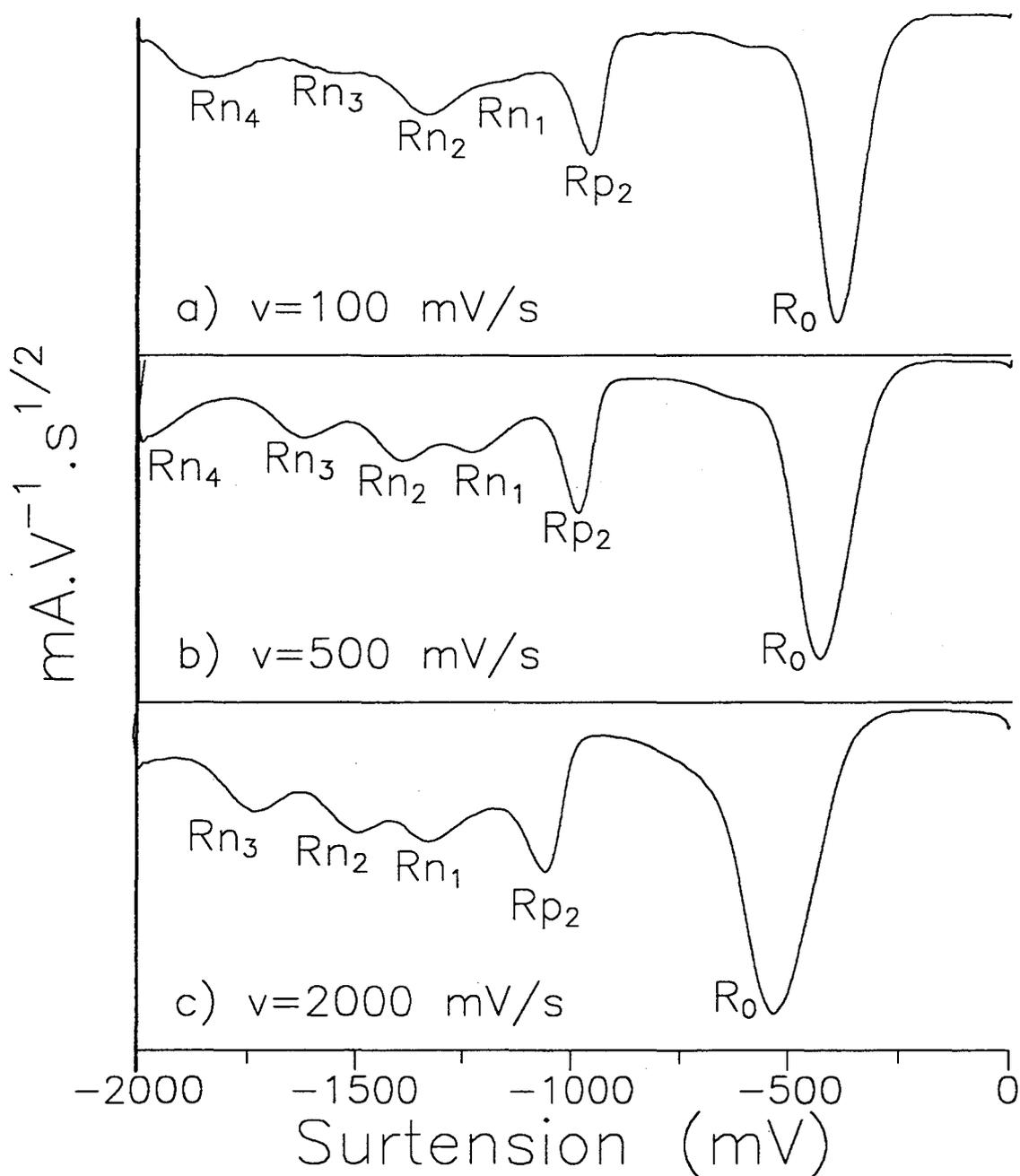


Fig. VI.31 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 10^{-3} M, à -20 °C pour différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (a), 500 mV/s (b) et 2000 mV/s (c). On remarque que l'intensité des vagues R_{n_1} et R_{n_3} augmente avec la vitesse de balayage. La vague R_{n_4} est déplacée vers les potentiels négatifs quand la vitesse de balayage augmente. R_0 est la réduction de S_8 ; R_{p_2} est celle de S_8^{2-} ; R_{n_2} est celle de S_{10}^{2-} ; R_{n_3} est celle de S_5^{2-} et R_{n_4} est celle de S_4^{2-} .

observées après la vague R_{p2} . L'attribution de ces nouvelles vagues est basée sur le potentiel de ces vagues. Dans ce but, on trace le potentiel des vagues de réduction observées dans une solution S_8 -DMF à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la vitesse de balayage. On reporte également sur cette figure les variations du potentiel des vagues observées après R_1 , dans les solutions Li_2S_8 -DMF à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, avec la vitesse de balayage. En imposant à R_{p2} d'avoir le même potentiel dans S_8 -DMF et dans Li_2S_8 -DMF, on identifie alors ces quatre vagues (Fig. VI.32) : il s'agit des vagues R_{n1} déjà mentionnées dans les solutions de polysulfures. Sur la figure VI.31, on remarque que l'intensité de la vague R_{n2} augmente, alors que celle de la vague R_{n1} diminue, quand la vitesse de balayage diminue. L'augmentation de l'intensité de la vague R_{n2} (c'est-à-dire de la concentration de S_{10}^{2-}) est liée à la disparition de l'espèce se réduisant en R_{n1} .

b) La vague R_{p2} disparaît à basse température. Elle est remplacée par R'_{n1}

A $-40\text{ }^\circ\text{C}$, les voltammogrammes permettent d'observer R_{p2} pour des vitesses de balayage faibles, mais R_{p2} n'est plus observée pour des vitesses de balayage élevées (Fig VI.33). On observe alors un épaulement que nous appelons R'_{n1} dans la montée de R_{n1} . La mise en évidence que l'épaulement R'_{n1} n'est pas la vague R_{p2} repose sur le tracé de la différence de potentiel entre la vague R_0 et les autres vagues (R_{p2} , R_{n1} et R_{n2}) en fonction de la vitesse de balayage pour différentes températures (Fig. VI.34). Nous remarquons que les variations de $Ep(R_0)-Ep(R_{n1})$ et $Ep(R_0)-Ep(R_{n2})$ avec la vitesse de balayage sont régulières à toute température. Il en est de même pour $Ep(R_0)-Ep(R_{p2})$ à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Par contre, à $-40\text{ }^\circ\text{C}$, on observe une discontinuité de $Ep(R_0)-Ep(R_{p2})$ avec la vitesse de balayage pour de fortes valeurs de celle-ci. On remarque également que la différence $Ep(R_0)-Ep(R_{p2})$ passe de 550 à 700 mV quand la température varie de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ à $-60\text{ }^\circ\text{C}$, alors que les différences $Ep(R_0)-Ep(R_{n1})$ et $Ep(R_0)-Ep(R_{n2})$ augmentent de 50 mV pour une même variation de température. Ceci montre que la vague observée après R_0 , à forte vitesse de balayage à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ et à toute vitesse de balayage à $-60\text{ }^\circ\text{C}$, n'est pas R_{p2} .

Il est difficile d'apprécier les intensités des vagues R_{n1} , R'_{n1} et R_{n2} . Il semble, cependant, que l'intensité de la vague R'_{n1} diminue avec la vitesse de balayage, tandis que l'intensité de la vague R_{n1} augmente quand la vitesse de balayage diminue. Ces observations sont également faites sur les voltammogrammes obtenus à $-60\text{ }^\circ\text{C}$; à cette température, la vague R_{p2} n'est jamais observée même à faible vitesse de balayage (Fig. VI.35).

Il est à noter que la vague R'_{n1} est également observée dans les voltammogrammes obtenus sur les solutions de polysulfures Li_2S_{10} -DMF et Li_2S_{12} -DMF à -40 et $-60\text{ }^\circ\text{C}$, c'est-à-dire quand le départ cathodique se fait sur la réduction du soufre. Par contre, dans une solution Li_2S_8 -DMF, nous n'observons pas la vague R_0 , ni la vague R'_{n1} même à très basse température. Nous pouvons donc affirmer que l'observation de la vague R'_{n1} est corrélée à la réduction du soufre.

