

N° d'ordre : 2373

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

en Spectrochimie

par

ELISABETH POTTEAU

Ingénieur H.E.I.

**MÉCANISME DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE
DU DIOXYDE DE SOUFRE DANS LES SOLVANTS NON AQUEUX**

soutenue le 19 Novembre 1998, devant la commission d'examen :

Président :	P. DHAMELINCOURT
Rapporteurs :	M. HERLEM R. MEUNIER-PREST
Examineurs :	E. LEVILLAIN J-P. LELIEUR



Savoir s'étonner à propos est le premier mouvement de l'esprit vers la découverte.

Louis Pasteur

*A Olivier,
A mes parents,
A Alexandre, Nicolas.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR-HEI, UPR 2631L du CNRS), dans l'équipe de Chimie Physique de l'école des Hautes Etudes Industrielles de Lille sous la direction scientifique de Messieurs Jean-Pierre LELIEUR et Eric LEVILLAIN.

Je remercie tout d'abord très sincèrement Monsieur Jean-Pierre LELIEUR pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour m'avoir guidée tout au long de ce travail. Son expérience et ses conseils m'ont beaucoup aidée.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Eric LEVILLAIN qui par son enthousiasme m'a donné, bien avant le début de cette thèse, le goût de la recherche. Il a toujours suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et de passion, et nos fréquentes discussions m'ont beaucoup appris. Je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité.

J'associe à ces remerciements Madame Marie-Claire DHAMELINCOURT et Monsieur Paul DHAMELINCOURT pour la réalisation des expériences de microspectrométrie Raman.

Qu'il me soit permis de remercier tous les chercheurs du laboratoire, permanents, thésards et stagiaires, pour leur présence, leur aide matérielle parfois, et dans tous les cas leur soutien moral et leur joie de vivre. Je ne peux les nommer tous ici, mais ils se reconnaîtront. Grâce à eux, ces trois années furent aussi une période très enrichissante.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur Paul DHAMELINCOURT, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, comme président de la commission d'examen, ainsi que Madame Rita MEUNIER-PREST, Chargée de recherche au CNRS, et Monsieur Michel HERLEM, Directeur de recherche au CNRS, comme rapporteurs.

Je remercie Monsieur Michel VITTU, directeur de l'école des Hautes Etudes Industrielles, ainsi que les enseignants et le personnel administratif et technique de l'école pour leur accueil.

Merci également à l'équipe de reprographie des COM.ES qui a polycopié ce mémoire.

J'ai bénéficié pendant le déroulement de ma thèse d'une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : BILAN DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA RÉDUCTION DE SO ₂	3
I.1. Présentation générale des travaux antérieurs : objectifs et méthodes d'étude	5
I.1.1. Des objectifs divers	5
I.1.2. Les différentes méthodes d'étude.....	6
I.2. Résultats relatifs au mécanisme de réduction de SO ₂	7
I.2.1. Les premiers travaux en milieu non aqueux (1968)	7
I.2.2. Réduction de SO ₂ dans le milieu TEAP–DMF.....	8
I.2.3. Influence du solvant sur le mécanisme de réduction	12
I.2.4. Influence de l'électrolyte support sur le mécanisme de réduction	15
I.2.4.a) Influence de la nature du cation	15
I.2.4.b) Influence de la nature de l'anion	18
I.2.4.c) Conclusion.....	18
I.2.5. Bilan concernant le mécanisme de la réduction de SO ₂	19
I.3. Caractéristiques spectroscopiques des espèces réduites	22
I.3.1. Spectroscopie UV/visible.....	22
I.3.2. Résonance paramagnétique électronique	25
I.3.2.a) Etudes en milieu aqueux	25
I.3.2.b) Etudes en solvant non aqueux.....	26
I.3.2.c) Etude RPE des dithionites à l'état solide.....	27
I.3.3. Spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman).....	29
I.3.4. Conclusion	32
I.4. Démarche globale mise en œuvre.....	32
Conclusion	34
Bibliographie du Chapitre I	35

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	37
II.1. Préparation des solutions réduites	39
II.1.1. Choix des conditions expérimentales : réducteur et solvant.....	39
II.1.1.a) <i>Travaux antérieurs</i>	39
II.1.1.b) <i>Choix du réducteur et du solvant</i>	42
II.1.2. Purification du solvant et de SO ₂	43
II.1.2.a) <i>Purification de HMPA</i>	45
II.1.2.b) <i>Purification de SO₂</i>	46
II.1.3. Préparation des solutions	46
II.1.3.a) <i>Préparation d'une solution SO₂-HMPA concentrée</i>	46
II.1.3.b) <i>Préparation d'une solution Li(SO₂)_n-HMPA</i>	47
II.2. Techniques spectroscopiques	48
II.2.1. Résonance Paramagnétique Electronique	48
II.2.1.a) <i>Le spectromètre</i>	48
II.2.1.b) <i>Enregistrement des spectres</i>	48
II.2.1.c) <i>Les échantillons</i>	49
II.2.1.d) <i>Décomposition des spectres</i>	49
II.2.1.e) <i>Calibration du spectromètre</i>	52
II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV/visible.....	53
II.2.2.a) <i>Le spectrophotomètre</i>	53
II.2.2.b) <i>Enregistrement des spectres d'absorption</i>	53
II.2.2.c) <i>Décomposition des spectres</i>	54
II.2.3. Spectroscopie Raman	56
II.3. Techniques électrochimiques	57
II.3.1. Mise en œuvre expérimentale.....	57
II.3.1.a) <i>Choix de l'électrolyte support</i>	57
II.3.1.b) <i>Les cellules électrochimiques</i>	59
II.3.2. Voltampérométrie cyclique.....	59
II.3.2.a) <i>Principe de la voltampérométrie cyclique</i>	59
II.3.2.b) <i>Réalisation des expériences</i>	60
II.3.2.c) <i>Déconvolution des voltammogrammes</i>	61
II.3.2.d) <i>Simulation et ajustement numérique des voltammogrammes</i>	62

II.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques	62
II.3.3.a) <i>Eléments de théorie</i>	62
II.3.3.b) <i>Réalisation des expériences</i>	64
II.4. Spectroélectrochimie	66
II.4.1. Appareillage.....	66
II.4.2. Traitement des données	67
II.4.2.a) <i>Calcul de l'absorbance</i>	67
II.4.2.b) <i>Voltabsorptométrie</i>	68
Conclusion	69
Bibliographie du Chapitre II	70
CHAPITRE III : MISE EN ÉVIDENCE DE L'ÉQUILIBRE DE DIMÉRISATION DE SO₂	73
III.1. Point de départ de l'étude	75
III.2. Etude spectrophotométrique des solutions SO₂-HMPA	77
III.2.1. Travaux antérieurs	77
III.2.2. Etude des spectres d'absorption UV/visible.....	78
III.2.2.a) <i>Décomposition des spectres</i>	78
III.2.2.b) <i>Identification des bandes d'absorption de SO₂ et de son dimère</i>	81
III.2.3. Analyse des variations d'absorbance avec la concentration	83
III.2.3.a) <i>Détermination de la concentration des espèces en solution</i>	83
III.2.3.b) <i>Commentaires sur la valeur des paramètres</i>	85
III.3. Etude des solutions SO₂-HMPA par spectrométrie Raman	86
III.4. Influence de la présence d'électrolyte support	88
III.5. Etude électrochimique	90
Conclusion	93
Bibliographie du Chapitre III	95
CHAPITRE IV : ETUDE DES SOLUTIONS Li(SO₂)_n-HMPA FORTEMENT RÉDUITES.....	97
IV.1. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique	99
IV.1.1. Etude qualitative	99
IV.1.2. Etude quantitative.....	101

IV.2. Etude par spectroscopie d'absorption UV/visible	103
IV.3. Etude par voltampérométrie cyclique	107
IV.3.1. Etude en présence de TEAP	107
IV.3.2. Etude sans électrolyte support.....	109
Conclusion	112
Bibliographie du Chapitre IV	113
CHAPITRE V : ETUDE DES SOLUTIONS $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA AVEC } n>1$	115
V.1. Etude spectroscopique des solutions sans électrolyte support	117
V.1.1. Observations expérimentales.....	117
V.1.1.a) Résonance Paramagnétique Electronique	117
V.1.1.b) Spectroscopie UV/visible.....	120
V.1.1.c) Spectroscopie Raman	123
V.1.2. Analyse des variations avec n et $[\text{Li}^+]$	130
V.2. Etude spectroscopique en présence d'électrolyte support	139
V.2.1. Cas du TEAP	139
V.2.1.a) Observations expérimentales.....	139
V.2.1.b) Interprétation.....	142
V.2.2. Influence de la nature de l'électrolyte support.....	144
V.3. Etude électrochimique	146
V.3.1. Etude au voisinage du potentiel d'équilibre	146
V.3.2. Etude par voltampérométrie cyclique	149
V.4. Etude spectroélectrochimique	151
V.4.1. Présentation globale des résultats	153
V.4.2. Etude des variations d'absorbance à 400 et 596 nm.....	162
V.4.3. Etude des variations d'absorbance dans l'UV.....	168
V.4.4. Etude des variations d'absorbance à 500 et 370 nm.....	172
V.4.5. Conclusion.....	175
Conclusion	175
Bibliographie du Chapitre V	176

CHAPITRE VI : MÉCANISME DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE SO₂	177
VI.1. Bilan de l'étude des solutions de SO₂ et des solutions réduites	179
VI.2. Etude électrochimique des solutions SO₂-HMPA	181
VI.2.1. Observations expérimentales	181
VI.2.2. Elaboration du modèle	187
VI.2.3. Simulations et ajustement numérique des voltammogrammes	192
VI.2.4. Comparaison de notre modèle avec les travaux antérieurs	202
VI.3. Extension à d'autres solvants	203
Conclusion	210
Bibliographie du Chapitre VI	211
CONCLUSION GÉNÉRALE	215
ANNEXES	219
Annexe 1 :	221
<i>Identification of stable products of the chemical reduction of sulfur dioxide in HMPA.</i> E. Potteau, J.P. Lelieur, E. Levillain <i>New Journal of Chemistry</i> , 1997, 21 , 521-524.	
Annexe 2 :	227
<i>Identification of S₂O₄ in sulfur dioxide solutions in HMPA.</i> E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur à paraître dans le <i>New Journal of Chemistry</i> .	
Annexe 3 :	251
<i>Electrochemical study of polythionite solutions in HMPA.</i> E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> , 1997, 436 , 271-275.	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude de la réduction du dioxyde de soufre en solvant non aqueux a fait l'objet de plusieurs travaux, à partir de 1968. Cependant, malgré ces travaux, le mécanisme de la réduction de SO_2 n'est pas clairement élucidé. Il est admis que la première étape est la réduction monoélectronique de SO_2 en $\text{SO}_2^{\cdot-}$, mais le devenir de ce radical reste controversé. Il semble que deux mécanismes au moins soient en compétition : la dimérisation de $\text{SO}_2^{\cdot-}$, ou sa réaction avec SO_2 pour former le complexe $(\text{SO}_2)_x \text{SO}_2^{\cdot-}$. La stoechiométrie de ce complexe (la valeur de x) n'est pas bien établie. Par ailleurs, ces réactions ne suffisent pas à décrire de manière satisfaisante la réponse électrochimique du système. Plusieurs autres espèces ont été proposées, mais leur existence ne fait pas l'unanimité. Enfin, le rôle électrochimique de chaque espèce est très mal compris.

L'objectif de ce travail est donc de proposer un mécanisme permettant de mieux décrire la réduction de SO_2 en milieu non aqueux. Dans les travaux antérieurs, deux types de méthodes ont été utilisées : certains auteurs ont étudié des solutions de SO_2 par des techniques électrochimiques, d'autres ont réalisé l'étude spectroscopique de solutions électrolysées. La diversité des réactions proposées montre que ces deux types d'approches n'apportent pas suffisamment d'informations pour élucider clairement le mécanisme. Une démarche expérimentale originale a donc été mise en œuvre ; elle permet d'obtenir beaucoup plus d'informations sur le système étudié. Nous avons mis au point une méthode permettant de réduire de manière contrôlée le dioxyde de soufre en solution dans l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) par voie chimique, et d'obtenir des solutions réduites stables.

L'étude de ces solutions par différentes techniques spectroscopiques a conduit à une identification claire des espèces présentes dans ces solutions et de leurs caractéristiques spectroscopiques. D'un point de vue quantitatif, les équilibres chimiques entre ces différentes espèces ont été mis en évidence, et les constantes d'équilibre de ces réactions ont pu être mesurées.

L'étude électrochimique et spectroélectrochimique des solutions de SO_2 et des solutions réduites a permis de proposer un mécanisme de réduction décrivant de manière très satisfaisante

l'ensemble des résultats expérimentaux. La simulation et l'ajustement numérique des voltammogrammes montrent la cohérence de ce mécanisme et permettent d'accéder aux paramètres caractéristiques des différentes réactions chimiques et de transfert électronique du modèle. Enfin, nous avons montré que ce modèle s'applique à d'autres solvants que HMPA.

Ce mémoire est divisé en six chapitres. Le chapitre *I* présente un bilan des études antérieures sur la réduction de SO_2 en milieu non aqueux. Ce bilan met en évidence les insuffisances des modèles existants. Nous définissons ensuite la démarche globale mise en œuvre lors de cette étude. Le chapitre *II* constitue la partie expérimentale. Nous y exposons dans un premier temps comment la réduction chimique de SO_2 est réalisée de manière contrôlée, pour obtenir des solutions stables. Ensuite, les différentes techniques expérimentales employées lors de ce travail sont décrites. Les trois chapitres suivants sont consacrés à l'étude par ces différentes techniques de trois types de solutions : les solutions de SO_2 (chapitre *III*), les solutions fortement réduites (chapitre *IV*), et les solutions intermédiaires (chapitre *V*). Enfin, l'ensemble de ces résultats permettra de discuter un mécanisme global décrivant la réduction de SO_2 , ce qui fera l'objet du chapitre *VI*.

Les résultats de ce travail ont à ce jour fait l'objet de trois publications, dont le texte est donné en annexe à ce mémoire :

- *Identification of stable products of the chemical reduction of sulfur dioxide in HMPA.*
E. Potteau, J.P. Lelieur, E. Levillain
New Journal of Chemistry, 1997, **21**, 521-524.
- *Electrochemical study of polythionite solutions in HMPA.*
E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur
Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, **436**, 271-275.
- *Identification of S_2O_4 in sulfur dioxide solutions in HMPA.*
E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur
à paraître dans le *New Journal of Chemistry*.

D'autre part, une communication par affiche portant sur ce travail a été récompensée par le "General Society Student Poster Session Award in Electrochemical Science and Technology" décerné par l'Electrochemical Society :

- *A new approach in understanding the sulfur dioxide reduction in non-aqueous solvents.*
E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur
1997 Joint International Meeting of the Electrochemical Society and the International Society of Electrochemistry, Paris, 31 août - 05 septembre 1997.

CHAPITRE I

BILAN DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA RÉDUCTION DE SO₂

I.1. Présentation générale des travaux antérieurs : objectifs et méthodes d'étude

I.1.1. Des objectifs divers

I.1.2. Les différentes méthodes d'étude

I.2. Résultats relatifs au mécanisme de réduction de SO₂

I.2.1. Les premiers travaux en milieu non aqueux (1968)

I.2.2. Réduction de SO₂ dans le milieu TEAP-DMF

I.2.3. Influence du solvant sur le mécanisme de réduction

I.2.4. Influence de l'électrolyte support sur le mécanisme de réduction

I.2.4.a) Influence de la nature du cation

I.2.4.b) Influence de la nature de l'anion

I.2.4.c) Conclusion

I.2.5. Bilan concernant le mécanisme de la réduction de SO₂

I.3. Caractéristiques spectroscopiques des espèces réduites

I.3.1. Spectroscopie UV/visible

I.3.2. Résonance paramagnétique électronique

I.3.2.a) Etudes en milieu aqueux

I.3.2.b) Etudes en solvant non aqueux

I.3.2.c) Etude RPE des dithionites à l'état solide

I.3.3. Spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman)

I.3.4. Conclusion

I.4. Démarche globale mise en œuvre

Conclusion

Bibliographie du Chapitre I

CHAPITRE I

BILAN DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA RÉDUCTION DE SO_2

La réduction du dioxyde de soufre a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études, d'abord en milieu aqueux puis en milieu non aqueux à partir de 1968. Nous présentons dans ce chapitre un bilan des études antérieures sur la réduction de SO_2 en milieu non aqueux. Nous verrons que les objectifs de ces études étaient variés, ainsi que les techniques utilisées. Nous présenterons ensuite une synthèse des résultats relatifs au mécanisme de réduction de SO_2 , à la nature des espèces formées, ainsi que l'influence du milieu sur ce mécanisme. Enfin, nous décrirons les caractéristiques spectroscopiques attribuées aux différentes espèces mises en jeu. Ce bilan nous permettra de mettre en évidence les questions qui restent posées, puis de définir la démarche globale mise en œuvre dans cette étude.

I.1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS : OBJECTIFS ET MÉTHODES D'ÉTUDE

I.1.1. Des objectifs divers

Les deux premières études de la réduction de SO_2 en milieu non aqueux datent de 1968, et avaient déjà des objectifs très différents. Dinse et Möbius [1] étudient le radical SO_2^- , produit de la réduction de SO_2 à un électron, afin de vérifier les prédictions de la théorie LCAO-MO concernant les caractéristiques de ce radical. Rinker et Lynn [2,3] cherchent quant à eux une méthode de synthèse du dithionite de sodium, car c'est un agent réducteur très utilisé industriellement [4,5]. Ces deux études ont mis en évidence l'existence d'espèces intermédiaires, et la complexité du mécanisme de réduction de SO_2 .

Ensuite, un certain nombre d'auteurs cherchent à comprendre ce mécanisme d'un point de vue fondamental [6-10]. D'autres [11-14] étudient la réactivité de SO_2^- en vue d'utiliser ce réactif en synthèse organique. Bruno *et al.* [15], enfin, étudient la réduction électrochimique de

SO_2 dans le cadre d'une étude de l'électrochimie des gaz dissous, en particulier les polluants. Malgré tous ces travaux, aucun mécanisme global ne se dégage.

A partir de 1980, les recherches sont liées à l'amélioration du fonctionnement des générateurs électrochimiques Li/ SO_2 [16–23]. Ceux-ci sont commercialisés, mais posent encore de nombreux problèmes d'environnement et de sécurité. L'étude du mécanisme de réduction de SO_2 a pour objectif d'aider à résoudre ces problèmes, et de suggérer des pistes pour rendre ces générateurs rechargeables. Actuellement, SO_2 est également proposé comme additif dans les générateurs électrochimiques Li-ion (intercalation/désintercalation de Li^+ entre deux électrodes de graphite et d'oxyde métallique) [24], car il participe à la formation d'une couche de passivation sur l'électrode de carbone, sous forme de dithionite de lithium.

Citons enfin les travaux de Gill *et al.*, qui entre 1976 [25] et 1987 [26] utilisent les solutions de SO_2 en solvant non aqueux pour séparer, par précipitation sélective, des métaux ou des oxydes ou sulfures métalliques à partir d'un mélange. Dans cette réaction, les métaux sont oxydés par SO_2 , les espèces réduites de SO_2 se forment donc, mais ces travaux s'intéressent relativement peu au mécanisme de cette réduction (excepté [27]).

I.1.2. Les différentes méthodes d'étude

L'étude de la réduction de SO_2 a principalement été abordée par deux types de méthodes. Un certain nombre de travaux consistent en l'étude de solutions de SO_2 par des techniques électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique ou la polarographie. D'autres auteurs ont réalisé une électrolyse à potentiel imposé, puis étudié les solutions obtenues par des techniques spectroscopiques comme la spectrophotométrie UV/visible ou la résonance paramagnétique électronique (RPE). Kim et Park [28] ont combiné les deux approches, en suivant par spectrophotométrie une électrolyse ou une expérience de voltampérométrie cyclique, mais dans ce dernier cas, le suivi ne pouvait se faire qu'à une seule longueur d'onde à la fois.

Dans quelques cas [2, 3, 29], enfin, la réduction de SO_2 est réalisée par voie chimique en ajoutant à une solution de SO_2 un composé réducteur.

I.2. RÉSULTATS RELATIFS AU MÉCANISME DE RÉDUCTION DE SO_2

Nous allons maintenant examiner les conclusions de ces différents travaux concernant le mécanisme de réduction de SO_2 , les espèces mises en jeu, ainsi que l'influence du milieu sur ce mécanisme.

Les premières études ont été réalisées en milieu aqueux, où SO_2 peut s'oxyder ou se réduire, et réagir avec H^+ et OH^- . En milieu basique [30], SO_2 est réduit à un électron en SO_2^- :



qui se dimérise quasi-totalement en dithionite $S_2O_4^{2-}$:

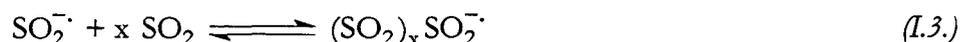


En milieu acide [31], SO_2 accepte deux électrons pour former H_2SO_2 .

En milieu non aqueux, il a été établi très tôt que SO_2 ne s'oxyde pas, et ne se réduit qu'à un seul électron. Ainsi, Martin et Sawyer [8] constatent que lors d'une électrolyse à potentiel constant, le courant chute dès que la charge transférée dépasse un électron par SO_2 . La deuxième réduction nécessitant la présence de H^+ , elle ne peut pas avoir lieu en milieu non aqueux.

I.2.1. Les premiers travaux en milieu non aqueux (1968)

Dinse et Möbius [1] étudient par RPE des solutions de SO_2 dans le N,N-diméthylformamide (DMF), et y observent deux radicaux. L'un est majoritaire en fin d'électrolyse et à température élevée, il est identifié comme étant SO_2^- . L'autre, de couleur bleue, est favorisé en début d'électrolyse et à basse température, et il est identifié comme étant $(SO_2)_x SO_2^-$ avec $x=2$. Ce radical se forme par complexation de SO_2^- avec $x SO_2$:



Rinker et Lynn [3] observent également ce radical bleu lors de la réduction de SO_2 par $(Na)Hg$ dans différents solvants. Ils déterminent $x=1$ et non pas $x=2$, ce qui donne la formule $S_2O_4^-$. Ceci est justifié par le fait que la demi-vie de ce radical est maximale quand $SO_2/Na=2$, c'est-à-dire quand il y a autant de SO_2^- que de SO_2 . Les travaux ultérieurs montreront que ce

radical est stable, sa disparition au cours du temps doit donc être reliée à la présence d'impuretés dans les solutions. A froid, les solutions se décolorent réversiblement [3] et le signal RPE du radical bleu disparaît. Ils attribuent ce phénomène à l'existence d'un dimère incolore, mais notons qu'il pourrait s'expliquer également par un déplacement de l'équilibre de dimérisation de $\text{SO}_2^{\cdot-}$ (réaction I.2.) vers le dithionite, ce qui consommerait $\text{SO}_2^{\cdot-}$ et donc $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ par l'intermédiaire de l'équilibre I.3. L'étude dans différents solvants leur permet de définir des conditions d'existence du radical bleu : le solvant doit être basique et aprotique, et les amides semblent stabiliser particulièrement bien ce radical.

I.2.2. Réduction de SO_2 dans le milieu TEAP–DMF

Nous allons voir que le mécanisme de la réduction électrochimique de SO_2 semble dépendre beaucoup du milieu dans lequel cette réaction est réalisée. Outre le solvant, il faut tenir compte de la nature du sel utilisé comme électrolyte support. Celui-ci modifie en effet fortement les caractéristiques du milieu, car il est toujours en fort excès par rapport à SO_2 . Nous présenterons dans un premier temps les études réalisées dans le DMF, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP), car c'est le milieu qui a été le plus fréquemment utilisé.

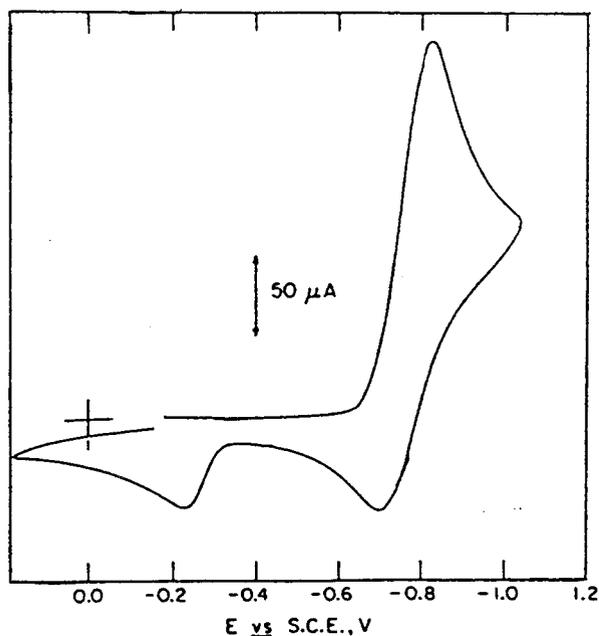


Figure I.1 : Voltammogramme d'une solution SO_2 5 mM–TEAP 0.1 M–DMF [8].

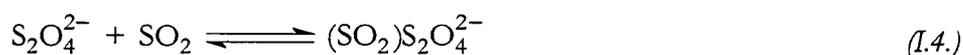
Vitesse de balayage : 100 mV/s, électrode : Pt.

La convention IUPAC n'est pas respectée : le courant de réduction est noté positivement.

Les cinq auteurs [8–11, 17] qui ont travaillé dans le milieu TEAP-DMF ont tous utilisé la voltampérométrie cyclique comme principale technique d'étude. Dans certains cas, ils ont étudié en parallèle des solutions électrolysées, par spectroscopie UV/visible ou par RPE.

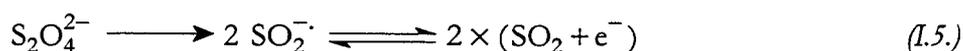
Dans tous les cas, les voltammogrammes obtenus sont similaires à celui de la figure I.1. On observe une seule vague de réduction, qui est unanimement identifiée comme la réduction de SO₂ en SO₂^{-•} (réaction I.1.). Par contre, il n'y a pas accord sur l'interprétation des deux vagues d'oxydation, ni sur les réactions chimiques couplées aux transferts électroniques.

Pour Martin et Sawyer [8], il y a formation à la fois du dithionite (réaction I.2.) avec $K_{\text{dim}}(\text{SO}_2^{\cdot-}) = 24 \pm 5 \text{ M}^{-1}$, et du complexe bleu (réaction I.3.) avec $x \geq 1$. Une espèce supplémentaire, le complexe rouge, est observée lors de l'étude spectrophotométrique des solutions électrolysées. Cette espèce résulte de la réaction entre S₂O₄²⁻ et SO₂ :



avec une constante d'équilibre $K_R \approx 10 \text{ M}^{-1}$ (l'indice R désigne le complexe rouge). La première vague d'oxydation (figure I.1) est attribuée à l'oxydation de SO₂^{-•}, et la deuxième, à l'oxydation du complexe bleu.

Magno [9] observe également le complexe bleu par spectroscopie UV/visible dans les solutions électrolysées, avec $x > 1$ (il suggère $x = 2$), mais il affirme que cette espèce est trop peu stable pour jouer un rôle en voltampérométrie cyclique. Selon lui, le mécanisme de la réduction électrochimique de SO₂ se compose des seules réactions I.1. et I.2. : réduction de SO₂ en SO₂^{-•}, puis dimérisation de SO₂^{-•}. La première vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation de SO₂^{-•}, avec approvisionnement par S₂O₄²⁻ :



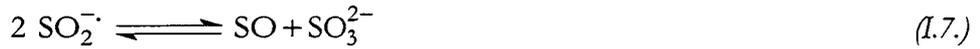
et la deuxième vague à l'oxydation directe de S₂O₄²⁻ :



Nous verrons dans le chapitre III qu'une telle écriture est en contradiction avec le principe de Franck-Condon, qui impose qu'au cours d'un transfert électronique la configuration de la molécule reste identique.

Gardner *et al.* [17] considèrent qu'il est acquis au vu des travaux antérieurs que $x = 1$, ce qui donne la formule S₂O₄^{-•} pour le complexe bleu. Ils attribuent la première vague d'oxydation à

l'oxydation de SO₂⁻, mais proposent une troisième interprétation quant à l'espèce qui s'oxyde sur la deuxième vague. Pour eux, cette vague ne peut pas être l'oxydation de S₂O₄⁻ (interprétation de Martin et Sawyer [8]), car la différence entre les potentiels des deux vagues est d'environ 600 mV. Leur mesure de K_B=8400±2000 M⁻¹ (l'indice B désigne le complexe bleu) correspond à une différence de 225 mV. D'autre part, l'espèce qui s'oxyde n'est pas un complexe avec le solvant, ni avec l'anion ou le cation de l'électrolyte support, car le potentiel de la vague est identique dans l'hexaméthylphosphoramidate (HMPA), ou en présence d'un autre sel. Ils concluent que la seule possibilité est d'introduire une dismutation de SO₂⁻ :



SO se dismuterait ensuite pour donner S et SO₂, suivant le mécanisme connu en phase gaz [32] :



SO₃²⁻ est quant à lui stable en solution, et la deuxième vague est attribuée à son oxydation. La différence de potentiel peut être calculée théoriquement, à partir des ΔG des réactions :



et une différence de 700 mV est prédite. Ils donnent K_{dism}=0,6±0,4 (constante d'équilibre de la réaction I.7). Ils prennent également en compte la dimérisation de SO₂⁻, mais affirment que sa contribution n'est pas significative à température ambiante, et ne le devient que lorsque la température diminue.

Un peu plus tard, les mêmes auteurs [19] mesurent les concentrations de SO₂⁻ et S₂O₄⁻ par RPE sur des solutions électrolysées. Ils en déduisent K_{dim}(SO₂⁻)=611±160 M⁻¹, et ne s'expliquent pas la différence par rapport à la valeur obtenue par l'analyse des voltammogrammes.

Parker [10] propose un mécanisme basé sur les réactions (I.1.) à (I.3.) : réduction de SO₂, puis formation du dithionite et du complexe bleu (x=1). Même pour des vitesses de balayage élevées, l'effet de la disparition de SO₂⁻ se fait encore sentir, ce qui indique que la dimérisation de SO₂ est très rapide. Il donne K_B<200 M⁻¹ et attribue la valeur beaucoup plus élevée obtenue par Gardner *et al.* [17] à une hypothèse formulée à tort : la dimérisation, selon Gardner *et al.*, serait trop lente pour influencer sur les voltammogrammes à 200 mV/s. Cette hypothèse a été formulée pour expliquer la réversibilité du transfert électronique au niveau de la première vague,

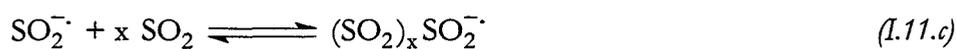
mais pour Parker, cela peut s'expliquer par la réversibilité de la réaction (I.3.). D'autre part, il ne donne pas d'interprétation pour les vagues d'oxydation observées sur les voltammogrammes.

Comme Martin et Sawyer [8], Knittel [11] observe le complexe rouge lors de l'étude par spectrophotométrie de solutions électrolysées. Il lui donne la formule S₃O₆²⁻, en se basant sur la valeur de la charge passée lors de l'électrolyse. Il propose deux voies possibles de formation de cette espèce ; outre la réaction I.4, S₃O₆²⁻ peut aussi se former par réaction de SO₂⁻ avec S₂O₄⁻ :



Pour Knittel, la première vague d'oxydation est bien l'oxydation de SO₂⁻, mais la deuxième ne peut pas être l'oxydation de SO₃²⁻, contrairement à ce qu'affirment Gardner *et al.* [17]. Il admet cependant la dismutation de SO₂⁻ (réaction I.7.), mais ses essais pour détecter SO ne donnent rien. Il observe l'oxydation de SO₃²⁻ (dans une solution de (TEA)₂SO₃) à un potentiel beaucoup plus positif que la deuxième vague d'oxydation des voltammogrammes. Il attribue l'erreur de Gardner *et al.* à l'utilisation de Hg comme matériau d'électrode, qui aurait un "effet catalytique de surface sur le devenir de SO₂⁻". Pour lui, deux espèces sont oxydées simultanément sur la deuxième vague : S₂O₄⁻ et S₃O₆²⁻. Il donne K_B = 200 à 700 M⁻¹. Il observe une vague supplémentaire en réduction, à un potentiel plus négatif que la réduction de SO₂. Il attribue cette vague à la réduction de S₂O₄⁻, S₃O₆²⁻ et SO₃²⁻. Nous verrons plus loin que nous n'avons jamais observé une telle vague.

Il apparaît donc au vu de ces travaux, que le mécanisme de réduction de SO₂ se compose au moins d'un transfert électronique et de deux réactions chimiques couplées :



Les deux réactions chimiques semblent être en compétition, mais l'importance relative de chacune ne fait pas l'unanimité. La stoechiométrie du complexe bleu est aussi source de controverse (x=1 ou x=2). Cependant, Gardner *et al.* [17] en 1981, puis tous les auteurs suivants, ont admis que x=1 sans justification véritable. Un certain nombre d'autres espèces ont été introduites, mais il n'y a aucun accord sur leur nature. Enfin, l'interprétation des voltammogrammes, et surtout de leur partie anodique, est très controversée.

I.2.3. Influence du solvant sur le mécanisme de réduction

Le mécanisme de la réduction de SO_2 n'est pas clairement élucidé dans le milieu TEAP-DMF. Cependant, certains auteurs ont observé que la nature du milieu (solvant ou électrolyte support) a une influence sur ce mécanisme. Nous examinerons ici les travaux portant sur l'influence du solvant, avec le TEAP comme électrolyte support. L'étude de l'influence de l'électrolyte support fera l'objet du paragraphe suivant.

Gardner *et al.*, après avoir étudié le mécanisme de la réduction de SO_2 dans le DMF [17], réalisent la même étude dans HMPA et dans l'acétonitrile [18]. Dans HMPA, le mécanisme semble similaire, par contre des différences importantes sont observées dans l'acétonitrile. Ainsi, dans ce solvant SO_2^- ne se dismuterait pas, et la deuxième vague d'oxydation observée sur les voltammogrammes serait l'oxydation de $S_2O_4^-$. Mais la nature du solvant semble surtout influencer sur la stabilité du complexe bleu $S_2O_4^-$. Ils donnent les valeurs de K_B : $0 M^{-1}$ dans HMPA, $8400 M^{-1}$ dans le DMF et $17\,000 M^{-1}$ dans l'acétonitrile. Ceci est expliqué par une différence de basicité de ces solvants : un solvant moins basique aura une plus grande capacité à interagir avec les anions, et donc stabilisera mieux $S_2O_4^-$. Or le solvant le plus basique est HMPA, et le moins basique, l'acétonitrile. Ceci expliquerait donc les différentes valeurs de K_B . Cependant, ces considérations sont en désaccord avec le travail de Savéant [33], qui indique que HMPA stabilise particulièrement bien les anions radicalaires.

Un peu plus tard, les mêmes auteurs [34], examinent également l'influence du solvant, mais à travers l'étude par RPE des solutions électrolysées. Les solvants retenus pour cette étude sont le DMF, l'acétonitrile et, non pas HMPA, mais la N-méthylpyrrolidinone (NMP). Dans les trois solvants, les complexes bleu et rouge sont mis en évidence, ce que l'étude électrochimique précédente n'avait pas permis de faire. L'influence du solvant se manifeste tout d'abord au niveau de la stoechiométrie de ces complexes : dans le DMF et la NMP, on a $x=1$, ce qui donne la formule $S_2O_4^-$ pour le complexe bleu et $S_3O_6^{2-}$ pour le complexe rouge. Dans l'acétonitrile, $x=2$, donc le complexe bleu est identifié comme étant $S_3O_6^-$ et le complexe rouge, $S_4O_8^{2-}$, puisqu'il résulte de la réaction du complexe bleu avec SO_2^- . Ils expliquent les différences au niveau du mécanisme par une interaction plus ou moins forte entre SO_2 et le solvant. Cette interaction est liée à la valeur du nombre donneur de Gutmann [35]. Il vaut 14.1 pour l'acétonitrile, 26.6 pour le DMF et 27.3 pour la NMP. L'interaction de SO_2 avec l'acétonitrile est donc beaucoup moins

forte qu'avec les deux autres solvants, SO₂^{-•} se complexe alors avec un plus grand nombre de molécules de SO₂. Ceci se traduit également par une augmentation de la valeur de K_B : de 644 M⁻¹ dans le DMF et 2130 M⁻¹ dans la NMP, elle passe à 6,5.10⁵ M⁻² dans l'acétonitrile.

Lough et McDonald [36] abordent l'étude du rôle du solvant sous un angle tout à fait différent, en étudiant des solutions de dithionite de tétraéthylammonium ((C₂H₅)₄N)₂S₂O₄ dans le DMF, l'acétonitrile et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ils examinent donc l'influence du solvant sur la dimérisation de SO₂^{-•}. Ils mesurent par RPE K_{dim}(SO₂^{-•})=23.6 M⁻¹ dans le DMF, 25 M⁻¹ dans l'acétonitrile et 88.5 M⁻¹ dans le DMSO. Ils relient ces valeurs à la constante diélectrique de ces solvants, qui vaut 37.6 pour le DMF, 36.2 pour l'acétonitrile et 46.6 pour le DMSO. Quand la constante diélectrique augmente, K_{dim}(SO₂^{-•}) augmente, ce qui signifie que S₂O₄²⁻ est stabilisé par les solvants les plus polaires.

Enfin, Bonnaterre et Cauquis [6, 7], puis Kim et Park [28], ont travaillé dans le DMSO, mais sans chercher à examiner l'influence du solvant. Bonnaterre et Cauquis proposent un mécanisme [7] comprenant uniquement la réduction de SO₂ en SO₂^{-•} (réaction I.1.) et la dimérisation de SO₂^{-•} (réaction I.2.), très déplacée vers le dithionite. Ce mécanisme a également été proposé par Magno [9] dans le DMF (*cf.* § I.2.2).

Kim et Park [28] font intervenir simultanément toutes les espèces mentionnées jusque ici :



Ils sont les premiers à écrire explicitement l'oxydation de S₂O₄^{-•} (I.12.b), mais ne font aucun commentaire sur l'espèce (SO₂)₂ qui en résulte. Ils estiment que la dismutation de SO₂^{-•} (I.12.g) ainsi que sa dimérisation (I.12.c) existent, mais sont relativement faibles. Ils observent en

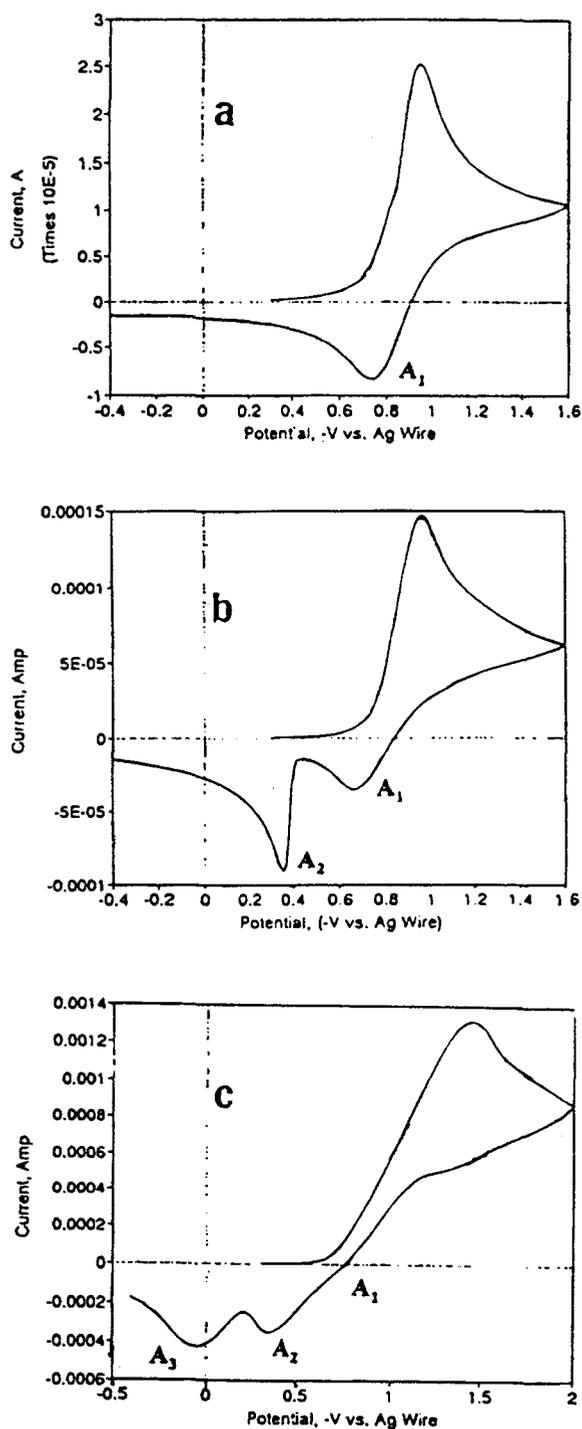


Figure I.2 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 -TBAP 0.1 M-DMSO [28]

Vitesse de balayage : 50 mV/s, électrode : Pt.

(a) : $[\text{SO}_2] = 2,6 \text{ mM}$

(b) : $[\text{SO}_2] = 13,7 \text{ mM}$

(c) : $[\text{SO}_2] = 0,26 \text{ M}$

La convention IUPAC n'est pas respectée : le courant de réduction est noté positivement.

voltampérométrie cyclique trois vagues d'oxydation, qu'ils nomment A_1 , A_2 et A_3 (figure I.2). A faible concentration, seule A_1 est observée, et attribuée à l'oxydation de SO_2^- . Pour une concentration moyenne (13.6 mM), ils observent une deuxième vague A_2 , identifiée comme l'oxydation de S_2O_4^- . Pour une solution très concentrée (0.26 M), A_1 disparaît, mais une troisième vague, A_3 , apparaît. Aucune interprétation n'est donnée au sujet de cette vague. Cependant, dans ce dernier cas, l'électrolyte support n'est pas présent en quantité suffisante par rapport à SO_2 (0.1 M contre 0.26 M pour SO_2) pour que l'on puisse négliger les effets de la migration durant l'expérience de voltampérométrie cyclique. Ceci a pour effet de déformer les voltammogrammes obtenus, ce qui rend leur interprétation difficile.

La nature du solvant semble donc avoir un effet important sur le mécanisme de réduction de SO_2 . Il a une influence au niveau de la nature des espèces formées comme de la valeur des constantes d'équilibre. Cependant, chaque auteur a tenté d'expliquer ces différences en les reliant à une caractéristique différente du solvant : basicité [18], nombre donneur de Gutmann [34], constante diélectrique [36].

I.2.4. Influence de l'électrolyte support sur le mécanisme de réduction

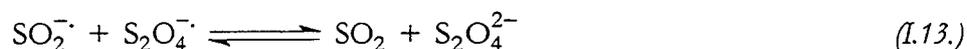
Lors des expériences d'électrochimie, il est nécessaire d'ajouter à la solution une grande quantité d'électrolyte support, car les solutions de SO_2 ne sont pas conductrices. En voltampérométrie cyclique, ce sel doit être en fort excès afin de limiter l'influence de la migration sur la réponse électrochimique de SO_2 . Cet important ajout de sel va modifier les caractéristiques du milieu, et donc avoir une influence sur le mécanisme de réduction de SO_2 . La nature du sel va également jouer un rôle, et plusieurs auteurs ont étudié cette question.

I.2.4.a) Influence de la nature du cation

Gardner *et al.* [18] ont étudié l'influence de la taille du cation (tétrabutylammonium (TBA^+), tétraéthylammonium (TEA^+), K^+ , Na^+ , Li^+) avec un anion toujours identique (ClO_4^-). Dans le DMF comme dans l'acétonitrile ou HMPA, le mécanisme de réduction de SO_2 est identique avec les deux plus gros cations (TEA^+ et TBA^+). Quand la taille du cation diminue (K^+ , Na^+ , Li^+), des phénomènes d'adsorption sont observés. Avec LiClO_4 , trois vagues d'oxydation sont observées : l'oxydation de SO_2^- , celle de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, qui est la vague la plus

intense, et l'oxydation de SO_3^{2-} . Dans ce cas, la dimérisation de SO_2^- devient la réaction majeure, et SO_2^- n'est pas détecté en RPE. Cet effet est expliqué par la formation de paires d'ions, qui est plus importante si le cation est de petite taille, et qui favorise le dithionite.

Parker [10] a utilisé deux sels différents : le TEAP et le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBABF_4). Avec TBABF_4 , le complexe bleu se forme très rapidement (réaction I.3.), puis $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ se forme par réaction du complexe bleu avec SO_2^- :



Cependant il indique que cette réaction n'est pas un simple transfert électronique, car son énergie d'activation est anormalement élevée, et aucune explication satisfaisante de ce phénomène n'est donnée. Au vu des travaux de Knittel [11], on peut dire que ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'une étape intermédiaire, la formation du complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$. Parker [10] n'observe pas cette réaction avec le TEAP, et explique cette différence par la nature différente du cation, car la formation de paires d'ions est plus importante avec TEA^+ . Gardner *et al.* [18] n'avaient observé aucune différence entre ces deux cations ; par ailleurs Parker a aussi modifié l'anion du sel (de ClO_4^- à BF_4^-), cela pourrait aussi avoir une influence.

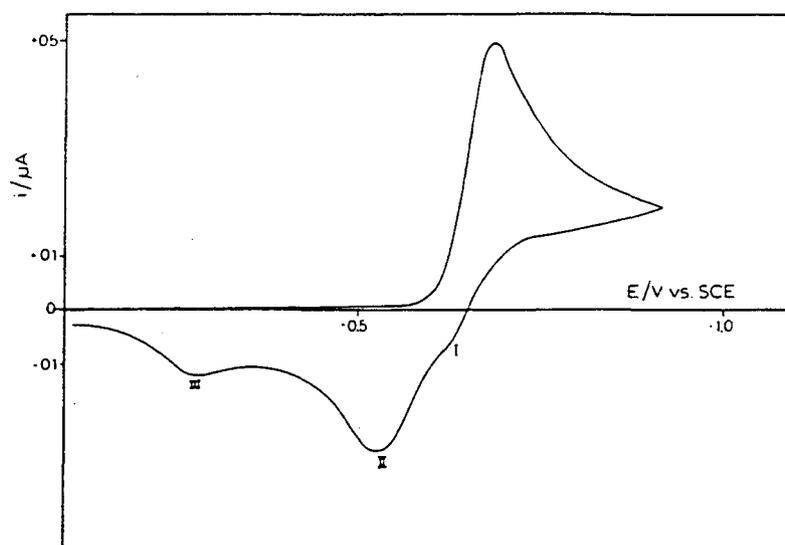


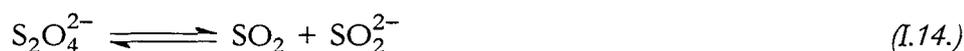
Figure I.3 : Voltammogramme d'une solution SO_2 0,18 mM– LiNO_3 0.5 M–DMF [15]

Vitesse de balayage : 50 mV/s, électrode : Hg.

La convention IUPAC n'est pas respectée : le courant de réduction est noté positivement.

Bruno *et al.* [15] n'ont pas étudié l'influence de l'électrolyte support, mais ont utilisé uniquement des sels de lithium (LiNO_3 , LiCl , LiClO_4). Ils proposent un mécanisme faisant

intervenir le dithionite et le complexe rouge, formé par réaction du dithionite avec SO_2 . En voltampérométrie cyclique, trois ou quatre vagues d'oxydation sont observées (figure I.3). La première est l'oxydation de SO_2^- , la deuxième, celle de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, la troisième, celle du complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$. Pour expliquer la quatrième vague, ils introduisent la décomposition du dithionite en SO_2 et SO_2^{2-} :



et attribuent la quatrième vague à l'oxydation de SO_2^{2-} . Pour ces deux dernières vagues, ils reconnaissent n'être pas sûrs de cette interprétation, car elles ne sont jamais observées simultanément. D'autre part, ces mesures ont été réalisées sur électrode Hg, et Knittel [11] indique que ce matériau n'est pas totalement inerte pour l'étude de la réduction de SO_2 . Par ailleurs, Bruno *et al.* [15] observent une vague de réduction pour une solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -DMSO, ce qui est contradictoire avec les observations de tous les autres auteurs. Il est également peu plausible que SO_2^{2-} s'oxyde à un potentiel plus élevé que SO_2^- , car cela signifierait que lors de la réduction de SO_2 , SO_2^- se trouverait à un potentiel où il est réduit immédiatement en SO_2^{2-} . Le phénomène résultant serait la réduction de SO_2 à deux électrons. Ceci est aussi en désaccord avec toutes les autres observations, où SO_2 ne se réduit qu'à un électron. Par contre, l'observation de SO_2^{2-} peut s'expliquer si de l'eau est présente dans la solution, car en milieu aqueux dans certaines conditions de pH, SO_2 se réduit à deux électrons.

La taille du cation apparaît donc comme un paramètre essentiel de l'influence de l'électrolyte support. Les cations de petite taille (alcalins, alcalino-terreux) provoquent des phénomènes d'adsorption [11, 20]. En effet, les dithionites sont d'autant moins solubles que le cation est petit [36] : le dithionite de sodium est quasiment insoluble dans les solvants organiques, alors que le dithionite de tétraéthylammonium est soluble à au moins 0.2 M. Si le dithionite précipite avec le cation de l'électrolyte support, toutes les autres réactions du mécanisme vont être modifiées aussi, au moins au niveau des constantes d'équilibre. Même en utilisant le TEAP, certains auteurs ont observé de légers phénomènes d'adsorption [7, 9].

Dans le cas où l'objectif est d'étudier le mécanisme de la réduction de SO_2 , les phénomènes d'adsorption sont à éviter, car ils rendent l'interprétation des expériences d'électrochimie très difficile. Par contre, dans certains cas la précipitation du dithionite est l'effet

recherché. C'est le cas dans les batteries Li/ SO_2 [20] : l'électrolyte est composé de 0.96 M SO_2 et 0.1 M LiBr dans l'acétonitrile. La formation du dithionite est rapide et irréversible, $Li_2S_2O_4$ ainsi formé recouvre l'électrode d'une couche de passivation. La présence de cette couche de passivation est capitale pour le bon fonctionnement de ces batteries [37], car en son absence la décharge serait spontanée. Pour les mêmes raisons, SO_2 est un additif utilisé dans l'électrolyte des générateurs Li-ion, où la couche de passivation protège l'électrode de carbone en garantissant sa bonne tenue mécanique.

1.2.4.b) Influence de la nature de l'anion

L'anion le plus utilisé a été ClO_4^- ; les résultats obtenus avec les sels de perchlorate ont été présentés dans le paragraphe précédent. Un seul autre anion a été étudié, Br^- . Dans ce cas, il se forme un complexe de transfert de charge $(SO_2)Br^-$ [34]. Ce phénomène ne modifie pas le mécanisme de réduction de SO_2 , mais la valeur des constantes d'équilibre. Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes d'équilibre pour la réaction de formation de $(SO_2)_x SO_2^-$ (réaction 1.3.) données par Anantaraman [34]. Kastening donne $K_B = 230 M^{-1}$ dans TEABr-DMF.

solvant	valeur de x	$K_B (M^{-x})$	
		TEAP	TEABr
DMF	1	644	166
NMP	1	2130	378
Acétonitrile	2	$5.6 \cdot 10^5$	6500

Tableau 1.1 : Constantes d'équilibre pour la réaction de formation de $(SO_2)_x SO_2^-$ dans différents solvants, en présence ou non de Br^- [34]

Enfin, Parker [10] a utilisé le $TBABF_4$, mais ses résultats ont été présentés dans le paragraphe précédent.

1.2.4.c) Conclusion

Contrairement à l'influence du solvant, celle de la nature de l'électrolyte support est assez bien comprise. Un cation de petite taille favorise la précipitation du dithionite et donc l'apparition

de phénomènes d'adsorption. Dans notre cas, il faudra donc utiliser un sel avec un cation de grande taille pour s'affranchir de ces problèmes, puisque l'objectif est d'étudier un phénomène en solution.

Enfin, certains anions forment avec SO_2 un complexe de transfert de charge, c'est le cas de Br^- . Ceci modifie la valeur des constantes d'équilibre, mais pas le mécanisme de réduction de SO_2 proprement dit.

I.2.5. Bilan concernant le mécanisme de la réduction de SO_2

Comme nous venons de le voir, de nombreux auteurs ont étudié la réduction de SO_2 . La première étape est unanimement reconnue comme étant la réduction de SO_2 en $SO_2^{\cdot-}$ (réaction I.1.), et il est admis qu'une ou plusieurs réactions chimiques sont couplées à ce transfert électronique.

Une de ces réactions est la dimérisation de $SO_2^{\cdot-}$ en $S_2O_4^{2-}$ (réaction I.2.). Le tableau I.2 regroupe les valeurs de $K_{dim}(SO_2^{\cdot-})$ et de $k_{dim}^f(SO_2^{\cdot-})$ (constante de vitesse pour la formation de $S_2O_4^{2-}$) données dans les différents travaux.

Solvant	Electrolyte support	$K_{dim}(SO_2^{\cdot-})$ (M^{-1})	$k_{dim}^f(SO_2^{\cdot-})$ (s^{-1})	Température ($^{\circ}C$)	réf.
DMF	TEAP	24 ± 5	rapide	amb.	[8]
DMF	TEAP		$1,5 \cdot 10^7$	0	[10]
DMF	TEA^+	23.6		amb.	[36]
DMSO	TEAP	10^5		55	[7]
DMSO	TEA^+	88.5		amb.	[36]
Acétonitrile	TEA^+	25		amb.	[36]
DMF	$LiClO_4$	$23,3 \cdot 10^6$		24	[18]

Tableau I.2 : Constante d'équilibre $K_{dim}(SO_2^{\cdot-})$ et constante de vitesse $k_{dim}^f(SO_2^{\cdot-})$ de la réaction de dimérisation de $SO_2^{\cdot-}$

Les valeurs sont assez différentes suivant les auteurs, mais ils ont travaillé dans des milieux différents. Notons que Lough et McDonald [36] indiquent que la présence d'eau a une influence très importante sur la valeur de $K_{dim}(SO_2^{\cdot-})$. Ainsi, un ajout de seulement 1% H_2O

déplace fortement l'équilibre vers le dithionite ($K_{\text{dim}}(\text{SO}_2^{\cdot-})$ est multipliée par 3). Une seule valeur de $k_{\text{dim}}^f(\text{SO}_2^{\cdot-})$ est donnée [10], mais d'autres auteurs [8, 20] indiquent que cette réaction est rapide.

Une seconde réaction chimique consécutive à la réduction de SO₂ est la formation du complexe bleu (réaction I.3). Les auteurs s'accordent tous sur le fait que cette espèce est radicalaire, mais sa stoechiométrie ne fait pas l'unanimité, et les formules $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^{\cdot-}$ avec x=1 ou x=2 ont été proposées. En 1981, Gardner [17] considère au vu des travaux antérieurs, et sans véritable justification expérimentale, que x=1, et tous les travaux postérieurs au sien feront de même.

Dans le tableau I.3 sont reportées les valeurs de K_B (formation du complexe bleu) données dans les différents travaux.

Solvant	Electrolyte support	Valeur de x	K_B (M ^{-x})	k_B^f	réf.
DMF	TEAP	1	611 ± 160	10 ⁵	[19]
DMF	TEAP	1	200 - 700		[11]
DMF	TEAP	1	8400 ± 2000		[17]
DMF	TEAP	1	<200		[10]
DMF	TEAP	1	644		[34]
DMF	TPAP	2	1,8.10 ⁶		[1]
DMF	TBABF ₄	1	1634 ± 5%	>10 ⁸	[10]
DMF	TEABr	1	230		[11]
DMF	TEABr	1	166		[34]
NMP	TEAP	1	2130		[34]
NMP	TEABr	1	378		[34]
Acétonitrile	TEAP	2	5,6.10 ⁵		[34]
Acétonitrile	TEAP	1	1,7.10 ⁴		[18]
Acétonitrile	TEABr	2	6500		[34]
HMPA	TEAP	1	0		[18]

Tableau I.3 : Constante d'équilibre (K_B) et constante de vitesse (k_B^f) de la réaction de formation du complexe bleu

Tous ces travaux ont été réalisés à température ambiante, sauf celui de Dinse et Möbius [1] ($0^\circ C$). L'influence de la nature du solvant et de l'électrolyte support a été discutée précédemment (§ I.2.3. et I.2.4.). Cependant, même dans un milieu donné, les valeurs de K_B sont très dispersées : par exemple, dans le DMF en présence de TEAP, K_B varie de 200 à $8400 M^{-1}$ suivant les auteurs.

Si l'existence du complexe bleu semble établie, son rôle électrochimique est beaucoup moins clair : pour certains auteurs, il ne joue aucun rôle car il est trop peu stable [7, 9]. Dans les autres travaux, il peut s'oxyder et/ou se réduire, mais les potentiels de ces deux réactions ne font pas l'unanimité.

L'existence du complexe rouge a également été proposée par plusieurs auteurs dans le DMF [8, 34, 11], le DMSO [15, 28], la NMP [34] et l'acétonitrile [34]. L'existence de cette espèce ne semble donc pas être liée à la nature du solvant, mais elle n'est admise que dans un petit nombre de travaux. Il y a accord sur la stoechiométrie de cette espèce ($S_3O_6^{2-}$), sauf pour Anantaraman *et al.* [34], qui donnent la formule $S_4O_8^{2-}$ dans l'acétonitrile et $S_3O_6^{2-}$ dans le DMF et la NMP. Cette espèce peut se former soit par réaction entre SO_2 et le dithionite (réaction I.4), ou par réaction entre SO_2^- et $S_2O_4^-$ (réaction I.10). Seuls Martin et Sawyer [8] déterminent une constante d'équilibre, ils donnent $K_R \approx 10 M^{-1}$.

Le complexe rouge est mis en évidence par spectrophotométrie, mais son rôle électrochimique n'est pas clairement élucidé : est-il oxydable, réductible, ou non électroactif ?

Enfin, la dismutation de SO_2^- a été proposée dans cinq travaux, dans le DMF [11, 17], le DMSO [15, 28] et le HMPA [18]. Cette réaction I.7 conduit à la formation de SO et SO_3^{2-} , et SO se décompose ensuite suivant la réaction I.8, connue en phase gaz [32]. Gardner *et al.* donnent $K_7 = 0,6 \pm 0,4 M^{-1}$ dans le DMF [17], et $K_7 = 1,5 M^{-1}$ dans HMPA [18]. Knittel [11] mentionne des essais infructueux pour mettre en évidence SO.

Le milieu dans lequel les études sont réalisées a une grande influence sur le mécanisme de réduction de SO_2 . A l'évidence, le solvant modifie le mécanisme (§ I.2.3.), mais son rôle n'est pas clairement élucidé. L'influence de l'électrolyte support est mieux comprise : elle se manifeste principalement par la taille du cation du sel. En présence d'un cation de petite taille (comme un cation alcalin), le dithionite est beaucoup moins soluble, ce qui provoque des phénomènes d'adsorption.

Pour terminer, on peut affirmer que l'interprétation des expériences de voltampérométrie cyclique n'est pas claire du tout. Il n'y a accord ni sur le nombre de vagues (une ou deux en réduction, de une à quatre en oxydation suivant les auteurs). Par conséquent, l'électroactivité des différentes espèces n'est pas bien établie, ni les valeurs des potentiels d'oxydoréduction de ces espèces.

I.3. CARACTÉRISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES ESPÈCES RÉDUITES

Simultanément aux expériences d'électrochimie, un grand nombre d'études spectroscopiques ont été réalisées, principalement sur des solutions électrolysées. Les techniques utilisées sont de trois types : spectrophotométrie, RPE et spectroscopie vibrationnelle (Infrarouge, Raman). Nous allons présenter successivement les résultats des travaux antérieurs concernant ces trois types de techniques.

I.3.1. Spectroscopie UV/visible

L'espèce la plus simple à caractériser est SO_2 , contrairement aux espèces réduites qui ne sont jamais seules en solution. En phase gaz [38], le maximum d'absorption de SO_2 se situe vers 290 nm. En solution, la longueur d'onde et le coefficient d'extinction molaire dépendent du solvant, mais ceci sera présenté en détail dans le chapitre III. Nous nous limiterons ici aux espèces réduites.

En milieu aqueux, les seules espèces réduites présentes sont SO_2^- et $S_2O_4^{2-}$. Seule la signature spectroscopique de $S_2O_4^{2-}$ est identifiée, car SO_2^- est toujours très minoritaire. La longueur d'onde et le coefficient d'extinction molaire dépendent légèrement du pH. Par exemple, à pH=7,6 [39], $\lambda_{Max}(S_2O_4^{2-})=314$ nm et $\epsilon=8000$ M⁻¹.cm⁻¹.

Dès les premiers travaux en milieu non aqueux, Rinker et Lynn [3] observent des colorations bleue et rouge pour les solutions électrolysées, mais aucune mesure spectrophotométrique n'est réalisée. Dinse et Möbius [1] indiquent qu'une solution SO_2 -DMF électrolysée est de couleur bleu-vert, et qu'elle absorbe à 400 et 580 nm. Ces deux bandes d'absorption sont attribuées à $(SO_2)_x SO_2^-$ avec $x=2$; cette espèce sera par la suite désignée sous le nom de complexe bleu.

Par la suite, les études spectrophotométriques ont toutes été réalisées sur des solutions électrolysées, en présence de TEAP. Les deux solvants utilisés sont le DMF et le DMSO, mais les longueurs d'onde d'absorption semblent identiques dans ces deux solvants. Le tableau I.4 regroupe les valeurs des longueurs d'onde et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces, d'après les différents travaux.

Espèce	Solvant	λ_{Max} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	réf.
SO_2^-	DMSO	326		[28]
$S_2O_4^{2-}$	DMF	350	4800	[8]
	DMF	297		[9]
	DMSO	355		[28]
$S_2O_4^-$ ou $S_3O_6^-$	DMF	395, 405, 580	22400 ± 2500	[8]
	DMF	580		[9]
	DMF	580		[11]
	DMSO	400, 580		[28]
$S_3O_6^{2-}$	DMF	485	64 ± 7	[8]
	DMF	485		[11]
	DMSO	490		[28]
SO_3^{2-}	DMSO	250		[28]

Tableau I.4 : Caractéristiques UV/visible des espèces réduites.

SO_2^- a été observé uniquement par Kim et Park [28]. Ils observent une bande d'absorption à 326 nm lors de l'électrolyse de solutions assez diluées (13,7 et 2,6 mM). Dans la solution la plus diluée, cette bande est la seule présente, ce qui motive son attribution à SO_2^- .

La longueur d'onde de la bande d'absorption de $S_2O_4^{2-}$ ne fait pas l'unanimité. Martin et Sawyer [8] observent une bande à 350 nm dans une solution électrolysée, qu'ils attribuent à $S_2O_4^{2-}$. Ils calculent $\epsilon=4800 M^{-1}.cm^{-1}$, en se basant sur l'absorbance en fin d'électrolyse. L'identification de l'espèce qui absorbe est basée sur le fait que l'ajout de $NaClO_4$ à une solution totalement électrolysée provoque la formation d'un précipité blanc dont le spectre infrarouge ressemble à celui de $Na_2S_2O_4$. D'autre part, le spectre d'une solution aqueuse de ce précipité

présente une bande d'absorption à 318 nm, tout comme une solution de dithionite de sodium. [39].

Magno [9] travaille dans le même milieu, mais indique qu'une solution totalement électrolysée absorbe à 297 nm, soit une différence de 50 nm par rapport aux observations de Martin et Sawyer [8]. Il attribue cette bande à $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ par comparaison avec le spectre d'une solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -DMF. Cependant, Lough et McDonald [36] affirment que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ est quasiment insoluble dans le DMF.

Enfin, Kim et Park [28] observent qu'en fin d'électrolyse d'une solution concentrée (0,26 M), une seule bande d'absorption est présente à 355 nm. Ils l'attribuent donc à $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Les caractéristiques spectrophotométriques du complexe bleu sont beaucoup moins controversées. Tous les auteurs qui ont étudié ces solutions mentionnent une bande d'absorption à 580 nm, associée pour certains à deux autres bandes à 395 et 405 nm, et attribuent ces bandes au complexe bleu. Knittel [11] donne $\epsilon=22400 \pm 2500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 580 nm, en supposant qu'en début d'électrolyse pour des solutions très concentrées ($>2,2 \text{ M}$) toutes les espèces réduites sont sous la forme du complexe bleu.

Trois auteurs [8, 11, 28] observent également une bande d'absorption vers 485 nm, qu'ils attribuent à $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, le complexe rouge. Martin et Sawyer [8] ajoutent du SO_2 à une solution totalement électrolysée, et voient apparaître cette bande tant que la quantité de SO_2 ajoutée est inférieure à la moitié de la concentration en SO_2^- totale (déduite de la charge). Ceci leur permet de déterminer la formule $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ pour le complexe rouge. Un ajout supplémentaire de SO_2 fait apparaître la bande d'absorption du complexe bleu.

Enfin, Kim et Park [28] sont les seuls à mentionner une bande d'absorption à 250 nm, qu'il attribuent à SO_3^{2-} par comparaison avec le spectre d'une solution Na_2SO_3 -DMSO.

Nous mentionnerons pour terminer les travaux de Harrison *et al.* [40], qui donnent des interprétations sensiblement différentes. Une solution de SO_2 dans différents solvants non aqueux présente, après ajout d'un métal qui réagit avec SO_2 , une coloration bleue ou brune suivant le métal utilisé. Les solutions brunes absorbent à 395 nm, indépendamment de la nature du métal. Cette bande d'absorption est attribuée à SO_2^- , car ce radical est présent en solution : il est identifié par le facteur $g=2,007$ de son spectre RPE (*cf.* § I.3.2). De plus, une solution aqueuse

concentrée de $Na_2S_2O_4$ présente cette bande d'absorption. Les solutions bleues absorbent vers 580 nm, mais la longueur d'onde dépend du cation métallique. Pour cette raison, cette bande est attribuée à une paire d'ions ($M^{x+} \dots SO_2^-$). Les auteurs ne semblent pas tenir compte des travaux de Martin et Sawyer [8] ou de Magno [9], pourtant antérieurs.

I.3.2. Résonance paramagnétique électronique

Le tableau I.5 regroupe les résultats obtenus par les différents auteurs quant aux valeurs du facteur g et de ΔH_{pp} . Dans toute la suite de ce travail, ΔH_{pp} désignera la largeur pic à pic du signal RPE dérivé. Les valeurs mesurées par les différents auteurs sont similaires, mais la largeur de raie semble dépendre du milieu. Nous examinerons successivement les résultats obtenus en solution aqueuse, puis non aqueuse, puis à l'état solide sur des sels de dithionite.

Espèce	facteur g	ΔH_{pp} (G)	milieu	réf.
SO_2^-	2.0057	0.78 ± 0.02	H_2O	[1]
	2.0055 ± 0.0002		H_2O	[41]
	$2.005733 \pm 2ppm$	3.02 ± 0.02	DMF	[1]
	2.00607	2.99	DMF	[11]
		3.15	DMF	[19]
	2.006	2.9	DMF, DMSO, Acétonitrile	[36]
	2.0055 ± 0.00004	9.2	$Na_2S_2O_4$	[42]
$(SO_2)_x SO_2^-$	2.006	1.73	DMF (x=1)	[2]
	$2.00691 \pm 5ppm$		DMF (x=1)	[1]
	2.00727	0.94	DMF (x=2)	[11]
		1.60	DMF (x=1)	[19]

Tableau I.5 : Caractéristiques RPE des espèces réduites.

I.3.2.a) Etudes en milieu aqueux

Ces études sont les plus anciennes. Elles ont permis de mettre en évidence l'existence d'une espèce radicalaire, identifiée comme étant SO_2^- , dans les solutions de $Na_2S_2O_4$ en milieu basique. Dès 1959, Rinker *et al.* [43] calculent la concentration de l'espèce radicalaire dans ces solutions d'après la mesure de l'aire du signal RPE. Cette concentration varie comme la racine

carrée de la concentration totale en $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, ce qui permet d'identifier le radical comme étant SO_2^- , et de mettre en évidence l'existence d'un équilibre de dimérisation. Ils ne précisent ni la valeur du facteur g , ni la largeur du signal RPE.

Un peu plus tard, Dinse et Möbius [1] donnent les valeurs de g et de ΔH_{pp} (cf. tableau I.5). Ils observent quatre raies satellites de faible intensité, qu'ils attribuent au couplage hyperfin avec ^{33}S en abondance naturelle (0.74 %), de spin $I=3/2$. Ils donnent une constante de couplage hyperfin $a_{\text{S}}=14.2$ G. Reuveni *et al.* [41] donnent $a_{\text{S}}^{\text{iso}}=14.67 \pm 0.05$ G, et mettent également en évidence un couplage hyperfin avec ^{17}O , en utilisant du SO_2 enrichi en ^{17}O . Ce couplage donne naissance à six raies satellites ($I=5/2$), et la constante de couplage vaut $a_{\text{O}}^{\text{iso}}=8.96 \pm 0.05$ G.

1.3.2.b) Etudes en solvant non aqueux

Ces études ont toutes été réalisées dans le DMF, sauf pour Lough et McDonald [36] qui ont également travaillé dans l'acétonitrile et le DMSO.

Les premiers, Dinse et Möbius [1] observent deux espèces radicalaires lors de l'électrolyse d'une solution SO_2 -DMF. Ces deux espèces sont identifiées comme étant SO_2^- et $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$ avec $x=2$ (cf. § I.2.2). Le signal de $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$ est indépendant de la concentration et de la nature de l'électrolyte support, indiquant qu'il s'agit d'un complexe stable. Ils observent également un couplage hyperfin avec ^{33}S , mais seulement pour SO_2^- , et mesurent $a_{\text{S}}=12.5 \pm 0.5$ G. Simultanément, Rinker et Lynn [2] n'observent qu'un seul signal, celui du complexe bleu, et donnent $x=1$.

Plus tard, Kastening [11] observe ces deux radicaux lors de l'électrolyse de solutions SO_2 -DMF de concentrations différentes, en faisant passer toujours la même charge. Pour des solutions très diluées, ils n'observent que le signal de SO_2^- , et pour des solutions concentrées, uniquement celui du radical bleu. La largeur des raies RPE diminue quand la concentration augmente, et leur profil est intermédiaire entre un profil lorentzien et gaussien. L'analyse de la courbe donnant le rapport des aires des deux signaux en fonction de la concentration leur permet de déterminer $x=1$ pour la stoechiométrie du radical bleu.

Laman *et al.* [19] réalisent le suivi du signal RPE en fonction du temps au cours d'une expérience d'échelon de potentiel. Les deux signaux observés sont attribués à SO_2^- et S_2O_4^- en se basant sur les travaux antérieurs [1, 11]. Un couplage hyperfin est observé pour SO_2^- , mais pas pour S_2O_4^- . Cette absence de couplage hyperfin, ajoutée à la faible largeur de raie et au fait que celle-ci dépend de la concentration, indiquent un échange rapide de SO_2 entre le complexe et la solution.

Enfin, Lough et McDonald [36] étudient des solutions de dithionite de tétraéthylammonium dans le DMF, le DMSO et l'acétonitrile et observent le signal RPE de SO_2^- . Ils indiquent que les caractéristiques de ce signal ne dépendent pas du solvant.

1.3.2.c) Etude RPE des dithionites à l'état solide

Janzen [42] étudie le sel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. A température ambiante, il observe un signal légèrement asymétrique qu'il attribue à SO_2^- car le facteur g est identique à celui de SO_2^- en solution. Par contre, ΔH_{pp} est beaucoup plus important qu'en solution (tableau I.5). La formation de SO_2^- est expliquée par la rupture homolytique de la liaison S-S, qui est anormalement longue [44]. L'aire du signal RPE permet de calculer un nombre de spins de 0,01 mol%, ce qui équivaut à une constante de l'équilibre de dimérisation égale à 10^6 .

Lough et McDonald [36] observent également ce signal dans le dithionite de tétraéthylammonium $(\text{TEA})_2\text{S}_2\text{O}_4$, et indiquent que celui-ci contient moins de 1 % de monomère $(\text{TEA})\text{SO}_2$.

Enfin, Oglesby *et al.* [21], puis Ake *et al.* [22] étudient le dithionite de lithium, qu'ils synthétisent, et le comparent au dépôt présent sur les électrodes des générateurs électrochimiques Li/ SO_2 . Ils observent dans les deux cas un signal complexe, légèrement asymétrique à basse température et qui s'affine et se dédouble quand la température augmente. Un signal est également présent vers $g=4$; il indique une interaction entre des radicaux SO_2^- piégés dans deux types de sites du cristal. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Janzen [42], mais ils peuvent s'expliquer par la différence de nature du cation entre les deux sels, ou par des différences au niveau de la méthode de synthèse. Ces deux facteurs seraient susceptibles de

Fréquence (cm ⁻¹)					Attribution
SO ₂ gaz	SO ₂ liquide		SO ₂ solide (cristal)		
Infrarouge	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	
–	–	–	67	67	R _z
–	–	–	79	74	R _z
–	–	–	101	100	T
–	–	–	141/160	–	R _x
518	–	524	521/535	521/542	v ₂
–	–	1044	–	–	2 v ₂
1151	1145	1145	1144	1144/1148	v ₁
1362	1336	1334	1310/1322	1341	v ₃
2296	2280	–	2287	–	2 v ₁
2500	2465	–	2455	–	v ₁ + v ₃

Tableau I.6 : Fréquences de vibration de SO₂ en phase gaz, liquide et solide [45].

Li ₂ S ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₄
1235 (w)	(1244) (sh)
1147 (mw)	(1182) (sh)
1054 (str)	1085 (str)
1031 (str)	1034 (str)
974 (sh)	978 (sh)
921 (str)	(912) (sh)
	899 (str)
620 (w)	647 (w)
542 (w)	542 (m)
512 (m)	507 (m)

Tableau I.7 : Spectres infrarouge de Li₂S₂O₄ et Na₂S₂O₄ à l'état solide [22]
Fréquences données en cm⁻¹ ; entre parenthèses : fréquences estimées
(str) : strong, (m) : moderate, (mw) : moderate to weak, (w) : weak,
(vw) : very weak, (sh) : shoulder.

eau	acétonitrile	DMSO	DMF
1048	1055	1059*	1052
1000	1011	1014	1010
584	580	580	579
460	472	471	471
324	303	–*	305*
228	208	208	208

Tableau I.8 : Fréquences de vibration de S₂O₄²⁻ dans différents solvants [46].

Unité : cm⁻¹. * : superposition avec des bandes du solvant.

modifier la structure cristallographique du sel, et donc l'environnement du radical SO_2^- . La présence d'impuretés, dont la nature dépend de la méthode de synthèse, pourrait également jouer un rôle.

I.3.3. Spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman)

Les fréquences de vibration de SO_2 sont clairement identifiées [45] ; elles sont regroupées dans le tableau I.6. SO_2 possède trois modes de vibration : élongation symétrique des liaisons S – O (ν_1), élongation antisymétrique (ν_3) et déformation angulaire (ν_2).

$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est également bien caractérisé. Ake *et al.* [22] donnent les fréquences relevées sur les spectres infrarouge de $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ à l'état solide (tableau I.7).

Hödgerman *et al.* [46] donnent les spectres Raman de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et $(\text{TEA})_2\text{S}_2\text{O}_4$ à l'état solide, et du dithionite en solution dans l'eau et dans l'acétonitrile (figure I.4). Les fréquences de vibration de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ dépendent du milieu (tableau I.8). Ces différences peuvent être reliées à des différences au niveau de la structure de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre IV.

Milligan et Jacox [47] étudient la co-déposition à 4 K d'un mélange SO_2 -argon (avec un fort excès d'argon), et d'un faisceau atomique de métal alcalin. Trois nouvelles bandes de vibration infrarouge apparaissent, et des expériences de substitution isotopique montrent que l'espèce responsable de ces raies est constituée de deux atomes d'oxygène par atome de soufre. Ils attribuent ces vibrations à SO_2^- , en se basant sur cet argument. Remarquons, bien qu'ils ne le mentionnent pas, que les fréquences ne correspondent pas à celles de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Les modes de vibration sont dénombrés comme pour SO_2 , et les attributions sont les suivantes : ν_2 à 495 cm^{-1} , ν_1 à 985 cm^{-1} et ν_3 à 1042 cm^{-1} . La constante de force de la liaison S – O est plus faible dans SO_2^- que dans SO_2 , ce qui est expliqué par Milligan et Jacox [47] par le fait que l'addition de l'électron se fait sur une orbitale antiliante entre l'atome de soufre et les deux atomes d'oxygène.

Un seul travail porte sur l'étude vibrationnelle des espèces réduites en solution. Adams *et al.* [16] étudient des solutions électrolysées SO_2 -DMF. La figure I.5 présente les spectres Raman

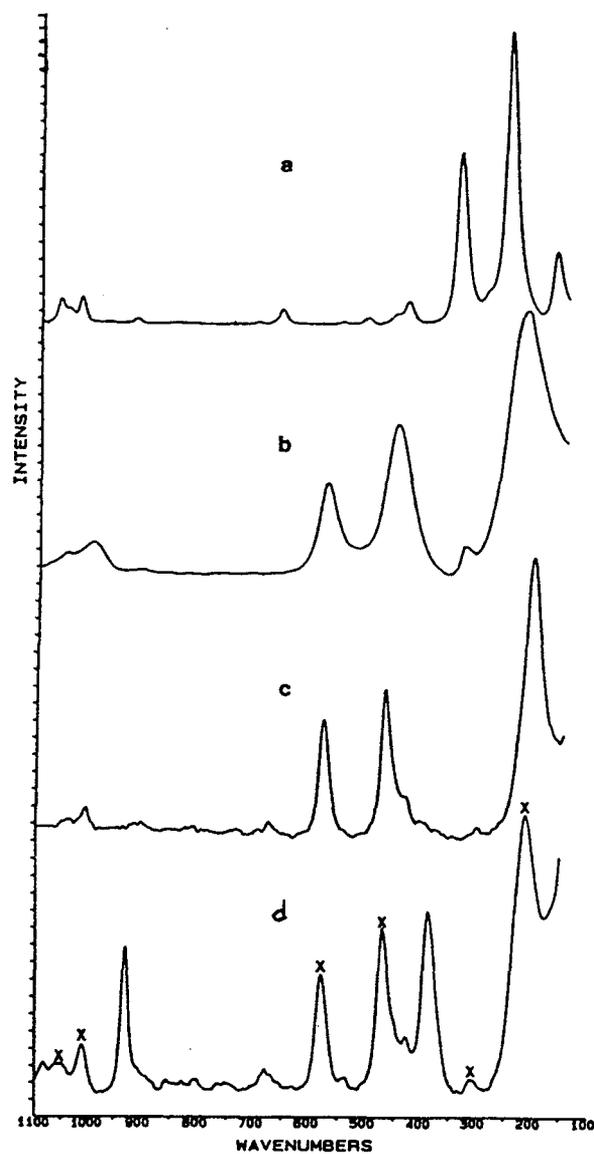


Figure I.4 : Spectres Raman [46] de (a) : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ solide,
(b) : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en solution aqueuse,
(c) : $(\text{TEA})_2\text{S}_2\text{O}_4$ solide,
(d) : $(\text{TEA})_2\text{S}_2\text{O}_4$ dans l'acétonitrile.

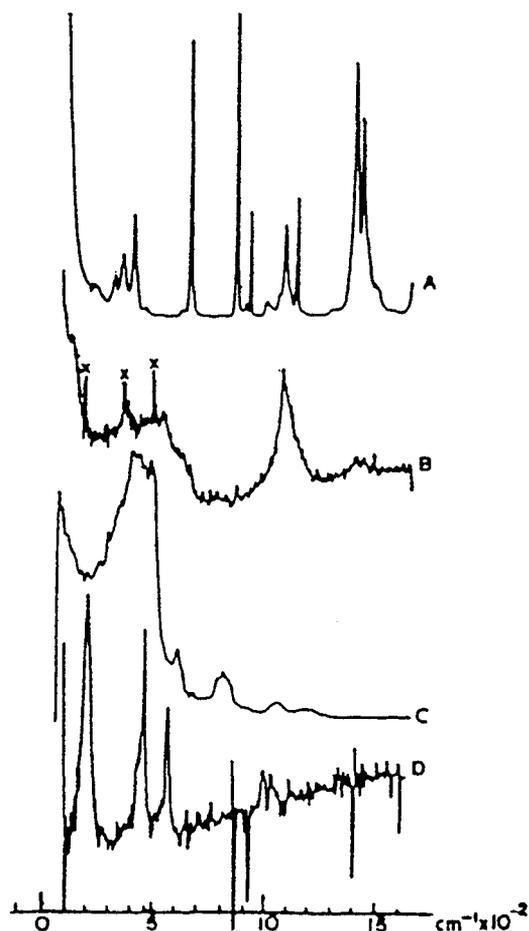


Figure I.5 : Spectres Raman des espèces réduites en solution [16]

- (a) : 0,5 M SO₂-0,5 M TEAP-DMF
- (b) : 0,22 M SO₂-0,1 M TEAP-DMF, 31% électrolyse
- (c) : 0,22 M SO₂-0,1 M TEAP-DMF, 55% électrolyse
- (d) : différence entre le spectre de la solution (a) après électrolyse totale et le spectre (a).

(a)	(b)	(c)	(d)
231	126		198
319			
356	371		
406		430 (large)	460
520 (SO ₂ , v ₂)	539		571
659	640	603 (sh)	655 (DMF)
866	866	787	855 (DMF)
932 (ClO ₄ ⁻)			
1010			996
1094	1081	1065	1037
1148 (SO ₂ , v ₁)		1184	
1409	1409		1415 (DMF)
1440	1446		
	1448		

Tableau I.9 : Spectres Raman [16] de SO₂ (a), du complexe bleu (b), du complexe rouge (c) et du dithionite (d). Solutions (a) à (d) : même composition que fig. I.5. (fréquences données en cm⁻¹)

obtenus, et les fréquences de vibration sont regroupées dans le tableau I.9. Les raies Raman du complexe bleu sont identifiées dans une solution de SO₂ électrolysée à 31 % (figure I.5.b), et celles du complexe rouge après 55 % d'électrolyse (figure I.5.c). Cependant, dans ce dernier cas, le spectre présenté est typiquement celui obtenu pour une cellule vide [48]. Les raies identifiées ne sont donc pas caractéristiques du complexe rouge, mais proviennent probablement de la paroi de la cellule.

Enfin, la différence entre les spectres d'une solution de SO₂ avant et après électrolyse totale permet de mettre en évidence les bandes de S₂O₄²⁻ (figure I.5.d). Notons que des problèmes liés à la fluorescence sont signalés ; cette fluorescence semble due aux espèces réduites car elle apparaît lors de l'électrolyse.

I.3.4. Conclusion

La caractérisation spectroscopique des espèces réduites apparaît un peu plus claire que l'étude de leur rôle dans le mécanisme de réduction de SO₂. En spectroscopie UV/visible, seules les bandes d'absorption de SO₂⁻ et de S₂O₄²⁻ restent controversées, et les coefficients d'extinction molaire sont rarement donnés. En RPE, les deux espèces radicalaires sont bien caractérisées. Cependant, les études par spectroscopie de vibration sont peu nombreuses, et une seule porte sur l'étude des espèces en solution.

I.4. DEMARCHE GLOBALE MISE EN ŒUVRE

Comme nous venons de le voir, la plupart des études antérieures ont utilisé deux types de techniques. L'étude électrochimique de solutions de SO₂ n'apporte pas suffisamment d'informations pour arriver à des conclusions probantes, étant donnée la complexité du mécanisme de la réduction de SO₂. Une autre démarche utilisée est d'électrolyser des solutions de SO₂, puis de les étudier par des techniques spectroscopiques. Ces solutions semblent souvent peu stables, ce qui pourrait être dû aux espèces formées à la contre-électrode, et qui rend leur étude très délicate.

D'autre part, un appareillage permettant de réaliser des expériences de spectroélectrochimie a été mis au point récemment au laboratoire [49]. Les techniques électrochimiques

(voltampérométrie cyclique ou échelon de potentiel) y sont couplées avec la spectroscopie UV/visible ou Raman. Ce montage permet de suivre en temps réel les signatures spectroscopiques des différentes espèces générées à l'électrode pendant une expérience d'électrochimie. Pour la spectroscopie UV/visible, il est possible d'acquérir 2000 spectres à un cadencement de 100 Hz (un spectre en 10 ms). Cette technique apporte beaucoup plus d'informations que les expériences d'électrochimie seules, ce qui devrait se révéler très utile pour l'étude de la réduction de SO_2 .

Cependant, afin de faciliter l'interprétation des expériences de spectroélectrochimie, il est préférable d'élucider au préalable certaines des réactions du mécanisme. Pour cela, nous avons mis en œuvre une démarche originale par rapport aux travaux antérieurs. Nous avons mis au point une méthode permettant de préparer des solutions réduites par voie chimique, et nous montrerons que ces solutions sont stables, ce qui facilite évidemment leur étude. Cette démarche est similaire dans son principe à celle utilisée pour étudier la réduction du soufre dans l'ammoniac liquide [50] : des solutions d'espèces réduites, les polysulfures S_n^{2-} ou S_m^- , sont préparées par dissolution dans l'ammoniac d'un mélange $Li + n/2 S$.

La variation de la quantité de réducteur par rapport à SO_2 permet de faire varier le degré de réduction des solutions de manière très précise, et donc d'identifier et de caractériser les espèces mises en jeu dans des solutions à l'équilibre. D'un point de vue quantitatif, cette méthode permet également de déterminer les constantes d'équilibre de certaines des réactions chimiques. Enfin, les travaux antérieurs ont indiqué que la nature de l'électrolyte support a une grande influence sur le mécanisme de réduction de SO_2 . Cette méthode permet d'obtenir des solutions réduites ne contenant pas d'électrolyte support, et donc d'examiner l'influence d'un ajout de sel plutôt que celle d'un changement de la nature du sel.

Ce type de méthode semble être applicable puisqu'elle est utilisée dans les travaux les plus anciens [2, 3]. Cette voie semble avoir été abandonnée ensuite. Cependant, Gill *et al.* [25] ont employé une méthode un peu similaire, mais leur objectif n'était pas d'étudier le mécanisme de réduction de SO_2 . Leurs travaux [25] seront présentés en détail dans le chapitre II, où nous verrons également que la mise en œuvre de cette démarche est bien plus délicate que l'énoncé de son principe.

CONCLUSION

La réduction de SO_2 a été étudiée par un grand nombre d'auteurs dans la littérature, mais son mécanisme n'est pas clairement élucidé. Il est admis que SO_2 se réduit à un électron, mais le devenir du radical SO_2^- ainsi formé ne fait pas l'unanimité. Deux mécanismes au moins sont en compétition : la dimérisation de SO_2^- ou sa réaction avec SO_2 pour former $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$. La stoechiométrie de cette espèce (valeur de x) n'est pas bien établie. Cependant, ces réactions ne suffisent pas pour décrire de manière satisfaisante la réponse électrochimique du système. D'autres espèces ont été proposées, mais leur existence reste controversée. Par ailleurs, la détermination des potentiels d'oxydoréduction des différentes espèces a fait l'objet des interprétations les plus diverses.