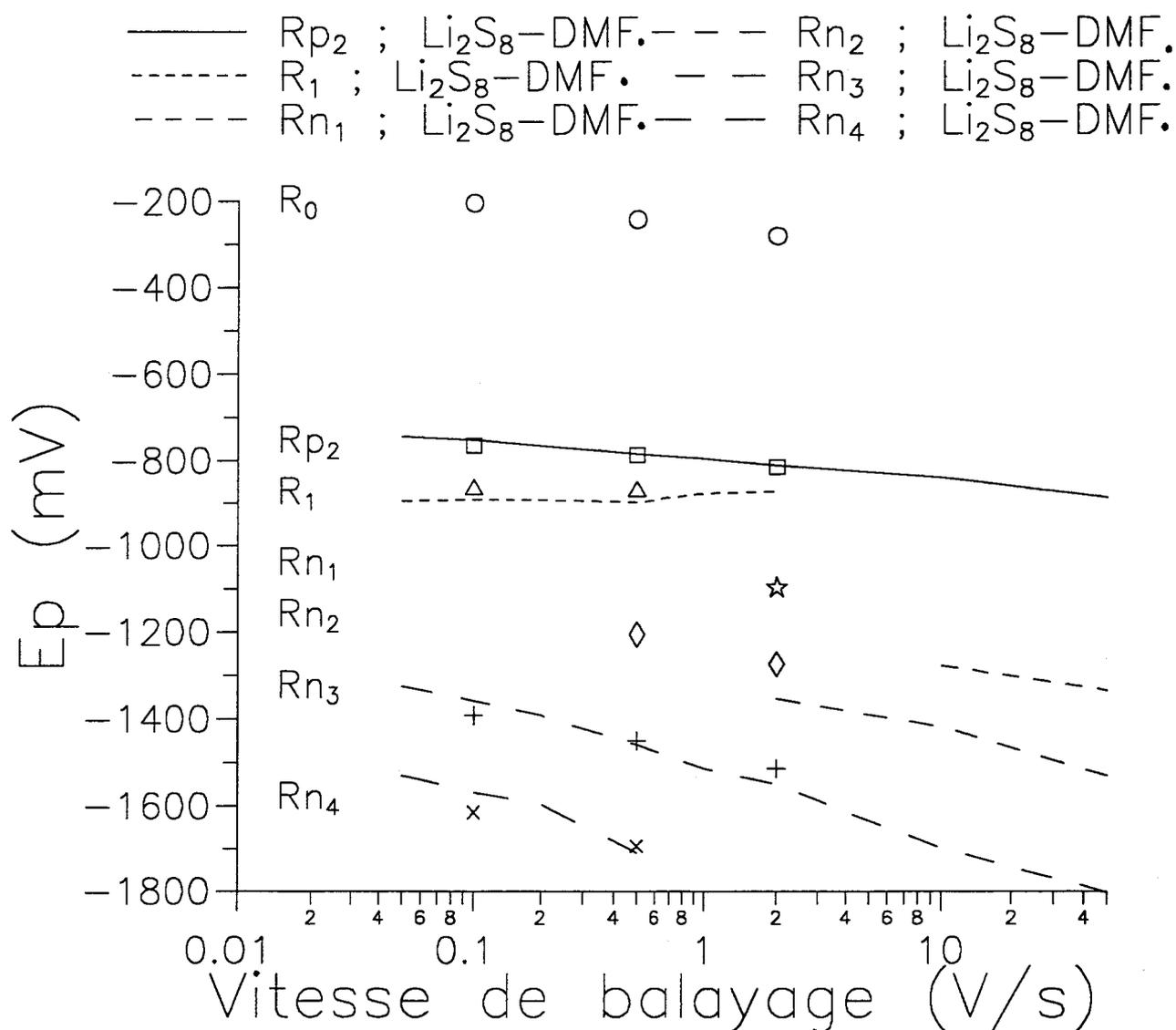


Fig. VI.32 : Variation du potentiel des vagues R_0 (○), R_{p_2} (□), R_1 (△), R_{n_1} (☆), R_{n_2} (◇), R_{n_3} (+) et R_{n_4} (x) en fonction de la vitesse de balayage. Ces vagues ont été observées pour une solution S_8 -DMF, $4 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C. Nous avons également reporté les variations du potentiel des vagues R_{p_2} (—), R_1 (- - - -), R_{n_1} (- - - -), R_{n_2} (- - - -), R_{n_3} (- - - -) et R_{n_4} (- - -) avec la vitesse de balayage observées dans une solution Li_2S_8 -DMF, $5 \cdot 10^{-3}$ M, à -20 °C. On impose le potentiel de la vague R_{p_2} dans Li_2S_8 -DMF à la même valeur que dans S_8 -DMF, pour compenser le décalage des potentiels d'équilibre. On constate que les vagues de réduction observées après R_{p_2} dans une solution de soufre sont les mêmes que celles observées dans une solution Li_2S_n -DMF ($n > 6$).

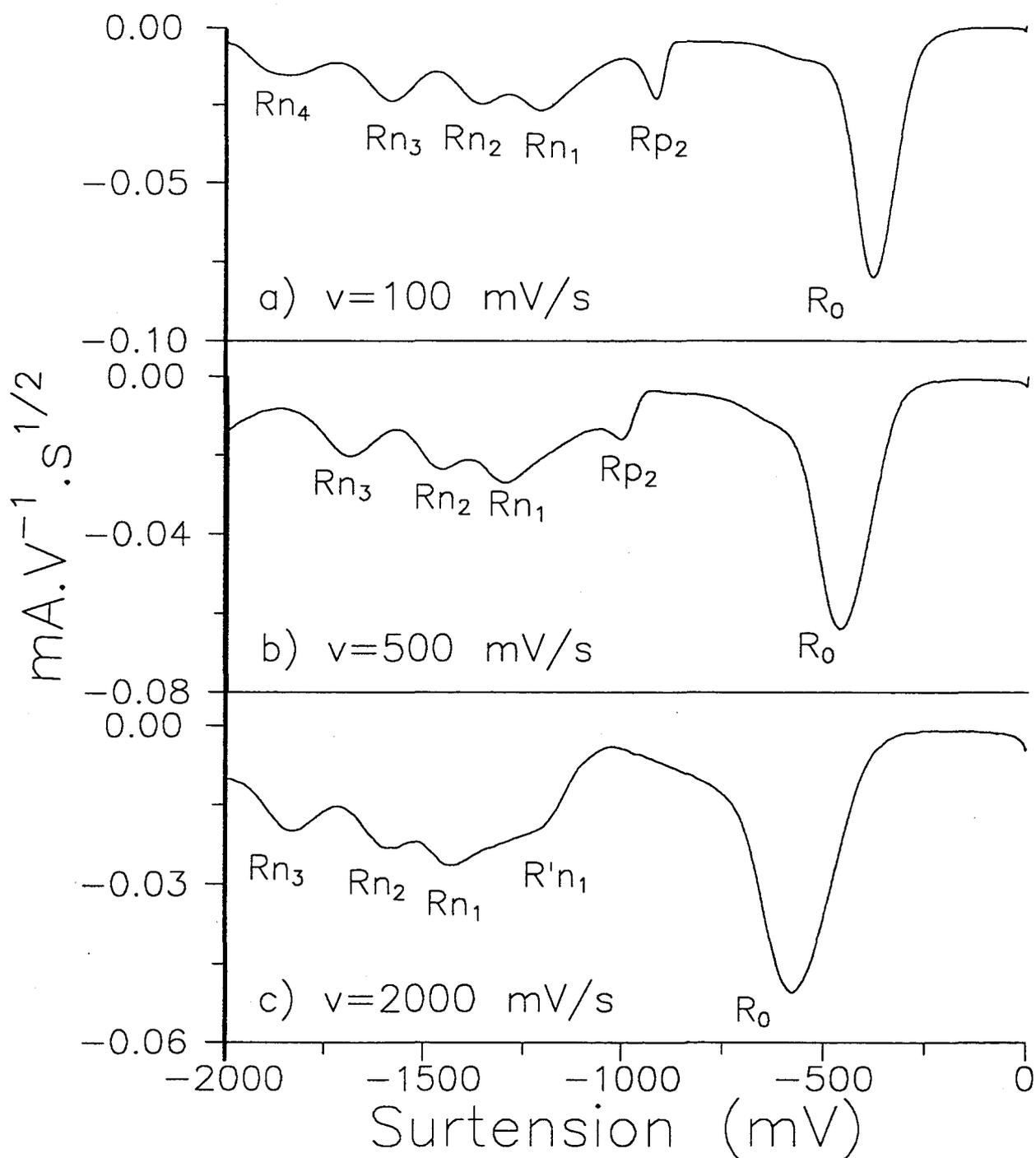


Fig. VI.33 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 10^{-3} M, à -40 °C pour différentes vitesses de balayages : 100 mV/s (a), 500 mV/s (b) et 2000 mV/s (c). On observe que la vague R_{p2} disparaît, alors qu'une vague R'_{n1} apparaît, quand la vitesse de balayage augmente. On peut alors penser qu'il y a un équilibre entre les espèces se réduisant en R_{p2} et R'_{n1} respectivement. Ceci prouve que la formation de S_8^{2-} n'est pas infiniment rapide. La vague R_{p2} est la réduction de S_8^{2-} , et R'_{n1} est la réduction de S_8^{2-} cyclique. On attribue R'_{n1} à la réduction de S_8^{2-} cyclique (et non S_8 cyclique), car l'intensité de la vague R_0 ne subit pas de forte variation avec la vitesse de balayage. Ceci indique que la cassure du cycle s'effectue après sa réduction à deux électrons.