Le chapitre *II* décrit la mise au point de la méthode de préparation des solutions réduites, ainsi que les différentes techniques d'étude utilisées. Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude des solutions de SO_2 (chapitre *III*), des solutions fortement réduites (chapitre *IV*), et des solutions intermédiaires (chapitre *V*). Enfin, l'ensemble de ces résultats permettra de proposer un mécanisme global pour la réduction de SO_2 , ce qui fera l'objet du chapitre *VI*.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 K. P. Dinse, K. Möbius, *Z. Naturforsch. A*, (1968), **23**, 695.
- 2 R. G. Rinker, S. Lynn, *J. Phys. Chem.*, (1968), **72**, 4706.
- 3 R.G. Rinker, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem.*, (1969), **8(4)**, 338.
- 4 C. E. McKenna, W. G. Gutheil, W. Song, *Biochimica et Biophysica Acta*, (1991), **1705**, 109.
- 5 R. Steudel, T. Steiger, *J. Mol. Structure (Theochem.)*, (1993), **284**, 55.
- 6 R. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **32**, 199.
- 7 R. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **32**, 215.
- 8 R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, (1972), **11**, 2644.
- 9 F. Magno, G. A. Mazzocchin, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, (1974), **57**, 89.
- 10 V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, (1984), **A37**, 423.
- 11 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 12 B. Kastening, B. Gotiša-Mihelcic, *J. Electroanal. Chem.*, (1979), **100**, 801.
- 13 H. J. Wille, B. Kastening, D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1986), **214**, 221.
- 14 F. Eugène, B. Langlois, E. Laurent, *New. J. Chem.*, (1993), **17**, 815.
- 15 P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **113**, 99.
- 16 W. A. Adams, C. L. Gardner, D. T. Fouchard, *Proc. 7th Int. Raman Conf.*, Ottawa, 1980, 202
- 17 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2337.
- 18 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2345.
- 19 F. C. Laman, C. L. Gardner, D. T. Fouchard, *J. Phys. Chem.*, (1982), **86**, 3130.
- 20 Y. Geronov, R. V. Moshtev, B. Puresheva, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **108**, 335.
- 21 D. M. Oglesby, R. L. Ake, W. P. Kilroy, *Proceedings of the 30th Power Sources Symposium*, Atlantic City, NJ, June 7-12, 1982, The Electrochemical Society Inc, p.127.
- 22 R. L. Ake, D. M. Oglesby, W. P. Kilroy, *J. Electrochem. Soc.*, (1984), **131(5)**, 968.
- 23 V. Mathew, R. Narayan, *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **364**, 215.
- 24 Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, (1997), **144 (4)**, 1159.
- 25 W. D. Harrison, J. B. Gill, D. C. Goodall, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1976), **14**, 540.
- 26 J. B. Gill, D. C. Goodall, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), **12**, 2995.
- 27 D. Rehorek, M. Wondra, H. Hennig, D. C. Goodall, *Inorg. Chim. Acta*, (1985), **102**, L19.
- 28 B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), **142(1)**, 26.
- 29 J. B. Gill, D. C. Goodall, B. Jeffreys, *Hydrometallurgy*, (1984), **13**, 221.
- 30 S. Lynn, R. G. Rinker, W. H. Corcoran, *J. Phys. Chem.*, (1964), **68**, 2363.
- 31 E. Jacobsen, D. T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.*, (1967), **15**, 181.

- 32 P. W. Schenk, R. Steudel, *Inorganic Sulfur Chemistry*, G. Nickless (ed.), Elsevier, 1968, chap. 11, p.406.
- 33 J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **29**, 87.
- 34 A. Anantaraman, P. Archambault, R. Day, C. Gardner, *Proc.-Electrochem. Soc.*, 84-1 (Lithium batteries), (1984), 241.
- 35 V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, (1966), **2**, 257.
- 36 S. M. Lough, J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 2024.
- 37 J. F. Fauvarque, *L'actualité chimique*, Janv-Fev 1992, 87.
- 38 H. Hippler, D. Nahr, H. J. Platch, J. Troe, *J. Phys. Chem.*, (1988), **92**, 5503.
- 39 M. Dixon, *Biochimica et Biophysica Acta*, (1971), **226**, 241.
- 40 W. D. Harrison, J. B. Gill, D. C. Goodall, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, (1979), **5**, 847.
- 41 A. Reuveni; Z. Luz, B. L. Silver, *J. Chem. Phys.*, (1970), **53(12)**, 4619.
- 42 E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.*, (1972), **76**, 157.
- 43 R. G. Rinker, T. P. Gordon, D. M. Mason, W. H. Corcoran, *J. Phys. Chem.*, (1959), **63**, 302.
- 44 J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, (1956), **78**, 878.
- 45 D.F. Burow, *Liquid Sulfur Dioxide*, dans *The Chemistry of non-aqueous solvents* vol. III, p. 137, J.J. Lagowski (ed.), Academic Press, N. Y., 1966.
- 46 W. C. Hödgeman, J. B. Weinrach, D. W. Bennett, *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 1611.
- 47 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, (1971), **55(3)**, 1003.
- 48 P. Dhamelincourt, communication privée
- 49 F. Gaillard, E. Levillain, *J. Electroanal. Chem.*, (1995), **398**, 77.
- 50 P. Dubois, J.-P. Lelieur, G. Lepoutre, *Inorg. Chem.*, (1988), **27**, 73.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Préparation des solutions réduites

II.1.1. Choix des conditions expérimentales : réducteur et solvant

II.1.1.a) Travaux antérieurs

II.1.1.b) Choix du réducteur et du solvant

II.1.2. Purification du solvant et de SO_2

II.1.2.a) Purification de HMPA

II.1.2.b) Purification de SO_2

II.1.3. Préparation des solutions

II.1.3.a) Préparation d'une solution SO_2 -HMPA concentrée

II.1.3.b) Préparation d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA

II.2. Techniques spectroscopiques

II.2.1. Résonance Paramagnétique Electronique

II.2.1.a) Le spectromètre

II.2.1.b) Enregistrement des spectres

II.2.1.c) Les échantillons

II.2.1.d) Décomposition des spectres

II.2.1.e) Calibration du spectromètre

II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV/visible

II.2.2.a) Le spectrophotomètre

II.2.2.b) Enregistrement des spectres d'absorption

II.2.2.c) Décomposition des spectres

II.2.3. Spectroscopie Raman

II.3. Techniques électrochimiques

II.3.1. Mise en œuvre expérimentale

II.3.1.a) Choix de l'électrolyte support

II.3.1.b) Les cellules électrochimiques

II.3.2. Voltampérométrie cyclique

II.3.2.a) Principe de la voltampérométrie cyclique

II.3.2.b) Réalisation des expériences

II.3.2.c) Déconvolution des voltammogrammes

II.3.2.d) Simulation et ajustement numérique des voltammogrammes

II.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

II.3.3.a) Eléments de théorie

II.3.3.b) Réalisation des expériences

II.4. Spectroélectrochimie

II.4.1. Appareillage

II.4.2. Traitement des données

II.4.2.a) Calcul de l'absorbance

II.4.2.b) Voltabsorptométrie

Conclusion

Bibliographie du Chapitre II

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous présentons dans ce chapitre la mise en œuvre pratique de la démarche définie à la fin du chapitre I. Rappelons que cette démarche consiste à réduire SO_2 chimiquement de manière contrôlée, et à étudier les solutions ainsi obtenues par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. L'analyse de ces expériences permettra ensuite d'identifier et de caractériser les différentes espèces réduites, et de proposer un schéma réactionnel global pour la réduction de SO_2 .

Dans un premier temps, nous exposerons comment la réduction chimique de SO_2 est réalisée de manière contrôlée, pour obtenir des solutions réduites stables. Nous décrirons ensuite successivement les techniques employées pour étudier ces solutions : les techniques spectroscopiques (§ II.2.2), électrochimiques (§ II.2.3) et spectroélectrochimiques (§ II.2.4).

II.1. PRÉPARATION DES SOLUTIONS RÉDUITES

II.1.1. Choix des conditions expérimentales : réducteur et solvant

II.1.1.a) Travaux antérieurs

L'idée de réduire SO_2 chimiquement est utilisée dès les travaux les plus anciens, ceux de Rinker et Lynn [1, 2]. Ils étudient la réaction entre SO_2 en solution dans le DMF, le DMSO ou le formamide, et un amalgame de sodium. Cet amalgame ne contient que 0,1 % de sodium en masse, mais cette dilution n'est pas volontaire. Elle aurait pu être motivée par des problèmes techniques, comme la nécessité de disperser le sodium pour ralentir la réaction, ou pour éviter la passivation du métal qui bloquerait la réaction. Il s'agit simplement d'utiliser un déchet du procédé chlore/soude à cathode de mercure.

Ce principe d'une réduction chimique semble avoir été abandonné ensuite, au moins en ce qui concerne l'étude du mécanisme de réduction de SO_2 . Les seuls travaux qui font exception

sont ceux de Gill *et al.* [3-8]. Ils étudient la réaction d'une trentaine de métaux (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ou de leurs oxydes ou sulfures avec des solutions très concentrées de SO₂ dans différents solvants non aqueux. Au cours de cette réaction, les métaux sont oxydés par SO₂, et certains donnent des précipités. Cette propriété permet de les isoler à partir d'un mélange, par exemple un minerai ou un déchet métallique [7]. SO₂ est donc réduit lors de cette réaction, mais Gill *et al.* ne cherchent pas à étudier le mécanisme de cette réduction.

Les solvants utilisés sont choisis dans différentes catégories, afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres : solvant protique ou non, valeur de la constante diélectrique ou du nombre donneur de Gutmann [9] Sur la figure II.1 sont représentés les différents solvants utilisés, en fonction de leur constante diélectrique et de leur nombre donneur [6].

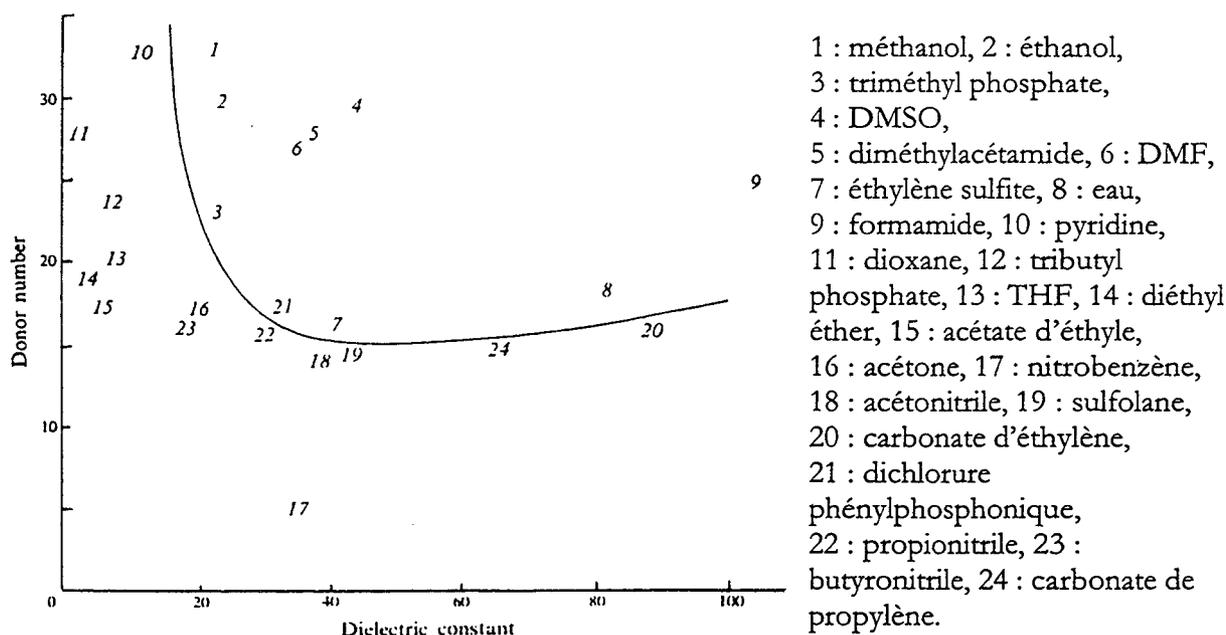


Figure II.1 : Solvants utilisés par Gill *et al.* [6] pour l'étude de la réaction de SO₂ avec les métaux.

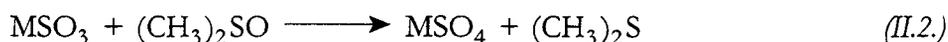
Les solvants sont classés en fonction de deux paramètres : la constante diélectrique (en abscisse) et le nombre donneur de Gutmann (en ordonnée). Seuls les solvants situés au dessus et à droite de la ligne continue permettent de réaliser cette réaction : la constante diélectrique et le nombre donneur du solvant doivent être élevés.

Le système SO₂-DMSO est le milieu le plus étudié par Gill *et al.* [3] car il donne lieu à des réactions particulières. Un grand nombre de métaux s'y dissolvent pour donner un disulfate (ou pyrosulfate) M_x(S₂O₇)_y.zDMSO, qui précipite, ce qui permet de récupérer le métal. Les disulfates sont identifiés par analyse élémentaire, par thermogravimétrie et par leur spectre

Infrarouge [3]. Un schéma réactionnel est proposé pour expliquer la formation de disulfate [3] :



Dans certains cas, MSO_3 réagit ensuite avec le DMSO :



Le plus souvent, la réaction fait intervenir une deuxième molécule de SO_2 :



Le solvant, le DMSO, intervient comme oxydant au cours de la réaction ; il est réduit en diméthylsulfure $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, qui a été identifié et isolé du milieu réactionnel [4]. La participation du solvant à la réaction ne nous permet pas d'envisager son utilisation pour étudier la réduction de SO_2 . Cependant, avec les métaux les plus réactifs, la première étape est la formation de dithionite, le solvant n'intervenant que dans une deuxième phase pour oxyder le dithionite en disulfate [5].

Dans les autres milieux [7], le solvant n'intervient pas comme oxydant mais comme activateur, en étant en interaction avec SO_2 . Deux conditions sont nécessaires pour qu'il y ait réaction entre SO_2 et un métal [5] :

- (i) le solvant doit avoir une constante diélectrique élevée, ce qui favorise l'ionisation du métal et donc la formation de SO_2^- ,
- (ii) le solvant doit également avoir un nombre donneur élevé (supérieur à 20), ce qui favorise la solvation des ions métalliques et évite donc la formation d'une couche de passivation à la surface du métal.

Ceci est matérialisé sur le graphe de la figure II.1., où chaque solvant est représenté par un point dont les coordonnées sont sa constante diélectrique et son nombre donneur. Les solvants situés au-dessus et à droite de la ligne continue remplissent les deux conditions citées ci-dessus, la réaction est alors possible. Dans ce cas, le produit final de la réaction est le dithionite [8], mais au cours de la réaction le complexe bleu est observé, et il est stabilisé par les métaux les plus réactifs comme Na ou Li [5].

Dans les solvants qui ne remplissent pas ces conditions, comme l'acétonitrile ou l'acétone, la réaction peut néanmoins être réalisée par électrolyse en utilisant une anode sacrificielle du métal considéré [6]. Les produits de réaction sont alors variés : sulfate, sulfite, dithionite, thiosulfate, sulfure, ... Un ajout d'électrolyte support est nécessaire pour effectuer l'électrolyse, et sa nature a une influence sur les composés formés [6].

En conclusion, la réduction chimique de SO_2 est possible dans un grand nombre de solvants. Le DMSO sera cependant exclu de notre étude, car il participe à la réaction comme oxydant. Mais pour que la réduction de SO_2 soit contrôlée, il est nécessaire d'imposer une condition supplémentaire lors du choix du solvant et du réducteur : il faudra s'assurer que la totalité du réducteur est consommée au cours de la réaction.

II.1.1.b) Choix du réducteur et du solvant

La solubilité de SO_2 ne sera pas un facteur restrictif pour le choix du solvant : SO_2 est soluble à au moins 10 M dans un grand nombre de solvants [5].

La figure II.1 indique que, parmi les solvants étudiés par Gill *et al.* [6], un certain nombre ne sont pas utilisables pour notre étude, car la réduction chimique de SO_2 en présence d'un métal ne s'y fait pas de manière spontanée. Une dizaine de solvants vérifient les conditions définies par Gill *et al.* pour que la réaction soit possible (*cf* § II.1.1.a).

Le solvant retenu devra également être aprotique, car les ions H^+ sont susceptibles de réagir avec SO_2 et les espèces réduites. Normant *et al.* [10] indiquent par ailleurs que les solvants basiques, aprotiques et dipolaires sont très favorables à la formation des ions radicalaires, car les cations y sont fortement solvatés.

Le réducteur choisi sera un métal, car les cations métalliques formés au cours de la réaction sont inertes vis-à-vis des espèces réduites. Ce métal doit être très réducteur, afin que la réaction soit complète et consomme la totalité du métal. Ainsi, la quantité globale d'espèces réduites sera parfaitement maîtrisée. Gill *et al.* [8] mentionnent dans certains cas l'observation du complexe bleu, qui est stabilisé par les métaux les plus réactifs comme Li ou Na. Les métaux alcalins sont également utilisés lors de l'étude de la réduction du soufre [11]. Nous avons donc retenu comme réducteur un métal alcalin. Cependant, ce choix restreint la liste des solvants utilisables, car les alcalins réduisent un certain nombre de solvants.

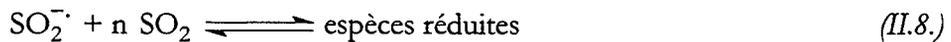
Après divers essais, le solvant retenu est l'hexaméthylphosphoramide (HMPA). C'est un solvant aprotique, très basique puisque son nombre donneur de Gutmann est de 38,8 [12], et sa constante diélectrique est assez élevée pour un solvant non aqueux : elle est égale à 30 [13]. Savéant [14] indique que HMPA stabilise les anions radicalaires bien mieux que les autres solvants utilisés habituellement en électrochimie.

Les métaux alcalins n'attaquent pas HMPA, mais s'y dissolvent pour former des électrons solvatés :



L'électron et le cation sont alors séparés par des molécules de solvant, ce qui empêche leur recombinaison. Ce phénomène est relativement rare et n'existe que dans un petit nombre de solvants, surtout des éthers et des amines. La dissolution des métaux alcalins dans HMPA a été observée pour la première fois en 1965 [15], mais elle est connue dans l'ammoniac liquide depuis 1864 [16]. Les solutions d'électrons solvatés dans HMPA sont de couleur bleu-noir, et leur maximum d'absorption se situe vers 2000 nm [17]. L'électron solvaté se décompose plus ou moins vite suivant le métal, pour donner le radical HMPA^- , de couleur jaune clair (bande d'absorption vers 420 nm) [17]. Parmi les trois métaux alcalins les plus courants (Li, Na et K), le lithium est celui qui donne les électrons solvatés les plus stables : leur temps de demi-vie est supérieur à une heure à température ambiante, et à six heures à 10°C [17]. La solubilité du lithium dans HMPA est supérieure à 1 M [18]. Ce métal a donc été retenu pour réduire SO_2 dans HMPA.

La réaction de réduction de SO_2 peut se schématiser de la manière suivante :



La composition globale des solutions étudiées est alors $\text{Li}(\text{SO}_2)_n - \text{HMPA}$. Une solution est entièrement définie par deux paramètres : $[\text{Li}^+]$, qui donne la concentration totale en espèces réduites, et n , le rapport SO_2/Li , qui donne la proportion de SO_2 qui est réduit. L'étude spectroscopique et électrochimique de ces solutions, en faisant varier ces deux paramètres, permet d'identifier et de caractériser les espèces réduites et les réactions chimiques dans lesquelles elles interviennent.

II.1.2. Purification du solvant et de SO_2

Les composés étudiés, SO_2 et ses espèces réduites, sont très sensibles à la présence d'oxygène ou d'eau. De plus, l'utilisation de lithium métallique impose d'éviter la présence d'azote qui forme des nitrures avec Li. Les solutions étudiées étant peu concentrées, il est nécessaire

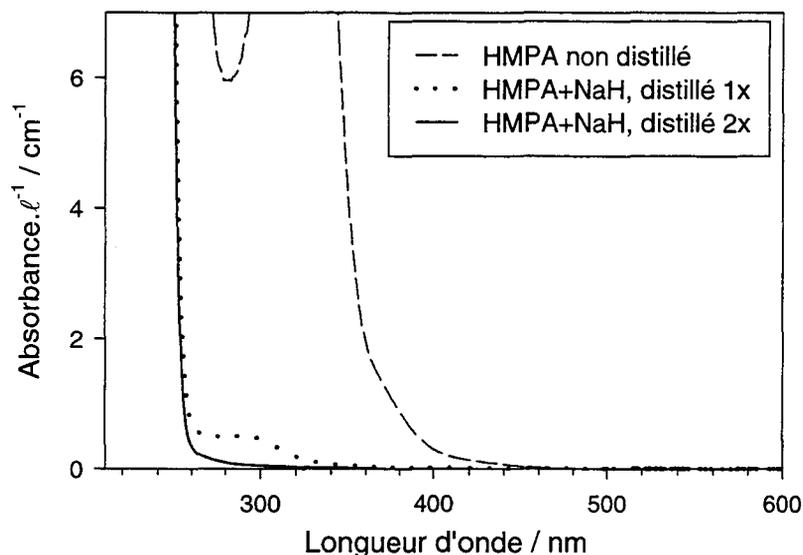


Figure II.2 : Spectre UV/visible de HMPA à différentes étapes de sa purification. La pureté du HMPA est satisfaisante lorsque la bande d'absorption vers 300 nm a totalement disparu. De plus, la valeur de la longueur d'onde de coupure est d'autant plus faible que le solvant est pur. Ces spectres montrent qu'une seule distillation ne suffit pas, puisque la bande à 300 nm est encore présente.

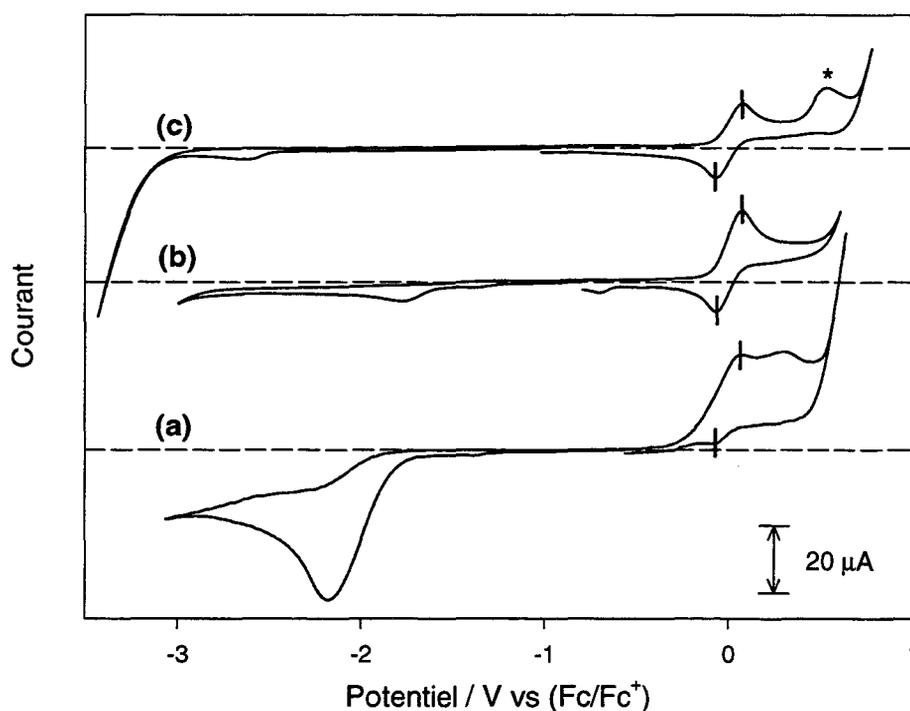


Figure II.3 : Voltammogrammes de solutions de ferrocène dans HMPA.

- (a) : HMPA non distillé - TEAP 0,1 M - ferrocène 2,6 mM
- (b) : HMPA distillé deux fois - TEAP 0,1 M - ferrocène 3,4 mM
- (c) : HMPA + NaH, distillé deux fois - TEAP 0,1 M - ferrocène 3 mM

I : pics du ferrocène ; * : cette vague est la conséquence du balayage lointain vers les potentiels négatifs, et non de la présence d'une impureté : elle n'est pas observée quand l'inversion du balayage en potentiel intervient plus tôt.

La voltampérométrie cyclique permet de s'assurer de l'absence d'impuretés électroactives dans HMPA ; on observe que l'utilisation de NaH permet d'obtenir une meilleure pureté.

d'éviter toute trace d'oxygène, eau ou azote. Pour cela, les solutions sont manipulées uniquement sur ligne à vide ou en boîte à gants sous argon. Le travail sur ligne à vide est délicat car SO_2 est gazeux à température ambiante, il est donc facilement éliminé par pompage ; d'autre part la boîte à gants est équipée d'un épurateur d'eau et d'oxygène, qui fixe également SO_2 . Un certain nombre de précautions doivent donc être prises lors de la manipulation des solutions de SO_2 et des solutions réduites. La première de ces précautions est de purifier soigneusement les différentes matières premières.

II.1.2.a) Purification de HMPA

Le HMPA commercial (*Aldrich*, 99%) contient plus d'impuretés que la quantité de soluté que l'on souhaite y dissoudre (53 mM si l'on suppose que les impuretés ont même masse molaire que HMPA). Il est donc indispensable de le purifier avant utilisation. Il existe un grand nombre de méthodes de purification de HMPA, qui sont en fait toutes des variantes d'une même méthode. Nous avons utilisé la méthode donnée par Mann [19]. HMPA est mis en contact pendant au moins 24 h avec de l'hydruure de sodium (*Aldrich*, 95%) à raison d'environ 2 g/L (soit 83 mM), pour sécher HMPA et décomposer les amines. Cette réaction est réalisée sous agitation, vers 50°C, sous vide dynamique afin de piéger les dégagements gazeux. On vérifie en fin de réaction que la totalité du NaH n'a pas réagi. Ensuite, HMPA est distillé au moins deux fois sous vide à 100°C (b.p. 97-102°C à 6 mmHg [19]). La vitesse de distillation est de 1 à 2 mL/min, et la première distillation ne se fait dans des conditions satisfaisantes que si la réaction avec NaH est bien terminée, car cette réaction s'accompagne de dégagements gazeux qui gênent la distillation.

Le solvant brut est de couleur jaune plus ou moins marquée suivant les lots, avec parfois des particules en suspension. Après distillation, il doit être parfaitement incolore. Différents tests sont utilisés pour vérifier la pureté de HMPA. L'ajout de nitrate d'argent [20] permet de vérifier l'absence d'ions chlorure, qui donnent un trouble blanc, et d'amines, qui donnent une coloration brune. L'enregistrement du spectre UV/visible (figure II.2) permet de vérifier l'absence de bande d'absorption vers 300 nm et la valeur de la longueur d'onde de coupure, qui est d'autant plus faible que le solvant est pur. Enfin, la voltampérométrie cyclique d'une solution de ferrocène dans HMPA (figure II.3) permet de s'assurer de l'absence d'impuretés électroactives.

II.1.2.b) Purification de SO_2

SO_2 est fourni en bouteille de gaz liquéfié (*L'Air Liquide*, >99,7%). Il est purifié suivant la méthode décrite par Burow [21]. Cette purification s'effectue sur ligne à vide, en deux étapes : le gaz passe dans de l'acide sulfurique concentré pour éliminer SO_3 , puis dans une colonne de P_2O_5 pour éliminer H_2O . SO_2 est ensuite condensé à 77 K dans une réserve, et dégazé par pompage. Cette dernière opération est répétée plusieurs fois si nécessaire, jusqu'à l'élimination de tous les gaz non condensables.

II.1.3. Préparation des solutions

II.1.3.a) Préparation d'une solution SO_2 -HMPA concentrée

Un volume connu de solvant est placé dans un ballon qui est connecté à la ligne à vide, en intercalant un ballon de volume calibré. Une partie du SO_2 contenu dans la réserve est détendue dans la ligne à vide et dans le ballon calibré. La pression en SO_2 est mesurée avec une précision de ± 1 mmHg. Le ballon calibré est ensuite isolé, et la totalité du SO_2 contenu dans ce ballon est condensée dans le ballon contenant le solvant.

La concentration en SO_2 est typiquement d'environ 1 M. La solution est donc loin de la saturation, puisque la solubilité de SO_2 dans HMPA, que nous avons mesurée, est de 14,8 M à température ambiante. La concentration en SO_2 de la solution est calculée par deux méthodes :

- (i) la quantité de gaz contenue dans le ballon calibré est déterminée en appliquant la loi des gaz parfaits : le volume est connu et on mesure avec précision la température et la pression,
- (ii) une double pesée (verrerie + solvant) et (verrerie + solvant + SO_2) permet de vérifier la masse de SO_2 condensée, et de vérifier également qu'il n'y a pas eu de perte de solvant lors du pompage sous vide.

Cette méthode permet d'avoir une précision de $\pm 0,4\%$ sur la concentration en SO_2 .

Cette solution est ensuite rentrée en boîte à gants pour y être utilisée en tant que solution mère. Différentes mesures ont été réalisées pour vérifier que la concentration de cette solution ne varie pas au cours du temps, car un gaz dissous est toujours en équilibre avec le gaz de la phase vapeur, et l'épurateur d'oxygène et de vapeur d'eau de la boîte à gants est susceptible de fixer aussi SO_2 .

Nous avons veillé à limiter les volumes morts au-dessus des solutions de façon à limiter les pertes de SO₂ provoquées par l'établissement de l'équilibre avec la phase gaz. La pression de vapeur de SO₂ au-dessus d'une telle solution a été mesurée et elle est inférieure à 1 mmHg à 20°C. Par ailleurs, un suivi par spectroscopie UV/visible de la concentration d'une solution de SO₂ en laissant le récipient ouvert dans la boîte à gants a montré une diminution de la concentration de 8% après un temps d'ouverture de deux heures. Cependant, les durées d'ouverture des flacons ne dépassent jamais une dizaine de minutes dans les conditions normales de manipulation.

II.1.3.b) Préparation d'une solution Li(SO₂)_n-HMPA

Les solutions préparées ont une concentration en Li⁺ de 50 mM, soit une concentration initiale en SO₂ de (50×n) mM.

Le lithium métallique (*Fluka*, 99%) est pesé à 0,1 mg près puis ajouté à un volume connu de solution mère SO₂-HMPA, correspondant au nombre de moles désiré. On ajuste ensuite la concentration en ajoutant la quantité de HMPA nécessaire. L'incertitude sur la valeur de n (rapport SO₂/Li) est de l'ordre de 1%.

Le lithium se dissout lentement dans la solution qui est placée sous agitation, et SO₂ est réduit au fur et à mesure de la dissolution de Li, comme l'indique la couleur de la solution au cours de la réaction : elle correspond à la couleur du complexe bleu et non à celle des électrons solvatés. Ceci permet de s'affranchir du manque de stabilité des électrons solvatés dans HMPA à température ambiante [17], à condition de travailler toujours avec une valeur de n supérieure à l'unité (en excès de SO₂). La dissolution est généralement complète au bout de quelques heures, mais l'agitation est poursuivie pendant au moins 24 h.

Les solutions obtenues sont bleues, très colorées. Elles présentent l'avantage d'être stables dans le temps, contrairement aux solutions préparées par électrolyse. Ceci permet d'analyser une même solution réduite par différentes techniques expérimentales, éventuellement après dilution ou ajout d'électrolyte support.

Cette méthode de préparation, ainsi que les premiers résultats de l'étude des solutions réduites, ont donné lieu à une communication dans le *New Journal of Chemistry*. Le texte de cette publication est donné en annexe 1.

II.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Les solutions réduites ont été caractérisées par trois techniques spectroscopiques complémentaires : la RPE, qui permet d'étudier uniquement les espèces radicalaires, la spectroscopie d'absorption UV/visible, car la plupart des espèces sont colorées, et la spectroscopie Raman. Nous allons présenter successivement les aspects expérimentaux relatifs à chacune de ces techniques.

II.2.1. Résonance Paramagnétique Electronique

II.2.1.a) Le spectromètre

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker ESP 300 équipé d'une cavité de type TE102 et d'une unité de régulation de température à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Ce spectromètre fonctionne en bande X, et dans nos conditions d'utilisation la fréquence du klystron est proche de 9,4 GHz. La fréquence et l'amplitude de modulation du champ magnétique sont variables, mais nous avons toujours utilisé une fréquence de 100 kHz.

Le spectromètre est piloté par un logiciel Bruker ESP 1600, qui sert à l'acquisition et à l'enregistrement des spectres. Le signal enregistré est la dérivée du signal d'absorption. Les spectres sont ensuite transférés sur PC pour y être traités.

II.2.1.b) Enregistrement des spectres

Les expériences sont réalisées à une température de 295 K. La largeur de balayage du champ magnétique est choisie en fonction du signal observé. Elle est supérieure à 10 fois la largeur pic à pic du signal dérivé, afin d'enregistrer une portion assez large de la ligne de base de chaque côté de celui-ci, ce qui est indispensable pour les calculs d'ajustement.

Le klystron est utilisé à une puissance de 8 mW (atténuation de 14 dB), et nous avons vérifié qu'à cette puissance les signaux ne sont pas saturés. Parmi les signaux RPE observés dans nos solutions, le plus fin a une largeur de 350 mG. Nous avons fixé l'amplitude de modulation du champ magnétique égale à 96 mG afin de ne pas élargir ce signal [22].

Le gain du détecteur est ajusté pour chaque spectre en fonction de l'intensité du signal. La constante de temps est fixée de manière à obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant tout en

minimisant le temps d'acquisition. Chaque spectre comprend 1024 points, et la durée de mesure d'un point est égale à quatre fois la constante de temps.

II.2.1.c) Les échantillons

Les cellules sont des tubes cylindriques en quartz Suprasil, dont la partie utile a une longueur de 60 mm et un diamètre intérieur de 1 mm. La partie supérieure a un diamètre de 3 ou 4 mm, et la hauteur de solution est toujours supérieure à la hauteur de la cavité. La cellule est positionnée dans la cavité de façon à garder constante la hauteur de solution soumise à la résonance.

L'aire du signal RPE est proportionnelle au volume de solution présent dans la cavité. Le diamètre intérieur moyen de la partie inférieure de chaque tube a donc été déterminé par calibration au mercure. Pour cela, le tube est rempli d'une masse m_0 de mercure, et la hauteur de remplissage h_0 est mesurée avec précision ($\pm 0,02$ mm). Une deuxième mesure est réalisée de la même façon, mais après avoir retiré la plus grande partie du mercure. On mesure alors une masse m_1 , qui correspond à une hauteur h_1 . Le diamètre moyen du tube entre les hauteurs h_0 et h_1 (qui doivent correspondre à la partie utile) est donné par :

$$d = 2 \sqrt{\frac{\Delta m}{\rho \cdot \pi \cdot \Delta h}} \quad (II.9.)$$

avec $\Delta m = m_1 - m_0$

$\Delta h = h_1 - h_0$

ρ la masse volumique du mercure à la température des mesures, qui est relevée avec précision au niveau du tube.

Cette méthode permet de déterminer le diamètre intérieur des tubes avec une précision de $\pm 0,003$ mm. Pour les tubes de diamètre nominal 1 mm que nous utilisons, les diamètres mesurés varient entre 0,85 et 1,3 mm.

II.2.1.d) Décomposition des spectres

Le programme de décomposition des spectres RPE est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires, et utilise l'algorithme de Levenberg-Marquardt [23], qui permet d'obtenir plus rapidement la convergence du calcul.

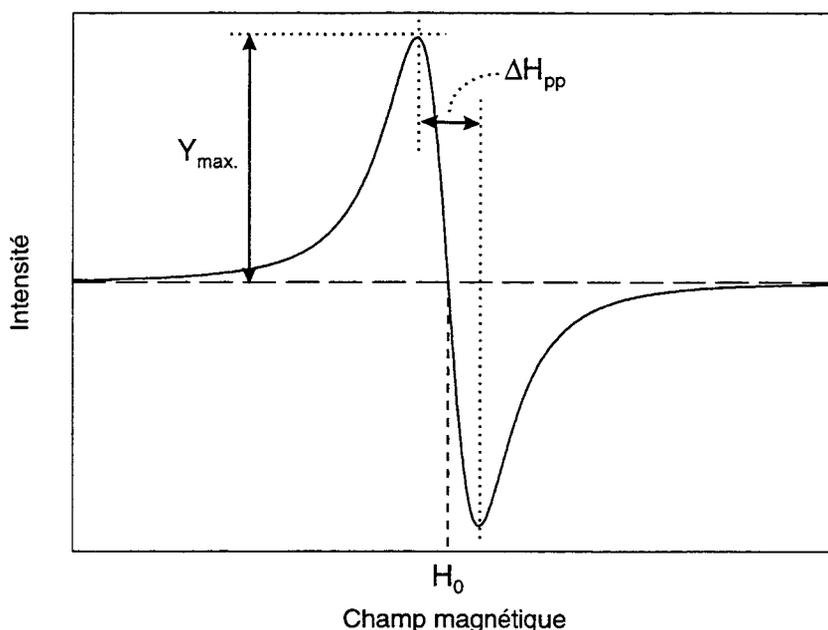


Figure II.4 : Paramètres définissant le signal RPE dérivé dont l'expression est donnée par l'équation (II.10.) pour un signal lorentzien. La détermination, par ajustement, de $Y_{\max.}$ et ΔH_{pp} permet de calculer l'aire du signal d'absorption selon l'équation (II.12.).

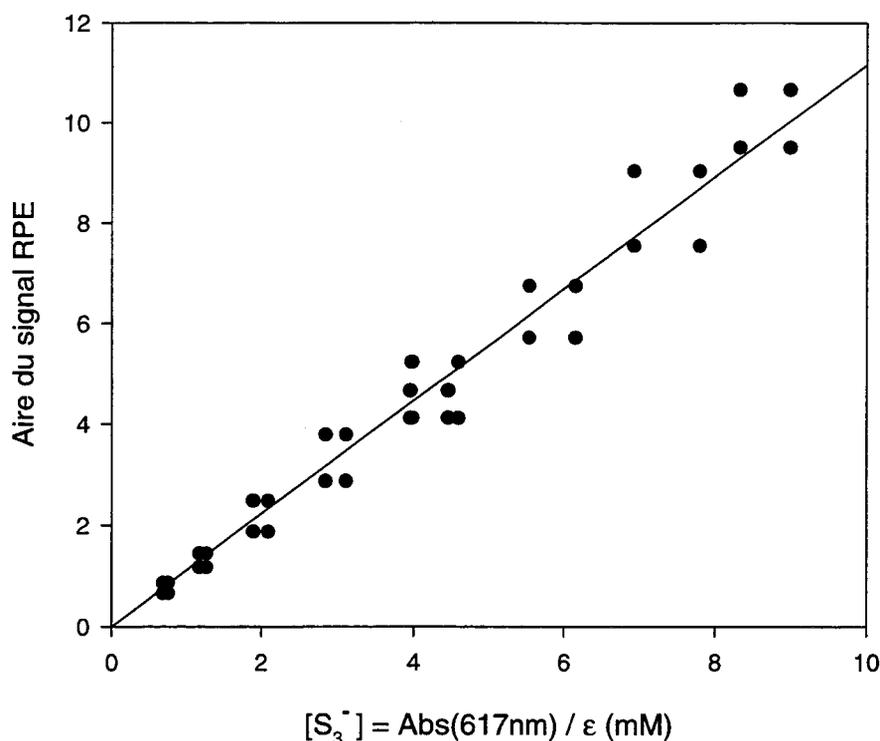


Figure II.5 : Droite de calibration du spectromètre RPE.

La calibration se fait à l'aide du radical S_3^- , suivant la méthode mise au point par Pinon *et al.* [24], adaptée à nos conditions expérimentales. La mesure de l'absorbance à 617 nm de solutions Li_2S_6 -DMF permet de déterminer $[S_3^-]$, et l'enregistrement du spectre RPE des mêmes solutions donne l'aire du signal RPE, qui est proportionnelle à $[S_3^-]$. La pente de la droite de calibration donne le coefficient de proportionnalité.

Les signaux RPE que nous avons observés peuvent être décrits par des bandes de profil lorentzien. Ce cas est fréquent en RPE : le profil d'une bande dépend des mécanismes mis en jeu par la technique d'analyse spectroscopique utilisée. Lorsque le mécanisme de formation des bandes est gouverné par un processus de collision ou de relaxation, comme c'est le cas en IR, en RMN et en RPE, le profil est en général lorentzien.

La fonction d'ajustement est donc la dérivée d'une lorentzienne, et a pour expression [22] :

$$Y = \frac{16 \cdot Y_{\max} \cdot \frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}}}{\left[3 + \left(\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^2} \quad (II.10.)$$

avec Y_{\max} : intensité maximale du signal dérivé,

H : champ magnétique,

H_0 : champ magnétique central du signal de résonance,

ΔH_{pp} : largeur pic à pic du signal dérivé.

La signification de ces différents paramètres est représentée sur la figure II.4.

L'ajustement des spectres expérimentaux par la méthode des moindres carrés non linéaires permet de déterminer pour chaque signal les trois paramètres Y_{\max} , H_0 et ΔH_{pp} , ainsi que l'incertitude sur ces paramètres. Le champ central H_0 permet de caractériser l'espèce résonante en calculant le facteur de Landé g :

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0} \quad (II.11.)$$

avec h : constante de Planck,

ν : fréquence du klystron, mesurée à 10^{-4} GHz près,

β : magnéton de Bohr.

L'aire du signal d'absorption, qui est proportionnelle à la concentration d'espèce paramagnétique [22], est calculée à partir des paramètres donnés par l'ajustement. Cette méthode est plus précise que celle qui consiste à intégrer deux fois le signal dérivé, et c'est la seule applicable lorsque plusieurs signaux sont superposés. Dans le cas d'un signal lorentzien, l'aire du signal est donnée par l'équation [22] :

$$S = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} Y_{\max} (\Delta H_{pp})^2 \quad (II.12.)$$

Pour pouvoir comparer deux spectres, il faut normaliser cette aire :

$$S_N = \frac{S}{MA.RG.CT.d^2.n} \quad (II.13.)$$

avec MA : amplitude de modulation,

RG : gain du détecteur,

CT : temps d'acquisition d'un point,

d : diamètre du tube,

n : nombre d'accumulations.

Ceci permet de comparer différents spectres entre eux, à condition que la puissance du klystron soit la même.

II.2.1.e) Calibration du spectromètre

L'aire du signal d'absorption RPE est proportionnelle à la concentration d'espèce radicalaire présente en solution. Ce facteur de proportionnalité a été déterminé par calibration du spectromètre à l'aide du radical S_3^- , suivant la méthode mise au point par Pinon *et al.* [24]. Cette méthode consiste à enregistrer le spectre UV/visible et le spectre RPE de solutions $Li_2S_6-NH_3$. Le radical S_3^- possède une bande d'absorption à 610 nm, dont le coefficient d'extinction molaire est connu [25]. La mesure de l'absorbance de ces solutions à 610 nm permet donc de déterminer $[S_3^-]$. L'enregistrement du spectre RPE des mêmes solutions donne l'aire du signal RPE (S_N), qui est proportionnelle à $[S_3^-]$. Une régression linéaire permet alors de déterminer le facteur de calibration K_{RPE} :

$$[S_3^-] = K_{RPE} \times S_N \quad (II.14.)$$

Nous avons appliqué cette méthode, mais avec de légères modifications, afin de nous rapprocher des conditions expérimentales de l'étude des solutions réduites. En particulier, les expériences de RPE ont été réalisées à une température de 20°C, alors que l'étude de solutions $Li_2S_6-NH_3$ se fait à des températures inférieures à l'ambiante. Nous avons donc choisi d'étudier des solutions Li_2S_6-DMF , puisque le DMF est liquide à température ambiante. Dans le DMF, $\epsilon(S_3^-, 617 \text{ nm})$ a été déterminé avec précision par Leghié *et al.* [26], ce qui nous permet de calculer K_{RPE} . Nous avons obtenu :

$$[S_3^-] = (8,8 \pm 0,6).10^{-4} \times S_N \text{ avec } [S_3^-] \text{ en M} \quad (II.15.)$$

pour une atténuation de 14 dB. La droite de calibration est présentée sur la figure II.5.

L'étude des solutions réduites par spectroscopie RPE permet donc non seulement d'identifier les espèces radicalaires présentes en solution, mais également de mesurer leur concentration. Nous avons en effet supposé que le facteur de calibration est le même pour S_3^- et pour les espèces réduites, qui sont un peu similaires.

II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV/visible

II.2.2.a) Le spectrophotomètre

Nous avons utilisé un spectromètre à double faisceau Perkin-Elmer Lambda 19 UV/vis/NIR. Les sources utilisées sont une lampe au deutérium dans l'UV et une lampe au tungstène dans le visible et le proche Infrarouge (NIR). Cet appareil permet un balayage en longueur d'onde de 175 à 3200 nm, avec une précision de $\pm 0,15$ nm dans l'UV/visible et de $\pm 0,6$ nm dans le proche Infrarouge, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde supérieures à 860 nm. La précision en absorbance est de $\pm 0,003$ unité d'absorbance pour une absorbance de 1. Le spectrophotomètre est piloté par l'intermédiaire du logiciel UVWinlab.

II.2.2.b) Enregistrement des spectres d'absorption

Le spectrophotomètre a été utilisé dans le mode double faisceau mais aucune cellule n'a été placée dans le faisceau référence. En effet, la longueur d'onde du front de montée du solvant varie avec la concentration des solutions, ce qui nous empêche de soustraire directement le spectre du solvant. Nous verrons au paragraphe II.2.2.c) comment nous avons résolu ce problème.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 800 et 220 nm, avec une vitesse de balayage de 2 nm/s et un pas de 0,25 nm. Pour les longueurs d'onde supérieures à 800 nm, seules les bandes du solvant sont observées, et à partir de 220 nm celui-ci devient trop absorbant pour que l'absorbance soit mesurable.

Les cellules utilisées sont des cellules optiques rectangulaires à faces parallèles en quartz. Nous avons utilisé des cellules de chemin optique différent en fonction de la concentration des solutions : 0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 5 ou 10 mm. Afin de simplifier la présentation des résultats, les spectres présentés dans ce mémoire ont été normalisés par le chemin optique de la cellule utilisée, exprimé en cm. Ceci permet de comparer des spectres enregistrés dans des cellules différentes.

Ces cellules sont remplies en boîte à gants sous atmosphère d'argon et bouchées hermétiquement. Le spectre d'une solution est enregistré peu de temps après le remplissage de la cellule et sa sortie de la boîte à gants ; dans certains cas où la solution devait être étudiée sur plusieurs jours, la cellule a été scellée au préalable.

II.2.2.c) Décomposition des spectres

La décomposition des spectres est réalisée par la méthode des moindres carrés non linéaires, à l'aide d'un logiciel basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt [23].

↳ Profils des bandes d'absorption

Les calculs de décomposition des spectres ont été effectués sur l'échelle des énergies, car les profils des bandes d'absorption sont définis en fonction de $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Cependant, pour plus de clarté, les spectres présentés dans ce mémoire seront représentés sur l'échelle des longueurs d'onde.

Les profils des bandes d'absorption peuvent être principalement de trois types [27] :

- gaussien :
$$A = A_{\max.} \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}} \right)^2 \right] \quad (II.16.a)$$

- lorentzien :
$$A = \frac{A_{\max.}}{1 + 4 \cdot \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}} \right)^2} \quad (II.16.b)$$

- log-normal :
$$A = A_{\max.} \cdot \exp \left\{ -\ln 2 \cdot \left[\frac{1}{d} \cdot \ln \left(1 + \frac{2 \cdot d \cdot (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)}{\Delta\bar{\nu}} \right) \right]^2 \right\} \quad (II.16.c)$$

avec pour les profils gaussien et lorentzien :

- $A_{\max.}$ la valeur du maximum d'absorbance,
- $\bar{\nu}_0$ la position du maximum d'absorbance,
- $\Delta\bar{\nu}$ la largeur à mi-hauteur de la bande.

Dans le cas du profil log-normal, $A_{\max.}$ et $\bar{\nu}_0$ ont la même signification. d représente le paramètre d'asymétrie ; il est compris entre -1 et +1. $\Delta\bar{\nu}$ est relié à la largeur à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ par la relation :

$$\Delta\bar{\nu}_{1/2} = \Delta\bar{\nu} \cdot \frac{\text{sh}(d)}{d} \quad (II.17.)$$

(sh représente la fonction sinus hyperbolique).

Le profil lorentzien est en général observé lorsque la technique spectroscopique employée fait intervenir des phénomènes de collision ou de relaxation, ce qui n'est pas le cas ici. Dans la suite de ce travail, nous montrerons que les spectres d'absorption de nos solutions sont décomposés de manière satisfaisante à l'aide de bandes de profil log-normal ou gaussien.

↳ Prise en compte des contributions 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, et le spectre d'une cellule seule indique une augmentation lente de l'absorbance à partir d'environ 500 nm. Leghié *et al.* [26] ont montré que cette contribution peut être décrite par un profil gaussien centré à 185 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 35000 cm^{-1} . Ces paramètres sont constants lors de la décomposition des spectres, mais l'absorbance de cette bande est variable, ce qui traduit le fait que l'épaisseur des faces des cellules n'est pas identique pour toutes les cellules. Elle varie suivant les cellules de 0,02 à 0,1 unité d'absorbance.

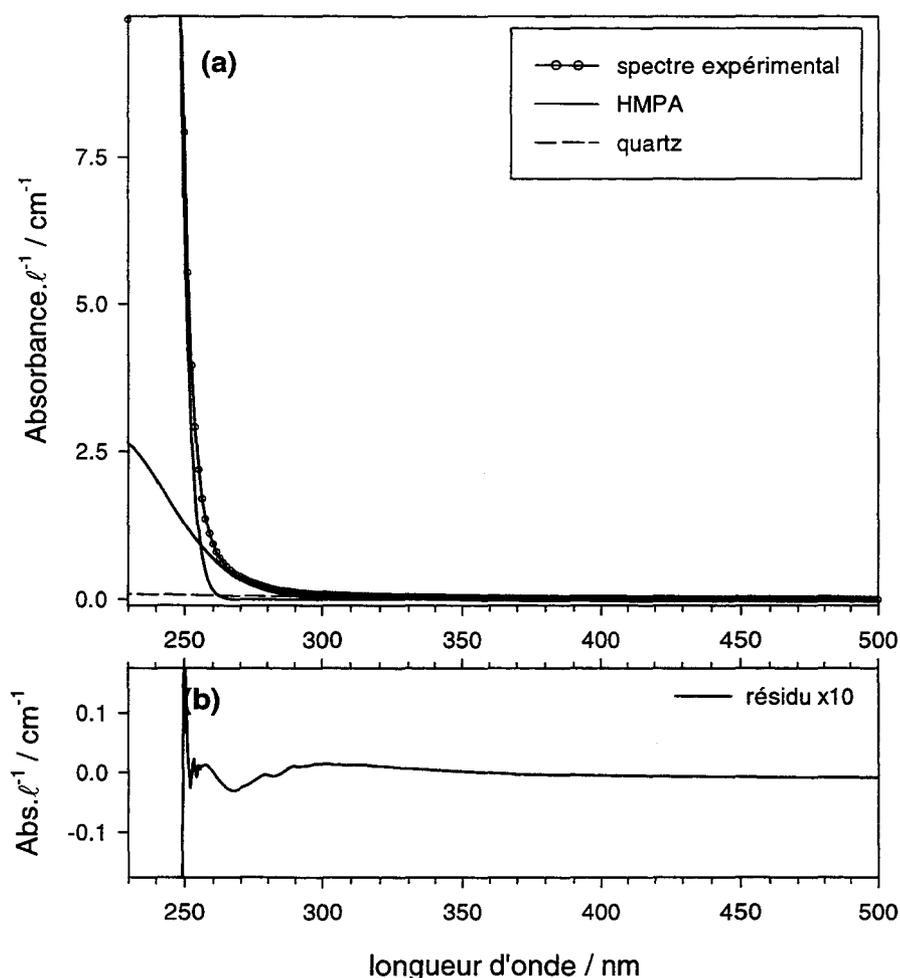


Figure II.6 : Décomposition du spectre UV/visible de HMPA pur. L'ajustement est réalisé par trois bandes gaussiennes : une pour la contribution du quartz, et deux pour le HMPA. Le tracé du résidu de l'ajustement montre que celui-ci est satisfaisant.

Le front de montée du solvant (HMPA) a été ajusté suivant le principe employé par Leghié *et al.* [26] dans le cas du DMF. Il est décrit par la somme de deux bandes d'absorption de profil gaussien, positionnées à 225 nm, avec des largeurs à mi-hauteur respectives de 3500 cm^{-1} et 8500 cm^{-1} . Ces paramètres ont été déterminés pour le solvant pur (figure II.6), et sont fixes lors de la décomposition des autres spectres. L'absorbance de ces deux bandes est un paramètre variable, dont la valeur (normalisée au chemin optique en cm) doit être d'environ 1000 et 5 (respectivement) pour que la décomposition soit considérée comme satisfaisante.

II.2.3. Spectroscopie Raman

Les solutions sont contenues dans des tubes scellés de diamètre intérieur 4 mm. Les spectres Raman sont enregistrés par un microspectromètre Dilor Labram, équipé d'un détecteur multicanal de type CCD. Le microspectromètre permet, par l'intermédiaire d'un objectif de microscope, de focaliser le faisceau laser dans un faible volume au voisinage de la paroi du tube. Le signal Raman rétrodiffusé est collecté par le même objectif de microscope. La focalisation dans une zone proche de la surface permet de limiter la réabsorption du signal Raman. Le spectre Raman est enregistré entre 150 et 3500 cm^{-1} , et le temps d'acquisition est fixé en fonction de l'intensité du signal.

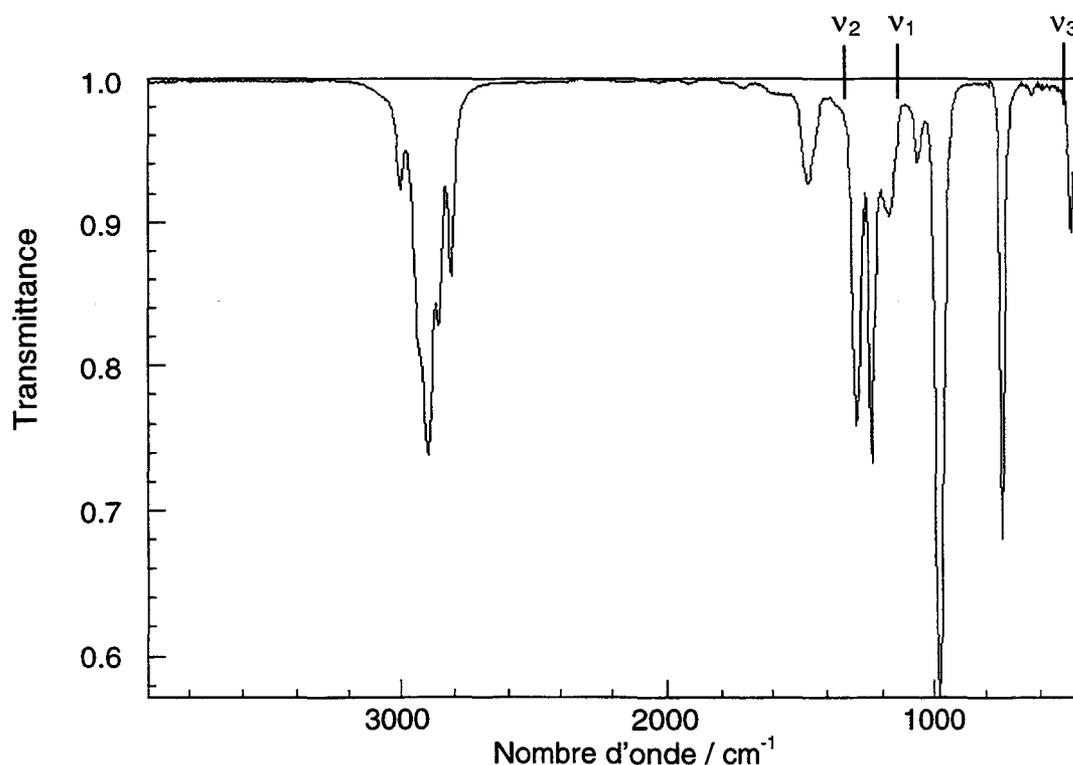


Figure II.7 : Spectre Infrarouge de HMPA, et fréquences de vibration de SO_2 [21].

La spectroscopie Infrarouge ne donne pas de résultats intéressants dans le cas des solutions SO_2 -HMPA, car les bandes de SO_2 sont masquées par celles de HMPA.

Deux longueurs d'onde excitatrices ont été utilisées : la raie à 514,5 nm (verte) d'un laser à argon ionisé, et la raie à 632,8 nm (rouge) d'un laser hélium-néon. Le choix de ces longueurs d'onde sera justifié au chapitre V.

L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge a été envisagée mais n'a pas donné de résultats intéressants, car les bandes de vibration de SO₂ y sont masquées par celles du HMPA (figure II.7).

II.3. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

II.3.1. Mise en œuvre expérimentale

II.3.1.a) Choix de l'électrolyte support

Lors des expériences d'électrochimie, il est nécessaire d'ajouter à la solution une grande quantité d'électrolyte support, car les solutions de SO₂ ne sont pas conductrices. Ce sel doit être en fort excès pour que les espèces électroactives participent très peu à la migration, et que la totalité du transfert de matière de ces espèces se fasse par diffusion.

Dans HMPA, les électrolytes supports habituellement utilisés sont de trois types[19] :

- les halogénures alcalins (LiCl, LiBr), solubles à plus de 1 M,
- les perchlorates alcalins (LiClO₄, NaClO₄), solubles à environ 0,5 M,
- les perchlorates de tétraéthylammonium (TEAP, TBAP), solubles à moins de 0,2 M.

Nous avons vu dans le chapitre I que la présence de cations de petite taille provoque des phénomènes d'adsorption [28, 29], car le dithionite est alors très peu soluble [30]. Notre objectif est d'étudier le mécanisme de la réduction électrochimique de SO₂. Il convient donc d'éviter les phénomènes d'adsorption, car ils rendent l'interprétation des expériences d'électrochimie très difficile.

L'électrolyte support retenu est le TEAP, à une concentration de 0,1 M. La solution n'est donc pas saturée. Le TEAP (*Fluka*, 99%) est broyé puis séché sous vide secondaire à 150°C pendant au moins 24h, et conservé ensuite en boîte à gants sous argon. La figure II.3.c) présente le voltammogramme d'une solution ferrocène/TEAP/HMPA : aucun courant parasite n'est observé, ce qui indique l'absence d'impuretés électroactives à la fois dans HMPA et dans le TEAP.

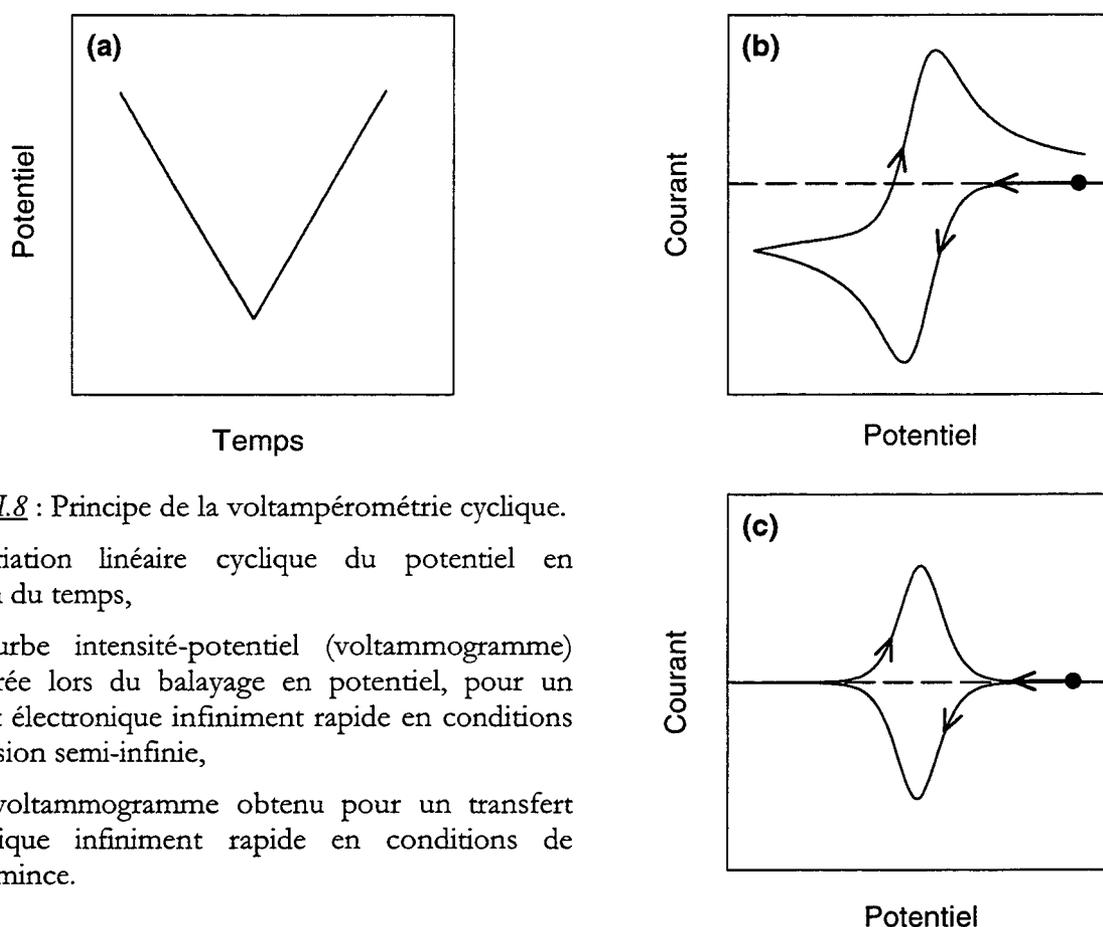


Figure II.8 : Principe de la voltampérométrie cyclique.

(a) : variation linéaire cyclique du potentiel en fonction du temps,

(b) : courbe intensité-potential (voltammogramme) enregistrée lors du balayage en potentiel, pour un transfert électronique infiniment rapide en conditions de diffusion semi-infinie,

(c) : voltammogramme obtenu pour un transfert électronique infiniment rapide en conditions de couche mince.

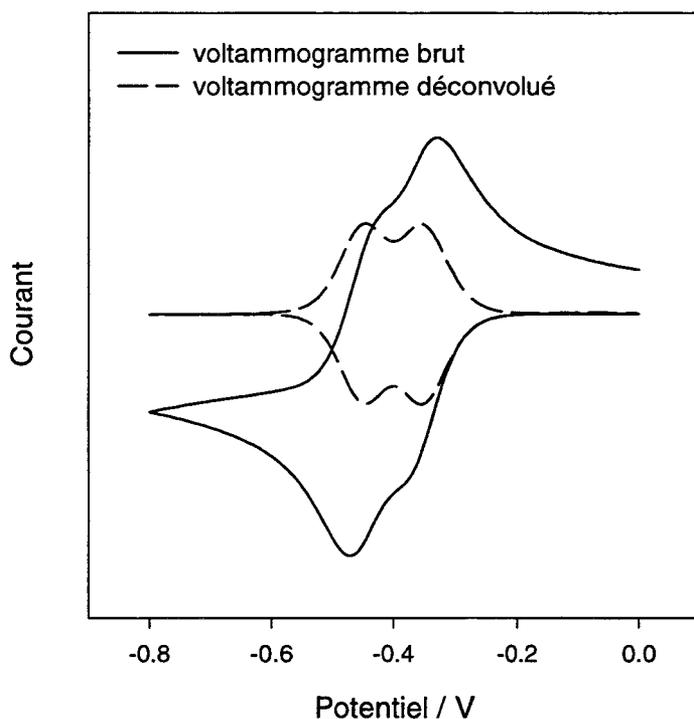


Figure II.9 : Voltammogramme brut et déconvolué dans le cas de deux transferts électroniques séparés de 100 mV. Les pics sont mieux résolus sur le voltammogramme déconvolué. De plus, la déconvolution facilite la mesure des potentiels des couples redox, car les pics de réduction et d'oxydation sont alors situés au même potentiel.

II.3.1.b) Les cellules électrochimiques

Nous ne présenterons pas ici la cellule employée pour les expériences de spectroélectrochimie et de voltampérométrie cyclique en conditions de couche mince. Cette cellule sera décrite au paragraphe II.4.

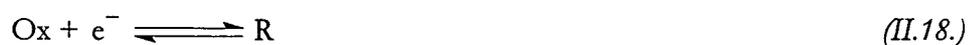
Les solutions étant sensibles à l'air et à l'humidité, les cellules électrochimiques doivent être parfaitement étanches, car l'étude électrochimique est réalisée hors de la boîte à gants. Nous utilisons des cellules en Pyrex de forme conique. Chaque cellule est munie de quatre cols rodés (trois pour les électrodes et un pour le remplissage de la cellule), et peut être connectée à une ligne à vide. La cellule est mise sous vide, ce qui permet de s'assurer de son étanchéité, puis rentrée en boîte à gants pour y être remplie. Sauf mention contraire, les expériences d'électrochimie présentées dans ce mémoire ont été réalisées à une température de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

L'électrode de travail est un disque plan de platine de diamètre 2 ou 5 mm (embout d'électrode tournante Tacussel). La contre-électrode est une tige de tungstène ou une plaque de platine. Nous n'avons pas utilisé d'électrode de référence mais une quasi-référence de platine, afin d'éviter toute contamination des solutions qui sont très fragiles ; ceci permet également de conserver les solutions sur une plus longue période. Les potentiels redox sont mesurés par rapport à celui du couple ferrocène/ferricinium (Fc/Fc^+), comme préconisé par les conventions IUPAC [31].

II.3.2. Voltampérométrie cyclique

II.3.2.a) Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier linéairement le potentiel avec le temps selon le cycle décrit figure II.8.a), et à enregistrer le courant pendant cette variation. Les figures II.8.b) et c) donnent des exemples de voltammogrammes obtenus dans le cas d'une réaction :



lorsque l'espèce Ox est seule présente en solution à l'équilibre et que le transfert électronique est infiniment rapide (cas idéal).

↳ Conditions de diffusion plane semi-infinie

C'est le cas le plus fréquemment rencontré : la distance entre la surface de l'électrode de travail et la paroi de la cellule est très supérieure à l'épaisseur de la couche de diffusion. Les voltammogrammes ont alors l'allure décrite sur la figure II.8.b).

↳ Conditions de couche mince

Cette méthode a été introduite pour déterminer des paramètres cinétiques de réactions électrochimiques [32]. L'expérience s'effectue dans un très petit volume de solution confiné entre la surface de l'électrode et la paroi de la cellule, d'épaisseur théoriquement inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion [33]. Pour des vitesses suffisamment lentes, on peut alors négliger le transfert de masse, et les concentrations des espèces sont uniformes au sein de la couche mince.

En pratique, la couche mince a une épaisseur inférieure à 150 μm [34]. Hubbard et Anson [32] ont montré que les conditions de couche mince sont vérifiées si la vitesse de balayage est telle que :

$$v \leq \frac{RT}{2nF} \cdot \frac{\pi^2 D}{3\ell^2} \cdot \log\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) \quad (II.19.)$$

avec D : coefficient de diffusion des espèces électroactives,

ℓ : épaisseur de la couche mince,

ε : erreur relative que l'on peut tolérer sur la valeur de i_{max} .

Par exemple, pour une valeur de $\ell = 10 \mu\text{m}$, en prenant $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $T = 298 \text{ K}$, si l'on tolère une erreur de 5% sur le courant, alors on obtient $v \leq 20 \text{ mV/s}$. La figure II.8.c) présente le voltammogramme obtenu lorsque les conditions de couche mince sont satisfaites, pour un transfert électronique réversible.

II.3.2.b) Réalisation des expériences

Dans notre cas, le potentiel de départ du balayage est le potentiel d'équilibre de la solution étudiée. Le signe des surtensions appliquées, c'est-à-dire la direction du balayage, peut être positif (balayage anodique) ou négatif (balayage cathodique). Dans la suite de ce mémoire, les expressions de "départ cathodique" ou "départ anodique" seront utilisées pour préciser la direction initiale du balayage en potentiel. Les voltammogrammes présentés seront normalisés par la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (v), ce qui permet de superposer des voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses et ainsi d'obtenir des renseignements sur la

qualité du transfert électronique [33]. Précisons enfin que les conventions de signe sont celles préconisées par l'IUPAC : les courants d'oxydation sont notés positifs et les courants de réduction, négatifs.

Les courbes de voltampérométrie cyclique sont enregistrées à l'aide d'un potentiostat BAS 100B, ou d'un potentiostat EG&G PAR 273. En conditions de diffusion semi-infinie, les vitesses de balayage utilisées varient de 100 mV/s à 5 V/s, et en conditions de couche mince, de 1 à 5 mV/s. Une compensation de la chute ohmique de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appliquée si nécessaire.

II.3.2.c) Déconvolution des voltammogrammes

Les chapitres suivants montreront que lors de l'étude électrochimique des solutions SO₂-HMPA et Li(SO₂)_n - HMPA, des pics sont observés à des potentiels très proches et sont donc mal résolus. Nous avons donc été amenés à déconvoluer certains des voltammogrammes afin d'obtenir une meilleure résolution de ces pics. Nous ne présenterons pas ici les équations du courant convolué et déconvolué, mais simplement le principe de cette méthode et les informations qu'elle apporte dans l'étude des voltammogrammes.

La déconvolution est un traitement numérique des voltammogrammes qui consiste à calculer tout d'abord le courant convolué [33, 35, 36] :

$$I_c(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (II.20.)$$

puis le courant déconvolué, qui est la dérivée par rapport au temps de I_c :

$$I_d(t) = \frac{d}{dt}(I_c(t)) \quad (II.21.)$$

L'expression du courant déconvolué est analogue à celle du courant mesuré en voltampérométrie dans les conditions de couche mince [33]. Pour un transfert électronique réversible, les pics déconvolués sont fins et symétriques, ce qui n'est pas le cas du courant en voltampérométrie cyclique [36]. Ceci permet d'obtenir une meilleure résolution des pics lorsque les potentiels redox sont proches. La figure II.9 présente une illustration de cet avantage, dans le cas de deux transferts électroniques séparés de 100 mV. Le voltammogramme déconvolué permet également de localiser plus facilement les potentiels des couples redox, car les pics d'oxydation et de réduction sont symétriques et situés au même potentiel. Enfin, l'expression du courant est donnée par une fonction analytique [36], contrairement aux voltammogrammes classiques [37].

II.3.2.d) Simulation et ajustement numérique des voltammogrammes

Les simulations et ajustements présentés dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide du logiciel Digisim 2.1 (BAS Inc.) [38]. Ce logiciel est basé sur les algorithmes développés par Feldberg [39] et Rudolph [40, 41] et utilise la méthode implicite des différences finies (FIFD : fast implicit finite-difference) [42]. Il permet de simuler des voltammogrammes à partir d'un mécanisme électrochimique quelconque, et de réaliser des ajustements sur un ensemble de voltammogrammes expérimentaux (par exemple à différentes vitesses de balayage) par une méthode de moindres carrés non linéaires. Les paramètres ajustables sont :

- les paramètres caractéristiques de chaque transfert électronique (E^0 , α , k^0),
- les paramètres des réactions chimiques en phase homogène (constante d'équilibre K , constante de vitesse k_f),
- les coefficients de diffusion des espèces.

II.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

II.3.3.a) Eléments de théorie

On impose à un système électrochimique une perturbation en potentiel, sous forme d'oscillations sinusoïdales d'amplitude ΔE autour d'une valeur donnée E_0 , et on mesure la réponse en courant du système en fonction de la fréquence des oscillations (figure II.10) [33].

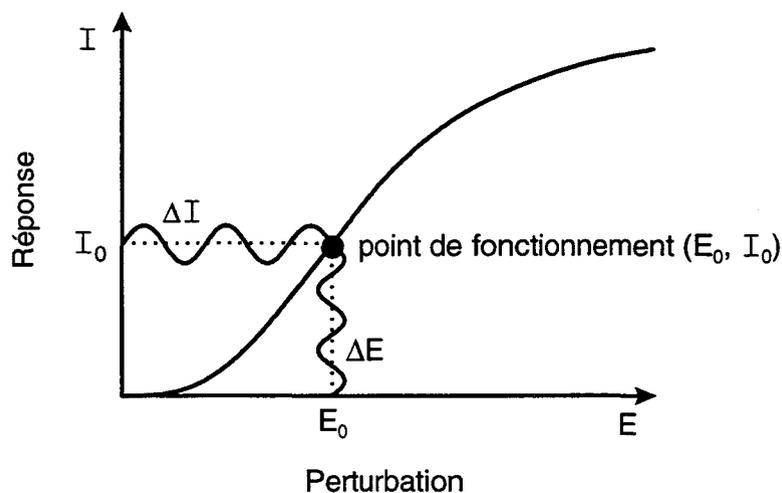


Figure II.10 : Principe d'une mesure d'impédance électrochimique.

Une perturbation sinusoïdale en potentiel est imposée au système, et on mesure la réponse en courant du système, ce qui permet de calculer l'impédance (équation II.24.).

La perturbation en potentiel s'écrit :

$$\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (II.22.)$$

et la réponse en courant du système est :

$$\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (II.23.)$$

L'impédance est définie par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (II.24.)$$

Une cellule électrochimique peut être modélisée d'un point de vue électrique par un circuit du type [33] :

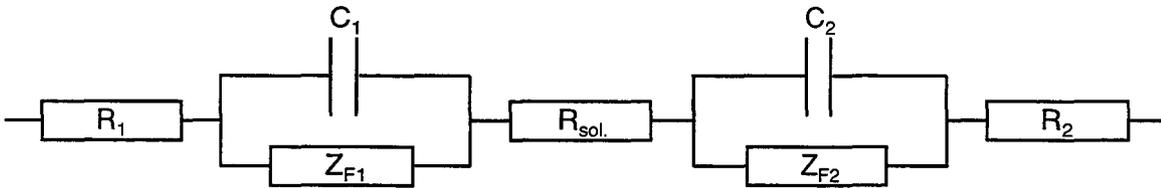


Figure II.11 : Schéma électrique équivalent d'une cellule électrochimique.

- R_1, R_2 : résistances dues aux contacts électriques, proches de 0 quand les conditions de mesure sont bonnes,
- $R_{sol.}$: résistance de la solution,
- C_1, C_2 : capacités de double-couche,
- Z_{F1}, Z_{F2} : impédance faradique des deux électrodes.

L'impédance Z_e d'une électrode est donc telle que :

$$\frac{1}{Z_e} = \frac{1}{Z_f} + jC\omega \quad (II.25.)$$

Z_e est inversement proportionnelle à la surface de l'électrode. En pratique, la surface de l'électrode de travail est beaucoup plus faible que celle de la contre-électrode. L'impédance de cette dernière est donc négligeable, et le schéma électrique équivalent de la cellule devient :

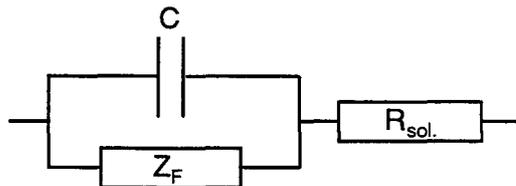


Figure II.12 : Schéma électrique simplifié.

- $R_{sol.}$: résistance de la solution,
- C : capacités de double-couche,
- Z_F : impédance faradique.

A haute fréquence, le condensateur se comporte comme un court-circuit. L'impédance équivalente est alors égale à $R_{sol.}$. A basse fréquence, le condensateur est équivalent à un circuit ouvert, on a donc $Z = R_{sol.} + Z_f$.

Dans le cas d'un seul transfert électronique sans réaction chimique couplée, on montre [33] que le tracé de $-Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ (diagramme de Nyquist) est composé d'un demi-cercle de transfert de charge pour les fréquences élevées, et d'une droite à 45° , appelée droite de Warburg, aux basses fréquences (figure II.13).

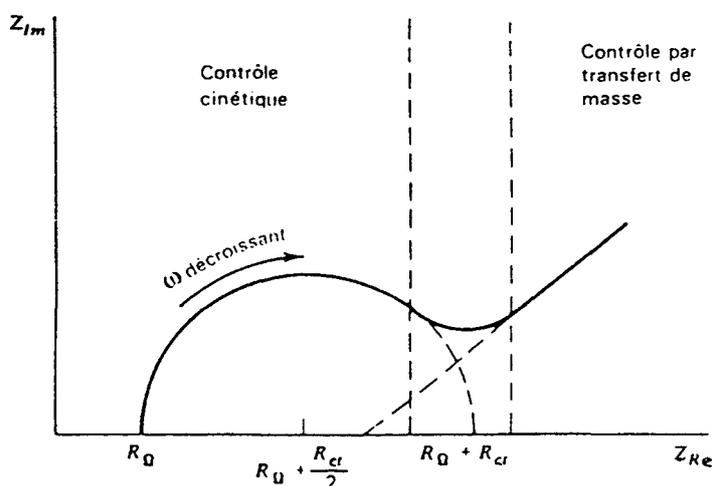


Figure II.13 : Diagramme d'impédance dans le cas d'un seul transfert électronique, sans réaction chimique couplée [33].

II.3.3.b) Réalisation des expériences

Les expériences sont réalisées sur les mêmes cellules que les expériences de voltampérométrie cyclique. Le montage comprend un analyseur de réponse en fréquence (Solartron 1250), qui génère la tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable, et une interface électrochimique (Solartron 1286) qui contrôle ou impose la surtension continue.

Les mesures ont été réalisées uniquement dans le cas des solutions réduites, au voisinage du potentiel d'équilibre. Le système est donc stable et la perturbation appliquée ($\Delta E = \pm 10$ mV) est suffisamment faible pour correspondre à une zone linéaire de la courbe E-I.

Les mesures en fonction de la fréquence sont réalisées à l'aide d'un programme développé au laboratoire, qui adapte les conditions de mesure de façon à obtenir des mesures fiables tout en minimisant les temps d'acquisition aux basses fréquences. Cette méthode a été décrite en détail par Levillain *et al.* [43]. L'impédance a été mesurée pour des fréquences comprises entre $10^{4,8}$ et 10^{-2} Hz, avec 20 points par décade, répartis sur une échelle logarithmique.

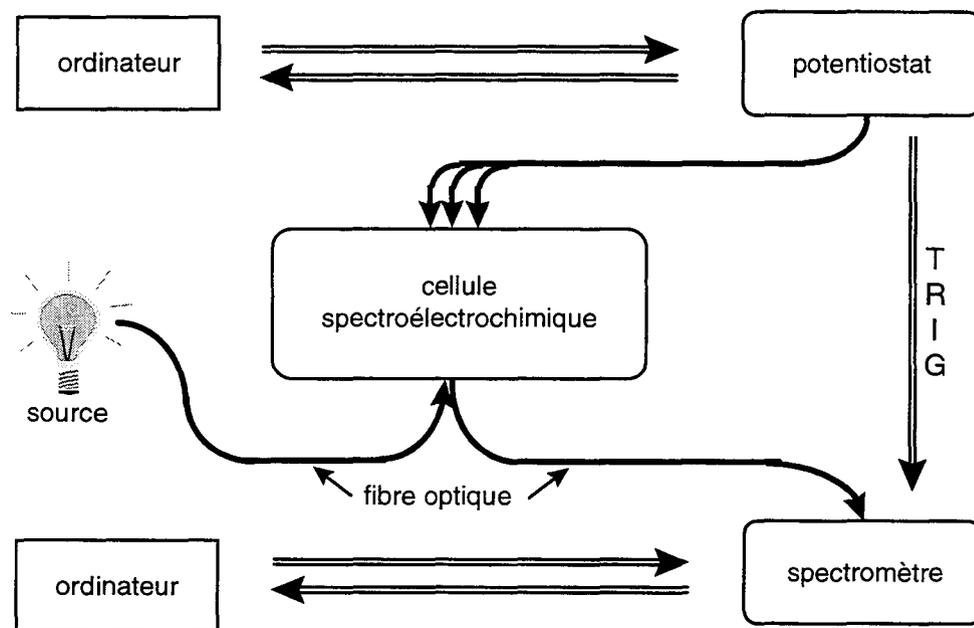


Figure II.14 : Schéma de principe de l'expérience de spectroélectrochimie.

La cellule spectroélectrochimique est reliée à la fois à un potentiostat et à un spectromètre. Simultanément au départ de la rampe de potentiel, le potentiostat envoie un signal logique ("trig") au spectromètre, ce qui déclenche l'acquisition des spectres et garantit une bonne synchronisation entre les deux types de mesures.

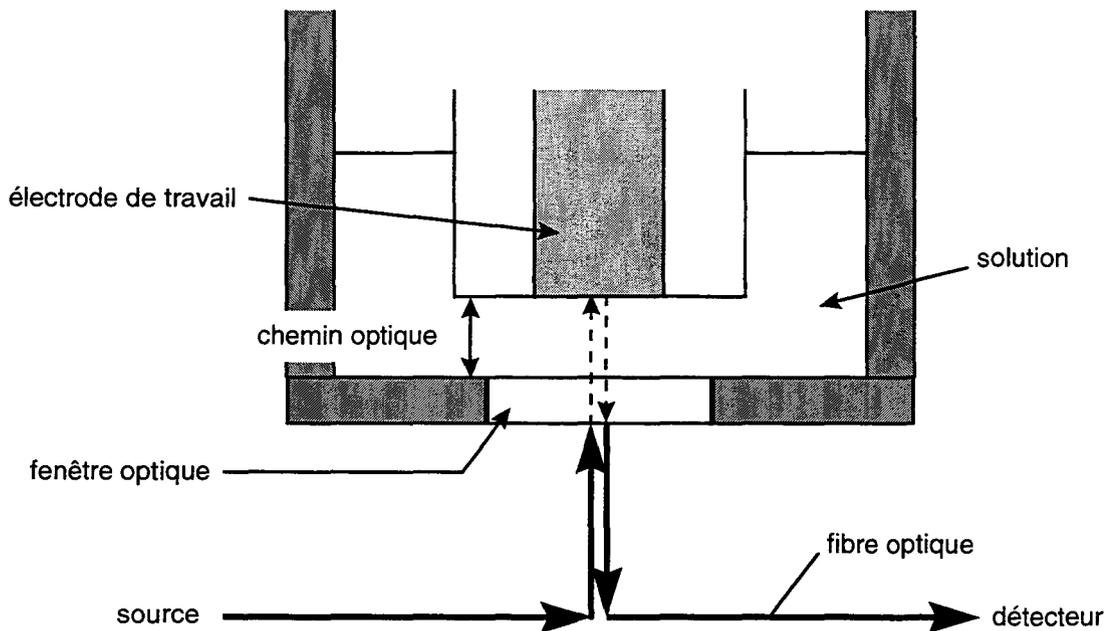


Figure II.15 : Partie utile de la cellule spectroélectrochimique.

La lumière est acheminée de la source à la cellule par l'intermédiaire d'une fibre optique multibrins ; la lumière est absorbée partiellement par la solution, se réfléchit sur l'électrode et est recueillie par d'autres brins de la fibre optique, qui l'acheminent jusqu'au détecteur multicanal. L'électrode de travail peut être déplacée parallèlement à la fenêtre optique à l'aide d'une vis micrométrique. Ceci permet de travailler dans des conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince.

II.4. SPECTROÉLECTROCHIMIE

Le schéma de la figure II.14 présente le principe global du montage utilisé pour les expériences de spectroélectrochimie [44]. Ce montage permet de suivre en temps réel les spectres d'absorption des espèces générées à une électrode au cours d'une perturbation électrique.

II.4.1. Appareillage

La cellule utilisée pour réaliser les expériences a été conçue spécialement à cet effet ; elle permet d'effectuer simultanément les mesures électrochimiques et spectroscopiques dans de bonnes conditions. Elle est construite en Téflon, car elle doit être opaque afin de permettre une bonne mesure spectroscopique, et le matériau doit être chimiquement inerte vis-à-vis des solutions étudiées. Les expériences d'électrochimie peuvent être réalisées dans des conditions de diffusion plane semi-infinie ou de couche mince grâce à l'utilisation d'une vis micrométrique qui permet de régler la distance entre la fenêtre d'observation fixe et l'électrode de travail mobile (figure II.15), avec une précision de 10 μm .

La capacité de la cellule est de 5 à 10 mL. L'électrode de travail est un embout Tacussel (barreau serti dans un corps de Téflon) de platine de diamètre 5 mm, polie très soigneusement de manière à réfléchir la lumière le mieux possible. Cette électrode est montée sur une tige mobile déplacée au moyen de la vis micrométrique. L'électrode de quasi-référence et la contre-électrode sont des tiges de tungstène de 2 mm de diamètre. L'étanchéité de la cellule, testée sur ligne à vide, est assurée par la présence de joints toriques qui garantissent un vide d'au moins 10^{-4} mmHg.

La partie électrochimique du montage est constituée d'un potentiostat EG&G PAR 273. Celui-ci est piloté par un logiciel développé au laboratoire qui permet de réaliser des expériences de voltampérométrie cyclique ou d'échelon de potentiel. Les vitesses de balayage utilisées pour les expériences de voltampérométrie cyclique varient de 1 mV/s à 5 V/s. Une correction de la chute ohmique est appliquée si nécessaire.

L'enregistrement des spectres d'absorption se fait à l'aide d'un spectrophotomètre à détection multicanale EG&G OMA 1460, équipé d'une barrette de 512 photodiodes au silicium. La source lumineuse est une lampe au xénon, qui émet dans l'UV/visible, mais le domaine accessible en longueur d'onde est limité par le détecteur et va de 320 à 850 nm. La lumière est acheminée de la source à la cellule par l'intermédiaire d'une fibre optique (figure II.7). Cette fibre est composée de plusieurs brins, dont certains guident la lumière de la source vers la cellule. La

lumière est alors absorbée partiellement par la solution, puis se réfléchit sur l'électrode de platine, et traverse une deuxième fois la solution. D'autres brins de la fibre optique collectent cette lumière et la canalisent vers le spectrophotomètre.

Afin de synchroniser les deux mesures (spectroscopique et électrochimique), le potentiostat envoie, simultanément au départ de la rampe de potentiel, un signal logique TTL ("trig") au spectrophotomètre, ce qui déclenche l'acquisition des spectres d'absorption. L'acquisition des spectres est paramétrée à l'aide de trois valeurs : le nombre de spectres, le délai avant la prise du premier spectre et le nombre d'accumulations pour l'enregistrement d'un spectre. Ces deux derniers paramètres sont calculés par un programme de notre conception pour répartir au mieux le nombre de spectres désiré sur une zone de potentiel déterminée (la totalité ou une partie du voltammogramme). La configuration mémoire permet d'acquérir jusque 2044 spectres au cours d'une expérience, à une fréquence maximale de 10 Hz (un spectre toutes les 10 ms). Cependant, le nombre de spectres a été limité en pratique à 700, ce qui correspond à 1,4 Mo de données, soit la contenance d'une disquette.