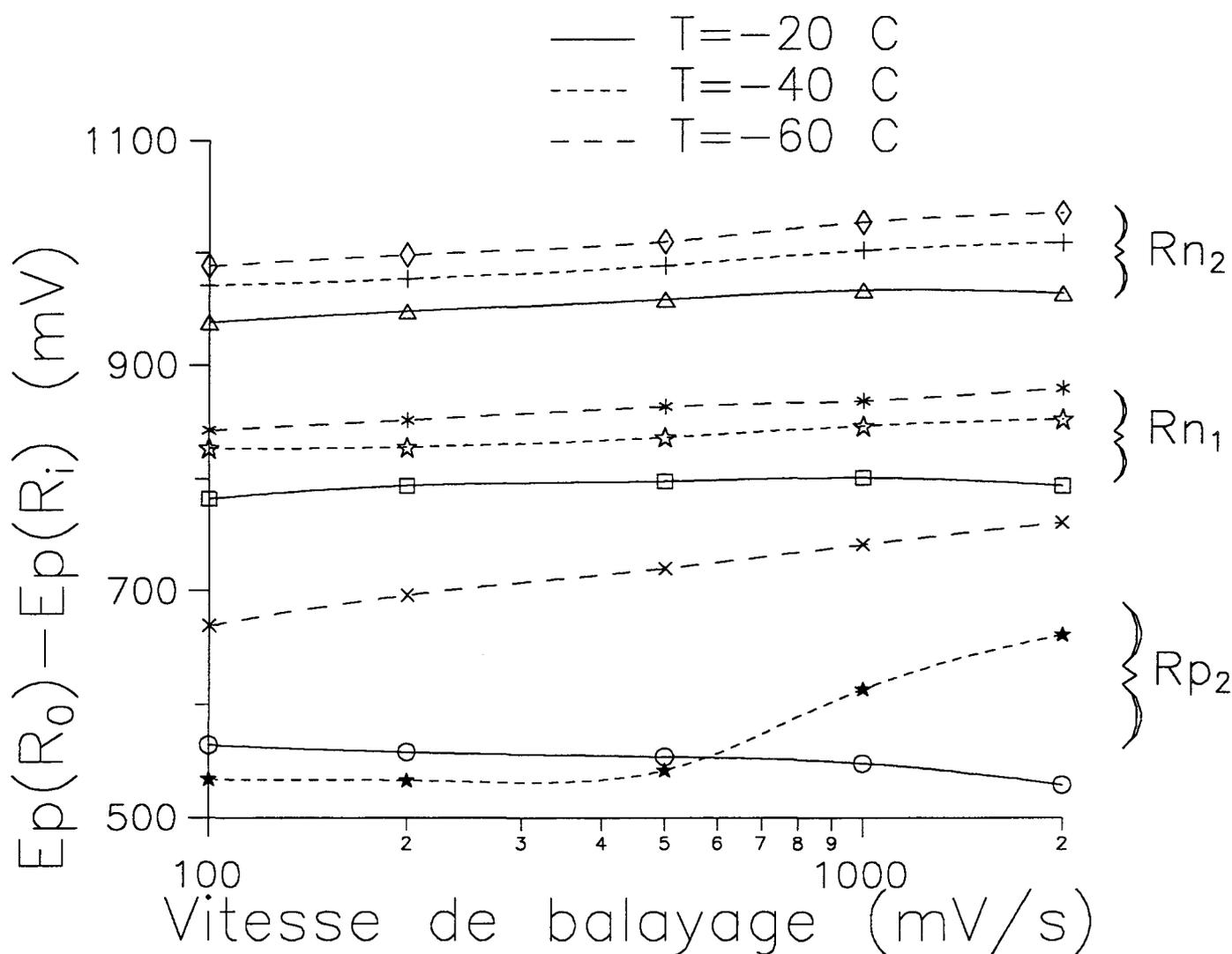


Fig. VI.34 : Variations des potentiels $E_p(R_0) - E_p(R_{p2})$, $E_p(R_0) - E_p(R_{n1})$ et $E_p(R_0) - E_p(R_{n2})$ en fonction de la vitesse de balayage pour différentes températures : $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ (—), $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ (- - -) et $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$ (- · -). Les variations de $E_p(R_0) - E_p(R_{n1})$ et $E_p(R_0) - E_p(R_{n2})$ sont régulières avec la vitesse de balayage, quelle que soit la température. De même, pour les variations de $E_p(R_0) - E_p(R_{p2})$ avec la vitesse de balayage à $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ et à $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$. Par contre, la variation de $E_p(R_0) - E_p(R_{p2})$ avec la vitesse de balayage à $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ présente une discontinuité à fortes vitesses de balayage. De plus, l'écart entre $E_p(R_0) - E_p(R_{p2})$ à $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ et à $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$ est très important. Ces observations nous conduisent à conclure que la vague observée à $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ (pour les fortes vitesses de balayage) et à $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$ (quelle que soit la vitesse de balayage) n'est pas la vague R_{p2} . Nous l'appelons donc R'_{n1} .

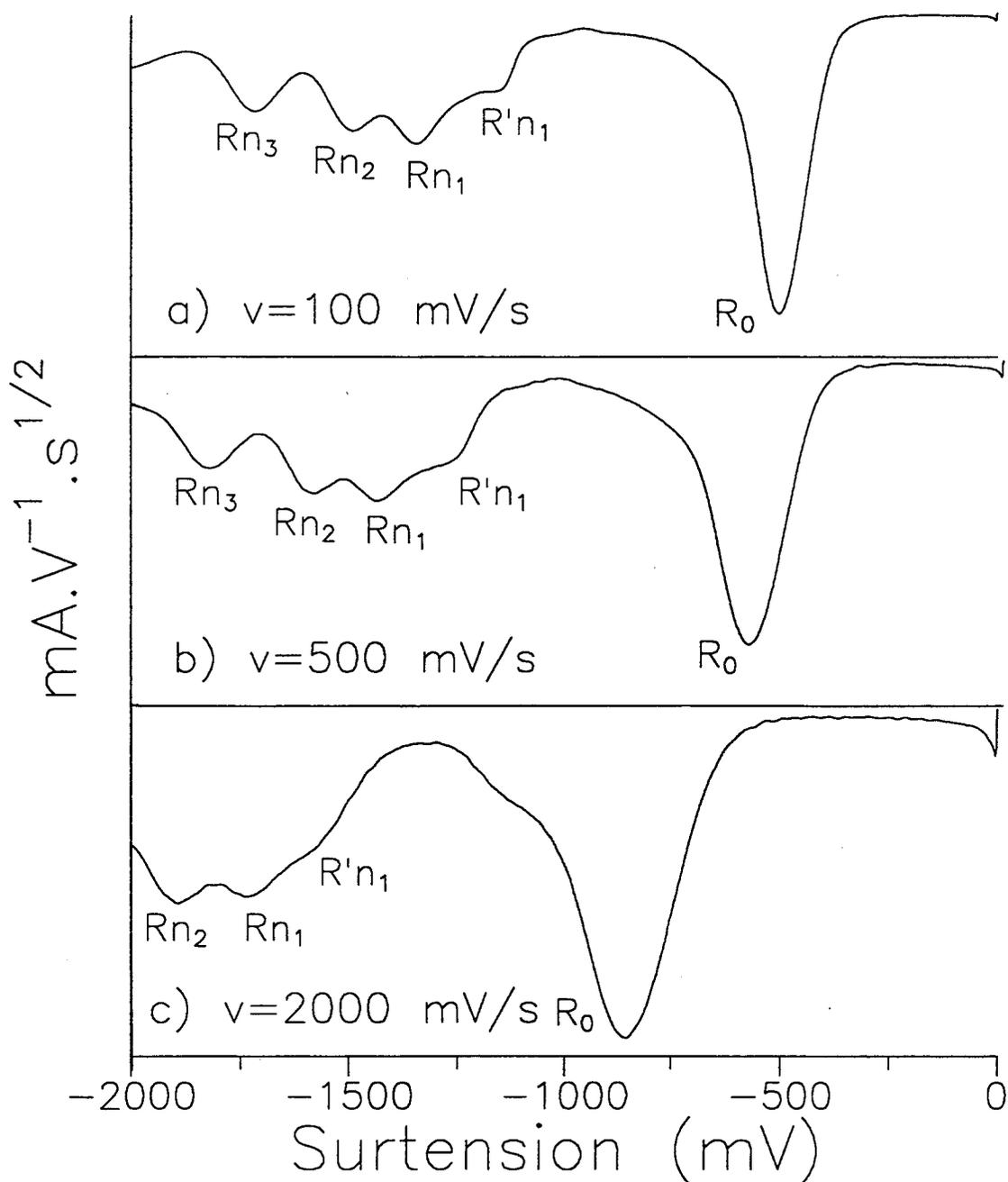


Fig. VI.35 : Voltammogrammes déconvolués d'une solution S_8 -DMF, 10^{-3} M, à -60 °C pour différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (a), 500 mV/s (b) et 2000 mV/s (c). A cette température, nous n'observons pas la vague R_{p_2} . La vague $R'n_1$ est observée. Il semble également que l'intensité de la vague $R'n_1$ décroît quand la vitesse de balayage diminue au profit de la vague R_{n_1} . Ceci suggère l'existence d'un équilibre entre les espèces se réduisant en $R'n_1$ et R_{n_1} .

Nous pouvons donc résumer ainsi les observations effectuées :

*) à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$: la vague R_{p_2} n'est jamais observée. Elle est remplacée par la vague $R'n_1$. Quand la vitesse de balayage diminue, l'intensité de la vague $R'n_1$ diminue alors que celle de la vague Rn_1 augmente. Quelle que soit la vitesse de balayage, la vague Rn_2 (réduction de S_{10}^{2-}) est observée.

*) à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$: l'influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des vagues $R'n_1$ et Rn_1 est qualitativement la même qu'à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. La vague R_{p_2} apparaît pour des vitesses intermédiaires et son intensité augmente quand la vitesse de balayage diminue. La vague Rn_2 semble d'autant mieux observée que la vitesse de balayage est faible, aussi bien à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

*) pour des températures supérieures à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$: la vague R_{p_2} est observée quelle que soit la vitesse de balayage. Par contre, la vague $R'n_1$ n'est pas observée.

Ces observations permettent de tirer immédiatement certaines conclusions. La vague R_{p_2} est la réduction du polysulfure S_8^{2-} . La non-observation de R_{p_2} signifie donc que S_8^{2-} n'a pas été formé à la suite de la réduction de S_8 (vague R_0). Ces observations posent évidemment le problème de la formation des polysulfures linéaires à partir de la réduction du cycle S_8 . Nous allons maintenant analyser ce processus.

c) Analyse du processus de la réduction du soufre

Nous interprétons les observations par le mécanisme suivant : R_0 est la vague de réduction du soufre ; elle conduit à la formation d'une espèce X , qui se réduit en $R'n_1$. La réaction de X avec S_8 entraîne la formation d'une espèce Y , qui se réduit en Rn_1 . Cette réaction est en compétition avec la décomposition de X qui va donner S_8^{2-} . La formation de S_{10}^{2-} , qui se réduit en Rn_2 , est très rapide.

Les auteurs cités dans la section VI.1 considèrent que le soufre se réduit à deux électrons, mais qu'il peut s'agir de deux réductions successives à un électron, dont les potentiels sont bien séparés. L'obtention de S_8^{2-} peut alors se faire suivant deux voies :

- 1) La réduction de S_8 se fait à un électron pour donner S_8^- cyclique qui est alors réduit en S_8^{2-} cyclique. S_8^{2-} cyclique s'ouvre ensuite pour donner S_8^{2-} .
- 2) La réduction de S_8 se fait à un électron pour donner S_8^- cyclique qui s'ouvre et l'espèce linéaire ainsi formée est réduite, car elle se trouve à un potentiel inférieur à celui de sa réduction, pour donner S_8^{2-} .

L'étape cinétique de ces deux voies de formation de S_8^{2-} est l'ouverture du cycle. Dans l'hypothèse 2), le cycle s'ouvre après la première réduction ; dans l'hypothèse 1), le cycle s'ouvre après la seconde réduction.

Par commodité, nous noterons S_8^{2-} cyclique : S_{8c}^{2-} , et S_8^- cyclique : S_{8c}^- . Lorsqu'un polysulfure ne comporte pas d'indice "c", il s'agit alors d'une espèce linéaire.

Nous allons maintenant montrer que l'hypothèse 1) est la plus vraisemblable. En effet, à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à basse vitesse de balayage, l'observation de Rp_2 , c'est-à-dire de la réduction de S_8^{2-} , implique que la réduction du soufre, en R_0 , s'est faite à deux électrons. A vitesse de balayage élevée, la vague Rp_2 a disparu ; la réduction du soufre ne produit plus de S_8^{2-} . Il est raisonnable de penser que S_8^{2-} ne s'est pas formé parce que l'espèce cyclique ne s'est pas ouverte. Cette espèce cyclique peut-être S_{8c}^- ou S_{8c}^{2-} , mais on peut se convaincre facilement que la réduction du soufre se fait à deux électrons, quelle que soit la vitesse de balayage, en traçant l'intensité de R_0 en fonction de la vitesse de balayage. La figure VI.35 présente les voltammogrammes déconvolués obtenus pour une solution S_8 -DMF, 4.10^{-3} M , à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dont les courants sont normalisés à la vitesse de balayage. On devrait observer un changement de pente dans la variation de l'intensité de R_0 lorsque l'on passe de 50 à 2000 mV/s si la réduction passe de deux à un électron. Or, ce n'est pas le cas. La variation de l'intensité de R_0 en fonction de la vitesse de balayage est régulière. Ceci implique que le nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction R_0 est constant, quelles que soient la température et la vitesse de balayage. Cette réduction s'effectue donc à deux électrons. L'espèce stabilisée à basse température est donc S_{8c}^{2-} .

d) Modèle proposé

Nous pouvons proposer un mécanisme global basé sur les observations expérimentales fournies précédemment.

i) R_0 est la réduction de S_8 à deux électrons :



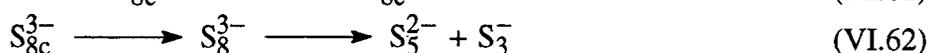
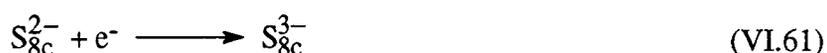
ii) Rp_2 est la réduction de S_8^{2-} :



ce polysulfure se décompose alors suivant :



iii) $\text{R}'\text{n}_1$ est la réduction de S_{8c}^{2-} :



La réduction de S_{8c}^{2-} (en $R'n_1$) conduit à S_3^- qui est autoréduit à ces potentiels ; l'observation de la vague O_1 en retour de balayage cathodique, malgré l'absence de la vague R_1 , confirme cette réaction.

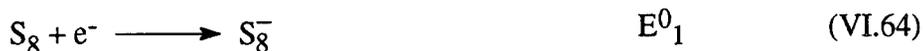
La réduction de S_{8c}^{2-} casse le cycle ; on obtient donc les mêmes espèces que lors de la réduction de S_8^{2-} . On explique ainsi la non-observation de la réduction du produit de la réduction $R'n_1$.

L'existence de la vague Rn_1 est corrélée à l'observation de R_0 et un équilibre existe entre les espèces se réduisant en Rn_1 et $R'n_1$. Nous pensons alors que Rn_1 est la réduction d'une espèce provenant de la réaction de S_{8c}^{2-} avec le soufre diffusant vers l'électrode. La décomposition du produit de la réduction Rn_1 conduit alors rapidement à la formation de S_{10}^{2-} dont la réduction est observée en Rn_2 .

Nous allons montrer dans le paragraphe suivant que les simulations permettent de valider le mécanisme proposé. Cette simulation, toutefois, ne concerne que les vagues R_0 et O_4 .

VI.5.5 Simulations de la réduction électrochimique du soufre (vagues R_0/O_4)

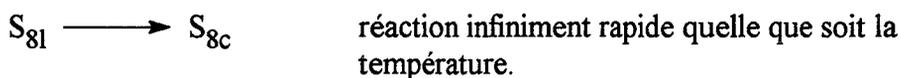
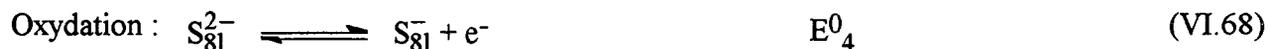
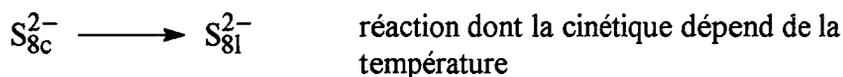
Nos expériences montrent que la réduction du soufre cyclique conduit, à température assez élevée, à la formation de S_8^{2-} linéaire dont la présence est caractérisée par la vague de réduction Rp_2 . Cette transformation est consécutive à l'apport de deux électrons sur le cycle S_8 et à la cassure de ce cycle. Cependant, expérimentalement, cette réduction à deux électrons se manifeste par une seule vague, et on n'observe qu'une seule vague d'oxydation en retour de balayage cathodique. Nous savons également que cette oxydation conduit à la formation de S_8 cyclique. L'écart en potentiel entre R_0 et O_4 est très fort. Cela nous permet de dire que ces deux vagues ne correspondent pas à un simple transfert à deux électrons. Sawyer [1] l'avait d'ailleurs déjà remarqué lors de ses études sur la réduction électrochimique du soufre dans le DMSO. Badoz *et al.* [4] suggèrent que la réduction du soufre conduit au polysulfure S_8^{2-} ; le radical anion S_8^- , étant plus facilement réductible que le soufre. Xie NAI-XIAN et Huang YI-XIANG reprennent la même hypothèse : le soufre se réduit à un électron pour donner S_8^- . Cette espèce est réductible à un potentiel supérieur à la réduction de S_8 et S_8^- est donc automatiquement réduit en S_8^{2-} . Ce processus s'écrit donc :



On remarquera que cette présentation signifie que le radical anion S_8^- est plus facilement réductible que le soufre. Il est à noter que ces auteurs ne mentionnent pas l'ouverture du cycle et ne situent donc pas son ouverture à la première ou à la seconde réduction.

Nos résultats (Chap. VI.5.4) montrent que S_{8c}^{2-} est formé à partir de S_{8c}^{2-} . En effet, à $-40\text{ }^\circ\text{C}$, la vague de réduction R_{p_2} n'est pas observée dans S_8 -DMF pour des vitesses de balayage élevées. Ils montrent également que les transferts électroniques ne sont pas infiniment rapides. En effet, nous observons que les potentiels des vagues R_0 et O_4 sont fortement déplacés avec la vitesse de balayage : l'écart en potentiel entre R_0 et O_4 croît quand la vitesse de balayage augmente. L'intensité de ces vagues (normalisée à la vitesse de balayage ou à la racine carrée de la vitesse de balayage selon que l'on considère les voltammogrammes déconvolués ou non) montre également que les transferts électroniques ne sont pas infiniment rapides car elles décroissent quand la vitesse de balayage augmente.

Nous proposons alors le mécanisme suivant :



Les simulations qui vont suivre ont pour but de rendre compte des voltammogrammes obtenus sur une solution S_8 -DMF à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} M ; 0.5 M en TEAP) (Fig.VI.36). On considérera, dans la suite de ce paragraphe, qu'à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, la vitesse d'ouverture de S_{8c}^{2-} pour former S_{8l}^{2-} est relativement élevée. Les simulations seront caractérisées par différents paramètres et des courbes représentant les voltammogrammes classiques et déconvolués. Les critères qui permettent de définir si les simulations rendent bien compte des expériences sont les variations du potentiel des vagues R_0 et O_4 , ainsi que les variations de leur intensité, avec la vitesse de balayage. Dans le tableau VI.3, les paramètres E^0_i , α_i et ψ_i représentent respectivement les potentiels standards de réduction ou d'oxydation, le coefficient de transfert et le paramètre cinétique lié à la constante de vitesse standard du transfert électronique. L'indice "i" étant relatif à la réaction électrochimique du mécanisme proposé ci-dessus.

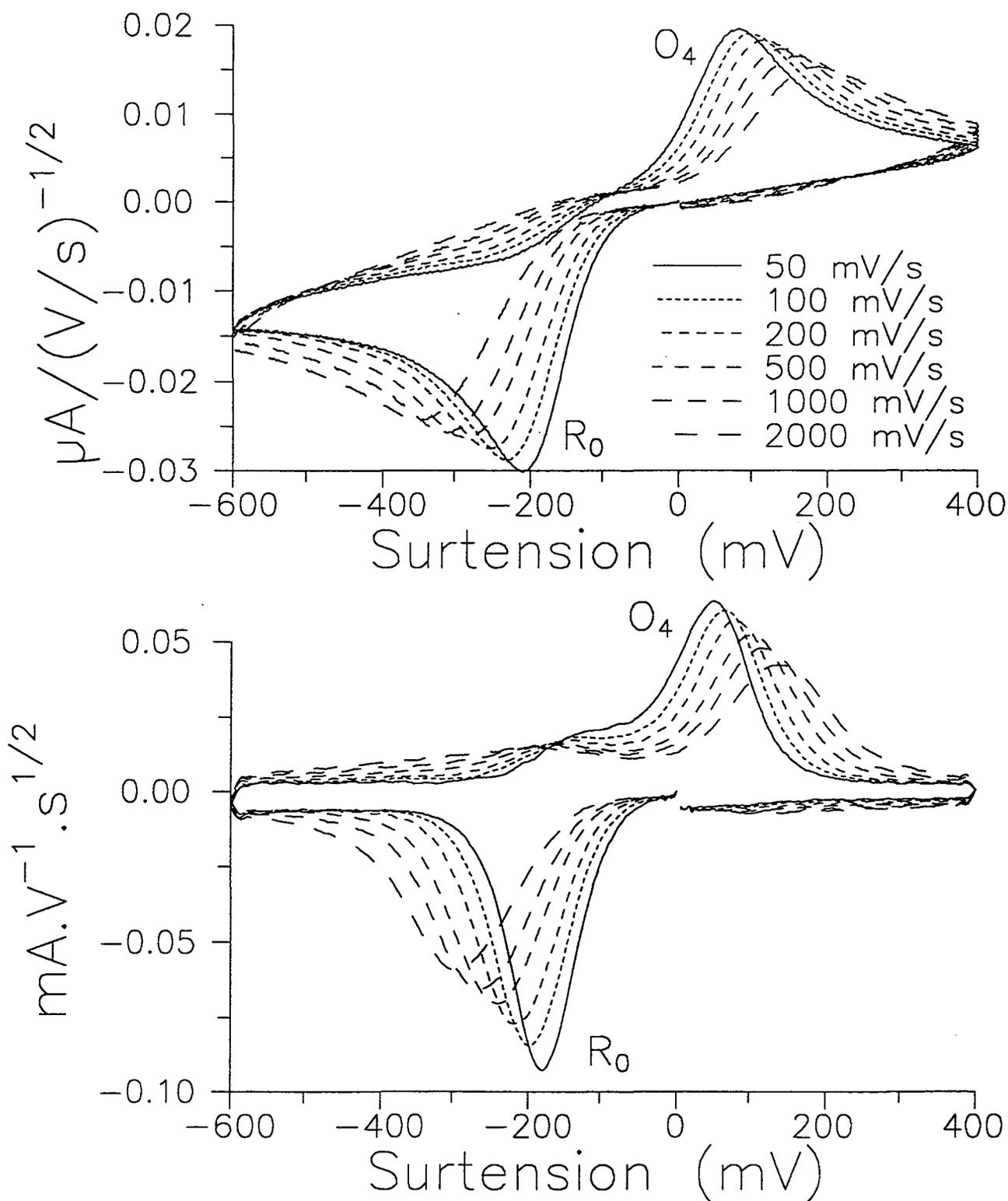


Fig. VI.36 : Voltammogrammes classiques (a) et déconvolués (b) d'une solution S_8 -DMF, 10^{-3} M, à -20 °C pour différentes vitesses de balayage. On remarque la variation des vagues R_0 et O_4 en potentiel et en intensité avec la vitesse de balayage. Ces variations nous permettront de valider le mécanisme proposé dont les simulations sont présentées au paragraphe VI.5.5.