II.4.2. Traitement des données

II.4.2.a) Calcul de l'absorbance

Chaque spectre brut est en fait le spectre de la source après réflexion sur l'électrode et deux traversées de la solution située entre l'électrode et la fenêtre optique. Il faut ensuite transformer les données de façon à obtenir des spectres d'absorption. Ceci nécessite d'enregistrer au préalable un "blanc", c'est-à-dire le spectre de la source après réflexion sur l'électrode et passage dans la solution à l'équilibre, si celle-ci est incolore, ou en l'absence de solution sinon. Un programme de notre conception permet alors de calculer l'absorbance pour chaque spectre, suivant la relation :

$$\text{Abs}(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (\text{II.26.})$$

$I_0(\lambda)$ représente l'intensité du "blanc", et $I(\lambda)$, celle du spectre pour lequel on désire calculer l'absorbance. Ce programme permet également de visualiser les spectres dans un repère à trois dimensions : l'absorbance y est représentée à la fois en fonction de la longueur d'onde et du numéro du spectre (c'est-à-dire le potentiel où le spectre est enregistré). On peut également suivre l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde donnée en fonction du potentiel, ou visualiser le $i^{\text{ème}}$ spectre enregistré au potentiel E_i .

La valeur de l'absorbance mesurée dépend à la fois du coefficient d'extinction molaire des espèces, de la quantité d'espèces générées à l'électrode et du chemin optique. Quand l'absorbance est faible, le rapport signal/bruit est faible, car le bruit est essentiellement dû aux fluctuations rapides d'intensité de la source, il est donc indépendant de la valeur du signal. Il est alors indispensable de procéder à un lissage des spectres d'absorption ; ce lissage est réalisé en utilisant l'algorithme de Ratzlaff et Johnson [45], qui permet de lisser les données dans deux dimensions simultanément.

II.4.2.b) Voltabsorptométrie

Lors d'une expérience de spectroélectrochimie, deux types de mesures sont réalisés simultanément : on enregistre à la fois le courant traversant l'électrode et l'absorbance de la solution située entre l'électrode et la fenêtre optique. Nous allons voir que ces deux grandeurs, courant et absorbance, sont liées dans le cas où l'espèce qui absorbe est consommée ou produite à l'électrode.

On considère un système redox simple :



où, initialement, l'espèce Ox est seule en solution. Au cours de la réduction de Ox, la quantité de charge Q ayant traversé l'électrode s'exprime à tout instant par la relation :

$$Q(t) = n.F.N(t) \quad (\text{II.28.})$$

où N correspond à la quantité d'espèces électrolysées. Dans les conditions de diffusion plane, la concentration des espèces ne dépend que de x, la distance à l'électrode. N est donc relié à la concentration des espèces Ox et R dans la solution :

$$N(t) = S \cdot \int_0^\ell C_R(x, t) \cdot dx = N_{\text{Ox}}(t=0) - S \cdot \int_0^\ell C_{\text{Ox}}(x, t) \cdot dx \quad (\text{II.29.})$$

avec S la surface de l'électrode et ℓ , l'épaisseur totale de la couche de solution.

Lors de la mesure spectroscopique, on peut également exprimer l'absorbance de cette même couche de solution. Le faisceau lumineux est orienté selon un axe perpendiculaire à la surface de l'électrode. L'absorbance d'une couche de solution d'épaisseur élémentaire dx est donc donnée par :

$$dA(\lambda, t) = 2\varepsilon_R(\lambda) \cdot C_R(x, t)dx + 2\varepsilon_{\text{Ox}}(\lambda) \cdot C_{\text{Ox}}(x, t)dx \quad (\text{II.30.})$$

où le coefficient 2 permet de tenir compte du fait que le faisceau lumineux se réfléchit sur l'électrode et traverse donc deux fois la solution.

Si l'espèce R (ou Ox) est la seule espèce absorbant à la longueur d'onde λ , l'absorbance totale s'écrit :

$$A_R(\lambda, t) = \int_0^\ell dA_R = 2\varepsilon_R \int_0^\ell C_R(x, t) dx \quad (II.31.)$$

$$\text{ou } A_{Ox}(\lambda, t) = \int_0^\ell dA_{Ox} = 2\varepsilon_{Ox} \int_0^\ell C_{Ox}(x, t) dx \quad (II.32.)$$

En combinant une de ces deux équations à l'équation (II.29.), on obtient une relation entre la mesure électrochimique et la mesure spectroscopique :

$$A_R(\lambda, t) = \frac{2\varepsilon_R}{nFS} Q(t) \quad (II.33.)$$

$$A_{Ox}(\lambda, 0) - A_{Ox}(\lambda, t) = \frac{2\varepsilon_{Ox}}{nFS} Q(t) \quad (II.34.)$$

En dérivant ces deux expressions, on obtient dans chaque cas :

$$\left| \frac{dA}{dt} \right| = \frac{2\varepsilon}{nFS} i(t) \quad (II.35.)$$

Par conséquent, l'absorbance d'une espèce est proportionnelle à la charge mise en jeu lors de son oxydation ou sa réduction, et la dérivée de cette absorbance par rapport au temps est proportionnelle au courant. Ces deux relations sont à la base de la voltabsorptométrie [46, 47] : le tracé de ces deux couples de grandeurs en fonction du temps permet d'identifier avec précision les espèces qui sont formées ou consommées sur une vague donnée du voltammogramme. Cette technique nous sera très utile lors de l'exploitation des expériences de spectroélectrochimie ; en effet, l'enregistrement d'un grand nombre de spectres d'absorption à une fréquence élevée permet de calculer numériquement la dérivée de l'absorbance par rapport au temps.

CONCLUSION

Nous venons d'exposer comment la réduction chimique de SO_2 est réalisée de manière contrôlée. Les solutions réduites $Li(SO_2)_n - HMPA$ obtenues par cette méthode sont stables, et nous les avons étudiées par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques. Les trois chapitres suivants seront consacrés à l'étude de trois types de solutions : les solutions de SO_2 (chapitre III), les solutions $Li(SO_2)_n - HMPA$ avec $n \rightarrow 1$ (chapitre IV) et enfin les solutions $Li(SO_2)_n - HMPA$ avec $n > 1$ (chapitre V).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 R. G. Rinker, S. Lynn, *J. Phys. Chem.*, (1968), **72**, 4706.
- 2 R.G. Rinker, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem.*, (1969), **8(4)**, 338.
- 3 W. D. Harrison, J. B. Gill, D. C. Goodall, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1976), **14**, 540.
- 4 W. D. Harrison, J. B. Gill, D. C. Goodall, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, (1978), **11**, 1431.
- 5 W. D. Harrison, J. B. Gill, D. C. Goodall, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, (1979), **5**, 847.
- 6 N. K. Graham, J. B. Gill, D. C. Goodall, *Aust. J. Chem.*, (1983), **36**, 1991.
- 7 J. B. Gill, D. C. Goodall, B. Jeffreys, *Hydrometallurgy*, (1984), **13**, 221.
- 8 J. B. Gill, D. C. Goodall, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), **12**, 2995.
- 9 V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, (1966), **2**, 257.
- 10 H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965), 3441.
- 11 R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1977), **39**, 1761.
- 12 G. Gritzner, P. Rechberger, V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **114**, 129.
- 13 H. Normant, *Angew. Chem. internat. Edit.*, (1967), **6(12)**, 1046.
- 14 J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **29**, 87.
- 15 G. Fraenkel, S.H. Ellis, D.T. Dix, *J. Am. Chem. Soc.*, (1965), **87**, 1406.
- 16 W. Weyl, *Ann. Physik*, (1864), **121**, 601.
- 17 C. G. Jung, F. Peeters, J. Castillo, S. Boué, A. Fontana, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1995), **91(21)**, 3809.
- 18 Y. Kanzaki, S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, (1972), **36**, 297.
- 19 C. K. Mann, *Nonaqueous solvents for electrochemical use*, dans *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, p.92, A. J. Bard (Ed.), Dekker, New York, 1969.
- 20 P. J. M. van Andel, A. H. Wonders, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **301**, 87.
- 21 D.F. Burow, *Liquid Sulfur Dioxide*, dans *The Chemistry of non-aqueous solvents*, vol. III, p.141, J.J. Lagowski (Ed.), Academic Press, N. Y., 1966.
- 22 C. P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance* (2nd ed.), Wiley Interscience, 1983.
- 23 W. H. Press, B. P. Flamery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1984.
- 24 V. Pinon, E. Levillain, J.-P. Lelieur, *J. Magn. Res.*, (1992), **96**, 31.
- 25 V. Pinon, J.-P. Lelieur, *Inorg. Chem.*, (1991), **95**, 642.
- 26 P. Leghié, E. Levillain, J.-P. Lelieur, A. Lorriaux, *New. J. Chem.*, (1996), **20**, 1121.
- 27 B. E. Barker, M. F. Fox, *Chem. Soc. Rev.*, (1980), **9**, 143.
- 28 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 29 Y. Geronov, R. V. Moshtev, B. Puresheva, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **108**, 335.

- 30 S. M. Lough, J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 2024.
- 31 G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, (1984), **56**, 869.
- 32 A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Thin layer electrochemical cells*, dans *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4, p.129, A. J. Bard (Ed.), Dekker, New York, 1969.
- 33 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- 34 T. M. Vess, D. W. Wertz, *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **313**, 81.
- 35 E. Levillain, F. Gaillard, P. Leghié, A. Demortier, J.-P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, (1997), **420**, 167.
- 36 J.-S. Yu, Z.-X. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, (1996), **403**, 1.
- 37 R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, (1964), **36**, 706.
- 38 M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.*, (1994), **66**, 589A.
- 39 S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **127**, 1.
- 40 M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **314**, 13.
- 41 M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, (1992), **338**, 85.
- 42 M. Rudolph, *Physical Electrochemistry, principles, methods and applications*, Ed. I. Rubinstein, 1995
- 43 E. Levillain, A. Demortier, J.-P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, (1995), **394**, 103.
- 44 F. Gaillard, E. Levillain, *J. Electroanal. Chem.*, (1995), **398**, 77.
- 45 K. L. Ratzlaff, J. T. Johnson, *Anal. Chem.*, (1989), **61**, 1303.
- 46 E. Bancroft, J. Sidwell, R. H. Blount, *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 1390.
- 47 C. Zhang, S. M. Park, *Anal. Chem.*, (1988), **60**, 1639.

CHAPITRE III

MISE EN ÉVIDENCE DE L'ÉQUILIBRE DE DIMÉRISATION DE SO₂

III.1. Point de départ de l'étude

III.2. Etude spectrophotométrique des solutions SO₂-HMPA

III.2.1. Travaux antérieurs

III.2.2. Etude des spectres d'absorption UV/visible

III.2.2.a) Décomposition des spectres

III.2.2.b) Identification des bandes d'absorption de SO₂ et de son dimère

III.2.3. Analyse des variations d'absorbance avec la concentration

III.2.3.a) Détermination de la concentration des espèces en solution

III.2.3.b) Commentaires sur la valeur des paramètres

III.3. Etude des solutions SO₂-HMPA par spectrométrie Raman

III.4. Influence de la présence d'électrolyte support

III.5. Etude électrochimique

Conclusion

Bibliographie du Chapitre III

CHAPITRE III

MISE EN ÉVIDENCE DE L'ÉQUILIBRE DE DIMÉRISATION DE SO_2

Ce chapitre présente l'étude des solutions de SO_2 dans HMPA par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques. Nous verrons dans la partie *III.1* que ce sont les expériences d'électrochimie qui ont indiqué que ces solutions pourraient contenir deux espèces différentes.

L'étude par spectroscopie UV/visible (§ *III.2*) et Raman (§ *III.3*) a permis de mettre en évidence ces deux espèces en l'absence d'électrolyte support. L'influence de la présence de TEAP a également été étudiée (§ *III.4*). Enfin, nous avons pu corrélérer ces résultats avec l'étude électrochimique des solutions SO_2 -HMPA (§ *III.5*). Cette partie de notre étude a fait l'objet d'une publication, qui est donnée en annexe 2.

III.1. POINT DE DÉPART DE L'ÉTUDE

Nous avons vu au chapitre *II* (§ *II.1*) que le HMPA a été retenu comme solvant pour la préparation des solutions de SO_2 réduites par le lithium. Cependant, l'étude électrochimique de solutions de SO_2 a été réalisée également dans d'autres solvants. La figure *III.1* présente les voltammogrammes que nous avons obtenus pour des solutions de SO_2 dans le DMF, le DMSO et le HMPA, en présence de TEAP. Dans l'acétonitrile, nous avons observé des phénomènes d'adsorption qui rendent les voltammogrammes difficilement exploitables ; c'est pourquoi nous ne présentons pas ces courbes. Nous nous intéresserons uniquement dans ce chapitre à la partie cathodique de ces voltammogrammes, c'est-à-dire du côté réduction. L'interprétation de la partie anodique découlera de l'étude des solutions réduites, ce qui fait l'objet des chapitres suivants.

Dans les trois solvants (DMF, DMSO et HMPA), les voltammogrammes présentent une caractéristique commune : une pré vague est observée avant la vague de réduction principale. Cette pré vague est également visible sur les voltammogrammes présentés par Kim et Park [1] dans le DMSO (figure *III.2*), mais elle ne fait l'objet d'aucune interprétation.

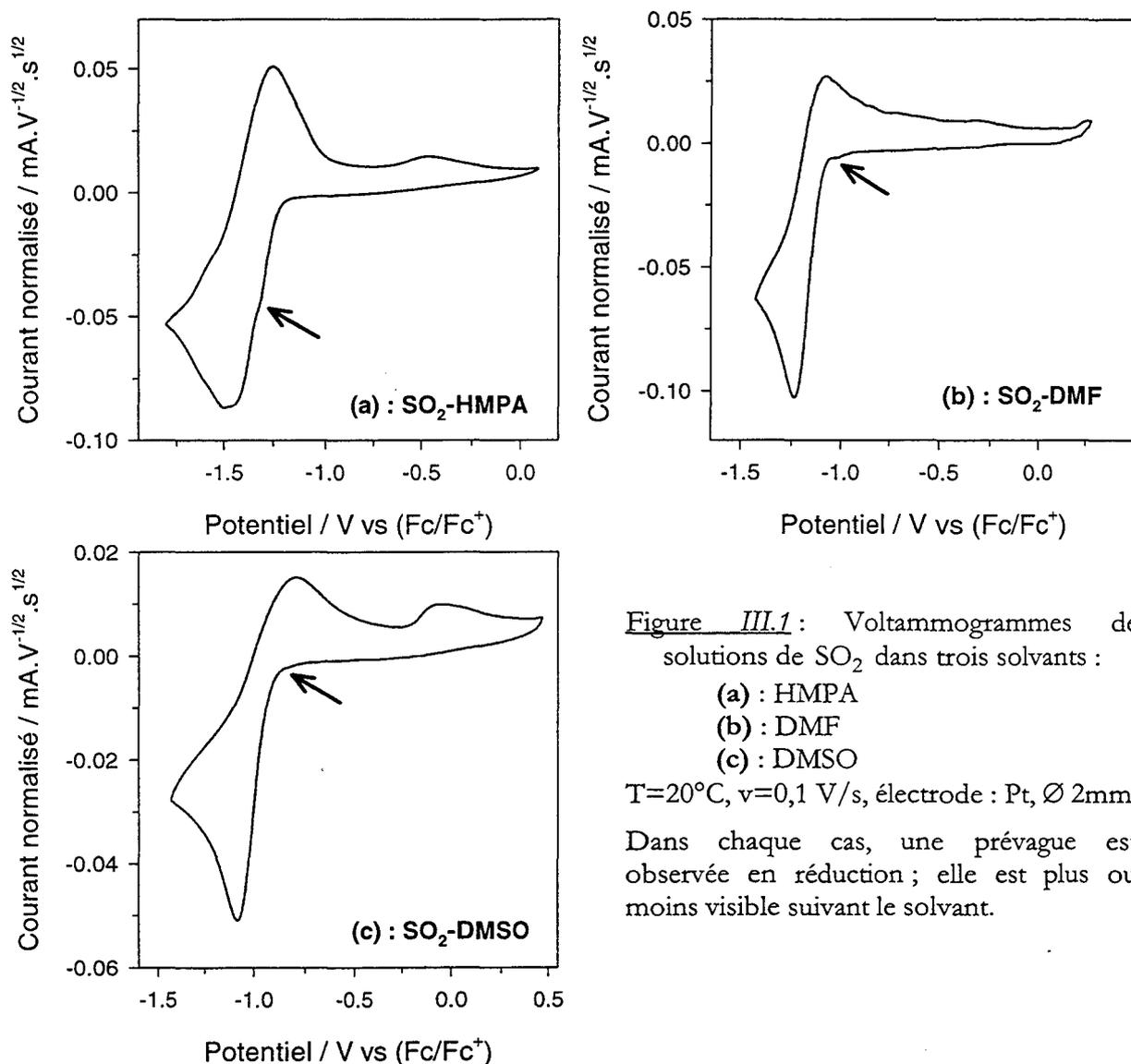


Figure III.1 : Voltammogrammes de solutions de SO_2 dans trois solvants :

- (a) : HMPA
- (b) : DMF
- (c) : DMSO

$T=20^\circ\text{C}$, $v=0,1 \text{ V/s}$, électrode : Pt, $\varnothing 2\text{mm}$.

Dans chaque cas, une pré vague est observée en réduction ; elle est plus ou moins visible suivant le solvant.

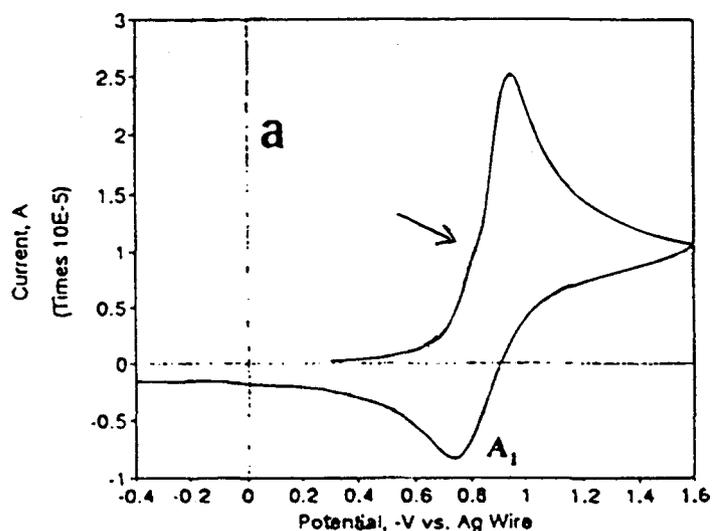


Figure III.2 : Voltammogramme d'une solution SO_2 2,6 mM-TBAP 0.1 M-DMSO [1]

Vitesse de balayage : 50 mV/s, électrode : Pt.

La convention IUPAC n'est pas respectée : le courant de réduction est noté positivement.

La présence de cette pré vague ne semble pas attribuable à un phénomène d'adsorption, car elle n'est pas spécifique à l'utilisation du platine comme matériau d'électrode : des observations similaires ont été réalisées sur carbone vitreux. De plus, lorsque le balayage en potentiel est réalisé sur plusieurs cycles, aucune différence n'est observée entre les différents cycles, ce qui ne serait pas le cas si un phénomène d'adsorption était mis en jeu. Par conséquent, l'observation de deux vagues de réduction suggère l'existence de deux espèces électroactives dans les solutions de SO_2 , car il ne peut s'agir de deux réductions successives de la molécule de SO_2 (cf. chapitre I).

Il s'agit maintenant d'identifier ces deux espèces. Une première indication est donnée par l'étude électrochimique : la pré vague étant observée dans différents solvants, elle doit correspondre à une espèce indépendante du solvant. Par conséquent, l'une des deux espèces électroactives doit être du type $(SO_2)_n$, l'autre étant SO_2 . Nous allons voir que l'étude par spectrophotométrie UV/visible permet de répondre plus précisément à cette question.

III.2. ETUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES SOLUTIONS SO_2 -HMPA

Les études présentées ici ont été réalisées dans le HMPA, car c'est le solvant utilisé pour la préparation des solutions réduites. Après un rapide bilan des travaux antérieurs concernant l'étude spectrophotométrique de SO_2 en solvant non aqueux, nous présenterons l'étude qualitative puis quantitative des spectres d'absorption UV/visible des solutions SO_2 -HMPA.

III.2.1. Travaux antérieurs

Un certain nombre d'auteurs ont étudié les solutions de SO_2 dans des solvants non aqueux, car SO_2 forme d'une manière générale des complexes de transfert de charge avec les bases de Lewis [2-5]. Ces complexes sont caractérisés par une bande d'absorption UV/visible vers 290 nm. Les complexes les plus étudiés résultent de l'interaction de SO_2 avec les amines [2, 3], mais SO_2 peut également former des complexes avec les composés aromatiques, éthyléniques ou oxygénés [4, 5].

Signalons enfin qu'aucun de ces travaux ne porte sur les solutions SO_2 -HMPA. Un des intérêts de notre étude sera donc de mettre en évidence la complexation de SO_2 avec HMPA, car celui-ci possède plusieurs sites nucléophiles. Il faudra également déterminer le coefficient d'extinction molaire, car cette valeur sera utile lors de l'étude spectrophotométrique des solutions réduites (chapitre V).

III.2.2. Etude des spectres d'absorption UV/visible

III.2.2.a) Décomposition des spectres

Les spectres d'absorption UV/visible des solutions SO_2 -HMPA ont été enregistrés en fonction de la concentration, à température ambiante. Il n'était pas utile de contrôler la température, car nous avons observé que de faibles variations de température autour de la température ambiante ne modifient pas les spectres d'absorption. Par ailleurs, le solvant employé, HMPA, ne permet pas de descendre très bas en température, puisque son point de fusion est de $7^\circ C$. Il n'était pas envisageable non plus de chauffer les solutions car ceci favorise les pertes de SO_2 : quand la température augmente, la pression de SO_2 dans la phase gaz augmente.

Le spectre UV/visible d'une solution SO_2 -HMPA présente un seul maximum d'absorption, à environ 270 nm (figure III.3). Nous avons également vérifié qu'aucune bande d'absorption n'est présente dans la région du proche Infrarouge, où nous observons plusieurs bandes, mais qui sont toutes attribuables au solvant. La bande située à 270 nm est proche de l'absorption du solvant dans l'UV, ce qui ne permet pas de mesurer directement l'absorbance de cette bande sur les spectres bruts. Par conséquent, nous avons été amenés à décomposer les spectres, suivant la méthode décrite dans le chapitre II.

Bien que les spectres ne présentent qu'un seul maximum d'absorption, ils ne peuvent pas être décomposés de manière satisfaisante par une seule bande de profil gaussien. Ce profil est le plus courant pour des spectres UV/visible en solution [6], mais dans certains cas on peut observer des bandes de profil log-normal ou lorentzien. Dans le cas des solutions SO_2 -HMPA, l'utilisation d'un profil de ce type ne permet pas non plus de décomposer correctement les spectres d'absorption. Il s'est révélé nécessaire d'utiliser un modèle à deux bandes d'absorption, toutes deux de profil gaussien. Avec ce modèle, l'ajustement est très bon, comme l'indique le tracé du résidu de l'ajustement (différence entre l'absorbance expérimentale et l'absorbance calculée) sur un échelle expansée d'un facteur 10 (figure III.3).

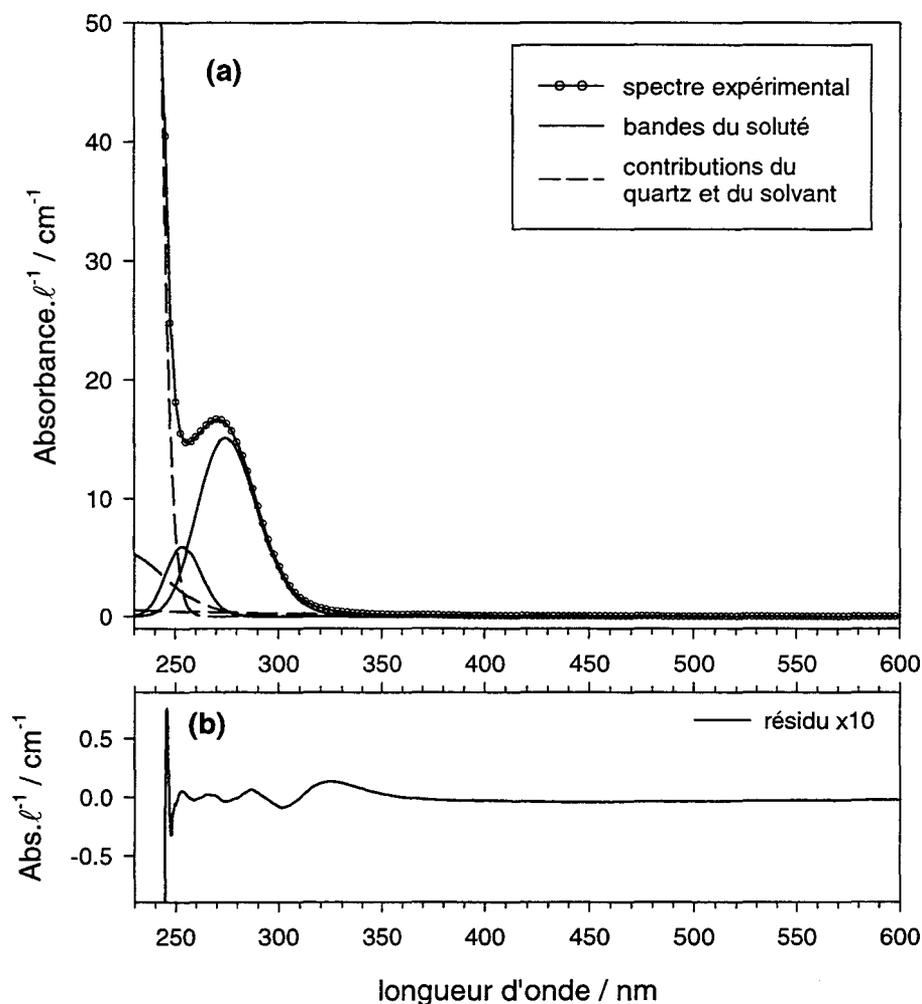


Figure III.3 : Spectre UV/visible d'une solution SO_2 10,25 mM-HMPA

(a) : spectre expérimental, et sa décomposition en deux bandes gaussiennes pour le soluté, et trois pour la contribution du quartz et du solvant.

(b) : résidu de l'ajustement, sur une échelle élargie 10 fois.

La décomposition des spectres des solutions SO_2 -HMPA nécessite l'emploi de deux bandes ; elle n'est jamais satisfaisante avec une seule bande, quel que soit le profil de celle-ci.

Lors de la décomposition de chaque spectre, les trois paramètres de chaque bande (longueur d'onde du maximum, largeur, absorbance maximale), sont variables. Ces paramètres sont tracés en fonction de la concentration sur la figure III.4. Dans la suite de ce paragraphe, C_0 désignera la concentration totale en SO_2 dans la solution. Pour $C_0 > 15$ mM, la position et la largeur des bandes varient très peu. La première bande d'absorption est située à $\lambda_1 = 251,5 \pm 0,5$ nm, avec une largeur $\Delta\bar{\nu}_1 = 4000 \pm 500$ cm^{-1} . Pour la deuxième bande d'absorption, $\lambda_2 = 275,5 \pm 0,6$ nm et $\Delta\bar{\nu}_2 = 4500 \pm 100$ cm^{-1} . Des variations sont observées pour les faibles concentrations : quand la concentration diminue, la bande λ_1 se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées, tandis que la bande λ_2 se décale vers les longueurs d'onde plus

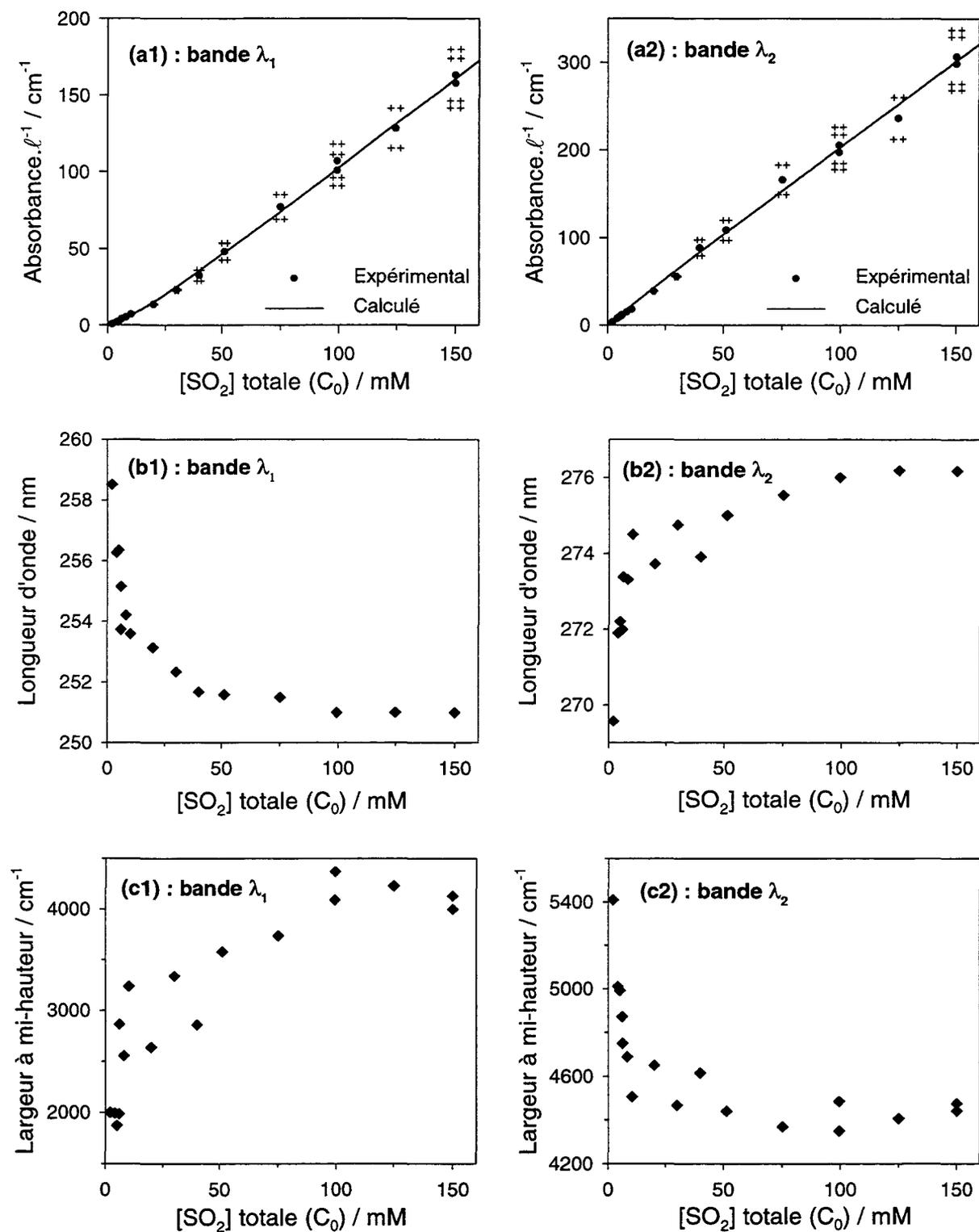


Figure III.4 : Paramètres des deux bandes d'absorption λ_1 et λ_2 , donnés par la décomposition des spectres des solutions SO_2 -HMPA, en fonction de la concentration totale en SO_2 .

- (a) : absorbance maximale,
- (b) : longueur d'onde au maximum d'absorption,
- (c) : largeur à mi-hauteur.

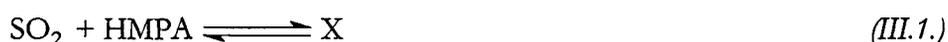
Ces paramètres ont été définis au chapitre II (§ II.2.2.d).

courtes (figure III.4). La largeur à mi-hauteur de la bande λ_1 diminue, alors que celle de la bande λ_2 augmente. Ces variations ne semblent pas attribuables au calcul. En effet, elles sont régulières et non aléatoires, et le résidu de l'ajustement est toujours de bonne qualité. Ce phénomène peut s'expliquer par l'interaction plus ou moins forte de SO₂ avec le solvant en fonction de la concentration, ou par une légère modification de la structure des espèces avec la concentration.

III.2.2.b) Identification des bandes d'absorption de SO₂ et de son dimère

L'absorbance des deux bandes ne varie pas de la même façon en fonction de la concentration (figure III.4) : pour la bande λ_2 , l'absorbance varie linéairement avec C_0 , alors que pour la bande λ_1 , l'absorbance augmente plus rapidement que C_0 . Par conséquent, ces deux bandes ne peuvent être attribuées à la même espèce en solution.

L'existence de deux bandes d'absorption pour des solutions de SO₂ a déjà été mentionnée par Eugène *et al.* [7], dans le diméthylacétamide. Après soustraction du spectre du solvant, ils observent deux maxima d'absorption à 263 et 275 nm. Cependant, ils ne donnent aucune explication à ce phénomène. Par ailleurs, Booth *et al.* [5] ont étudié la complexation de SO₂ avec les oléfines et les composés aromatiques. Ils observent une bande d'absorption principale à 290 nm, et dans certains cas une deuxième bande à une longueur d'onde inférieure. Cette seconde bande est attribuée au complexe de transfert de charge entre SO₂ et le solvant. Nous pouvons envisager cette hypothèse dans le cas des solutions SO₂-HMPA. Supposons l'existence d'une espèce X, qui résulterait de la complexation de SO₂ avec HMPA :



Il s'agit de comparer les variations des concentrations en SO₂ et en espèce X avec C_0 . La constante d'équilibre de la réaction (III.1) s'écrit :

$$K = \frac{[\text{X}]}{[\text{SO}_2]} \quad (\text{III.2.})$$

HMPA étant le solvant, son activité est prise égale à 1. De plus, la concentration totale en SO₂ est constante :

$$C_0 = [\text{SO}_2] + [\text{X}] \quad (\text{III.3.})$$

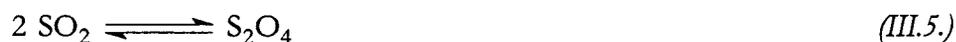
En combinant ces deux équations, on obtient :

$$[\text{X}] = C_0 \cdot \frac{K}{1 + K} \quad (\text{III.4.})$$

$[\text{X}]$ varie donc linéairement avec C_0 , sa bande d'absorption également (dans le cas des solutions diluées où la loi de Beer-Lambert s'applique). L'absorbance des bandes de SO_2 , complexé ou non, varie donc linéairement avec C_0 . Ceci n'est pas le cas de la bande λ_1 , car son absorbance augmente plus vite que C_0 (figure III.4). Par conséquent, la bande λ_1 doit être attribuée à une espèce contenant plus d'une unité SO_2 , c'est-à-dire $(\text{SO}_2)_n$.

Dès les premiers travaux sur l'étude de la réduction de SO_2 , le complexe bleu S_2O_4^- a été mis en évidence [8]. Cette espèce peut s'oxyder [1, 9, 10], mais seuls Kim et Park [1] ont écrit explicitement la réaction d'oxydation de S_2O_4^- en une espèce $(\text{SO}_2)_2$. Pour les autres auteurs [9, 10], cette réaction n'est pas écrite, ce qui sous-entend que l'espèce résultante est SO_2 . Ceci est contraire au principe de Franck-Condon, qui impose que la configuration de la molécule ne change pas pendant le transfert électronique. Il doit donc exister en solution une espèce S_2O_4 , au moins de manière transitoire. Par ailleurs, S_2O_4 a été identifié dans SO_2 gaz [11], dans SO_2 liquide [12], et dans SO_2 piégé dans des matrices d'argon à 20 K [13]. En solution, l'existence de cette espèce a été proposée une seule fois, en 1968, par Devèze et Rumpf [14]. Lors de l'étude spectrophotométrique de solutions de SO_2 dans des solvants apolaires, ils observent une déviation par rapport à la loi de Beer-Lambert, qu'ils interprètent comme l'indication de l'autoassociation de SO_2 , probablement sous forme d'un dimère. En effet, cette hypothèse est la plus simple à envisager, et on imagine mal comment une espèce trimère (par exemple) pourrait exister si le dimère n'existe pas.

Par conséquent, nous attribuons la bande d'absorption λ_1 à une espèce associée contenant deux molécules de SO_2 , c'est-à-dire S_2O_4 . SO_2 et S_2O_4 sont liés par un équilibre monomère/dimère :



L'espèce dimère, S_2O_4 , est favorisée par rapport à SO_2 quand la concentration augmente. Autrement dit, $[\text{S}_2\text{O}_4]$ augmente plus vite que C_0 . La bande λ_1 doit donc être attribuée à S_2O_4 .

III.2.3. Analyse des variations d'absorbance avec la concentration

III.2.3.a) Détermination de la concentration des espèces en solution

Nous allons maintenant étudier quantitativement les variations d'absorbance à λ_1 et λ_2 en fonction de C_0 . Rappelons que les valeurs d'absorbance sont données par la décomposition des spectres (figure III.4).

L'absorbance à λ_1 s'écrit :

$$\frac{A(\lambda_1)}{\ell} = \varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1) \cdot [\text{S}_2\text{O}_4] \quad (\text{III.6.})$$

puisque la bande λ_1 est attribuée à S_2O_4 . $[\text{S}_2\text{O}_4]$ s'exprime en fonction de C_0 et $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$; l'équilibre (III.5) se traduit par :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4]}{([\text{SO}_2])^2} \quad (\text{III.7.})$$

et le bilan matière en SO_2 s'écrit :

$$C_0 = [\text{SO}_2] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4] \quad (\text{III.8.})$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues conduit à :

$$[\text{SO}_2] = \frac{1}{4K} \cdot (\sqrt{1 + 8 \cdot C_0 \cdot K} - 1) \quad (\text{III.9.})$$

$$[\text{S}_2\text{O}_4] = \frac{C_0 - [\text{SO}_2]}{2} = \frac{C_0}{2} - \frac{1}{8K} \cdot (\sqrt{1 + 8 \cdot C_0 \cdot K} - 1) \quad (\text{III.10.})$$

Les équations (III.6) et (III.10) permettent de donner l'expression théorique de $A(\lambda_1)/\ell$ en fonction de C_0 , avec deux paramètres : $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ et $\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1)$. Cette expression théorique a été ajustée à la courbe expérimentale, par une méthode de moindres carrés non linéaires [15].

Les valeurs obtenues pour les deux paramètres sont :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = 77 \pm 25 \text{ M}^{-1}$$

$$\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1) = 2630 \pm 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

La courbe calculée de $A(\lambda_1)/\ell$ en fonction de C_0 , avec ces valeurs de $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ et $\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1)$, est tracée sur la figure III.4 (ligne continue).

En prenant cette valeur pour $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$, et en utilisant l'équation (III.9), on peut calculer $[\text{SO}_2]$ en fonction de C_0 . La courbe obtenue (figure III.5) n'est pas linéaire : $[\text{SO}_2]$ augmente moins vite que C_0 . Or la variation d'absorbance de la bande λ_2 en fonction de C_0 est

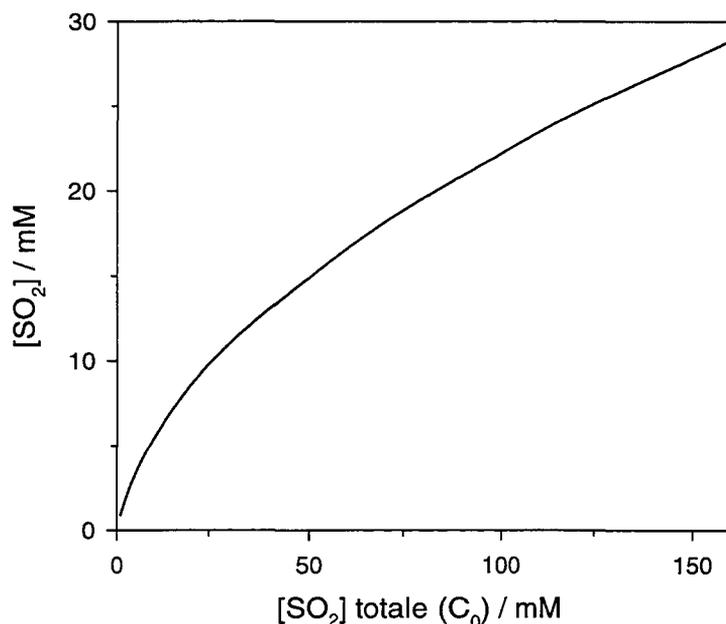


Figure III.5 : Calcul de $[\text{SO}_2]$ en fonction de C_0 , la concentration totale. Ce calcul est réalisé en utilisant l'équation (III.9.), avec $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = 77 \text{ M}^{-1}$

linéaire. Par conséquent, cette bande ne peut être attribuée ni à SO_2 seul, ni à S_2O_4 seul. Comme ce sont les deux seules espèces en solution, nous en concluons que la bande λ_2 résulte de la superposition de deux bandes à des longueurs d'onde très proches, qui ne peuvent être différenciées lors de la décomposition des spectres. L'une de ces bandes est attribuée à SO_2 , et l'autre, à S_2O_4 . Il est tout à fait concevable que ces deux espèces possèdent une transition électronique de même énergie, car des calculs [16, 17] ont montré que l'espèce S_2O_4 est constituée de deux entités SO_2 liées l'une à l'autre, et que la structure de chaque entité est proche de celle de SO_2 libre. Ceci se traduit par :

$$\frac{A(\lambda_2)}{\ell} = \varepsilon(\text{SO}_2, \lambda_2) \cdot [\text{SO}_2] + \varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_2) \cdot [\text{S}_2\text{O}_4] \quad (\text{III.11.})$$

En reprenant les expressions de $[\text{SO}_2]$ et $[\text{S}_2\text{O}_4]$ en fonction de C_0 et $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ (équations (III.9) et (III.10)), nous obtenons l'équation de $A(\lambda_2)/\ell$ en fonction de C_0 , avec trois paramètres : $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$, $\varepsilon(\text{SO}_2, \lambda_2)$ et $\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_2)$. Si on ajuste cette équation aux points expérimentaux en laissant varier ces paramètres, le calcul diverge car les paramètres sont trop nombreux par rapport aux données disponibles. Il a été nécessaire de fixer la valeur de $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$, qui a été déterminée par l'étude de $A(\lambda_1)/\ell$ en fonction de C_0 . Les valeurs obtenues pour les deux autres paramètres sont :

$$\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_2) = 3840 \pm 230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(\text{SO}_2, \lambda_2) = 2410 \pm 440 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Les erreurs sur ces paramètres sont calculées en tenant compte de l'erreur sur $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$. La courbe de $A(\lambda_2)/\ell$ calculée en fonction de C_0 est tracée sur la figure III.4.

III.2.3.b) Commentaires sur la valeur des paramètres

La valeur obtenue pour $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ est supérieure à 1, ce qui indique que l'équilibre favorise l'espèce dimère (S₂O₄). Ceci est un peu surprenant, car cette espèce n'a jamais été identifiée en solution. Cependant, la bande d'absorption supplémentaire (λ_1) ne peut pas être mise en évidence si les spectres ne sont pas décomposés, ce qui n'a jamais été fait auparavant pour des solutions de SO₂. De plus, la plupart des études antérieures ont porté sur des solutions diluées (*cf.* chapitre I), c'est-à-dire dans des conditions qui favorisent SO₂.

En ce qui concerne les coefficients d'extinction molaires, Booth *et al.* [5] ont montré que le coefficient d'extinction molaire de SO₂ augmente fortement quand SO₂ est complexé avec une base de Lewis. Dans ce cas, la bande d'absorption à 290 nm doit en fait être attribuée à la molécule de SO₂ au sein du complexe. Ils expliquent cette exaltation de la bande d'absorption par une augmentation de la probabilité de cette transition électronique, à cause de la proximité de l'autre molécule, complexée avec SO₂. Par conséquent, la valeur du coefficient d'extinction molaire de SO₂ en solution dépend fortement du solvant :

- * solvants apolaires (pas de complexation) [4] : $\epsilon \approx 300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- * solvants oxygénés [4] : $\epsilon \approx 600\text{-}800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- * composés aromatiques [4] : $\epsilon > 1000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- * amines [2] : ϵ beaucoup plus élevé (5000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le complexe SO₂-triméthylamine)

Dans HMPA, les valeurs que nous obtenons sont toutes comprises entre 2500 et 4000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ces valeurs élevées indiquent que SO₂ et son dimère sont tous deux complexés par le solvant. Ceci était prévisible car HMPA (figure III.6) possède plusieurs sites nucléophiles (trois atomes d'azote et un atome d'oxygène), et se comporte donc comme une base de Lewis. Dans les solutions SO₂-HMPA, aux concentrations étudiées, HMPA est en fort excès : le rapport est supérieur à 20 molécules de HMPA par molécule de SO₂. On peut donc considérer que tout le dioxyde de soufre est sous forme complexée avec HMPA, ce qui explique sa solubilité élevée (15 M à température ambiante, *cf.* chapitre II, § II.1.3.a).

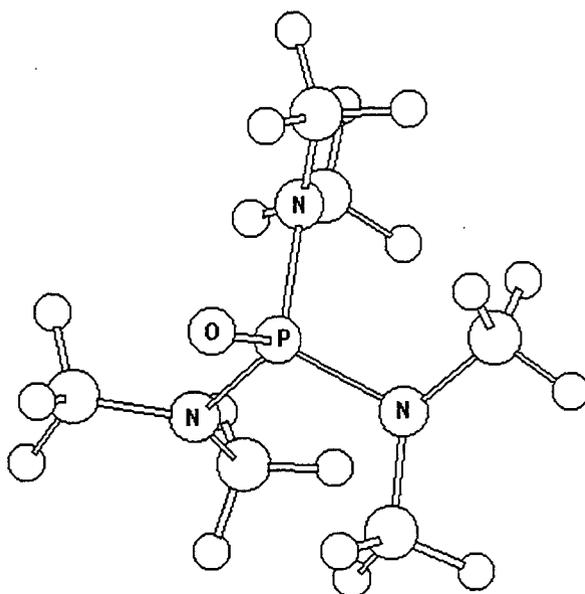


Figure III.6 : Formule développée de HMPA. Cette molécule possède plusieurs sites nucléophiles : atomes d'azote et d'oxygène. Elle se comporte donc comme une base de Lewis et complexe à la fois SO_2 et son dimère.

III.3. ETUDE DES SOLUTIONS SO_2 -HMPA PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN

La figure III.7 présente les spectres Raman de solutions de SO_2 dans HMPA à deux concentrations, ainsi que le spectre de HMPA, donné pour comparaison. Pour la solution SO_2 -HMPA 1 M, les trois raies correspondant aux vibrations de SO_2 sont présentes. Dans le cas de la solution à 50 mM, seule la plus intense de ces trois raies est observée. Le tableau III.1 regroupe les nombres d'onde mesurés sur ces spectres, ainsi que ceux des bandes Raman SO_2 en phase gaz [12].

Pour la solution diluée, seule la vibration ν_1 est observée, presque à la même fréquence que pour SO_2 en phase gaz. En solution concentrée, les trois vibrations sont observées, mais leurs fréquences sont légèrement différentes de celles de SO_2 gaz.

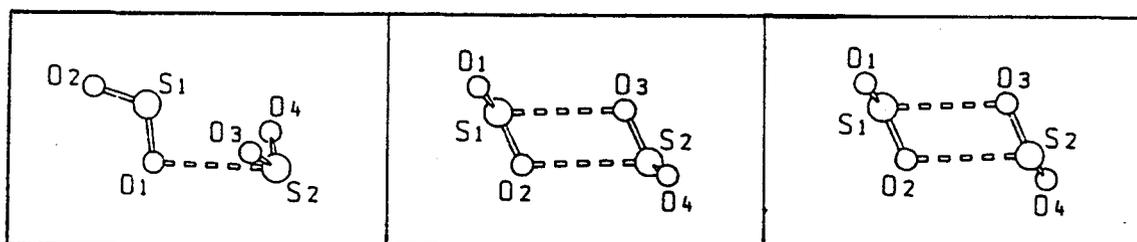


Figure III.8 : structures les plus probables pour la molécule de S_2O_4 à l'état isolé [16].

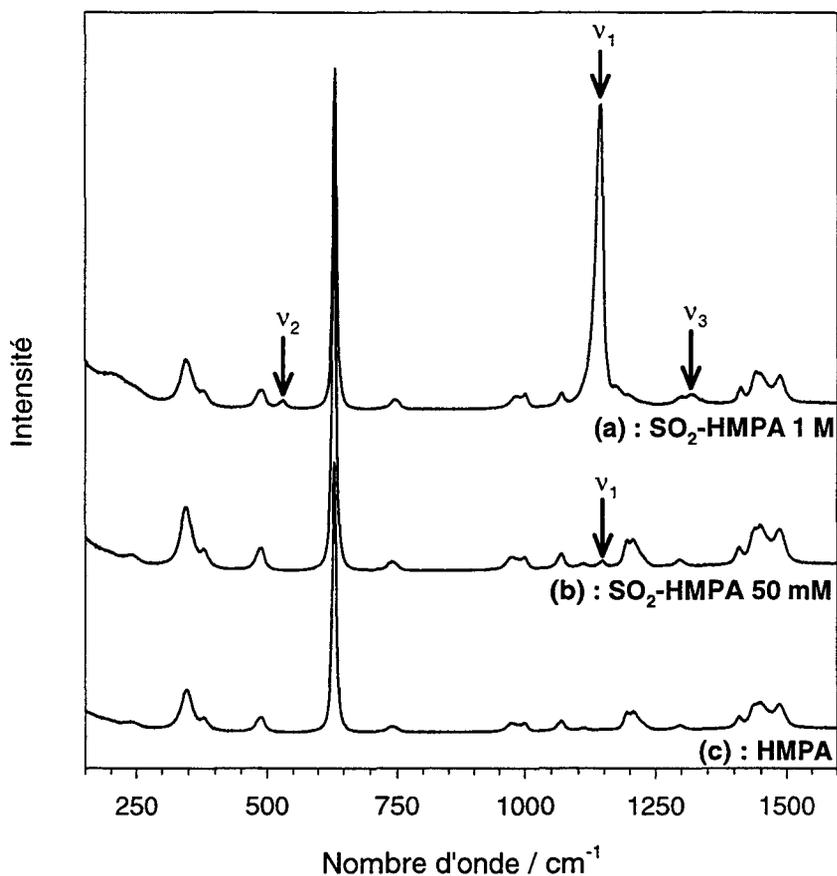


Figure III.7 : Spectres Raman de HMPA, SO_2 -HMPA 50 mM et SO_2 -HMPA 1 M. Les bandes repérées par des flèches sont celles de SO_2 , et leurs fréquences sont regroupées dans le tableau III.1.

Vibration (attribution)	SO_2 pur (phase gaz) ^a	SO_2 -HMPA 50 mM	SO_2 -HMPA 1 M
v ₂ (bending)	524	<i>n.o.</i>	530
v ₁ (sym. str.)	1145	1147	1142
v ₃ (asym. str.)	1334	<i>n.o.</i>	1320

Tableau III.1 : Bandes Raman de SO_2 en phase gaz et dans les solutions SO_2 -HMPA. *a* : ref. 12 ; *n.o.* : non observé (trop faible).

Nxumalo et Ford [16] ont calculé par des méthodes *ab initio* la structure de S_2O_4 à l'état isolé. Ils obtiennent plusieurs structures possibles, (figure III.8), qui correspondent à des minima d'énergie de valeur proche. Pour chacune de ces trois structures, qui sont les plus probables, ils ont calculé les fréquences de vibration. En phase gaz, S_2O_4 est un complexe de Van der Waals où chaque molécule de SO_2 est légèrement déformée [16], ce qui conduit à une faible variation des fréquences de vibration. De plus, la liaison entre les deux molécules SO_2 est trop faible pour donner lieu à une nouvelle bande de vibration.

Les déplacements des bandes Raman observées pour les solutions SO_2 -HMPA aux concentrations élevées (tableau III.1) sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour S_2O_4 [16] ; ceci confirme la présence de S_2O_4 en solution.

III.4. INFLUENCE DE LA PRÉSENCE D'ÉLECTROLYTE SUPPORT

L'ajout d'électrolyte support est nécessaire pour les expériences d'électrochimie. L'équilibre de dimérisation de SO_2 peut être déplacé à cause de l'augmentation de la force ionique due à la présence d'un sel en forte concentration. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence de l'ajout de TEAP sur les spectres UV/visible des solutions SO_2 -HMPA : le TEAP est l'électrolyte support que nous utilisons lors des expériences d'électrochimie (*cf.* chapitre II, § II.3).

Comme dans le cas des solutions SO_2 -HMPA, les spectres d'absorption sont dans un premier temps décomposés. Ensuite, l'absorbance des bandes à λ_1 et λ_2 permet de calculer les concentrations de SO_2 et S_2O_4 en solution, puisque les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont maintenant connues. La figure III.9 donne ces concentrations en fonction de C_0 , pour des solutions sans TEAP, et pour des solutions contenant 0,1 M de TEAP. En présence de TEAP, $[SO_2]$ augmente tandis que $[S_2O_4]$ diminue.

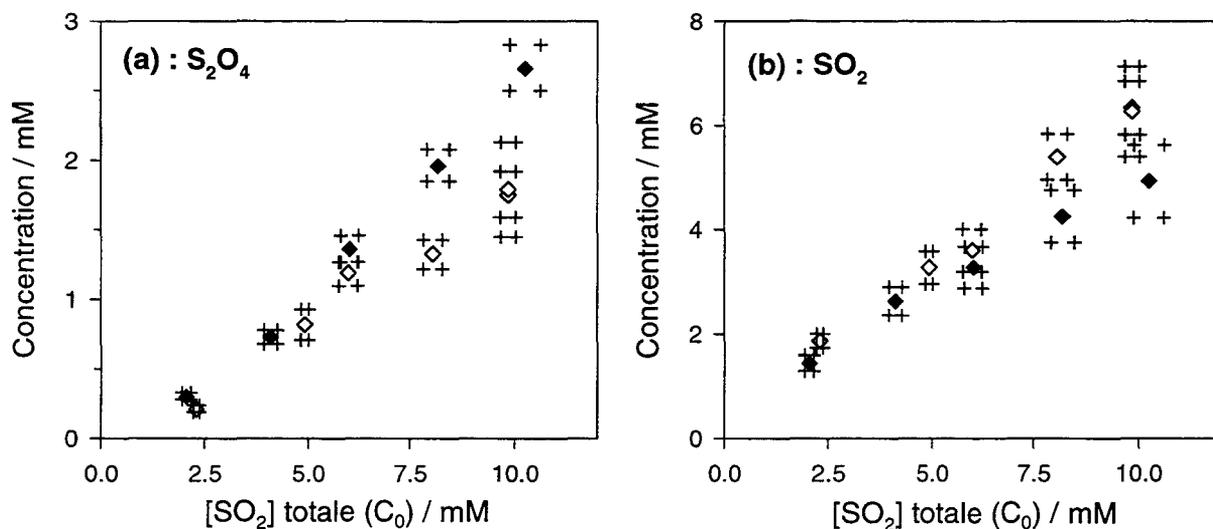


Figure III.9 : Influence de la présence de TEAP sur la concentration de SO₂ et S₂O₄ en solution. ◆ : solutions SO₂-HMPA, ◇ : solutions SO₂-TEAP 0.1 M-HMPA
En présence de TEAP, SO₂ est favorisé par rapport à S₂O₄, ce qui est en accord avec les prévisions théoriques : l'augmentation de la force ionique déplace les équilibres, et dans le cas d'espèces neutres, la dissociation des espèces est favorisée.

L'ajout de TEAP a pour effet d'augmenter la force ionique, ce qui influe sur la valeur des coefficients d'activité des espèces. Pour la réaction de dissociation de S₂O₄ en 2 SO₂ (réaction III.5), la constante d'équilibre est donnée par [18, 19] :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = \frac{\gamma_{\text{S}_2\text{O}_4} \cdot [\text{S}_2\text{O}_4]}{(\gamma_{\text{SO}_2})^2 \cdot ([\text{SO}_2])^2} \quad (\text{III.12.})$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i . En solution infiniment diluée, les coefficients d'activité sont égaux à 1 :

$$K_{\text{dil.}} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4]}{([\text{SO}_2])^2} \quad (\text{III.13.})$$

SO₂ et S₂O₄ étant deux espèces assez similaires, on peut supposer que $\gamma_{\text{SO}_2} \approx \gamma_{\text{S}_2\text{O}_4} = \gamma$, ce qui donne :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = K_{\text{dil.}} / \gamma \quad (\text{III.14.})$$

SO₂ et S₂O₄ sont des espèces neutres ; la théorie de Debye-Hückel ne peut donc pas être utilisée pour calculer leur coefficient d'activité, puisque cette théorie concerne les espèces chargées [19]. Il faut alors utiliser l'équation de Debye et Mc Aulay, qui se traduit par [19] :

$$\ln(\gamma) = c \cdot \mu \quad (\text{III.15.})$$

où μ est la force ionique, définie par :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2 \quad (\text{III.16.})$$

Le facteur c dépend de la température, du rayon ionique des ions présents en solution, et de la constante diélectrique du solvant et du soluté. c est positif si la constante diélectrique du soluté est plus faible que celle du solvant, et négatif dans le cas inverse [19]. $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ s'écrit donc :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = K_{\text{dil.}} \cdot e^{-c \cdot \mu} \quad (\text{III.17.})$$

A température ambiante, la constante diélectrique de SO_2 liquide est égale à 13 [12], et celle de HMPA, à 29,6 [20]. c est donc positif, et $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ diminue quand la force ionique augmente. En d'autres termes, l'équilibre est déplacé vers SO_2 quand un sel est ajouté à la solution. Ceci s'accorde bien aux observations expérimentales : en présence de TEAP, $[\text{SO}_2]$ augmente tandis que $[\text{S}_2\text{O}_4]$ diminue.

III.5. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE

Au début de ce chapitre (§ III.1), nous avons vu que les voltammogrammes de solutions SO_2 -HMPA présentent deux vagues de réduction (figure III.1). L'étude spectroscopique de ces solutions a permis de mettre en évidence l'existence de deux espèces électroactives dans ces solutions : SO_2 et S_2O_4 .

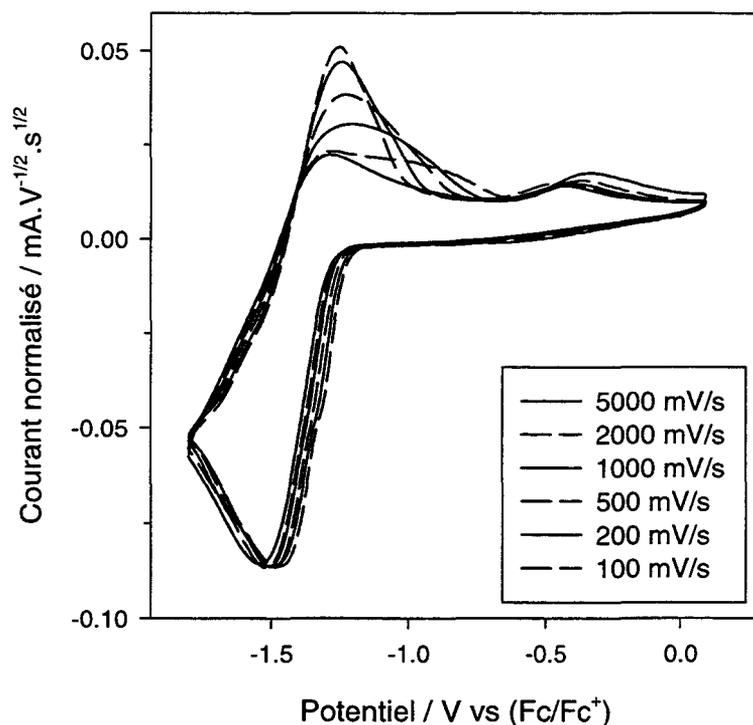
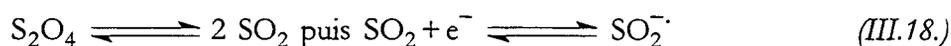
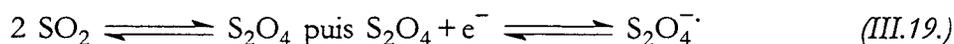


Figure III.10 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 9,8 mM-HMPA, à différentes vitesses de balayage. La pré-vague observée en réduction est plus intense à basse vitesse de balayage. $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 2mm.

La figure III.10 montre l'influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes d'une solution SO₂ 9,8 mM dans HMPA. La pré vague est favorisée à basse vitesse, ce qui indique que l'espèce qui se réduit à ce potentiel est formée par une réaction chimique. On se trouve donc en présence d'un mécanisme de type CE : une réaction chimique forme l'espèce électroactive, qui est réduite ensuite. Ce raisonnement peut s'appliquer à SO₂ :



ou bien à S₂O₄ :



Dans les deux cas, plus la vitesse de balayage est faible, plus le courant de la pré vague sera élevé (après normalisation par la racine carrée de la vitesse de balayage), car on laissera plus de temps à la réaction chimique pour reformer l'espèce électroactive.

Deux raisonnements indépendants vont permettre de trancher en faveur de l'une des deux hypothèses : le calcul des affinités électroniques de ces deux espèces, et l'étude par voltampérométrie cyclique à différentes concentrations.

La géométrie de SO₂ et de S₂O₄ a été étudiée par plusieurs auteurs. Si la structure de SO₂ est bien connue, celle de S₂O₄ est plus controversée [16, 17]. Pour une géométrie donnée, on peut calculer les niveaux d'énergie de la molécule. En effet, le potentiel de réduction d'une espèce dépend de son affinité électronique, c'est-à-dire de l'énergie de la première orbitale vide (LUMO) [21] : cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour amener un électron de l'extérieur vers la LUMO, puisque l'origine des énergies est prise à l'infini.

Nous avons calculé l'affinité électronique de SO₂, et celle de S₂O₄ pour les différentes géométries possibles. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Spartan (Wavefunction) [22], par une méthode *ab initio* Hartree-Fock, avec l'ensemble de bases 6-31G*. Dans chaque cas, l'affinité électronique de S₂O₄ est de 60 à 70 meV supérieure à celle de SO₂, ce qui signifie que le potentiel de réduction de S₂O₄ est légèrement plus élevé que celui de SO₂. Sur les voltammogrammes, la pré vague est observée à un potentiel plus élevé que la vague principale, et la différence est d'environ 150 mV. Ceci permet de supposer que la pré vague correspond à la réduction de S₂O₄, et la vague principale, à la réduction de SO₂.

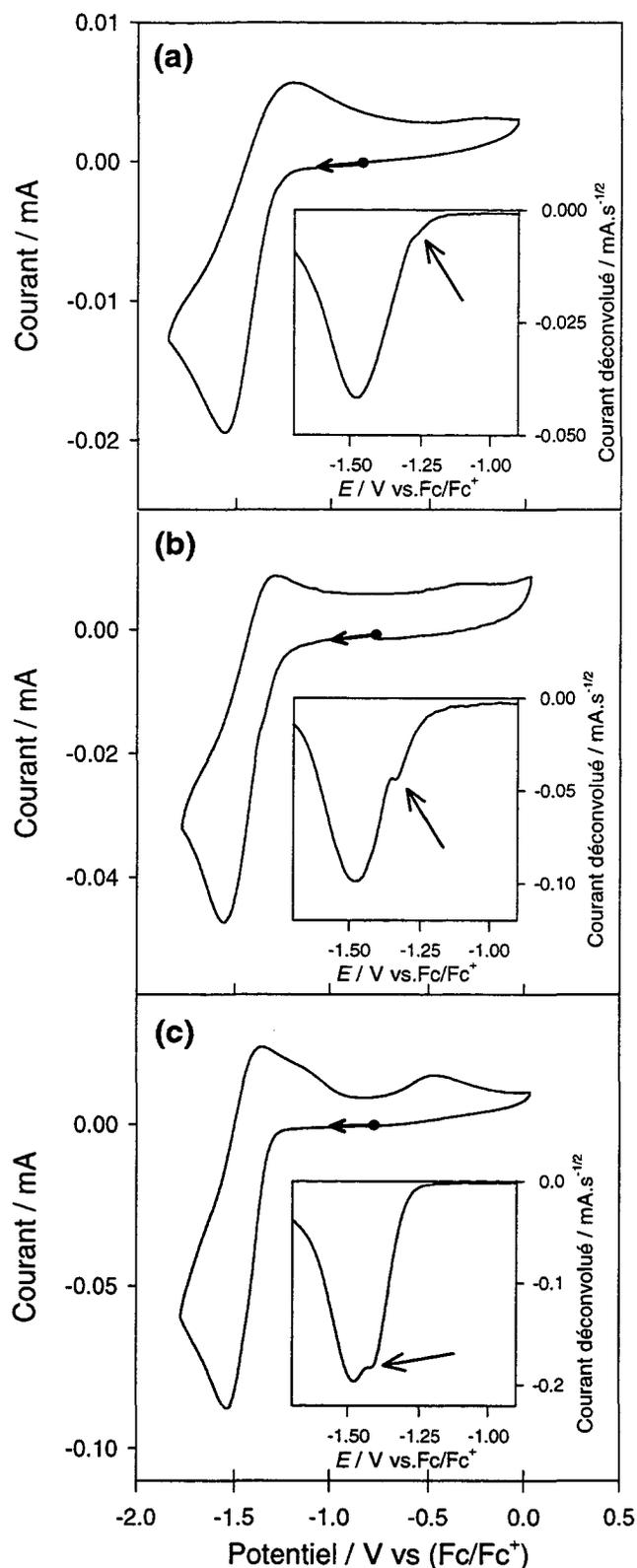


Figure III.11 : Voltammogrammes de solutions SO_2 -HMPA à différentes concentrations

(a) : $[\text{SO}_2] = 2.3 \text{ mM}$, (b) : $[\text{SO}_2] = 4.92 \text{ mM}$, (c) : $[\text{SO}_2] = 9.84 \text{ mM}$.

Pour chaque concentration, la courbe principale donne le voltammogramme expérimental ; l'insert représente le premier segment du voltammogramme déconvolué, qui met en évidence l'augmentation de R_2 avec la concentration.

D'autre part, des solutions SO_2 -HMPA à différentes concentrations ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (figure III.11). La pré vague est observée dans les trois cas. La partie cathodique des voltammogrammes (c'est-à-dire le premier segment de la rampe de potentiel) a été déconvoluée, afin d'obtenir une meilleure résolution de ces deux vagues (cf. chapitre II, § II.3.2.c). Après déconvolution (figure III.11, insert), on observe que la hauteur des deux vagues, c'est-à-dire l'intensité du courant déconvolué, est corrélée aux concentrations de SO_2 et S_2O_4 présentes en solution à l'équilibre. Ces concentrations sont données par l'étude spectrophotométrique de ces solutions. Quand la concentration totale C_0 augmente, la concentration de S_2O_4 augmente par rapport à celle de SO_2 , et on observe que la hauteur de la pré vague augmente par rapport à celle de la vague principale. Ceci confirme l'attribution de la pré vague à la réduction S_2O_4 ; la vague principale correspond donc à la réduction de SO_2 .

Les voltammogrammes présentés ont été enregistrés avec une vitesse de balayage de 1V/s afin de minimiser les effets cinétiques au cours de l'expérience. En effet, comme nous l'avons vu au début de ce paragraphe, la dimérisation de SO_2 est une réaction chimique couplée au transfert électronique. Cette réaction a pour effet d'augmenter l'intensité de la pré vague par rapport à ce qui serait attendu si on ne réduisait que la quantité de S_2O_4 présente à l'équilibre. Cet effet cinétique est d'autant plus marqué que la vitesse de balayage est lente.

CONCLUSION

L'étude des solutions SO_2 -HMPA par des techniques spectroscopiques et électrochimiques a permis de mettre en évidence l'existence de deux espèces : SO_2 et S_2O_4 . Ces deux espèces sont liées par un équilibre monomère/dimère (réaction III.5), et l'étude spectrophotométrique a permis de déterminer la constante d'équilibre de cette réaction, ainsi que les caractéristiques de ces deux espèces (longueur d'onde l'absorption et coefficient d'extinction molaire). L'effet de la présence d'électrolyte support a également été observé : en présence d'électrolyte support, l'équilibre est déplacé vers SO_2 , ce qui est conforme aux prédictions théoriques pour les équilibres faisant intervenir des espèces neutres.

L'étude par spectroscopie Raman indique également la présence de deux espèces, qui se traduit par un déplacement des raies Raman.

Enfin, l'étude électrochimique a permis de confirmer l'existence de ces deux espèces, et d'identifier les vagues correspondant à la réduction de SO₂ et à celle de S₂O₄.

Ces résultats sont très importants pour la compréhension du mécanisme de réduction de SO₂, car ils permettent de décrire la partie cathodique des voltammogrammes. Signalons également que cette étude a été réalisée dans le HMPA, mais l'observation de la pré vague en voltampérométrie cyclique dans d'autres solvants permet de supposer que l'existence de S₂O₄ n'est pas spécifique aux solutions de SO₂ dans HMPA.

Le chapitre suivant portera sur l'étude des solutions réduites Li(SO₂)_n-HMPA avec n tendant vers 1. La méthode de préparation de ces solutions a été décrite au chapitre II.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), **142(1)**, 26.
- 2 J. Grundnes, S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90(9)**, 2239.
- 3 M. W. Wong, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114(19)**, 7527.
- 4 L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1951), **73**, 4169.
- 5 D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, (1959), **55**, 1293.
- 6 B. E. Barker, M. F. Fox, *Chem. Soc. Rev.*, (1980), **9**, 143.
- 7 F. Eugène, B. Langlois, E. Laurent, *New. J. Chem.*, (1993), **17**, 815.
- 8 R.G. Rinker, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem.*, (1969), **8(4)**, 338.
- 9 R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, (1972), **11**, 2644.
- 10 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 11 A. Taleb-Bendiab, K. W. Hillig II, R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, (1991), **94(11)**, 6956.
- 12 D.F. Burow, *Liquid Sulfur Dioxide*, dans *The Chemistry of non-aqueous solvents*, vol. III, p.141, J.J. Lagowski (Ed.), Academic Press, N. Y., 1966.
- 13 L. M. Nxumalo, T. A. Ford, *J. Mol. Structure*, (1995), **347**, 495.
- 14 D. Devèze, P. Rumpf, *C. R. Acad. Sci., Paris, série C.*, (1968), **266**, 1001.
- 15 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1984.
- 16 L. M. Nxumalo, T. A. Ford, *Spectrochim. Acta Part A*, (1995), **51**, 1847.
- 17 R. G. A. Bone, C. R. Le Sueur, R. D. Amos, A. J. Stone, *J. Chem. Phys.*, (1992), **96(11)**, 8390.
- 18 P. Souchay, *Thermodynamique chimique*, Masson (Ed.), Paris, 1967, chap. 15.
- 19 H. S. Harned, B. B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold (Ed.), New York, 1949, chap.3 et 12.
- 20 C. K. Mann, *Nonaqueous solvents for electrochemical use*, dans *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, p.92, A. J. Bard (Ed.), Dekker, New York, 1969.
- 21 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- 22 Spartan version 5.0, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 USA.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLUTIONS $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA FORTEMENT RÉDUITES

IV.1. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique

IV.1.1. Etude qualitative

IV.1.2. Etude quantitative

IV.2. Etude par spectroscopie d'absorption UV/visible

IV.3. Etude par voltampérométrie cyclique

IV.3.1. Etude en présence de TEAP

IV.3.2. Etude sans électrolyte support

Conclusion

Bibliographie du Chapitre IV

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLUTIONS $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$

FORTEMENT RÉDUITES

Ce chapitre porte sur l'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec n tendant vers 1, c'est-à-dire que la quasi-totalité du SO_2 est réduit. Il est très difficile, en utilisant la méthode décrite au chapitre II, d'obtenir des solutions réduites où n est rigoureusement égal à 1 : l'incertitude sur la valeur de n est d'environ 1 %, et il faut absolument éviter de se trouver dans la situation où n est inférieur à 1. Dans ce cas, comme la réduction de SO_2 ne se fait qu'à un électron, le lithium serait en excès. Nous avons vu au chapitre II que les électrons solvatés, formés par dissolution du lithium dans HMPA, sont assez peu stables et attaquent progressivement le solvant. Pour cette raison, nous avons jugé préférable d'étudier uniquement les solutions réduites où n est supérieur à 1, et nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur les solutions où n est aussi proche de 1 que possible.

Nous présenterons successivement les résultats obtenus par RPE (§ IV.1), par spectrophotométrie (§ IV.2), et par voltampérométrie cyclique (§ IV.3).

IV.1. ETUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE

IV.1.1. Etude qualitative

Le spectre RPE d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec n légèrement supérieur à 1 ($n=1,006$) et $[\text{Li}^+]=50$ mM est présenté sur la figure IV.1. Ce spectre est composé de deux signaux superposés, qui s'ajustent très bien à des profils lorentziens, ainsi que l'indique la qualité du résidu de l'ajustement.

Le signal le plus intense est caractérisé par un facteur $g=2,0043\pm 0,0002$ et une largeur de raie $\Delta H_{\text{pp}}=3,22\pm 0,02$ G. L'aire de ce signal diminue quand n augmente, c'est-à-dire quand on ajoute du SO_2 à la solution. Nous avons observé un signal RPE identique dans une solution

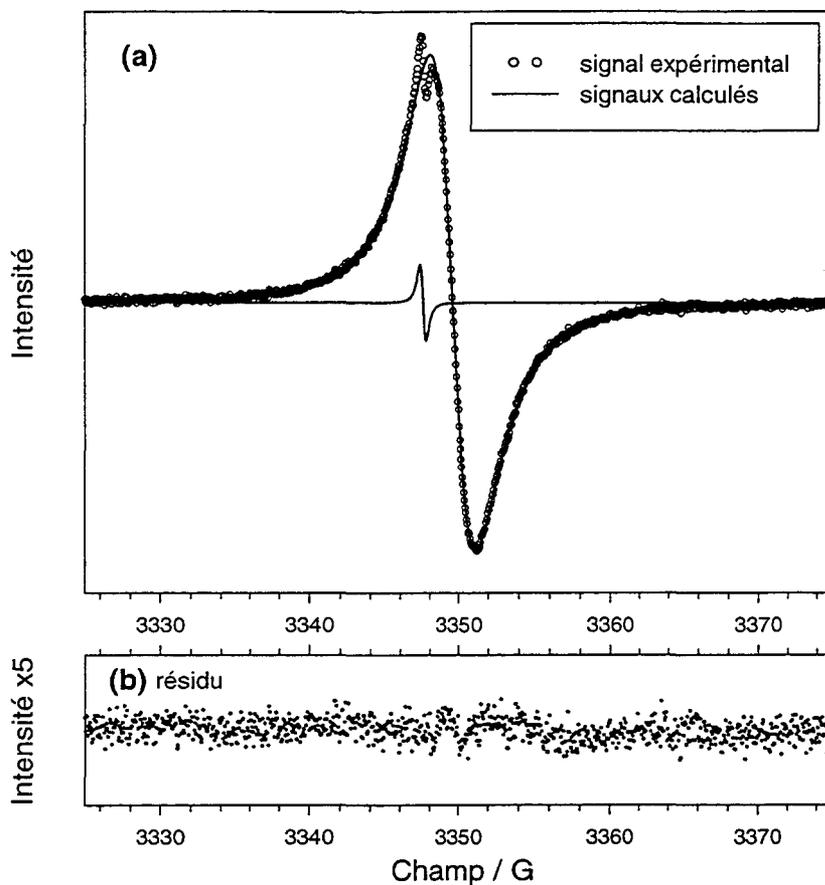


Figure IV.1 : spectre RPE d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. Ce spectre est composé de deux signaux superposés, qui s'ajustent très bien à des profils lorentziens, ainsi que l'indique la qualité du résidu de l'ajustement.

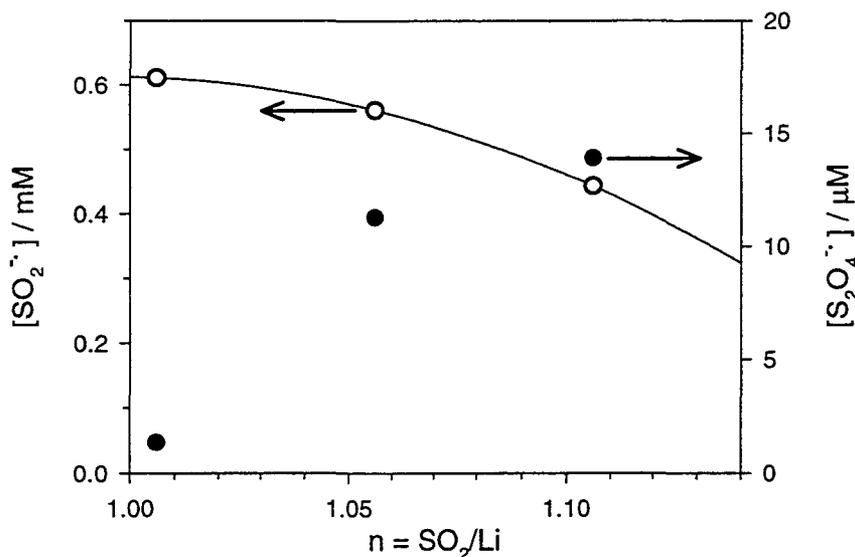


Figure IV.2 : Concentration de SO_2^- et S_2O_4^- dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ en fonction de n avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. Les concentrations sont déduites de l'aire des deux signaux RPE après décomposition des spectres.

○ : Concentration de SO_2^- (échelle de gauche) ; ● : Concentration de S_2O_4^- (échelle de droite).
 — : Extrapolation de la concentration de SO_2^- pour $n=1,00$.

saturée de dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ commercial (*Fluka*, $\approx 85\%$) dans HMPA. Par conséquent, nous attribuons ce signal au radical SO_2^- . Les valeurs mesurées pour le facteur g et la largeur de raie sont similaires aux valeurs données dans les travaux antérieurs (*cf.* chapitre I, § I.3.2) [1-4].

Un second signal RPE est superposé à celui de SO_2^- . Ce signal est plus étroit que celui de SO_2^- , et son facteur g est légèrement supérieur. L'aire de ce signal étroit est nettement inférieure à celle du signal de SO_2^- (que nous désignerons sous le nom de "signal large"), mais elle augmente avec n . L'espèce responsable de ce signal est donc favorisée par l'ajout de SO_2 ; elle est donc caractéristique des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$. Par conséquent, ce signal sera analysé en détail au chapitre V, où nous verrons qu'il est attribué au radical S_2O_4^- .

IV.1.2. Etude quantitative

La décomposition des spectres RPE permet de calculer l'aire de chaque signal, selon la méthode décrite au chapitre II. Le spectromètre RPE a été calibré à l'aide du radical S_3^- (*cf.* § II.2.1.e); la mesure de l'aire de chaque signal permet donc de déterminer la concentration des deux espèces radicalaires en solution.

La figure IV.2 donne la variation de la concentration de chacun des deux radicaux en fonction de n . Quand n diminue, la concentration de SO_2^- augmente, et elle est maximale pour $n=1$. Par contre, la concentration de S_2O_4^- diminue, et elle est nulle pour $n=1$. Ce résultat permet de s'assurer que les valeurs de n sont justes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'erreur lors de la préparation des solutions.

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, nous n'avons pas préparé de solution avec n rigoureusement égal à 1. Cependant, il est possible d'estimer la concentration de SO_2^- dans une telle solution, en procédant par extrapolation (ligne continue sur la figure IV.2). La concentration obtenue est de 0,61 mM. Comme la concentration totale en Li^+ est de 50 mM, ceci signifie que la majorité des espèces réduites ne se trouve pas sous forme radicalaire (SO_2^-). La seule possibilité pour expliquer la faible concentration de SO_2^- est l'existence d'un dimère, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$:



L'existence de cet équilibre explique également l'observation du radical SO_2^- dans une solution saturée de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dans HMPA : il s'y forme par dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Le bilan des charges dans une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1$ s'écrit :

$$[\text{Li}^+] = [\text{SO}_2^-] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (\text{IV.2.})$$

Or $[\text{Li}^+] = 50$ mM et $[\text{SO}_2^-] = 0,61$ mM, ce qui donne $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] = 24,7$ mM. Ceci permet d'estimer la constante d'équilibre de la dimérisation de SO_2^- (réaction IV.1) :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{([\text{SO}_2^-])^2} = 6,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \quad (\text{IV.3.})$$

Cette valeur n'a jamais été déterminée dans le HMPA, mais elle est en accord avec les valeurs de la littérature données pour d'autres solvants (cf. chapitre I, § I.2.5). En particulier, Gardner *et al.* [5] donnent $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = 23 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ à 24°C , dans le DMF en présence de LiClO_4 .

Nous pouvons aussi remarquer que dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA, la concentration en $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ peut atteindre 25 mM, alors que le dithionite de sodium est quasiment insoluble dans HMPA [4]. Hödgesman *et al.* [6] indiquent que la solubilité du dithionite dépend du cation associé, et que les sels avec un cation de petite taille sont très peu solubles dans les solvants non aqueux. Ils relient cette observation aux résultats de leur étude par spectroscopie Raman : cette étude indique que la conformation de l'anion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ dans le sel (à l'état solide) dépend du cation du sel, et que sa conformation en solution est similaire à celle qu'il adopte à l'état solide en présence d'un cation de grande taille. La solubilité du dithionite semble donc liée à la conformation de l'anion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Dans notre cas, le cation est Li^+ , de petite taille, mais nous ne cherchons pas à redissoudre un sel, puisque $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est formé directement en solution. Ceci pourrait expliquer que le dithionite de lithium ne précipite pas dans nos solutions.

Une autre explication pourrait être que le dithionite se forme, dans nos expériences, en l'absence d'eau, contrairement à toutes les autres méthodes de synthèse courantes. Chmielewski *et al.* [7] ont observé que le spectre Raman du dithionite de lithium est différent selon que la synthèse est réalisée en milieu non aqueux ou non, ce qui indique l'existence de plusieurs formes de l'anion dithionite.

IV.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV/VISIBLE

Le spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ (figure IV.3) présente deux maxima d'absorbance à 260 et 300 nm. Aucune bande n'est observée dans le visible ni dans le proche Infrarouge. La décomposition de ce spectre montre que deux bandes suffisent pour décrire le spectre : une bande à 260 nm, de profil gaussien, et une bande à 300 nm, de profil log-normal, avec un paramètre d'asymétrie égal à $-0,24$. Pour comparaison, le spectre d'une solution saturée de dithionite de sodium dans HMPA (figure IV.4) ne possède qu'un seul maximum d'absorbance, à 300 nm. Cependant, pour décomposer ce spectre, il est nécessaire d'ajouter une deuxième bande d'absorption située à 260 nm.

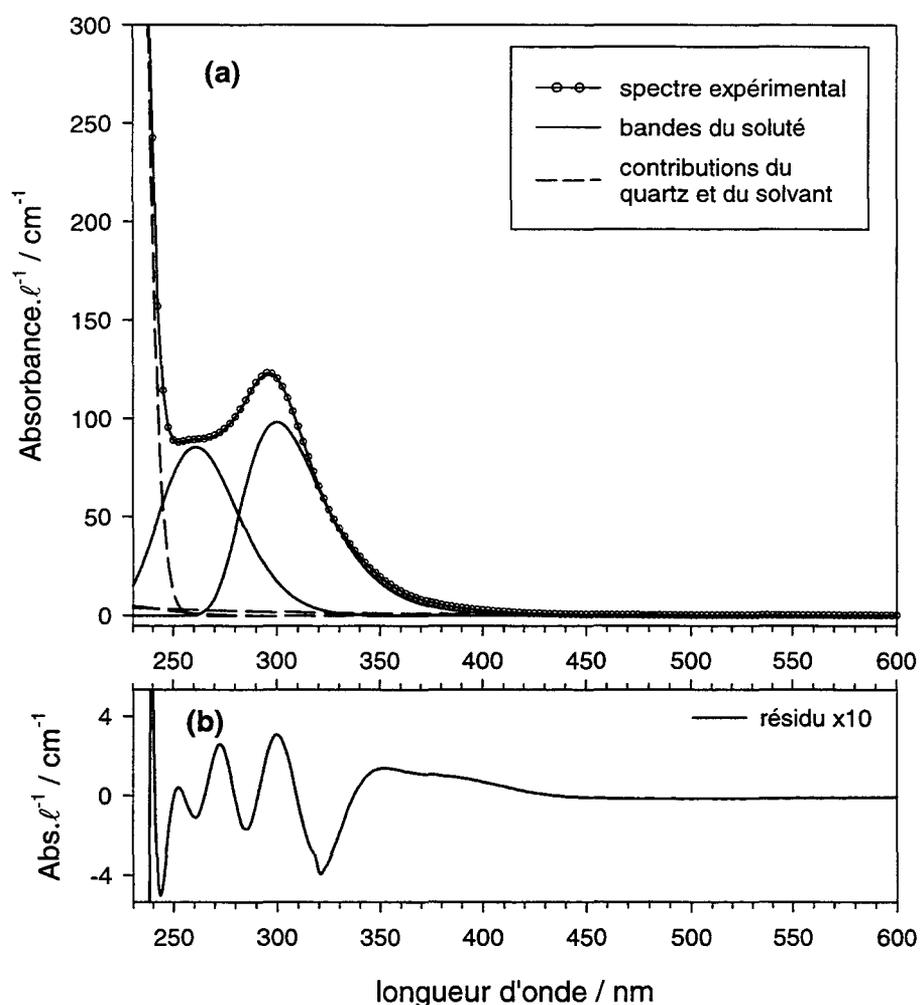


Figure IV.3 : Spectre d'absorption UV/visible d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

- (a) : spectre expérimental, et sa décomposition en cinq bandes gaussiennes : trois pour les contributions du quartz et du solvant, et deux pour SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$,
 (b) : résidu de l'ajustement.