Les potentiels E_i^0 ont été choisis pour que les vagues R_0 et O_4 soient positionnées à des potentiels très proches de ceux obtenus expérimentalement. Pour tenir compte de ce que, expérimentalement, le potentiel de S_8^{2-} (O_4 à la température ambiante) est très proche du potentiel d'oxydation de S_8^{2-} (O_4 à -60 °C), on a pris $E_4^0 = E_2^0$. Les coefficients de transfert ont tous été pris égaux à 0.5 par souci de simplicité, ce qui revient à attribuer le déplacement des vagues avec la vitesse de balayage aux aspects cinétiques. Le paramètre cinétique pris égal à 1, signifie un transfert électronique assez lent. Plus la valeur de ψ est faible, plus le transfert électronique est lent. C'est en modifiant les paramètres ψ_i que nous avons recherché le voltammogramme simulé ayant la plus forte similitude avec le voltammogramme expérimental.

Tableau VI.3 :
Valeurs des paramètres utilisés pour les simulations caractérisées par la figure VI.37.

param. i	E_i^0 (V)	α_i	ψ_i
1	- 0.3	0.5	1
2	0.1	0.5	0.1
3	- 0.2	0.5	1
4	0.1	0.5	1

Pour examiner si les simulations rendent compte des résultats expérimentaux, nous baserons sur les observations expérimentales suivantes :

- i) l'intensité des vagues O_4 et R_0 décroît quand la vitesse de balayage augmente mais ne tend pas rapidement vers un palier,
- ii) l'intensité de la vague O_4 est toujours plus faible que celle de la vague R_0 (2/3) quelle que soit la vitesse de balayage,
- iii) l'écart en potentiel, entre R_0 et O_4 , varie de 300 à 535 mV lorsque la vitesse de balayage varie de 50 à 2000 mV/s,
- iv) la variation du potentiel de la vague R_0 varie de 135 mV et celui de O_4 varie de 105 mV quand la vitesse de balayage passe de 50 à 2000 mV/s.

La première simulation effectuée utilise les paramètres du tableau VI.3 et la figure VI.37 représente ces simulations. Nous remarquons que la simulation rend bien compte de la variation de l'intensité des vagues R_0 et O_4 avec la vitesse de balayage. En effet, l'intensité des vagues R_0 et O_4 ne tend pas rapidement vers un palier quand la vitesse de balayage augmente et $I_p(O_4)/I_p(R_0)$ est proche de 2/3 quelle que soit la vitesse de balayage. Par contre, la

variation du potentiel en fonction de la vitesse de balayage est trop faible par rapport à ce qui est observé expérimentalement. En effet, les simulations font apparaître un déplacement de 90 mV (au lieu de 135 mV) pour R_0 et de 90 mV (au lieu de 105 mV) pour O_4 lorsque la vitesse varie de 50 à 2000 mV/s. De plus, l'écart en potentiel entre les vagues R_0 et O_4 est de 205 mV (à 50 mV/s, au lieu de 300 mV) et de 415 mV (à 2000 mV/s, au lieu de 535 mV). Le transfert électronique sur les vagues R_0 et O_4 est donc trop rapide. Si le transfert est trop rapide sur R_0 et O_4 , cela signifie que les valeurs de ψ_1 , ψ_3 et ψ_4 sont peut-être trop élevées. Les différentes valeurs de ψ_1 n'ont pas apporté de modifications importantes dans les voltammogrammes simulés. Nous nous sommes donc attaché à optimiser ψ_3 et ψ_4 .

Nous avons donc décidé de diminuer la valeur de ψ_3 d'un facteur 10 (de 1 à 0.1). La figure VI.38 présente les simulations effectuées avec cette valeur de ψ_3 . On remarque alors que le courant de la vague O_4 est beaucoup plus intense dans cette figure que dans la figure VI.36. Expérimentalement, l'intensité de O_4 est égale aux 2/3 environ de R_0 . La variation du potentiel de la vague R_0 avec la vitesse de balayage a légèrement augmenté. Par contre, celle de la vague O_4 est encore plus faible que celle obtenue lors de la première simulation. L'écart en potentiel entre les vagues R_0 et O_4 a également augmenté à 50 mV/s, mais n'a pas changé à 2000 mV/s.

Nous avons donc redonné à ψ_3 la valeur 1 et celle de ψ_4 est passée de 1 à 0.1. Les simulations s'avèrent meilleures. En effet, l'intensité de la vague O_4 est bien plus faible que celle de la vague R_0 , mais l'intensité de la vague O_4 tend rapidement vers une valeur constante quand la vitesse de balayage augmente. Ceci montre que le paramètre cinétique associé à ψ_4 est beaucoup trop faible. On remarque, cependant, que les variations du potentiel de R_0 et O_4 avec la vitesse de balayage se rapproche de ce qui a été observé expérimentalement, ainsi que l'écart en potentiel entre R_0 et O_4 à 50 et 2000 mV/s.

La valeur de ψ_4 a donc été optimisée afin d'obtenir des variations d'intensité des vagues R_0 et O_4 semblables à l'expérience. C'est la valeur $\psi_4 = 0.7$ qui offre le meilleur accord (les voltammogrammes simulés ne sont pas représentés). Les variations d'intensité des vagues R_0 et O_4 avec la vitesse de balayage sont donc semblables à celles obtenues expérimentalement, mais la variation du potentiel de R_0 et O_4 sont de 95 mV (au lieu de 135 et 105 mV respectivement). L'écart en potentiel entre R_0 et O_4 est de 240 mV (à 50 mV/s, au lieu de 300 mV) et de 430 mV (à 2000 mV/s, au lieu 535 mV).

Pour affiner le choix des paramètres ψ_i par la comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés, il faut que la compensation de chute ohmique ait été parfaitement effectuée. Lors de l'étude électrochimique des solutions de polysulfure et de soufre, la résistance de compensation était de l'ordre de 200 Ω . Nous n'avons donc pas jugé utile de compenser cette chute ohmique. Nous avons donc examiné l'influence sur les voltammogrammes simulés d'une compensation insuffisante. La simulation de la compensation de la chute ohmique est basée sur la fait qu'un voltammogramme est une courbe $I=f(E \text{ imposé})$.

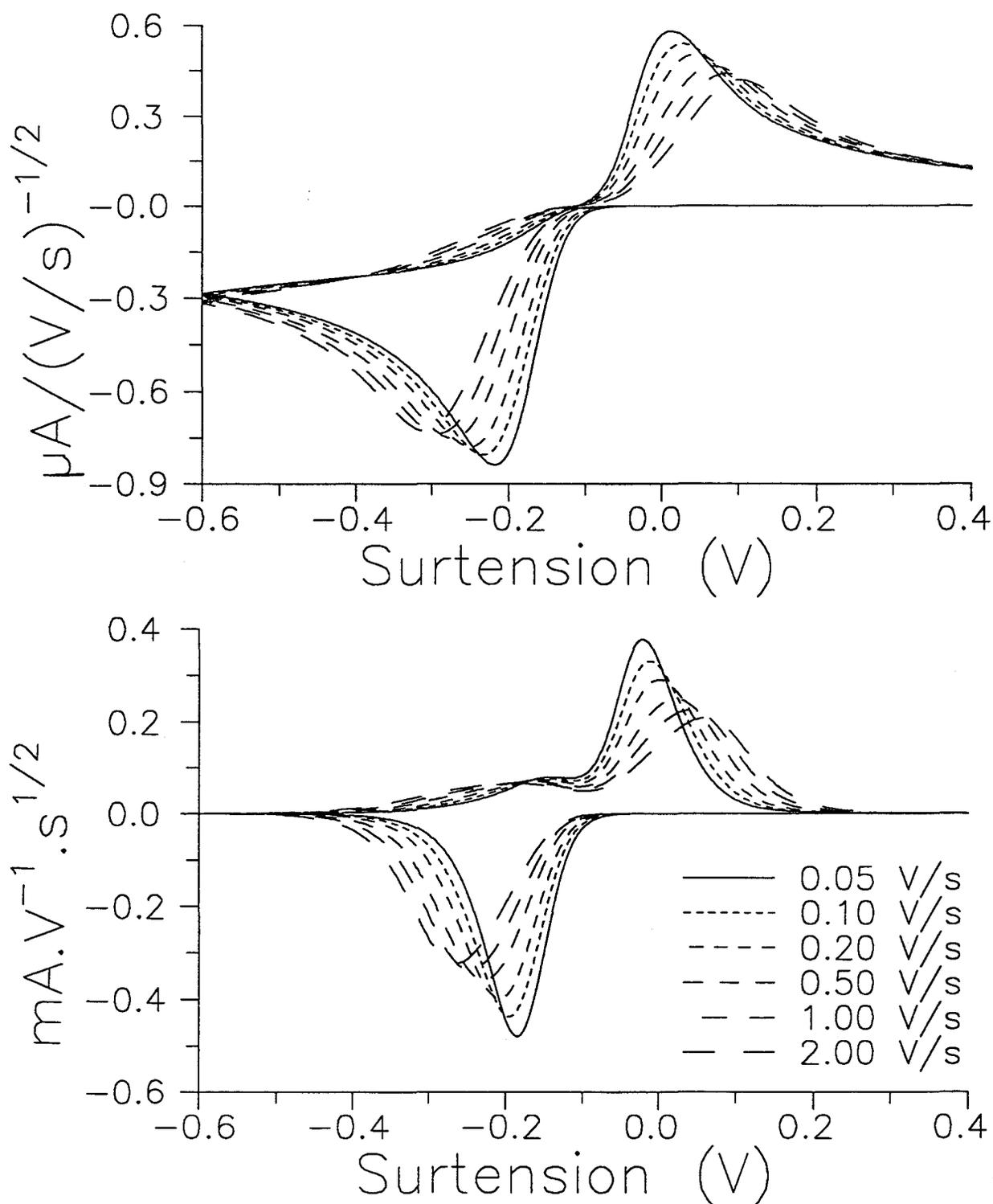


Fig. VI.37 : Simulations de la réduction du soufre par deux étapes successives à deux électrons. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont reportés dans le tableau VI.3. Ces voltammogrammes sont à comparer à ceux de la figure VI.36. On remarque que les simulations rendent bien compte de la variation de l'intensité des vagues R₀ et O₄. Par contre, la variation en potentiel de ces vagues, obtenues par simulation, est trop faible par rapport à celle observée expérimentalement.