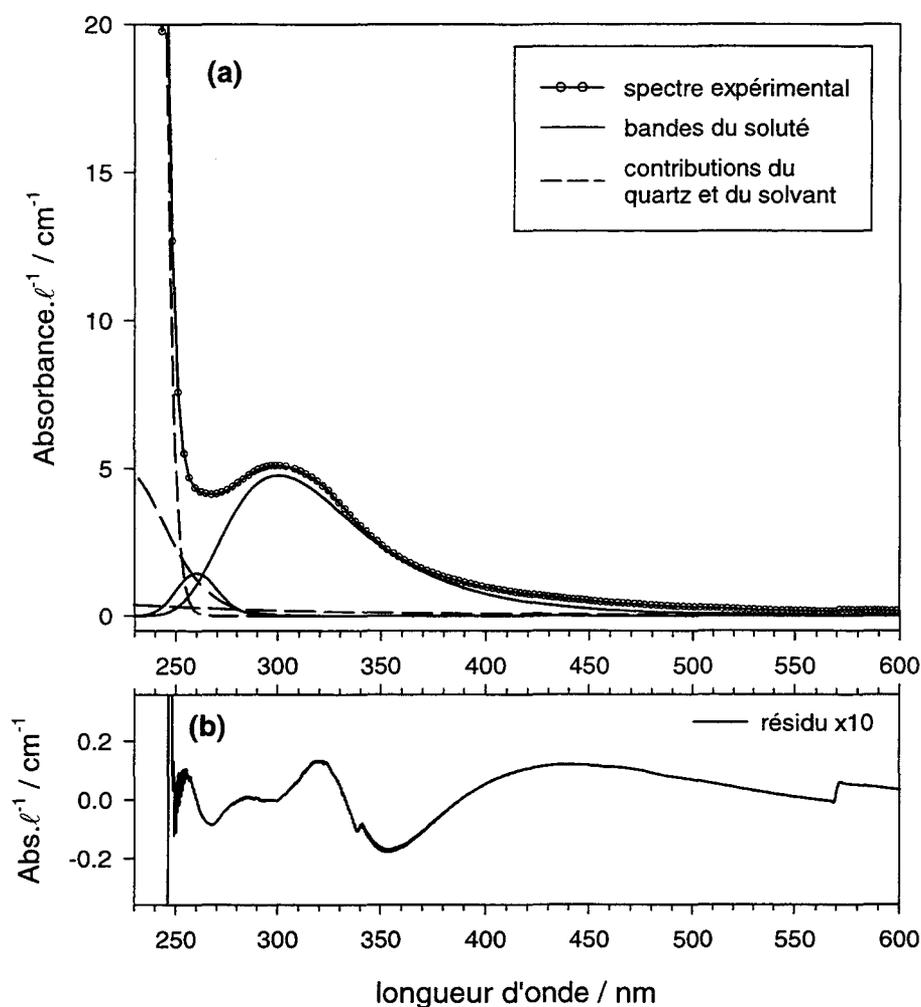


Figure IV.4 : Spectre d'absorption UV/visible d'une solution saturée $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-HMPA}$.

(a) : spectre expérimental, et sa décomposition en cinq bandes gaussiennes,

(b) : résidu de l'ajustement.

On retrouve globalement les mêmes bandes d'absorption que pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec n proche de 1 (figure IV.3), mais avec des différences de largeur.

Profil	paramètre	solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50$ mM	solution saturée $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-HMPA}$
gaussien	$\lambda_{\text{max.}}$ / nm	$261,0 \pm 0,1$	260 ± 1
	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	6540 ± 40	3510 ± 100
	Abs./ℓ / cm ⁻¹	$85,5 \pm 0,3$	$1,46 \pm 0,03$
log-normal	$\lambda_{\text{max.}}$ / nm	$299,8 \pm 0,1$	$300,5 \pm 0,2$
	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	4920 ± 10	8320 ± 30
	Abs./ℓ / cm ⁻¹	$98,0 \pm 0,3$	$4,77 \pm 0,01$
	asym.	$-0,243 \pm 0,005$	$-0,24$ *

Tableau IV.1 : Paramètres des deux bandes d'absorption, obtenus lors de la décomposition des spectres des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ $n=1,006$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-HMPA}$.

* : paramètre imposé.

Les paramètres de ces deux bandes, pour les spectres des deux solutions, sont regroupés dans le tableau IV.1. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont identiques, ainsi que les profils des deux bandes, y compris, pour la bande log-normale, la valeur du paramètre d'asymétrie. Par contre, les largeurs à mi-hauteur sont assez différentes.

Dans le cas de la bande à 260 nm, ceci peut s'expliquer par le fait que, dans le cas de la solution de dithionite de sodium, cette bande n'est pas visible directement sur le spectre ; ses paramètres sont donc moins bien définis. En particulier, la valeur de sa largeur donnée par l'ajustement est très sensible à une faible variation du paramètre d'asymétrie de l'autre bande. C'est pourquoi, dans la dernière étape du calcul, la valeur de ce paramètre a été imposée, car les étapes antérieures montraient qu'elle se rapprochait de la valeur obtenue pour la solution $n=1,006$.

La bande à 300 nm est beaucoup plus large dans le cas de la solution de dithionite de sodium dans HMPA que pour la solution $n=1,006$. Ceci est probablement dû au fait que la solution de dithionite de sodium est saturée et n'est donc pas parfaitement limpide. Cette observation expliquerait également la moins bonne qualité du résidu lors de la décomposition du spectre de cette solution.

En ce qui concerne l'attribution de ces deux bandes d'absorption, seules deux espèces sont présentes en solution : $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et SO_2^- , qui est très minoritaire. Les deux bandes d'absorption ne peuvent pas être attribuées à la même espèce, car le rapport des absorbances de ces deux bandes n'est pas constant. Les travaux antérieurs ne peuvent pas nous aider à conclure quant à l'attribution de ces bandes, car ils sont peu nombreux et souvent en désaccord : pour SO_2^- , seuls Kim et Park [8] donnent une longueur d'onde d'absorption, égale à 326 nm. $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ absorbe suivant les auteurs à 350 nm [9], 297 nm [10], ou 355 nm [8]. D'autre part, une étude en fonction de la concentration n'est pas envisageable, car la modification de la proportion de SO_2^- par rapport à $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est faible.

Nous pouvons donc envisager deux hypothèses : soit SO_2^- absorbe à 261 nm, et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, à 300 nm, ou l'inverse. Dans le cas de la solution $n=1,006$, l'étude RPE a permis de déterminer la concentration de ces deux espèces en solution, ce qui permet de calculer les coefficients d'extinction molaires de chaque espèce, pour les deux hypothèses (tableau IV.2).

	$\lambda_{\text{Max.}} / \text{nm}$	espèce	$\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
hypothèse 1	261	SO_2^-	$140\,000 \pm 3000$
	300	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	3970 ± 20
hypothèse 2	261	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	3460 ± 20
	300	SO_2^-	$160\,600 \pm 3100$

Tableau IV.2 : Coefficients d'extinction molaire de SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, dans le cas où SO_2^- absorbe à 261 nm, et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, à 300 nm (hypothèse 1), et dans le cas inverse (hypothèse 2).

IV.3. ETUDE PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

IV.3.1. Etude en présence de TEAP

La figure IV.5 donne des voltammogrammes enregistrés pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -TEAP-HMPA avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+]=5 \text{ mM}$. A 20°C et 200 mV/s (figure IV.5.a), aucun courant faradique n'est mesuré, que ce soit en oxydation ou en réduction. A une vitesse de balayage plus faible (figure IV.5.b) ou à une température plus élevée (figure IV.5.c), les observations sont identiques. Ceci signifie qu'il y a très peu d'espèce électroactive en solution.

Dans une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n très proche de 1, les deux seules espèces présentes sont SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, comme nous venons de le voir. Il est normal de ne pas observer de vague cathodique, car aucune de ces deux espèces n'est réductible, puisque la réduction de SO_2 est monoélectronique. Par contre, on sait que SO_2^- est susceptible de s'oxyder en SO_2 :



La non-observation de cette oxydation confirme que la concentration de SO_2^- à l'équilibre est très faible : l'équilibre de dimérisation est très déplacé vers le dithionite.

L'équilibre est également déplacé par l'effet de l'augmentation de la force ionique. Comme nous l'avons vu pour la dimérisation de SO_2 au chapitre III (§ III.4), la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation de SO_2^- dépend des coefficients d'activité de SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = \frac{\gamma_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{(\gamma_{\text{SO}_2^-})^2 \cdot ([\text{SO}_2^-])^2} \quad (\text{IV.5.})$$

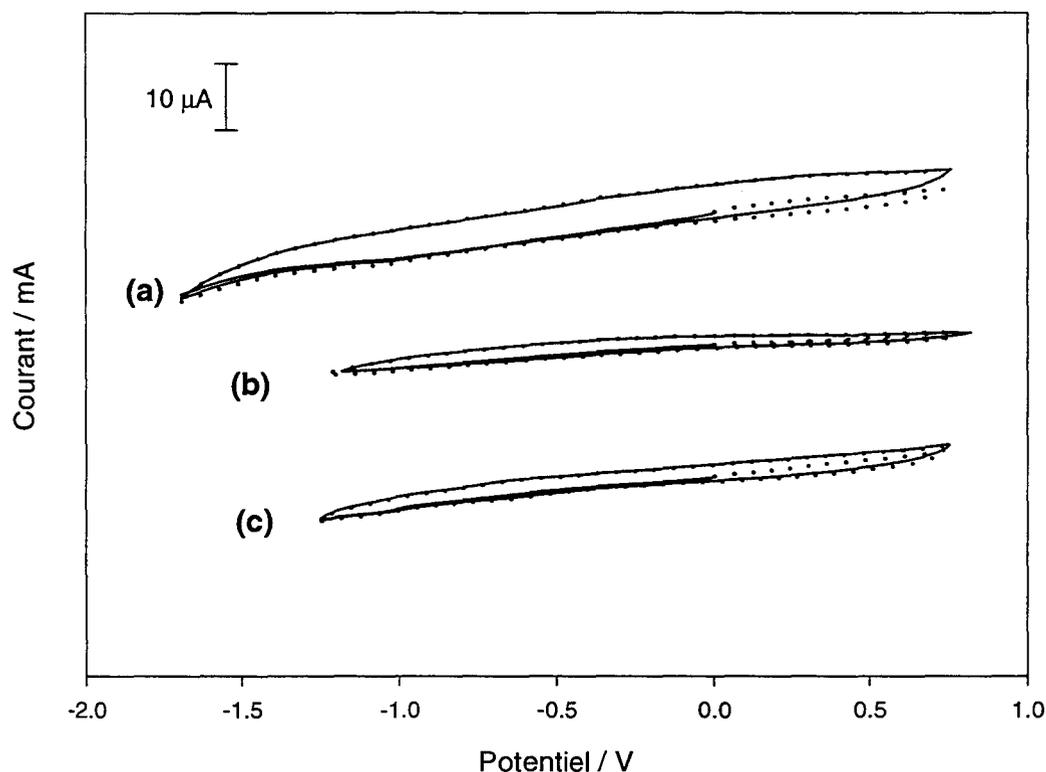


Figure IV.5 : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-TEAP-HMPA}$ avec $n=1,006$, $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0.1 \text{ M}$.

(a) : 20°C , 200 mV/s , (b) : 20°C , 20 mV/s , (c) : 40°C , 200 mV/s .

— : départ cathodique ; ··· : départ anodique.

Electrode : Pt, $\varnothing 2\text{mm}$.

Dans chaque cas, on n'observe aucune vague d'oxydoréduction, ce qui indique que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, espèce majoritaire dans la solution, n'est pas électroactif.

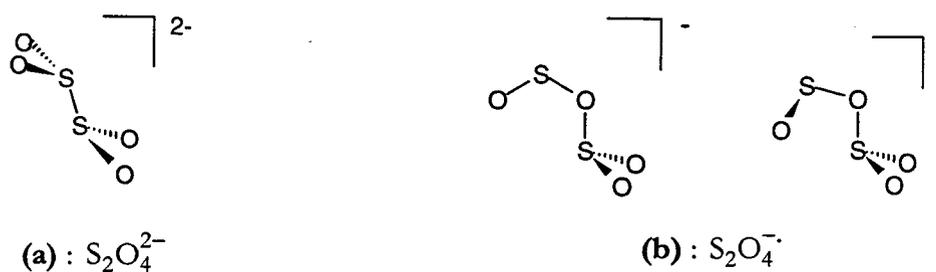


Figure IV.6

(a) : structure de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en solvant non aqueux [6, 15]

(b) : les deux structures les plus probables pour S_2O_4^- , déterminées par calcul *ab initio* [16-18].

SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ étant des espèces chargées, leur coefficient d'activité se calcule en utilisant la théorie de Debye-Hückel [11] :

$$\ln(\gamma) = -B \cdot \frac{z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + A \cdot \sqrt{\mu}} + C \cdot \mu \quad (\text{IV.6.})$$

où μ est la force ionique, et A, B et C des constantes qui dépendent du rayon ionique de l'espèce, du coefficient diélectrique du milieu et de la température. Comme pour SO_2 et S_2O_4 (*cf.* chapitre III, § III.4), on suppose (en première approximation) que les coefficients d'activité de SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ sont peu différents ($\gamma_{\text{SO}_2^-} \approx \gamma_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} = \gamma$), ce qui donne :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = K_{\text{dil.}}/\gamma \quad (\text{IV.7.})$$

En solution diluée, μ est faible, on néglige donc le terme $A\sqrt{\mu}$ devant 1, et le terme additif $C \cdot \mu$. On a donc :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = K_{\text{dil.}} \cdot e^{Bz^2\mu} \quad (\text{IV.8.})$$

Le terme $e^{Bz^2\mu}$ est supérieur à 1, ce qui revient à dire que $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-)$ augmente quand la force ionique augmente ; autrement dit, l'ajout d'électrolyte support a pour effet de déplacer l'équilibre vers $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

D'autre part, on peut également conclure de ces observations que la cinétique de dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est lente, sinon l'oxydation de SO_2^- serait observée à basse vitesse de balayage. Ceci est conforme aux conclusions des travaux antérieurs [9, 12, 13], qui indiquent que la dimérisation de SO_2^- est rapide.

L'espèce majoritaire dans une telle solution est $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$: sa concentration est proche de 2,5 mM (cette valeur est obtenue dans le cas où la dimérisation de SO_2^- est totale). L'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas observée, ce qui signifie que cette espèce n'est pas électroactive dans la zone de potentiel étudiée. Cette non-électroactivité est en contradiction avec toutes les études antérieures, puisque de nombreux auteurs [5, 10, 14] ont écrit l'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en S_2O_4^- . Cependant ces auteurs ont étudié uniquement des solutions de SO_2 réduites électrochimiquement, qui sont difficiles à stabiliser (*cf.* chapitre I).

L'impossibilité d'un transfert électronique entre $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et S_2O_4^- doit être reliée à une différence au niveau de la structure de ces deux espèces. En effet, le principe de Franck-Condon

indique que les transferts d'électron se font sur une échelle de temps beaucoup plus courte que les déplacements d'atomes ; autrement dit, la configuration de la molécule ne change pas au cours d'un transfert électronique. La structure de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en solvant non aqueux est connue [6, 15] : la molécule de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est constituée de deux molécules de SO_2^- reliées par une liaison S-S, positionnées en configuration *trans* (figure IV.6.a) ; cette molécule possède une symétrie C_{2v} . La structure de S_2O_4^- est plus controversée, mais il semble acquis, par des calculs *ab initio* [16-18], que SO_2 et SO_2^- sont reliés par une liaison S-O ou O-O, mais pas par une liaison S-S (figure IV.6.b). Ces différences de structure expliquent donc l'impossibilité d'un transfert électronique entre $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et S_2O_4^- , et de ce fait la non-électroactivité de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

IV.3.2. Etude sans électrolyte support

Nous venons de voir que l'oxydation de SO_2^- n'est pas observée lorsque les expériences de voltampérométrie cyclique sont réalisées dans les conditions "habituelles" ($[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$). Nous avons donc étudié des solutions plus concentrées : quand la concentration augmente, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est favorisé par rapport à SO_2^- , mais la concentration de SO_2^- augmente dans l'absolu. La solution étudiée ici est une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. Cependant, le TEAP est très peu soluble dans une telle solution, ou inversement, le dithionite est très peu soluble en présence de TEAP (un précipité blanc est observé, qui peut être constitué de $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou de TEAP). Ceci nous empêche d'obtenir une concentration de TEAP suffisante pour la réalisation des expériences d'électrochimie. Par contre, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est présent en concentration assez importante (environ 25 mM), n'est pas électroactif et participe peu à l'électrochimie du système, puisque sa dissociation en SO_2^- , électroactif, est lente. Il va donc jouer en quelque sorte le rôle d'électrolyte support, en assurant le transfert de matière par migration [19]. La solution étudiée ne contient donc pas de TEAP.

En voltampérométrie cyclique, on ne mesure aucun courant faradique en départ cathodique (figure IV.7), ce qui confirme une nouvelle fois que ni SO_2^- , ni $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ne sont réductibles. Par contre, on observe une vague en départ anodique. Celle-ci correspond à l'oxydation de SO_2^- en SO_2 , puisque, comme nous venons de le démontrer, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif. La figure IV.8.a) montre les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage en départ anodique.

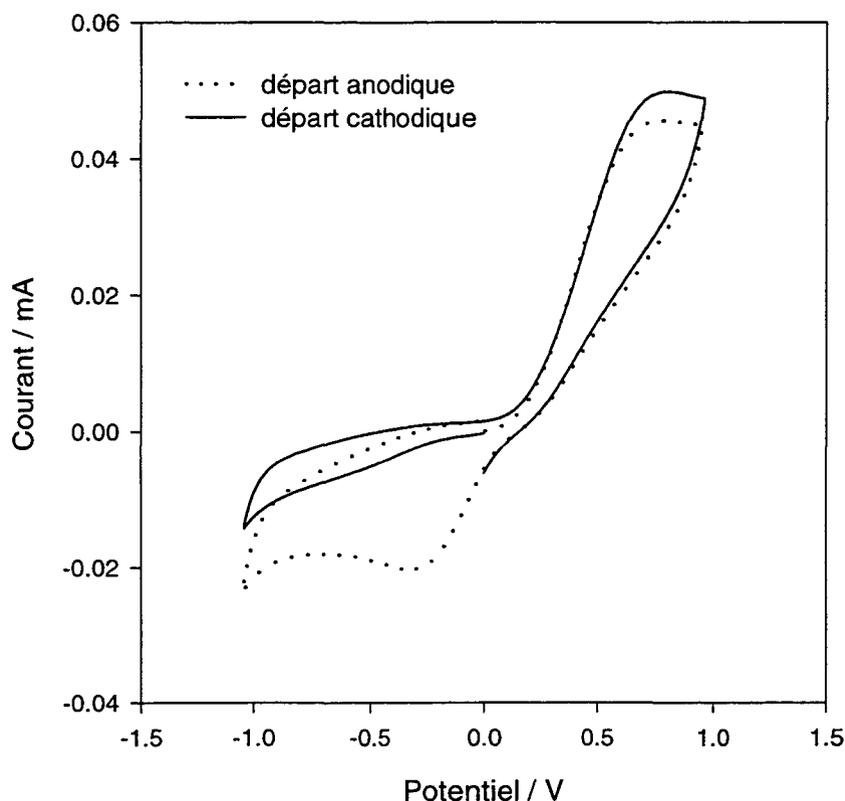


Figure IV.7: Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, en départ anodique et en départ cathodique.

$T=20^\circ\text{C}$, $v=1 \text{ V/s}$, électrode : Pt, $\varnothing 2\text{mm}$.

Note : l'origine des potentiels est le potentiel d'équilibre de la solution, et non le potentiel du couple Fc/Fc^+

En départ anodique, on observe l'oxydation de SO_2^- en SO_2 . En départ cathodique, aucune vague n'est observée, car ni SO_2^- ni $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ne sont réductibles.

Des ajustements ont été réalisés sur ces voltammogrammes, avec le mécanisme suivant :



L'objectif principal de ces calculs est d'estimer la constante de vitesse de l'équilibre de dimérisation de SO_2^- , afin de vérifier que la dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est lente. Cette valeur sera également très utile lors de l'étude électrochimique des solutions de SO_2 .

La constante d'équilibre de la dimérisation de SO_2^- a été déterminée par RPE (§ IV.1) ; sa valeur a donc été imposée. La figure IV.8.b) présente les voltammogrammes calculés en fin d'ajustement. Remarquons que l'ajustement n'est pas très bon, mais ceci peut s'expliquer par le fait que les expériences sont réalisées dans de mauvaises conditions du point de vue de l'électrochimie : $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ intervient dans le mécanisme (réaction IV.1) et joue en même temps le

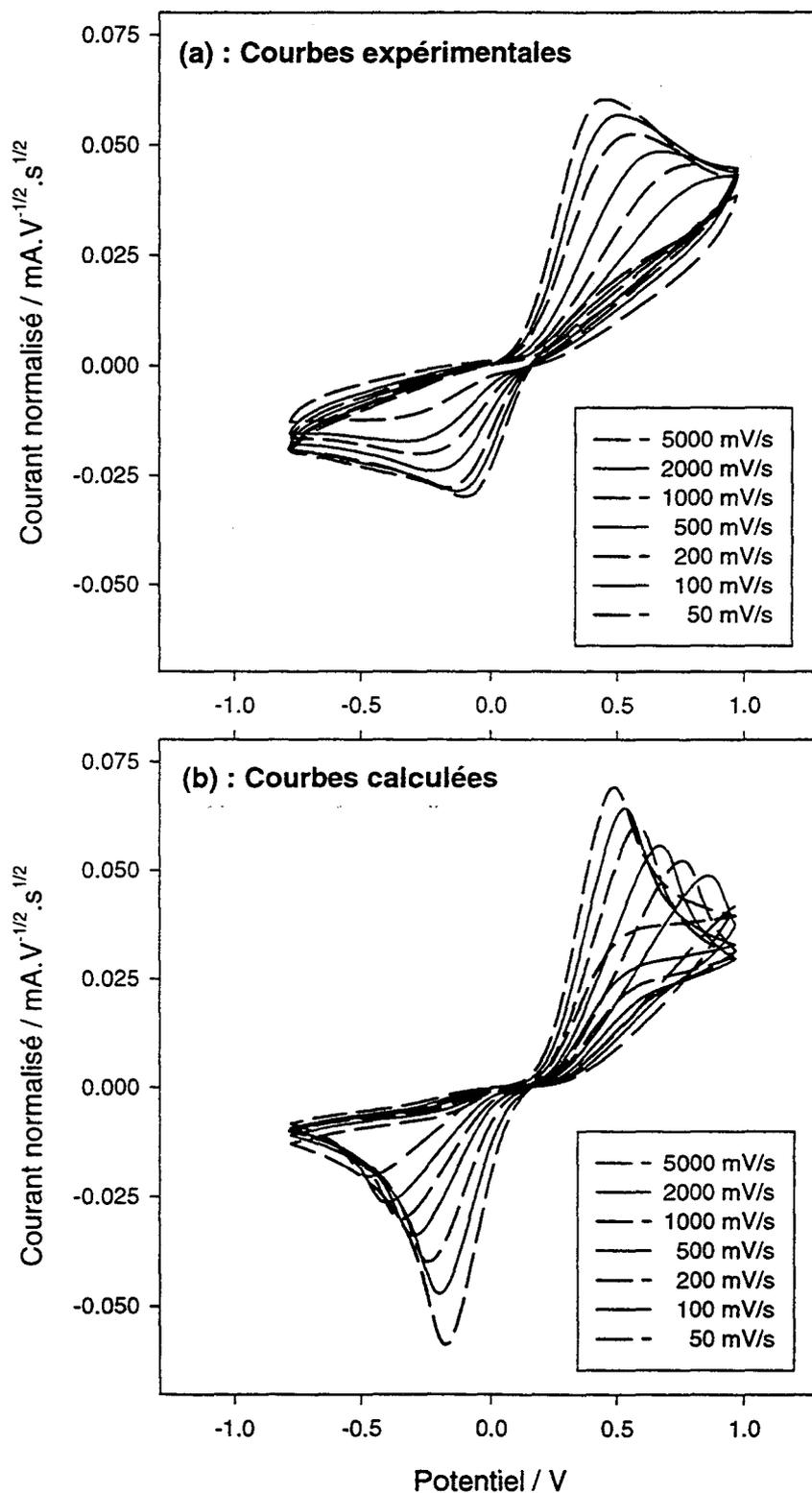


Figure IV.8 : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ en départ anodique, à différentes vitesses de balayage.

$T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 2mm.

Note : l'origine des potentiels est le potentiel d'équilibre de la solution, et non le potentiel du couple Fc/Fc^+

(a) : voltammogrammes expérimentaux ; (b) : voltammogrammes calculés après ajustement.

rôle d'électrolyte support, les voltammogrammes sont donc déformés par le phénomène de migration. De plus, la concentration des espèces ioniques étant faible, la résistance de la solution est élevée. Par ailleurs, l'introduction de l'équation de dimérisation de SO_2^- dans le mécanisme ne permet pas d'améliorer la qualité de l'ajustement.

Les calculs d'ajustement sur l'ensemble des vitesses de balayage conduisent à une constante de vitesse dans le sens de la dimérisation égale à :

$$k_{\text{dim.}}^f(\text{SO}_2^-) = 26,7 \text{ s}^{-1}$$

La dimérisation de SO_2^- est donc moyennement rapide. La constante de vitesse retour de cet équilibre est donnée par :

$$k_{\text{dim.}}^b(\text{SO}_2^-) = \frac{k_{\text{dim.}}^f(\text{SO}_2^-)}{K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-)} \quad (\text{IV.10.})$$

et on obtient :

$$k_{\text{dim.}}^b(\text{SO}_2^-) = 4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est donc très lente, ce qui explique la non-observation de l'oxydation de SO_2^- en solution diluée (§ IV.3.1).

CONCLUSION

L'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 apporte plusieurs informations capitales pour la compréhension du mécanisme de réduction de SO_2 et l'interprétation des expériences d'électrochimie. Nous avons montré que SO_2^- est en équilibre avec son dimère, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, et l'étude par RPE a permis d'estimer $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = 6,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. L'équilibre est donc très déplacé vers le dimère, ce qui est confirmé par la voltampérométrie cyclique. L'étude électrochimique montre également que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif, contrairement à ce qu'ont affirmé un certain nombre d'auteurs, et que la dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en 2 SO_2^- est lente. Les calculs d'ajustement confirment ceci : la constante de vitesse pour la dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est estimée à $k_{\text{dim.}}^b(\text{SO}_2^-) = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Nous avons jusqu'ici étudié les solutions de SO_2 (chapitre III) et les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1. Le chapitre suivant est consacré à l'étude des autres solutions réduites, c'est-à-dire où n est supérieur à 1.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 K. P. Dinse, K. Möbius, *Z. Naturforsch. A*, (1968), **23**, 695.
- 2 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 3 F. C. Laman, C. L. Gardner, D. T. Fouchard, *J. Phys. Chem.*, (1982), **86**, 3130.
- 4 S. M. Lough, J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 2024.
- 5 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2345.
- 6 W. C. Hödgeman, J. B. Weinrach, D. W. Bennett, *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 1611.
- 7 S. A. Chmielewski, J. B. Weinrach, D. W. Bennett, W. P. Kilroy, *J. Electrochem. Soc.*, (1988), **135(4)**, 904.
- 8 B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), **142(1)**, 26.
- 9 R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, (1972), **11**, 2644.
- 10 F. Magno, G. A. Mazzocchin, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, (1974), **57**, 89.
- 11 H. S. Harned, B. B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold (Ed.), New York, 1949, chap.3 et 12.
- 12 V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, (1984), **A37**, 423.
- 13 Y. Geronov, R. V. Moshtev, B. Puresheva, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **108**, 335.
- 14 P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **113**, 99.
- 15 R. Steudel, T. Steiger, *J. Mol. Structure (Theochem.)*, (1993), **284**, 55.
- 16 H. S. Kim, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, (1986), **85(5)**, 2718.
- 17 N. Berthe-Gaujac, I. Demachy, Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys. Letters*, (1994), **221**, 145.
- 18 N. Berthe-Gaujac, Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys. Letters*, (1995), **243**, 165.
- 19 E. Levillain, A. Demortier, J.-P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, (1995), **394**, 103.

CHAPITRE V

ETUDE DES SOLUTIONS $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ AVEC $n > 1$

V.1. Etude spectroscopique des solutions sans électrolyte support

V.1.1. Observations expérimentales

V.1.1.a) Résonance Paramagnétique Electronique

V.1.1.b) Spectroscopie UV/visible

V.1.1.c) Spectroscopie Raman

V.1.2. Analyse des variations avec n et $[\text{Li}^+]$

V.2. Etude spectroscopique en présence d'électrolyte support

V.2.1. Cas du TEAP

V.2.1.a) Observations expérimentales

V.2.1.b) Interprétation

V.2.2. Influence de la nature de l'électrolyte support

V.3. Etude électrochimique

V.3.1. Etude au voisinage du potentiel d'équilibre

V.3.2. Etude par voltampérométrie cyclique

V.4. Etude spectroélectrochimique

V.4.1. Présentation globale des résultats

V.4.2. Etude des variations d'absorbance à 400 et 596 nm

V.4.3. Etude des variations d'absorbance dans l'UV

V.4.4. Etude des variations d'absorbance à 500 et 370 nm

V.4.5. Conclusion

Conclusion

Bibliographie du Chapitre V

CHAPITRE V

ETUDE DES SOLUTIONS $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA

AVEC $n > 1$

Les deux chapitres précédents ont porté sur l'étude des solutions de SO_2 , et des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n légèrement supérieur à 1. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA partiellement réduites, c'est-à-dire avec $n > 1$.

L'étude de ces solutions, en l'absence d'électrolyte support, par différentes techniques spectroscopiques (§ V.1), a permis d'identifier et de caractériser un certain nombre d'espèces réduites. Nous avons également pu estimer les constantes d'équilibre de certaines des réactions qui font intervenir ces espèces. Nous verrons ensuite que l'ajout d'un électrolyte support a une influence sur la répartition des espèces réduites dans ces solutions (§ V.2). L'étude électrochimique des solutions réduites (§ V.3) apporte également un certain nombre d'informations qui permettent de mieux comprendre la réduction électrochimique de SO_2 . Enfin, le paragraphe V.4 présente l'étude spectroélectrochimique des solutions de SO_2 et des solutions réduites.

V.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS SANS ÉLECTROLYTE SUPPORT

Nous allons dans un premier temps détailler les observations expérimentales relatives aux différentes techniques spectroscopiques : RPE, UV/visible et Raman. Une deuxième partie sera consacrée à l'analyse globale de ces résultats, car ces techniques apportent des informations qui se complètent.

V.1.1. Observations expérimentales

V.1.1.a) Résonance Paramagnétique Electronique

Les solutions étudiées en RPE sont de composition $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA, avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, ce qui fixe la concentration globale en espèces chargées. Pour des valeurs de n

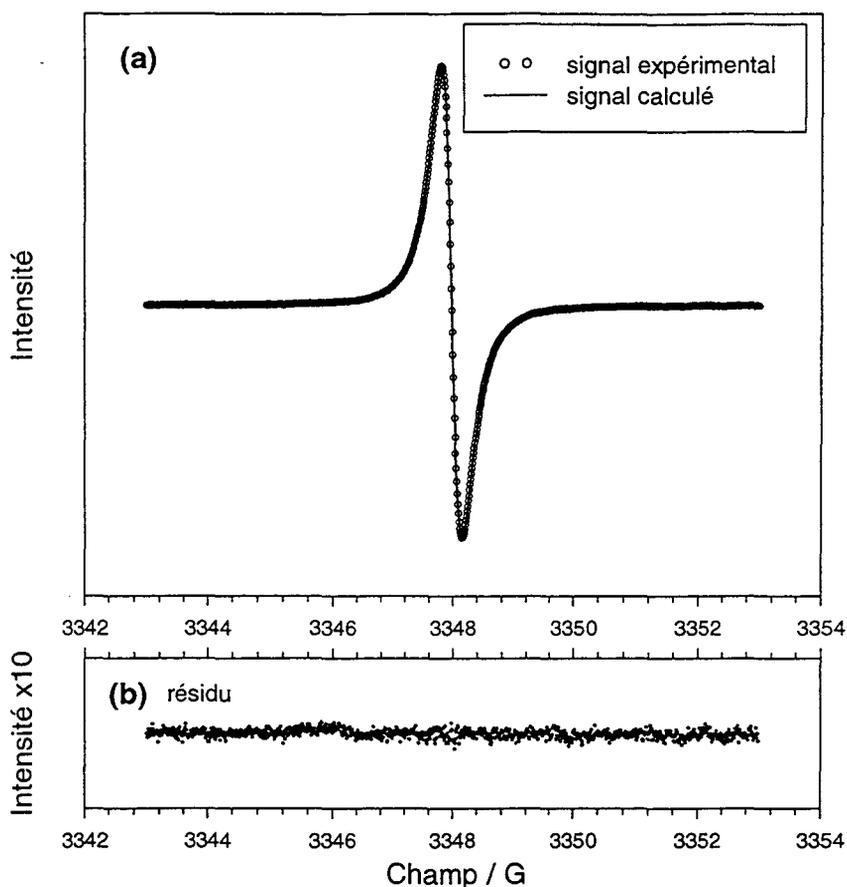


Figure V.1 : spectre RPE d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=3$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

Ce spectre s'ajuste très bien à un seul signal de profil lorentzien (a), comme l'indique le résidu de l'ajustement (b).

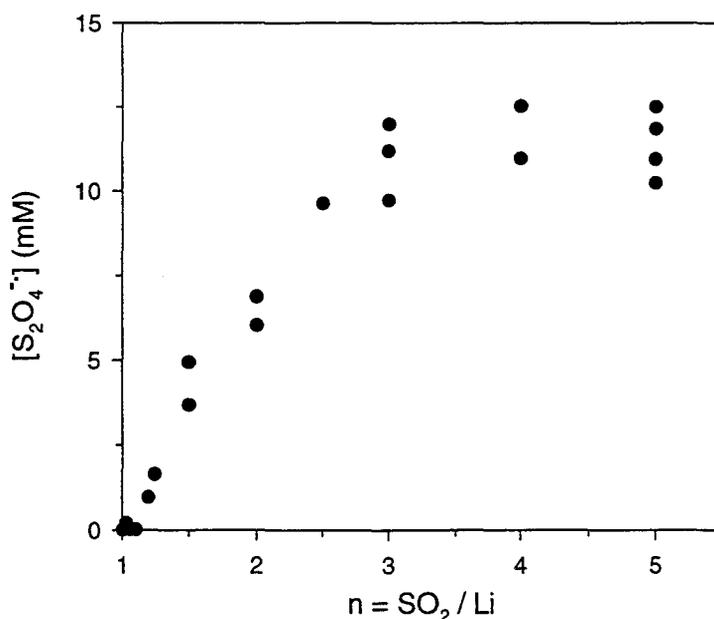


Figure V.2 : concentration de $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ (déduite de l'aire du signal RPE) dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, en fonction de n . $[\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}]$ augmente avec n puis tend vers un palier. Cette variation est analysée de manière quantitative au paragraphe V.1.2.

proches de 1, le spectre RPE est composé d'une superposition de deux signaux. Le signal le plus large est celui de SO_2^- ; il a été analysé en détail dans le chapitre IV. Le second signal est beaucoup plus fin, et pour $n > 1,25$ environ, c'est le seul signal observé (figure V.1). Ce signal s'ajuste à un profil lorentzien, ainsi que le montre la qualité du résidu de l'ajustement (figure V.1.b). Dans toutes les solutions étudiées, ce signal est caractérisé par un facteur $g = 2,00545 \pm 0,00005$ et une largeur de raie $\Delta H_{pp} = 0,38 \pm 0,02$ G. La largeur de raie est indépendante de la concentration dans la gamme de concentration étudiée. Les caractéristiques de ce signal sont proches de celles données dans les travaux antérieurs (cf. chapitre I, § I.3.2) [1-4], qui ont été réalisés dans différents solvants.

L'aire de ce signal augmente avec n . Or augmenter n revient à ajouter du SO_2 à la solution, puisque $[\text{Li}^+]$ reste constante. Par conséquent, l'espèce responsable de ce signal est favorisée quand on ajoute du SO_2 . Il s'agit donc d'une espèce du type $\text{S}_x\text{O}_{2x}^-$.

Les spectres RPE ont été enregistrés pour différentes valeurs de n . Pour chaque spectre, l'ajustement donne les paramètres caractéristiques du signal, ce qui permet de calculer l'aire du signal (cf. chapitre II, § II.2.1.d). De cette valeur de l'aire, on déduit la concentration de l'espèce radicalaire correspondante (cf. chapitre II, § II.2.1.e). Les différentes mesures sont regroupées sur la figure V.2, où chaque point correspond à une solution différente. On observe que la concentration en radical augmente avec n , et tend vers un palier pour n élevé. Ceci signifie qu'il n'existe en solution qu'un seul radical $\text{S}_x\text{O}_{2x}^-$ (en plus de SO_2^- , favorisé pour n proche de 1). En effet, s'il existait un radical $\text{S}_y\text{O}_{2y}^-$ avec $y > x$, la concentration de $\text{S}_x\text{O}_{2x}^-$ diminuerait à partir d'une certaine valeur de n , au profit de l'autre radical [5]. D'autre part, on peut tracer les tangentes à la courbe $[\text{S}_x\text{O}_{2x}^-] = f(n)$ pour n tendant vers 1 et pour n élevé (figure V.2). Ces deux droites se coupent pour n environ égal à 2, ce qui donne la stoechiométrie du radical [5] : $(\text{SO}_2)_n^-$, soit S_2O_4^- . Ceci concorde avec les conclusions de Gardner *et al.* [6], qui sont les seuls à avoir étudié la réduction de SO_2 en utilisant HMPA comme solvant.

La variation de la concentration de S_2O_4^- avec n sera analysée de manière quantitative dans la partie V.1.2. Nous verrons que ces données sont très utiles pour l'élaboration d'un modèle et l'estimation des constantes d'équilibre.

V.1.1.b) Spectroscopie UV/visible

Une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ est définie par deux paramètres : n et $[\text{Li}^+]$. Nous avons donc étudié par spectroscopie UV/visible deux séries de solutions : des solutions où $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ avec différentes valeurs de n (identiques aux solutions étudiées en RPE), et des solutions où $n=1,5$, à différentes concentrations en Li^+ .

La figure V.3 présente les spectres d'absorption UV/visible de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ pour différentes valeurs de n . Ces spectres ont tous été enregistrés dans des cellules de chemin optique 0,1 mm ; l'absorbance mesurée a été normalisée au chemin optique (exprimé en centimètres).

Dans le domaine du visible, on observe une bande large et asymétrique, centrée vers 595 nm, et un groupe de plusieurs bandes fines vers 400 nm. L'absorbance de ces bandes augmente avec n ; les espèces qui absorbent sont donc favorisées par l'ajout de SO_2 . Pour les

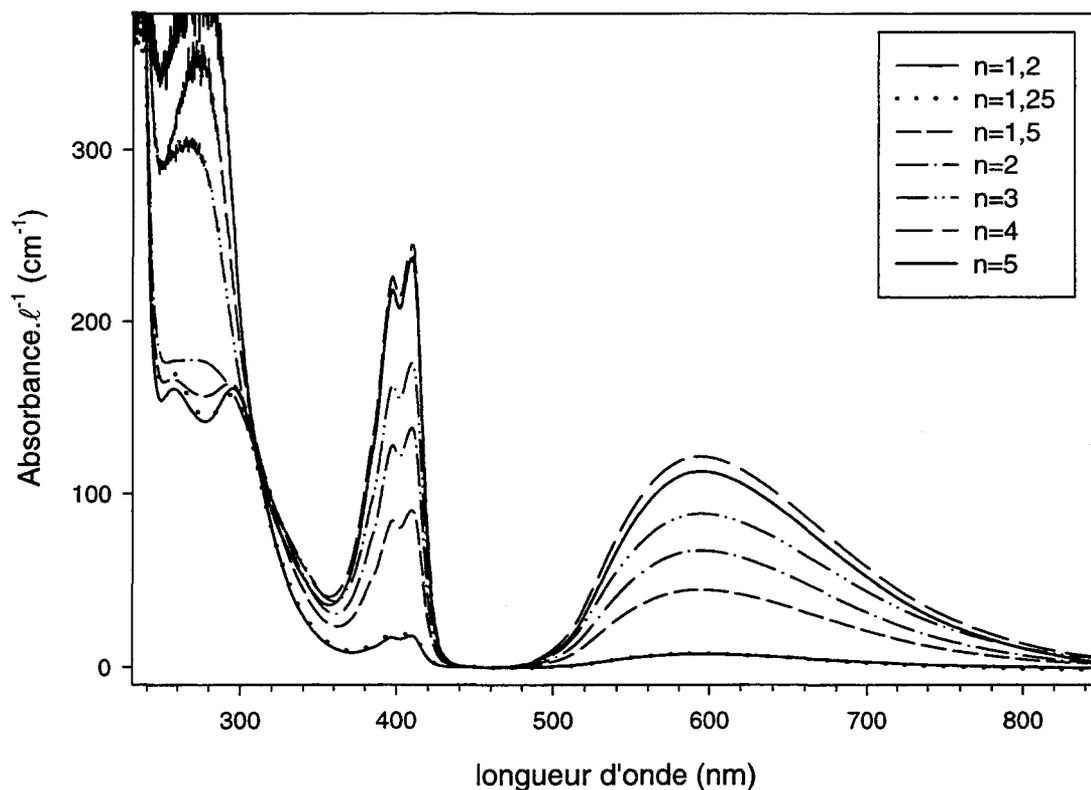


Figure V.3 : Spectres d'absorption UV/visible de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ pour différentes valeurs de n . Dans le domaine du visible, on observe une bande large et asymétrique, centrée vers 595 nm, et un groupe de plusieurs bandes fines vers 400 nm. L'absorbance de ces bandes augmente avec n .

longueurs d'onde inférieures à 350 nm, on observe quand n est faible les deux bandes caractéristiques des solutions où $n=1$ (cf. chapitre IV, § IV.2). Quand n augmente, ces deux bandes sont probablement toujours présentes, mais elles sont masquées par une bande très intense vers 270 nm, dont l'absorbance augmente avec n . Pour $n > 3$, l'absorbance de cette bande est supérieure à 300 cm^{-1} (c'est-à-dire une absorbance de 3 dans une cellule de chemin optique 0,1 mm), et le niveau de bruit de ce spectre est assez élevé. Par conséquent, les spectres de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 3$ sont difficiles à exploiter quantitativement dans la région UV. Pour cette raison, nous n'avons pas pu décomposer de manière satisfaisante les spectres dans la région de l'UV, et nous analyserons donc uniquement les données obtenues par décomposition des spectres dans le visible. Cependant, nous avons bien évidemment tenu compte de l'absorption due au pied de la bande dans l'UV, qui se prolonge dans le visible.

Un modèle unique a été retenu pour la décomposition de tous les spectres. La bande large vers 595 nm a un profil log-normal, avec un paramètre d'asymétrie qui varie de -0,2 à -0,25. Le groupe de bandes fines vers 400 nm est composé de trois bandes de profil gaussien. Pour chaque spectre, la procédure d'ajustement est similaire. Dans un premier temps, un ajustement partiel est réalisé dans l'UV, afin d'estimer la contribution dans le visible du pied de cette bande. Ensuite, cette contribution est fixée, et le spectre est décomposé dans le visible. La décomposition est progressive : une première estimation de la longueur d'onde d'absorption et de la largeur de chaque bande est réalisée. Lors de la première étape du calcul, ces paramètres sont imposés, et l'absorbance de chaque bande peut varier. Ensuite, la largeur puis la longueur d'onde du maximum de chaque bande est laissée variable. Par conséquent, lors de la dernière étape du calcul, tous les paramètres de chaque bande sont ajustés simultanément. Seul le profil des bandes est imposé. La figure V.4 présente un exemple de spectre UV/visible et sa décomposition, ainsi que le résidu de l'ajustement, sur une échelle expansée d'un facteur 10.