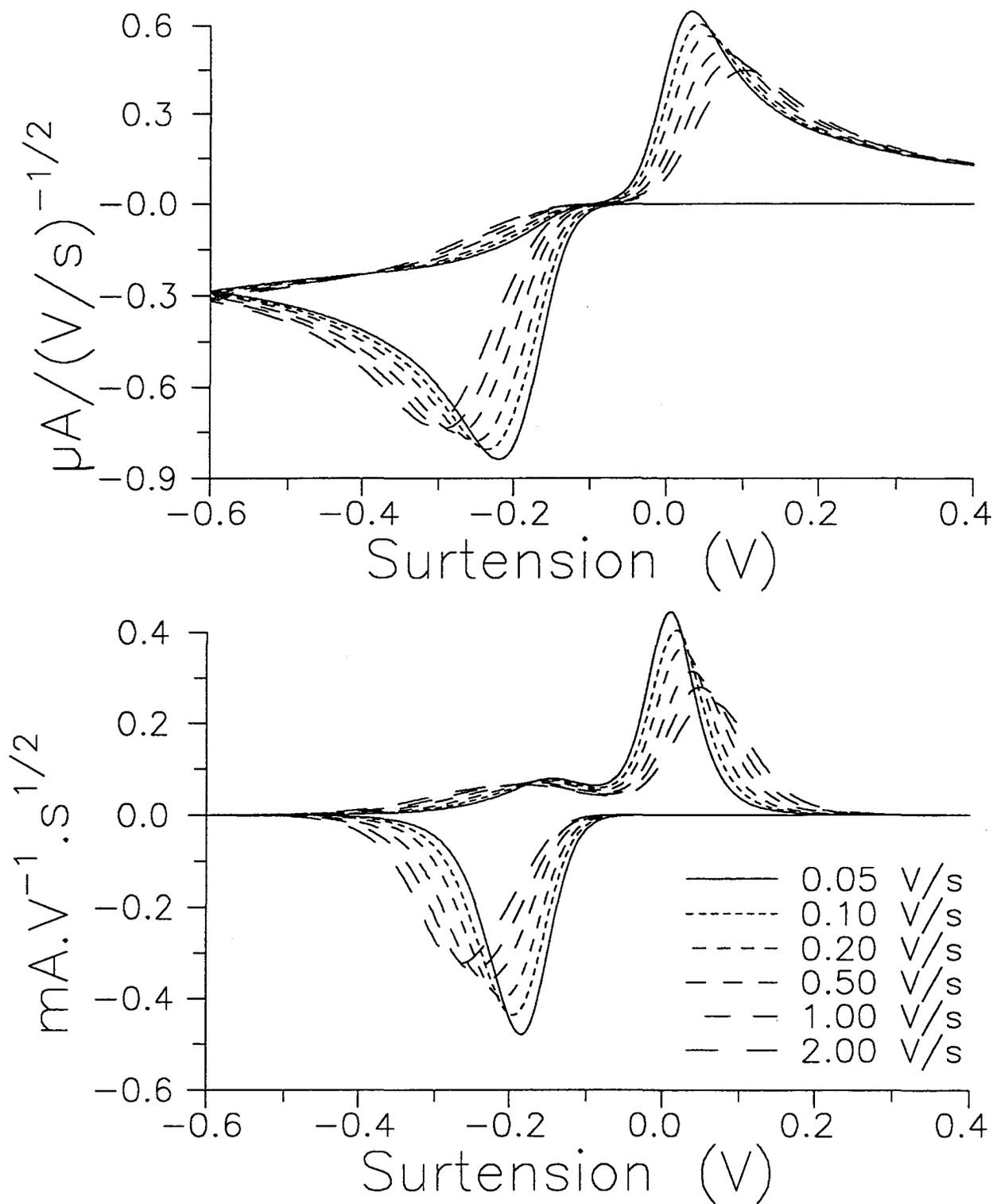


Fig. VI.38 : Simulations de la réduction du soufre par deux étapes successives à un électron. La valeur du paramètre ψ_3 est passée de 1 à 0,1. Le déplacement en potentiel des vagues R_0 et O_4 simulées est comparable avec le déplacement observé expérimentalement. Par contre, les simulations font apparaître une vague O_4 toujours plus intense que la vague R_0 . Ce n'est pas le cas expérimentalement.



Or, le potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence diffère du potentiel vrai :

$$E_{\text{vrai}} = E_{\text{imposé}} - R \cdot I$$

où R est la résistance (de compensation) et I le courant. Si R est connu, on peut alors construire la courbe $I=f(E_{\text{vrai}})$. Pour cela, on simule le cas idéal $I=f(E)$, puis on fait intervenir le terme $R \cdot I$. La figure VI.39 reprend ces simulations. On constate alors que les variations des intensités des vagues R_0 et O_4 , mais également les variations du potentiel de ces vagues, avec la vitesse de balayage et l'écart en potentiel entre R_0 et O_4 à 50 et 2000 mV/s sont très proches de celles obtenues expérimentalement. En effet, la variation du potentiel de R_0 avec la vitesse de balayage est de 120 mV (au lieu de 135 mV) et celle de O_4 est de 105 mV (ce qui est la valeur obtenue expérimentalement). De même, l'écart en potentiel entre R_0 et O_4 est de 250 mV (à 50 mV/s, au lieu de 300 mV) et de 475 mV (à 2000 mV/s, au lieu de 535 mV). On remarque donc qu'une compensation de chute ohmique insuffisante n'a qu'une faible influence sur le potentiel des vagues. Ce n'est pas à cause d'une compensation de chute ohmique expérimentale insuffisante que les voltammogrammes simulés ne sont pas parfaitement semblables aux voltammogrammes expérimentaux. Si l'on se réfère aux voltammogrammes déconvolués, on remarque que la vague O_4 et la vague précédente sont bien résolues lors des simulations et ne le sont pas expérimentalement. Il faudrait donc améliorer ces simulations, mais le nombre de paramètres sur lesquels on peut intervenir est grand. Il faudrait envisager dans l'avenir le couplage des simulations et de la méthode des moindres carrés non linéaires afin d'ajuster les paramètres des simulations. Ceci implique évidemment des temps de calcul très élevés, donc des moyens informatiques puissants.

On peut cependant conclure que les simulations rendent bien compte des principales caractéristiques observées, à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, pour les vagues R_0 et O_4 . Le modèle que nous proposons est donc satisfaisant pour décrire la réduction du soufre. Il fait intervenir deux étapes dans cette réduction qui conduisent à la formation de S_{8c}^{2-} . Cette espèce cyclique s'ouvre alors avec une cinétique moyennement rapide pour former S_{8i}^{2-} . L'oxydation en deux étapes de cette espèce conduit à S_{8i} dont la transformation en S_{8c} est infiniment rapide.

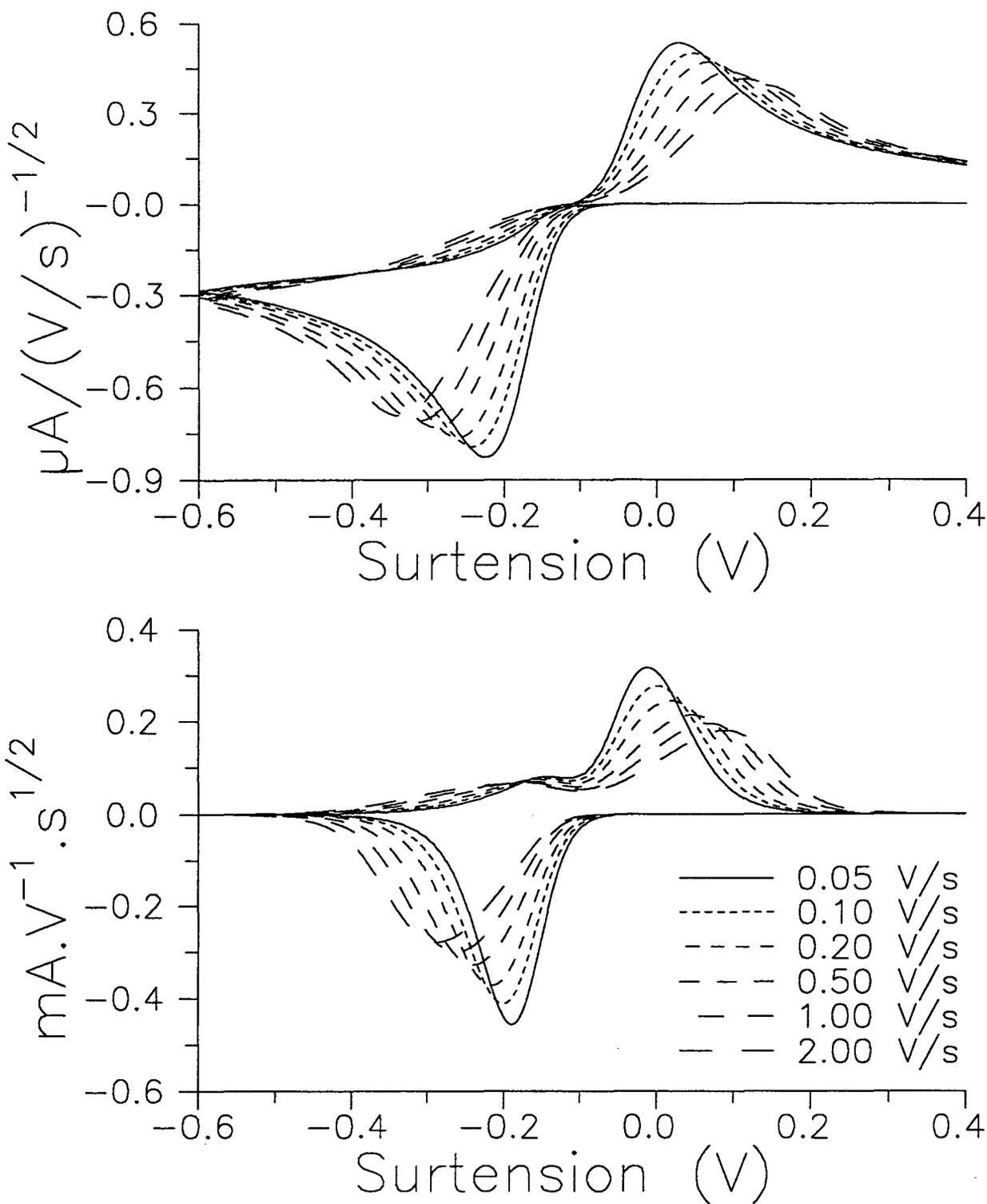


Fig. VI.39 : Simulations de la réduction du soufre par deux étapes successives à un électron. La valeur du paramètre ψ_3 est ramenée à 1 et celle de ψ_4 a été optimisée de 1 à 0,7. Nous avons également tenu compte d'une compensation insuffisante de la chute ohmique. Les variations de l'intensité et du potentiel des vagues simulées sont semblables à celles observées expérimentalement. Cependant, la vague observée avant O_4 est mieux résolue dans les simulations qu'expérimentalement. Les simulations sont donc proches des expériences, mais ne sont pas parfaites.

Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons attribué les différences vagues d'oxydoréduction des polysulfures existant dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$, où n est inférieur, égal ou supérieur à 6. Nous avons reporté, dans le tableau VI.4 (page 232), le potentiel des diverses vagues de réduction et d'oxydation observées dans les solutions étudiées dans le DMF. Le potentiel de ces vagues a été déterminé par rapport au potentiel du couple ferricinium/ferrocène.

Résumons ainsi les principaux résultats :

Les prévagues observées dans les solutions de polysulfures et dans les solutions de soufre ne sont pas dues à la présence éventuelle d'impuretés acides. Elles sont dues à la réduction de S_4^- et de S_8^{2-} , ce qui permet de comprendre que ces prévagues sont observées dans des solvants comme le DMF, le DMSO et l'HMPA, et qu'elles ne sont jamais observées dans l'ammoniac, dans lequel le polysulfure de degré supérieur est S_6^{2-} .

Les potentiels de réduction de S_3^- et S_6^{2-} sont pratiquement identiques. Dans la plupart des situations expérimentales, ces réductions ne donnent naissance qu'à une seule vague.

Dans l'identification de la réduction des polysulfures, nous montrons que la réduction de S_{10}^{2-} est beaucoup plus difficile que celle de S_8^{2-} . Ce résultat est inattendu.

Les oxydations de S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} , et S_6^{2-} sont bien distinctes, mais nos résultats indiquent que les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} s'oxydent au même potentiel (vague O_4). Nos expériences ne conduisent pas à l'observation de l'oxydation de S_3^- , ce qui traduit la remarquable stabilité de cette espèce.

La réalisation de voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage et à différentes températures, et des calculs de simulation ont permis de comprendre le mécanisme de réduction du soufre. Nous montrons que la réduction du soufre conduit à la formation de S_{8c}^{2-} dont la cinétique d'ouverture en S_8^{2-} dépend de la température. A température assez élevée ($-20\text{ }^\circ\text{C}$ et plus), cette ouverture est rapide, et on observe la réduction de S_8^{2-} . C'est cette réduction qui conduit à la formation de S_3^- et de S_6^{2-} . Par contre, à basse température ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) l'espèce S_{8c}^{2-} est stabilisée : on n'observe plus la réduction de S_8^{2-} , ni celle de S_3^- et de S_6^{2-} .

Tableau VI.4 :

Attribution et potentiel des vagues observées dans les solutions étudiées dans le DMF.

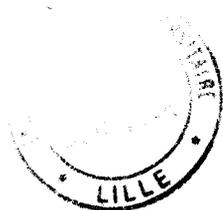
Les potentiels sont pris par rapport au couple ferricinium/ferrocène.

Vague	Attribution	Potentiel (mV) à 20 °C		Potentiel (mV) à -20 °C		Potentiel (mV) à -60 °C	
		100 mV/s	2000 mV/s	100 mV/s	2000 mV/s	100 mV/s	2000 mV/s
R' ₀	R(S ₆)	-855	-895	-845	-945	-475	-710
R ₀	R(S ₈)	-1005	-1095	-1060	-1195	-1125	-1290
Rp ₁	R(S ₄ ⁻)	-1420	-1430	/	/	/	/
Rp ₂	R(S ₈ ²⁻)	-1530	-1530	-1575	-1725	-1575	-1770
R' ₁	R(S ₆ ²⁻)	-1635	/	/	/	/	/
R ₁	R(S ₃ ⁻)	-1730	-1795	-1705	-1805	-1665	-1820
R'n ₁	R(S _{8c} ²⁻)	/	/	/	/	-1785	-2005
Rn ₁		/	/	-1830	-1990	-1935	-2175
Rn ₂	R(S ₁₀ ²⁻)	/	-2165	-2040	-2295	-2120	-2335
Rn ₃ =R ₂	R(S ₅ ²⁻)	-2000	-2265	-2180	-2475	-2320	-2610
Rn ₄ =R ₃	R(S ₄ ²⁻)	-2155	-2415	-2420	/	/	/
O ₁	O(S ₃ ²⁻)	-1705	-1745	-1690	-1735	-1635	-1755
O' ₁	O(S ₈ ³⁻)	-1510	-1595	-1580	/	/	/
O ₂	O(S ₄ ²⁻)	-1305	-1295	-1200	-1220	-1090	-1185
O' ₃	O(S ₅ ²⁻)	/	-1045	/	-1045	/	/
O ₃	O(S ₆ ²⁻)	-905	-895	-920	-880	-755	-750
O ₄	O(S ₈ ²⁻), O(S ₁₀ ²⁻)	-855	-845	-795	-780	-695	-685
O ₅	O(S ₆ ⁻)	/	/	/	-430	-475	-405

Bibliographie du Chapitre VI :

- [1] : M. V. MERRITT, D. T. SAWYER.
Inorg. Chem., 9, 211, 1970.
- [2] : R. P. BONNATERRE, G. CAUQUIS.
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 213, 1972.
- [3] : R. P. MARTIN, W. H. DOUB (Jr), J. L. ROBERTS (Jr), D. T. SAWYER.
Inorg. Chem., 12, 1921, 1973.
- [4] : J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR, G. DEMANGE.
Electrochim. Acta, 21, 119, 1976.
- [5] : M. DELAMAR, J. C. MARCHON.
J. Electroanal. Chem. , 63, 351, 1975.
- [6] : T. FUJINAGA, T. KUWAMOTO, S. OKAZAKI, M. HOJO.
Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2851, 1980.
- [7] : J. PARIS, V. PLICHON.
Electrochim. Acta, 26, 1823, 1981.
- [8] : H. YAMIN, J. PENCINER, A. GORENSHTEIN, M. ELAN, E. PELED.
J. Power Sources, 14, 129, 1985.
- [9] : C. JEHOULET, thèse de Doctorat, n°443, LILLE, 1989.
- [10] : C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
J. Electroanal. Chem., 292, 153, 1990.
- [11] : C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
C. R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
- [12] : C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
J. Electroanal. Chem. ,296, 77, 1990.
- [13] : A. DEMORTIER, C. JEHOULET.
J. Electroanal. Chem., 258, 15, 1990.

- [14] : E. LEVILLAIN, thèse de Doctorat, n°928, LILLE, 1992.
- [15] : J. P. LELIEUR, A. DEMORTIER, E. LEVILLAIN.
J. Phys., colloque C5, vol. I, 209, 1991.
- [16] : E. LEVILLAIN, C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
J. Phys., colloque C5, vol.I, 237, 1991.
- [17] : E. LEVILLAIN, A. DEMORTIER, J. P. LELIEUR.
Comm. Affiche, ENSEEG Grenoble, Juin 1993.
- [18] : B-S. KIM, S-M. PARK.
J. Electrochem. Soc., 140, 115, 1993.
- [19] : G. LE GUILLANTON, Q. T. DO, J. SIMONET.
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 393, 1990.
- [20] : G. LE GUILLANTON, Q.T. DO, D. ELOTHMANI, J. SIMONET.
Phosphorus, sulfur and silicon, 74, 375, 1993.
- [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] : W. JIN, H. CUI, S. WANG.
J. Electroanal. Chem., 297, 37, 1991.
- [24] : R. S. NICHOLSON, I. SHAIN.
Anal. Chem., 36, 706, 1964.
- [25] : A. J. BARD, L. R. FAULKNER
Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Masson (Ed.), Paris, 1983.



CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié les solutions de polysulfures de lithium (Li_2S_n) dans le DMF pour identifier les polysulfures S_n^{2-} pouvant exister dans ce solvant, et pour déterminer leurs caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques. Ce travail a aussi pour objectif d'examiner l'influence du solvant, en comparant nos résultats à ceux obtenus dans des études réalisées dans l'ammoniac. Les travaux réalisés ont permis de réexaminer le mécanisme de la réduction électrochimique du soufre dans un solvant dans lequel il est solubilisé sous forme de cycle S_8 . L'étude des solutions de polysulfures a été réalisée sur des solutions stables. Le solide de composition globale Li_2S_n a été préparé dans l'ammoniac. Des solutions ont aussi été préparées en partant du solide Li_2S synthétisé dans l'ammoniac. Nous avons utilisé des méthodes numériques permettant d'exploiter au mieux nos résultats expérimentaux.

Notre étude confirme la complexité de la physico-chimie des polysulfures en solution. Elle montre que ces problèmes nécessitent l'utilisation de différentes techniques : l'identification spectroscopique des polysulfures se révèle pratiquement indispensable à l'interprétation des études électrochimiques. Les résultats des études utilisant ces différentes techniques présentent une bonne cohérence

L'étude des spectres d'absorption a joué un rôle important dans ce travail. Elle est difficile parce que les bandes d'absorption des polysulfures se recouvrent. Nous avons réalisé des décompositions cohérentes dans un grand domaine expérimental. Ceci a été compatible avec l'utilisation systématique du profil gaussien pour les bandes d'absorption, à l'exception de la bande visible de S_3^- qui doit être décrite par un profil log-normal (gaussien asymétrique) ou par une somme de composantes vibroniques. Nous avons montré que la prise en compte de cette bande de S_3^- par l'une ou l'autre méthode ne modifie pas les caractéristiques des bandes de S_6^{2-} .

La décomposition des spectres d'absorption des solutions Li_2S_6 -DMF, pour différentes températures et concentrations, a permis de caractériser les bandes de S_3^- et de S_6^{2-} . Nous montrons que S_6^{2-} est caractérisé par cinq bandes : la bande visible de cette espèce absorbe à 480 nm dans le DMF, alors qu'elle absorbe à 440 nm dans l'ammoniac. L'étude des spectres d'absorption ne permet pas de mettre en évidence la dismutation de S_6^{2-} . Les études électrochimiques montreront la faible dismutation de cette espèce. Nous avons effectué une étude quantitative de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} et montré qu'il est plus important que dans l'ammoniac.

Nous avons pu réaliser pour la première fois la décomposition vibronique de la bande visible de S_3^- (617 nm) en solution. Cette décomposition a été facilitée par le calcul de la dérivée seconde du spectre d'absorption qui a permis d'estimer le nombre de composantes. Elle a été réalisée avec onze composantes gaussiennes d'une même progression. Cette décomposition a permis d'estimer la fréquence du mode d'élongation symétrique de S_3^- dans

l'état électronique excité : elle est de l'ordre de 450 cm^{-1} , alors qu'elle est égale à 535 cm^{-1} dans l'état fondamental.

Les spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (avec $n < 6$) montrent que les polysulfures S_n^{2-} plus réduits que S_6^{2-} sont au moins partiellement dismutés. Ceci est mis en évidence par l'observation de S_3^- dès que n est supérieur à 1. L'analyse de ces spectres d'absorption permet seulement d'identifier S_5^{2-} et de le caractériser par trois bandes d'absorption.

L'étude des spectres d'absorption des solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (avec $n > 6$) est importante car elle permet d'identifier les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . L'analyse des spectres repose sur le déplacement d'un massif de 480 à 515 nm quand n passe de 6 à 14 . Nous montrons que ce déplacement implique l'existence de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} . Les résultats, complétés par ceux obtenus en infrarouge, en RPE et en électrochimie, indiquent que ces polysulfures sont S_8^{2-} et S_{10}^{2-} . Nous caractérisons chacun d'eux, en particulier, par une bande visible (468 nm pour S_8^{2-} ; 515 nm pour S_{10}^{2-}). Nous montrons que la dismutation de ces polysulfures diminue quand la température décroît et quand la concentration augmente.

Les expériences RPE ont évidemment confirmé l'existence du radical S_3^- et elles l'ont caractérisé par son profil lorentzien, sa largeur de raie et son facteur g . Elles ont permis d'établir la variation avec la stoechiométrie de la concentration relative de cette espèce. La variation observée est similaire à celle que nous avons déduite des spectres d'absorption et des spectres infrarouges. Dans les solutions de stoechiométrie $n \leq 6$, le signal RPE est unique. Par contre, les solutions de stoechiométrie $n > 6$ montrent la présence d'un second radical superposé à celui de S_3^- , mais d'intensité et de largeur plus faibles. La décomposition des spectres RPE a permis de déterminer la concentration relative associée à ce second radical et de montrer que, à température et concentration données, elle est maximale pour $n \approx 8$. Ceci permet d'affirmer que ce radical est S_4^- , provenant de la dissociation de S_8^{2-} . La mise en évidence de S_4^- et de S_8^{2-} est confirmée par les expériences électrochimiques et joue un rôle important dans leur interprétation. La concentration du radical S_4^- est toujours très faible à l'équilibre. Son spectre d'absorption et ses caractéristiques vibrationnelles n'ont pas été observés. Le radical S_4^- a pu être mis en évidence par les voltammogrammes grâce au déplacement de l'équilibre entre S_4^- et S_8^{2-} aux faibles vitesses de balayage.

L'analyse des spectres Raman et infrarouges est délicate car les fréquences des modes de vibration des espèces en solution sont très voisines, et parce que les bandes observées en solution sont larges. Les spectres infrarouges ont été contrariés par le massif observé entre 400 et 450 cm^{-1} , attribué à la solvation de Li^+ .

Les spectres Raman permettent d'observer S_3^- dans toutes les solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$ (où $n > 1$). Il est caractérisé par deux bandes dont les fréquences sont comparables à celles

observées dans l'ammoniac ou publiées dans la littérature. Le polysulfure S_6^{2-} présente des différences significatives avec l'ammoniac. En effet, S_6^{2-} est caractérisé par cinq bandes de vibration, alors que quatre sont observées dans l'ammoniac. Les bandes "communes" au DMF et à l'ammoniac présentent un glissement de fréquence. Comme pour les spectres d'absorption, quand la température diminue, les fréquences de S_6^{2-} évoluent vers celles observées dans l'ammoniac. Les spectres Raman confirment l'existence de S_5^{2-} , caractérisé par deux bandes de vibration. L'étude du glissement en fréquence des bandes observées entre 400 et 510 cm^{-1} , lorsque la stoechiométrie varie, montre la présence de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

Les spectres infrarouges permettent aussi d'observer S_3^- dans toutes les solutions Li_2S_n -DMF (où $n>1$). Il est caractérisé par sa bande à 571 cm^{-1} . Pour la première fois, son coefficient d'extinction molaire a pu être déterminé. Les polysulfures S_6^{2-} et S_5^{2-} n'ont pu être caractérisés que par deux bandes de vibration pour chacun d'eux. Le déplacement en fréquence d'une bande de 506 à 515 cm^{-1} lorsque la stoechiométrie varie de 6 à 12 confirme également l'existence de deux polysulfures moins réduits que S_6^{2-} .

Les progrès dans l'étude électrochimique du soufre et des polysulfures dans le DMF n'ont pu être obtenus qu'en réalisant les expériences de voltampérométrie cyclique dans une grande gamme de vitesses de balayage, pour différentes stoechiométries, et à différentes températures. Ils ont aussi bénéficié de l'exploitation des voltammogrammes déconvolués.

Nos expériences ont confirmé la présence de prévagues en départ cathodique, déjà mentionnées par d'autres auteurs, et attribuées par eux à la présence d'impuretés acides. L'ensemble de nos résultats a permis de montrer que ces prévagues ne sont dues qu'à la présence de polysulfures en solution. Ces prévagues sont en fait la réduction de S_4^- et de S_8^{2-} .

Nous montrons, contrairement à ce qui a été observé dans l'ammoniac, que les potentiels de réduction de S_3^- et de S_6^{2-} sont pratiquement identiques. Dans la plupart des situations expérimentales, ces réductions ne donnent naissance qu'à une seule vague. Nos expériences indiquent que la réduction de S_{10}^{2-} est plus difficile que celle de S_8^{2-} . Nous montrons que les oxydations de S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} et S_6^{2-} sont bien distinctes et que les polysulfures moins réduits que S_6^{2-} s'oxydent au même potentiel.

L'interprétation de la réduction électrochimique du soufre et des vagues consécutives, a été possible grâce à l'étude électrochimique des polysulfures. Nous avons proposé pour la réduction électrochimique de S_{8c} un modèle validé par la comparaison des voltammogrammes expérimentaux et des voltammogrammes simulés. Le soufre S_{8c} est réduit en S_{8c}^{2-} par deux réductions successives à un électron, la seconde réduction ayant lieu à un potentiel supérieur à celle de la première. Le cycle S_{8c}^{2-} s'ouvre pour former S_{8l}^{2-} . La cinétique d'ouverture est d'autant plus rapide que la température est élevée. Les expériences montrent que c'est la réduction de S_{8l}^{2-} qui conduit à la formation de S_3^-/S_6^{2-} . Ceci indique que la

dismutation de S_{8l}^{2-} est assez lente, ce qui semble être général pour les réactions de dismutation. A basse température (-60 °C), la non observation de la réduction de S_{8l}^{2-} montre la stabilité de S_{8c}^{2-} .

Notre étude montre le rôle très important du solvant. Résumons brièvement les principales différences mises en évidence par rapport à l'ammoniac. Un décalage de 40 nm est observé pour la bande visible de S_6^{2-} dans le DMF. Des glissements de fréquences Raman de S_6^{2-} sont observées. Les caractéristiques de S_6^{2-} dans le DMF évoluent, quand la température diminue, vers celles qui sont observées dans l'ammoniac. Ces résultats traduisent évidemment une différence de conformation de S_6^{2-} dans ces deux solvants, qui est probablement due à une différence de solvation. Par ailleurs, S_6^{2-} est plus difficilement réductible que S_3^- dans l'ammoniac, et ils ont pratiquement le même potentiel de réduction dans le DMF. S_6^{2-} est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac, mais deux autres polysulfures moins réduits existent dans le DMF. En milieu lithium, les polysulfures S_2^{2-} et S_3^{2-} ne sont pas dismutés dans l'ammoniac, tandis qu'ils le sont totalement dans le DMF ; S_4^{2-} est moins dismuté dans l'ammoniac que dans le DMF et on observe la situation inverse pour S_5^{2-} . Ces différences trouvent évidemment leur origine dans l'interaction des espèces avec le solvant. Les résultats obtenus montrent que S_6^{2-} est plus stabilisé par l'ammoniac que par le DMF : il est moins dissocié et plus facilement réductible dans l'ammoniac. Par contre, le DMF stabilise des polysulfures peu réduits (S_8^{2-} , S_{10}^{2-}). Plusieurs caractéristiques des solvants peuvent être à l'origine de ces différences : la constante diélectrique, le moment dipolaire, l'acidité du solvant, l'aptitude à former des liaisons hydrogène. La stabilité des anions polysulfures pourrait en particulier être influencée par ce dernier aspect, mais les résultats expérimentaux sont insuffisants pour discuter les caractéristiques des polysulfures sous cet angle.

Une meilleure compréhension de la physico-chimie des polysulfures et du soufre en solution requiert maintenant le couplage des techniques électrochimiques et spectroscopiques, le développement des méthodes de simulation, et la réalisation d'expériences dans d'autres solvants. La mise en évidence des intermédiaires réactionnels, comme ceux que nous avons dû postuler pour interpréter les expériences d'électrochimie, nécessite le couplage des techniques électrochimiques et spectroscopiques. Il serait particulièrement intéressant de caractériser par des techniques spectroscopiques le polysulfure S_{8c}^{2-} . Mais l'étude des mécanismes électrochimiques nécessite aussi le développement des méthodes de simulation, dont l'intérêt a été montré dans l'étude de la réduction électrochimique du soufre. Il est indispensable d'étendre les calculs de simulation à des potentiels inférieurs à celui de la réduction de S_8 . Le modèle de la réduction électrochimique du soufre devrait être testé sur d'autres solvants (DMSO, HMPA) pour lesquels on peut s'attendre à des différences importantes. Ces différents travaux permettraient de faire une exploitation beaucoup plus quantitative des expériences électrochimiques.