Après décomposition, chaque spectre est entièrement décrit par un nombre limité de paramètres : le nombre de bandes et, pour chaque bande, la longueur d'onde au maximum d'absorption, la largeur à mi-hauteur et l'absorbance maximale (auxquels il faut ajouter le paramètre d'asymétrie pour une bande de profil log-normal). Les paramètres de chacune des quatre bandes sont regroupés dans le tableau V.1 ; chaque paramètre est variable lors de la décomposition, les valeurs obtenues pour chaque spectre sont donc légèrement différentes. Les valeurs données dans le tableau V.1 sont des valeurs moyennes, et l'erreur sur chaque paramètre

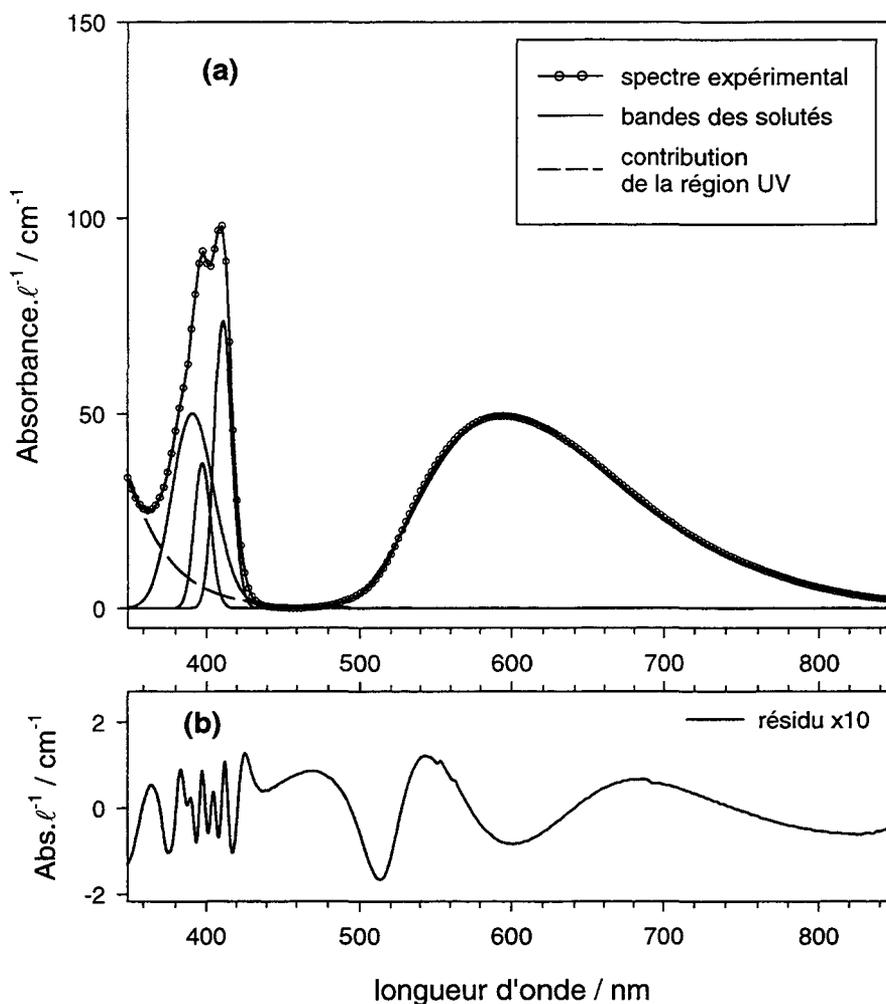


Figure V.4 : Décomposition de la partie visible du spectre d'absorption d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=2$ et $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. La partie UV du spectre présente trop de bandes superposées pour permettre une décomposition satisfaisante.

$\lambda_{\text{Max.}}$ (nm)	profil	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	asymétrie
391 ± 1	gaussien	2300 ± 300	
$398,0 \pm 0,4$	gaussien	960 ± 150	
$411,0 \pm 0,3$	gaussien	770 ± 40	
$595,7 \pm 0,6$	log-normal	4300 ± 80	$-0,20 \pm 0,03$

Tableau V.1 : Paramètres des quatre bandes d'absorption situées dans le visible.

tient compte à la fois de l'erreur donnée par le calcul d'ajustement (pour chaque spectre), et de la dispersion des valeurs pour l'ensemble des spectres.

La position et la largeur de chaque bande sont indépendantes de la concentration, de même que le paramètre d'asymétrie de la bande à 595,7 nm. On peut donc exclure l'hypothèse que l'une de ces bandes résulte de la superposition de deux bandes proches, attribuables à deux espèces différentes. La figure V.5 présente la variation de l'absorbance de chacune des quatre bandes en fonction de n , où chaque point représente le spectre d'une solution différente. Bien que les points soient assez dispersés, on observe que les quatre bandes varient de manière similaire avec n . Par conséquent, ces bandes doivent toutes être attribuées à la même espèce. L'identification de cette espèce sera discutée dans la partie V.1.2.

Les spectres UV/visible de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,5$ pour différentes valeurs de $[\text{Li}^+]$ ont également été enregistrés. Ils sont décomposés avec le même modèle que précédemment ; les paramètres des bandes (longueur d'onde et largeur) convergent vers des valeurs identiques. Nous discuterons donc uniquement dans ce paragraphe la variation de l'absorbance de ces bandes. L'absorbance de chaque bande est donnée sur la figure V.6. Ici encore, nous observons que l'absorbance des quatre bandes varie de la même façon, ce qui confirme l'attribution de ces quatre bandes à la même espèce. Il est important de remarquer que l'absorbance augmente avec la concentration, mais cette variation n'est pas linéaire : l'absorbance augmente moins vite que $[\text{Li}^+]$. L'analyse précise de ces variations sera effectuée au paragraphe V.1.2. Cette analyse permettra notamment d'identifier l'espèce responsable de ces quatre bandes d'absorption et de déterminer le coefficient d'extinction molaire de chacune de ces bandes.

V.1.1.c) Spectroscopie Raman

Les caractéristiques Raman des espèces formées lors de la réduction de SO_2 sont mal connues (*cf.* chapitre I, § I.3.3). Comme pour les autres techniques spectroscopiques, l'étude des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA à l'équilibre a permis de caractériser ces espèces. De plus, il est indispensable de connaître le spectre Raman des différentes espèces pour pouvoir réaliser et interpréter des expériences de spectroélectrochimie Raman.

Deux longueurs d'onde excitatrices ont été utilisées : la raie à 632,8 nm (rouge) d'un laser hélium-néon, et la raie à 514,5 nm (verte) d'un laser argon. L'excitatrice à 632,8 nm a été choisie

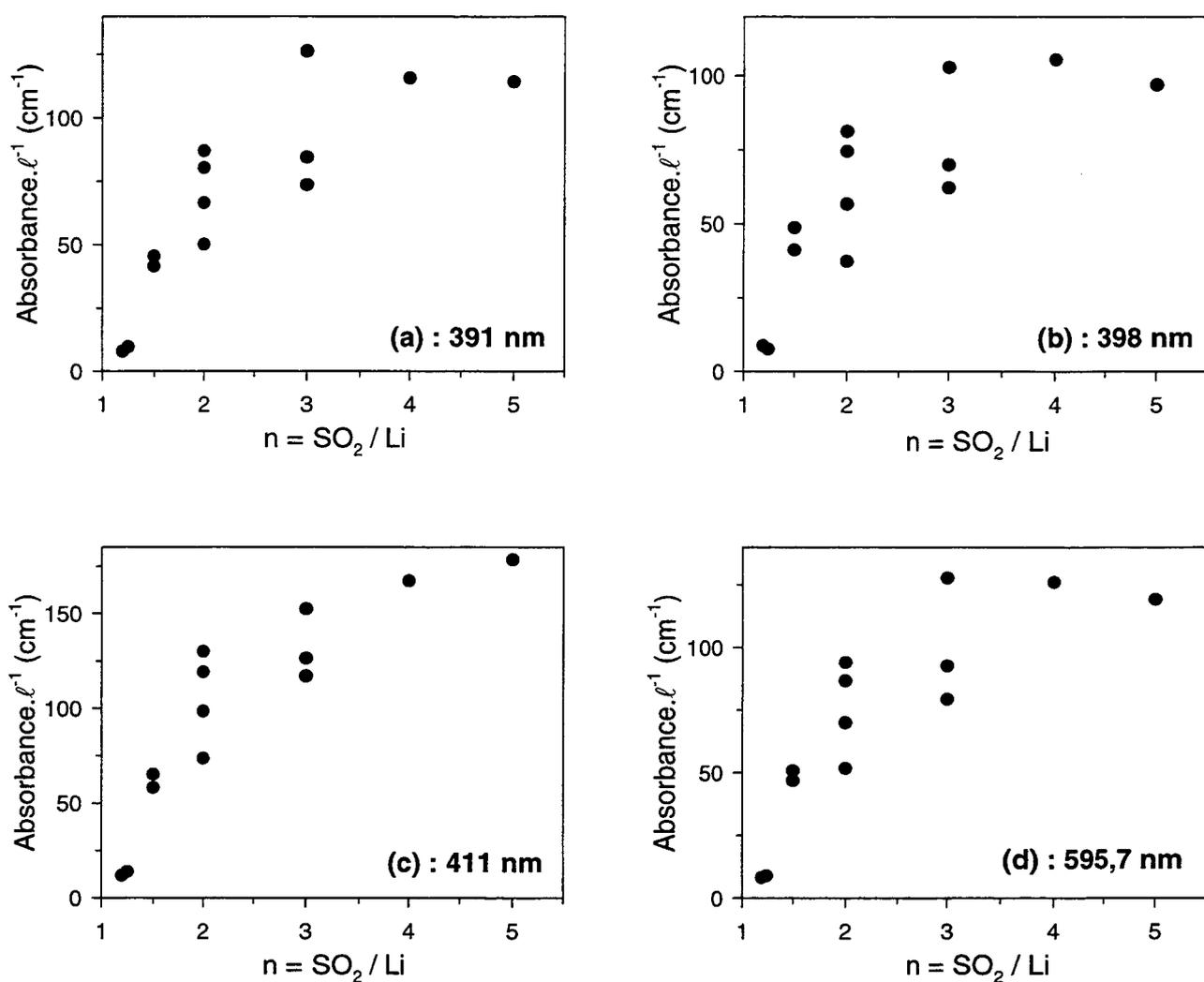


Figure V.5 : Absorbance des quatre bandes situées dans le visible, pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, en fonction de n . Les valeurs reportées sur ces graphes ne sont pas les valeurs d'absorbance brutes, mais l'absorbance de chaque bande après décomposition des spectres. L'absorbance des quatre bandes varie de la même façon avec n , ce qui indique que ces bandes sont toutes attribuables à la même espèce.

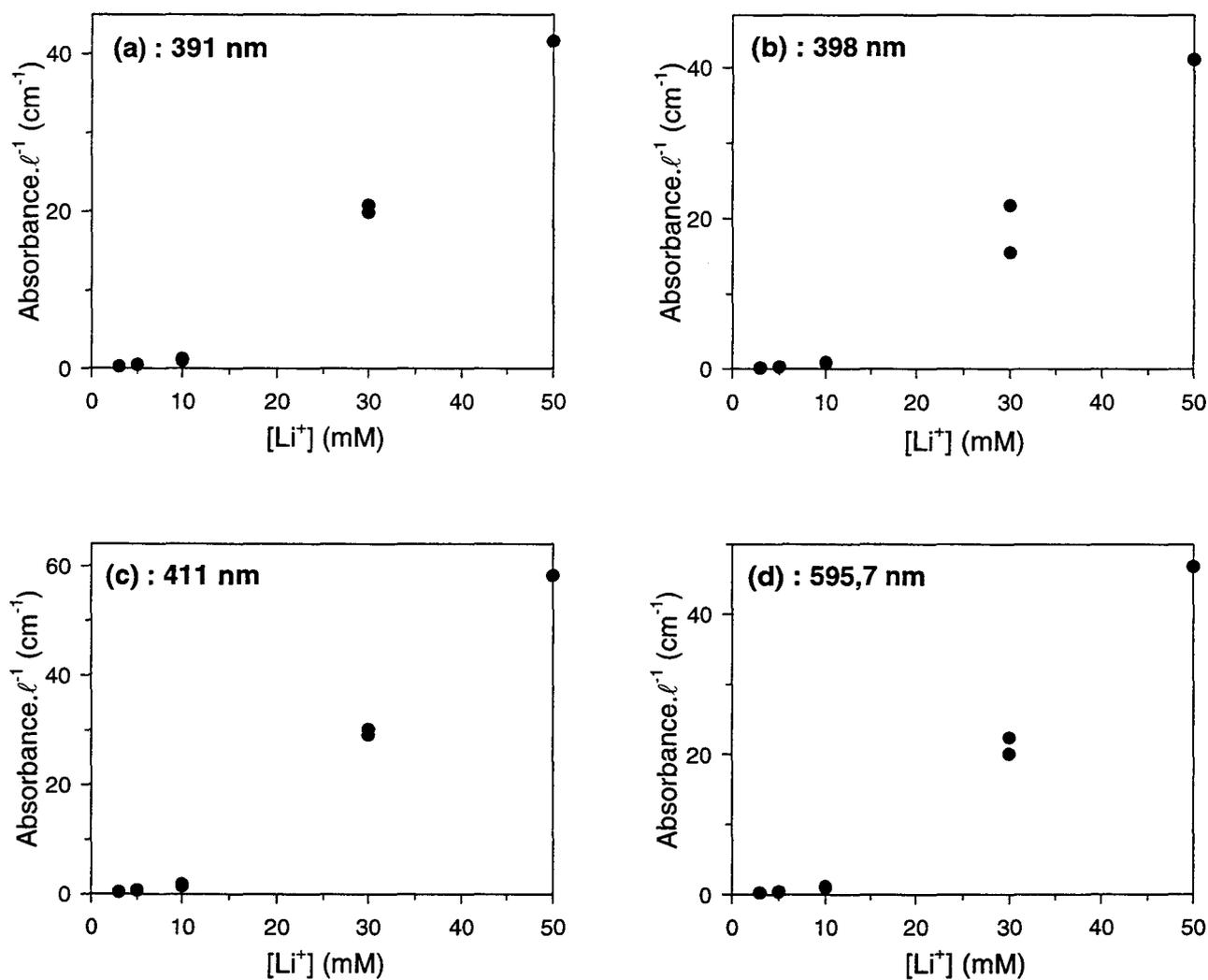


Figure V.6 : Absorbance des quatre bandes situées dans le visible, pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=1,5$, en fonction de $[\text{Li}^+]$. Comme pour l'étude en fonction de n (figure V.5), l'absorbance des quatre bandes varie de la même façon avec $[\text{Li}^+]$, ce qui indique que ces bandes sont toutes attribuables à la même espèce.

car elle se situe dans la bande d'absorption à 596 nm (figure V.7). On se trouve alors dans les conditions de résonance pour l'espèce qui absorbe à cette longueur d'onde, ce qui permet d'exalter son signal Raman. L'excitatrice à 514,5 nm se situe également dans cette bande d'absorption, mais dans une bien moindre mesure (figure V.7), et on peut considérer qu'on se trouve hors résonance.

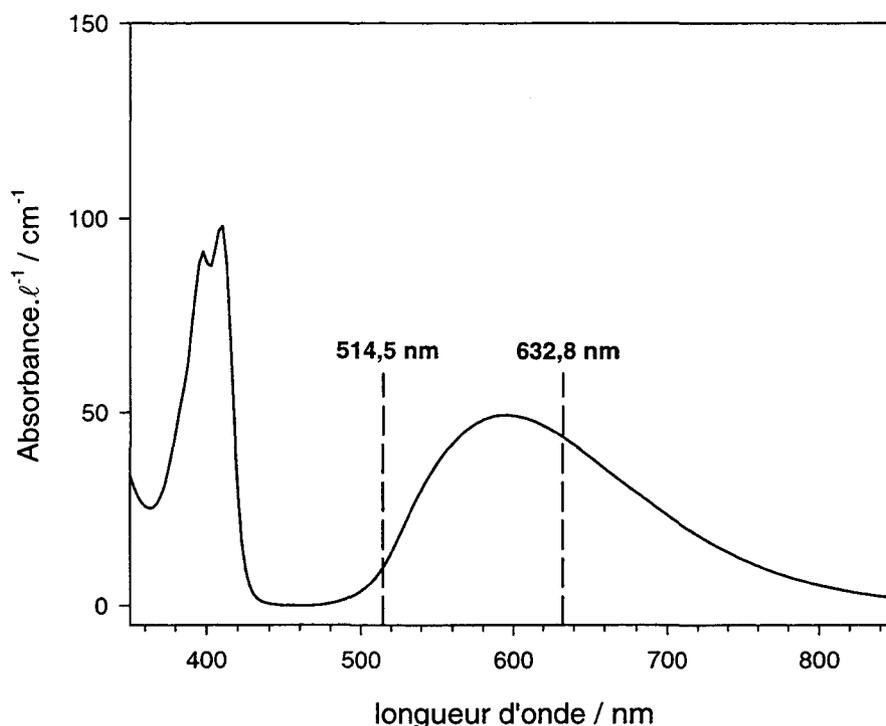


Figure V.7 : Radiations excitatrices utilisées lors des expériences de spectroscopie Raman, positionnées sur le spectre d'une solution réduite $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=2$ et $[\text{Li}^+] = 50$ mM. L'utilisation de ces deux excitatrices permet de se placer dans des conditions de résonance (632,8 nm) ou hors résonance (514,5 nm).

Le spectre Raman d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,006$ et $[\text{Li}^+] = 50$ mM ne présente aucune raie attribuable à une espèce réduite : seules les vibrations de HMPA sont observées. Nous avons montré au chapitre IV que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est l'espèce majoritaire dans une telle solution, et son spectre Raman est connu [7]. Cependant, la concentration de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est d'environ 25 mM, ce qui est assez faible ; il est donc normal de ne pas observer son signal Raman, car on ne se trouve pas dans des conditions de résonance.

Dans le cas d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ (figure V.8 : $n=1,5$), un certain nombre de raies Raman sont observées avec l'excitatrice à 632,8 nm. Le spectre a été enregistré jusque 3500 cm^{-1} , mais ne présente aucune autre raie que celles de HMPA pour $\bar{\nu} > 1500 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences des bandes observées sont notées sur le spectre (figure V.8). Ces fréquences ne correspondent pas à celles de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, quelle que soit sa conformation [7]. Il est normal de ne pas observer les raies Raman de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, car on se trouve hors résonance pour cette espèce, et sa concentration est probablement trop faible. Les raies Raman observées (figure V.8) ne correspondent pas non plus à celles observées par Adams *et al.* [8] pour des solutions SO_2 -DMF partiellement électrolysées. Une seule raie est commune, celle située à 1080 cm^{-1} . Quand n augmente, toutes les bandes sont plus intenses (figure V.9 : $n=3$). Cependant, pour n élevé, l'analyse des spectres est difficile, car les raies Raman sont en partie masquées par une bande de fluorescence (figure V.10) située vers 2300 cm^{-1} (soit une longueur d'onde de 740 nm). Toutefois ces spectres ne suggèrent pas l'existence de bandes supplémentaires.

Avec l'excitatrice à 514,5 nm, le phénomène de fluorescence disparaît, et la plupart des bandes Raman ne sont plus observées (figure V.11). Seules les bandes à 500 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} sont toujours présentes. Par conséquent, toutes les raies observées, à l'exception de ces deux dernières, sont attribuables à une ou des espèces qui sont en résonance avec l'excitatrice à 632,8 nm, c'est-à-dire la ou les espèces responsables de la bande d'absorption à 596 nm. Nous verrons au paragraphe V.1.2 qu'il s'agit de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

Le phénomène de fluorescence n'est observé qu'avec l'excitatrice à 632,8 nm, et uniquement dans le cas des solutions réduites avec $n > 1$. Si la fluorescence était due à une impureté, on l'observerait aussi sur les spectres de HMPA. Il s'agit donc d'une fluorescence intrinsèque, due aux espèces réduites autres que SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, car elle n'est pas observée dans le cas de solutions réduites avec n très proche de 1. Adams *et al.* [8] ont également signalé des problèmes liés à la fluorescence.

En raison de ce phénomène de fluorescence, nous n'avons pas pu exploiter de façon quantitative les spectres Raman. En effet, en l'absence de fluorescence, la raie fine et intense à 631 cm^{-1} du HMPA peut être utilisée comme référence interne pour normaliser les spectres, ce qui permet d'accéder à l'intensité de chaque raie. La fluorescence a pour effet de déformer la ligne de base, et ces mesures ne sont alors plus possibles.

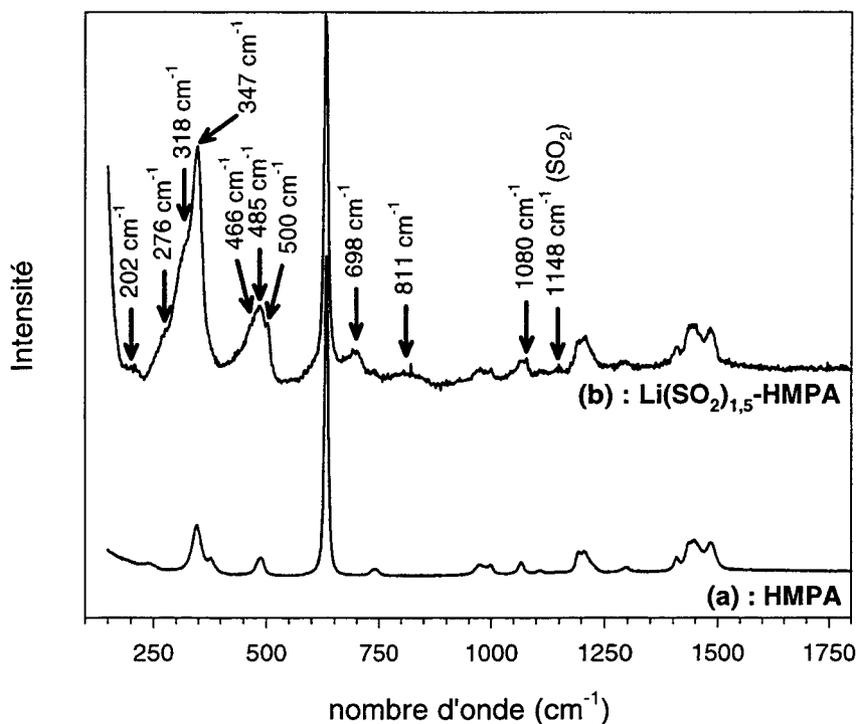


Figure V.8 : Spectre Raman d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

Excitatrice : 632,8 nm.

On se trouve dans les conditions de résonance, et 11 raies Raman nouvelles sont observées (b) en plus de celles de HMPA (a).

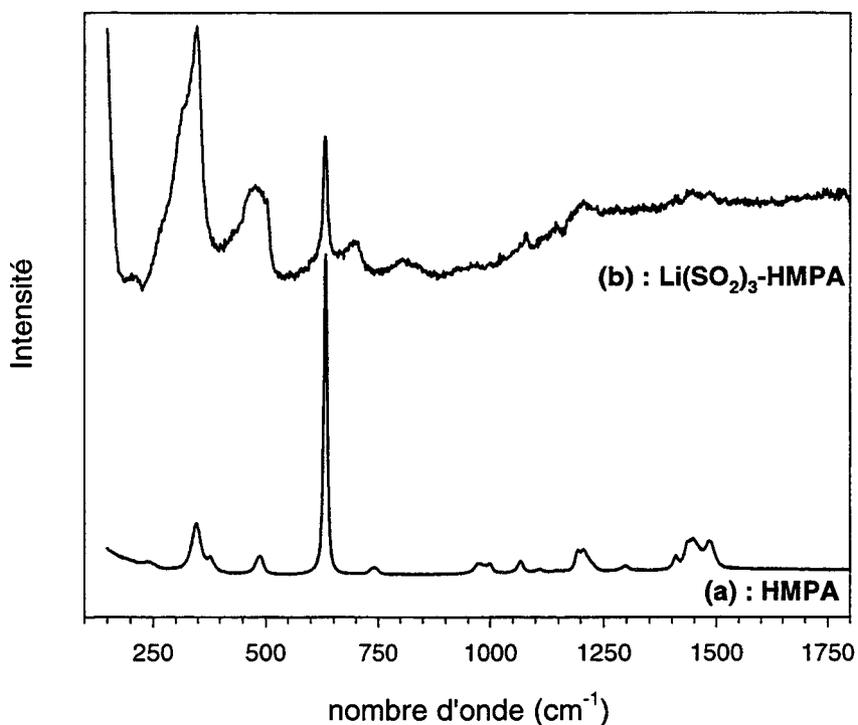


Figure V.9 : Spectre Raman d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_3\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

Excitatrice : 632,8 nm.

On observe les mêmes raies que pour la solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}\text{-HMPA}$ (figure V.8), plus intenses.

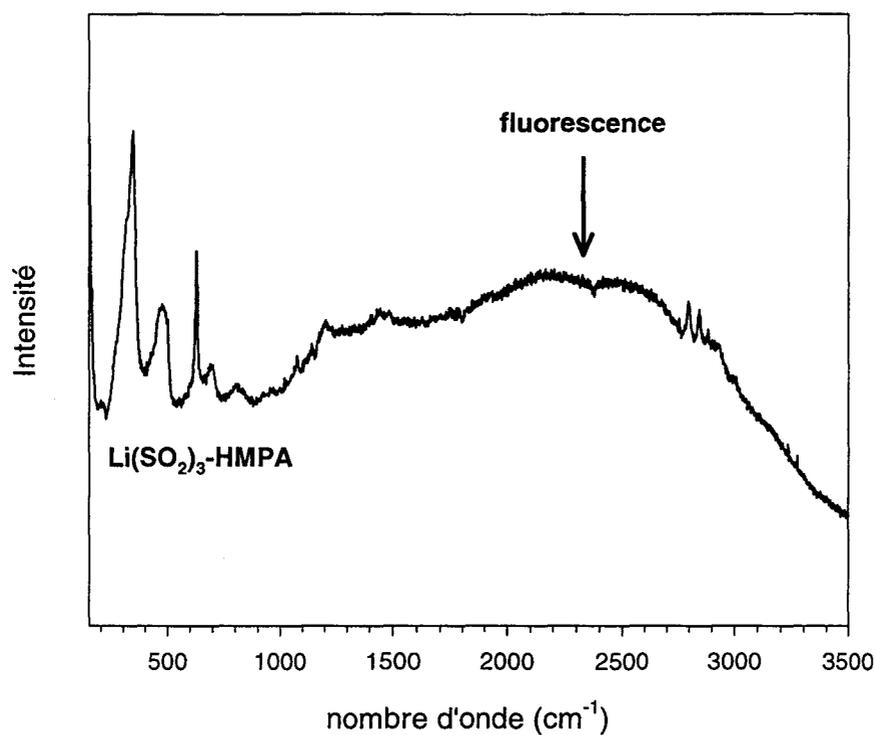


Figure V.10 : Spectre Raman d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_3\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

Excitatrice : 632,8 nm.

Une bande de fluorescence est présente vers 2300 cm^{-1} , qui masque en partie les raies Raman.

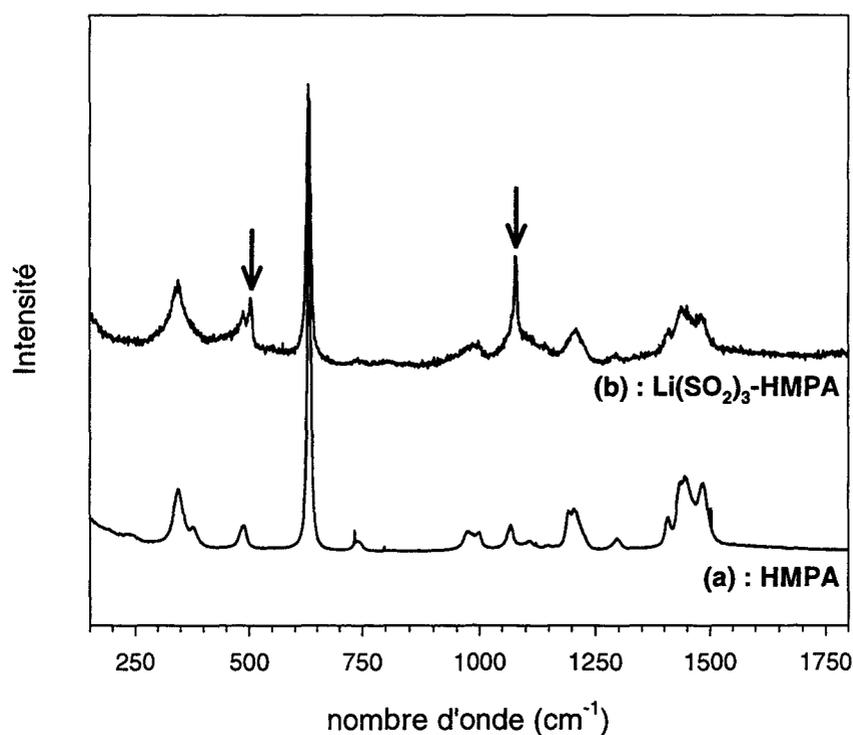


Figure V.11 : Spectre Raman d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_3\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$.

Excitatrice : 514,5 nm.

Aucune fluorescence n'est observée. De plus, seules deux raies Raman autres que celles du solvant sont présentes.

La spectroscopie Raman a permis de caractériser les espèces réduites, en identifiant un certain nombre de raies Raman. Néanmoins, les temps d'acquisition sont souvent assez longs, jusqu'à plusieurs minutes, bien que le faisceau laser soit focalisé dans une zone proche de la surface pour limiter la réabsorption du signal par la solution.

Le dispositif expérimental de spectroélectrochimie permet de coupler la voltampérométrie cyclique à la spectroscopie UV/visible ou Raman. Cependant, étant donné les temps d'acquisition nécessaires pour obtenir un spectre Raman, nous n'avons pas réalisé d'expériences de spectroélectrochimie Raman.

V.1.2. Analyse des variations avec n et $[\text{Li}^+]$

L'étude par spectroscopie RPE (cf. § V.1.1.a) a permis de mesurer la concentration de S_2O_4^- en fonction de n , pour $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ (figure V.2). En spectroscopie UV/visible, (cf. § V.1.1.b), quatre bandes d'absorption dans le visible sont observées, et la variation de l'absorbance de ces quatre bandes a été étudiée en fonction de n pour $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ (figure V.5), et en fonction de $[\text{Li}^+]$ pour $n=1,5$ (figure V.6). En RPE, il ne nous a pas été possible de mesurer $[\text{S}_2\text{O}_4^-]$ en fonction de $[\text{Li}^+]$ pour $n=1,5$, car les signaux des solutions diluées sont trop peu intenses.

L'objectif de ce paragraphe est de proposer un modèle rendant compte de ces variations avec n et $[\text{Li}^+]$, c'est-à-dire un ensemble de réactions chimiques avec des valeurs de constantes d'équilibre adaptées. Le chapitre III a permis de mettre en évidence l'équilibre de dimérisation de SO_2 :



avec $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = 77 \pm 25 \text{ M}^{-1}$. Dans le chapitre IV, nous avons montré que SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ sont également reliés par un équilibre monomère/dimère :



avec $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = 6,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Ces deux constantes d'équilibre ont été déterminées par des techniques indépendantes : spectroscopie UV/visible pour SO_2 et RPE pour SO_2^- .

L'espèce S_2O_4^- a été mise en évidence par RPE dans les solutions réduites (cf. § V.1.1.a), il faut donc introduire une réaction de formation de S_2O_4^- :



La constante d'équilibre de cette réaction sera désignée par K_B , car S_2O_4^- est désigné dans les travaux antérieurs par le terme de "complexe bleu" (cf. chapitre I, § I.2.5). Dans HMPA, la valeur de K_B est inconnue.

L'étude par spectroscopie RPE a permis de mesurer la concentration de S_2O_4^- en fonction de n pour $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. Le modèle composé des trois réactions (V.1) à (V.3) permet de calculer cette concentration, à condition de donner une valeur à K_B . Les équations à résoudre sont :

- le bilan matière :

$$n \cdot [\text{Li}^+] = [\text{SO}_2] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4] + [\text{SO}_2^-] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{V.4})$$

- le bilan des charges :

$$[\text{Li}^+] = [\text{SO}_2^-] + 2 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{S}_2\text{O}_4^-] \quad (\text{V.5})$$

- l'écriture des constantes d'équilibre :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{([\text{SO}_2^-])^2} \quad (\text{V.6})$$

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4]}{([\text{SO}_2])^2} \quad (\text{V.7})$$

$$K_B = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^-]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_2^-]} \quad (\text{V.8})$$

Pour chaque valeur de n , on a donc un système de cinq équations, où les inconnues sont les concentrations des différentes espèces, qui sont au nombre de cinq. Ce système est résolu numériquement car sa résolution analytique conduirait à des équations du cinquième degré. $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ et $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-)$ sont connues. Pour une valeur de K_B donnée, on calcule $[\text{S}_2\text{O}_4^-]$ en fonction de n , qu'il faut comparer aux points expérimentaux (figure V.2). La figure V.12 donne les valeurs expérimentales de $[\text{S}_2\text{O}_4^-]$, et les valeurs calculées. Il n'est pas possible de trouver une valeur de K_B telle que l'allure de la courbe soit satisfaisante à la fois pour n proche de 1 et pour n élevé. Si $K_B = 700 \text{ M}^{-1}$ (figure V.12, courbe a), la valeur de $[\text{S}_2\text{O}_4^-]$ pour $n=5$ est proche de la valeur expérimentale, mais la courbe ne présente pas de palier. Si $K_B = 1000 \text{ M}^{-1}$ (figure V.12, courbe b), la courbe calculée est proche des points expérimentaux pour $n \leq 3$, mais s'éloigne ensuite. Pour d'autres valeurs de K_B , les mêmes problèmes se posent.

Nous en concluons donc que le modèle composé des réactions (V.1) à (V.3) est incomplet. Il faut y ajouter une réaction qui consomme S_2O_4^- , afin d'obtenir une diminution de la concentration de cette espèce quand n augmente, c'est-à-dire quand on ajoute du SO_2 .

L'existence d'une espèce $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, appelée "complexe rouge", a été proposée par de nombreux auteurs (cf. chapitre I, § I.2.5) [3, 9-12]. Sa formation consomme $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, mais nous ne pouvons pas introduire cette réaction dans le modèle, car nous verrons dans la partie V.2 que $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ possède une bande d'absorption à 500 nm. Cette bande n'est pas observée dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$ (figure V.3), ce qui signifie que $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ n'est pas présent en quantité significative dans ces solutions.

La seule possibilité est donc l'existence d'un dimère de $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$:



L'existence de cette espèce n'a jamais été proposée dans les travaux antérieurs. Cependant, SO_2 et $\text{SO}_2^{\cdot-}$ possèdent un dimère, il est donc logique de supposer que c'est également le cas pour $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$; de plus, il est fréquent de rencontrer des équilibres monomère/dimère quand on se trouve en présence d'espèces radicalaires.

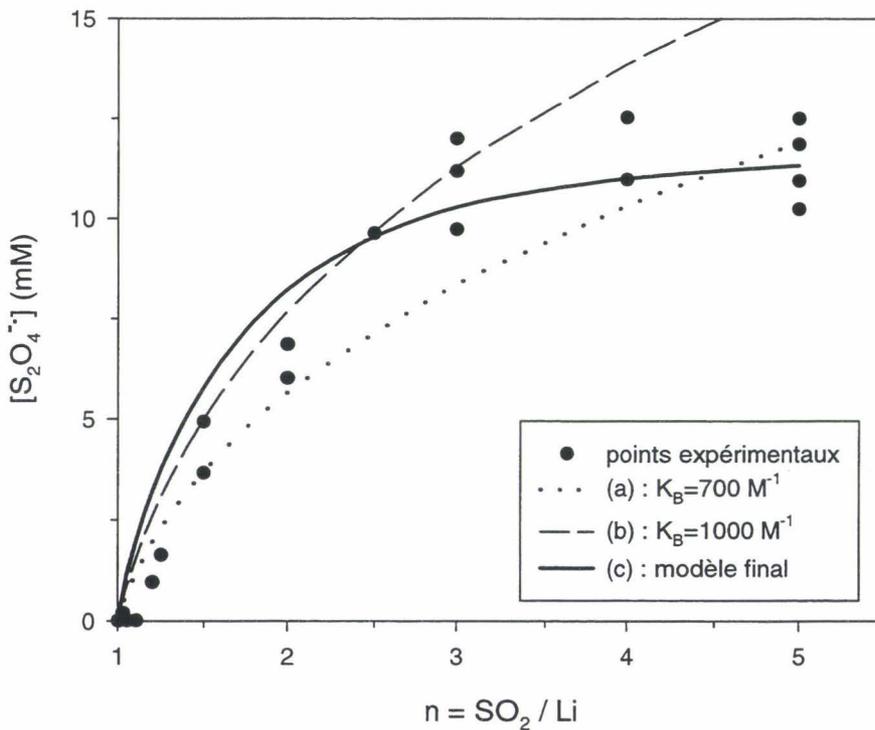


Figure V.12 : Concentration de $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, en fonction de n : points expérimentaux (●) et ajustement.

... et - - - : valeurs calculées à partir du modèle composé des réactions (V.1) à (V.3), pour deux valeurs de K_B .

— : valeurs calculées à partir du modèle composé des réactions (V.1) à (V.3), auxquelles on ajoute la dimérisation de $\text{S}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ (réaction (V.9)). L'ajustement est alors satisfaisant.

Le modèle comprend donc maintenant quatre réactions (V.1 à V.3 et V.9), dont deux pour lesquelles les constantes d'équilibre sont inconnues : K_B et $K_{dim.}(S_2O_4^{2-})$. Leurs valeurs ont été déterminées par une méthode de moindres carrés non linéaires, en ajustant la concentration de $S_2O_4^{2-}$ calculée aux points expérimentaux. Les valeurs obtenues sont :

$$K_B = 2000 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{dim.}(S_2O_4^{2-}) = 130 \text{ M}^{-1}$$

La courbe calculée est représentée sur la figure V.12 ; elle s'ajuste bien aux points expérimentaux, pour toutes les valeurs de n .

La valeur de K_B est difficile à comparer à celles données dans les travaux antérieurs, car des valeurs très différentes ont été obtenues par les différents auteurs (cf. chapitre I, § I.2.5). De plus, la valeur de K_B dépend beaucoup du milieu (solvant et électrolyte support), et le seul travail réalisé dans HMPA est celui de Gardner *et al.* [6] ; ceux-ci ont donné $K_B = 0$, c'est-à-dire que $S_2O_4^{2-}$ n'existe pas en solution ! Ce cas est évidemment à exclure, puisque nous avons mis en évidence $S_2O_4^{2-}$ par son signal RPE. Cependant, la valeur que nous obtenons pour K_B est du même ordre de grandeur que la plupart des valeurs données dans les différents solvants (cf. chapitre I, § I.2.5).

Les constantes d'équilibre des quatre réactions du modèle sont maintenant connues. On peut alors calculer la concentration de toutes les espèces en solution, quelles que soient les valeurs de n et de $[Li^+]$. En spectrophotométrie, quatre bandes d'absorption ont été mises en évidence dans le visible (cf. § V.1.1.b), et les variations d'absorbance de ces quatre bandes ont été étudiées en fonction de n pour $[Li^+] = 50 \text{ mM}$, et en fonction de $[Li^+]$ pour $n = 1,5$. Nous avons donc calculé les concentrations des six espèces dans ces conditions (figures V.13 et V.14).

En comparant la variation des concentrations et celle des absorbances, on peut alors attribuer les bandes d'absorption aux différentes espèces, et déterminer leur coefficient d'extinction molaire. Nous avons déjà remarqué (cf. § V.1.1.b) que les quatre bandes situées dans le visible varient de la même façon et sont donc attribuables à la même espèce. Pour $[Li^+] = 50 \text{ mM}$, lorsque n augmente, l'absorbance augmente puis tend vers un palier (figure V.5). Les deux espèces dont la concentration suit ce type de variations sont $S_2O_4^{2-}$ et $S_4O_8^{2-}$ (figure V.13). Pour $n = 1,5$, quand $[Li^+]$ augmente, l'absorbance augmente, mais d'abord très faiblement

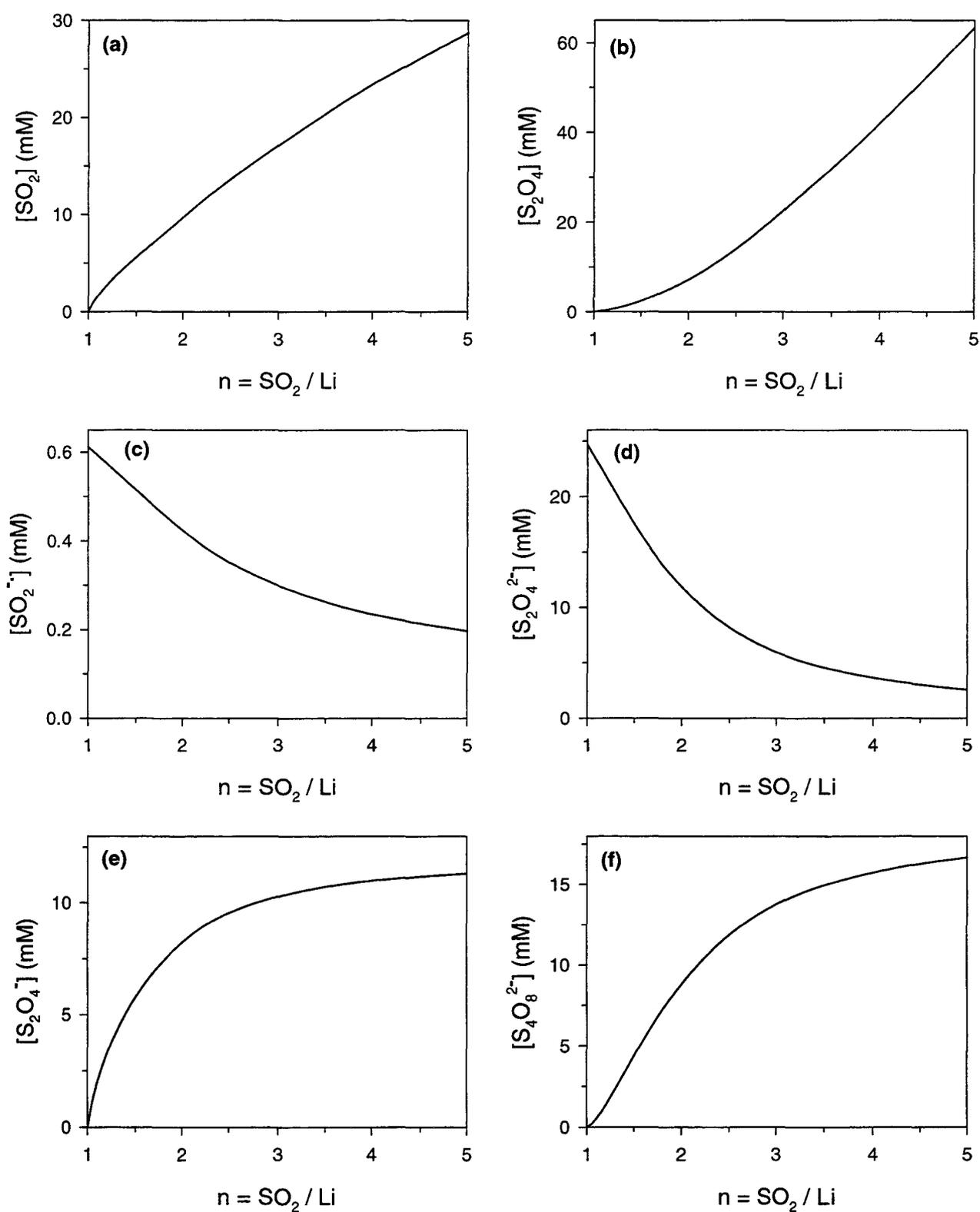


Figure V.13 : Concentration des différentes espèces en solution en fonction de n , pour $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$. Ces valeurs sont calculées à l'aide du modèle final.

(a) : SO_2 ; (b) : S_2O_4 , (c) : SO_2^- ; (d) : $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$; (e) : S_2O_4^- ; (f) : $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

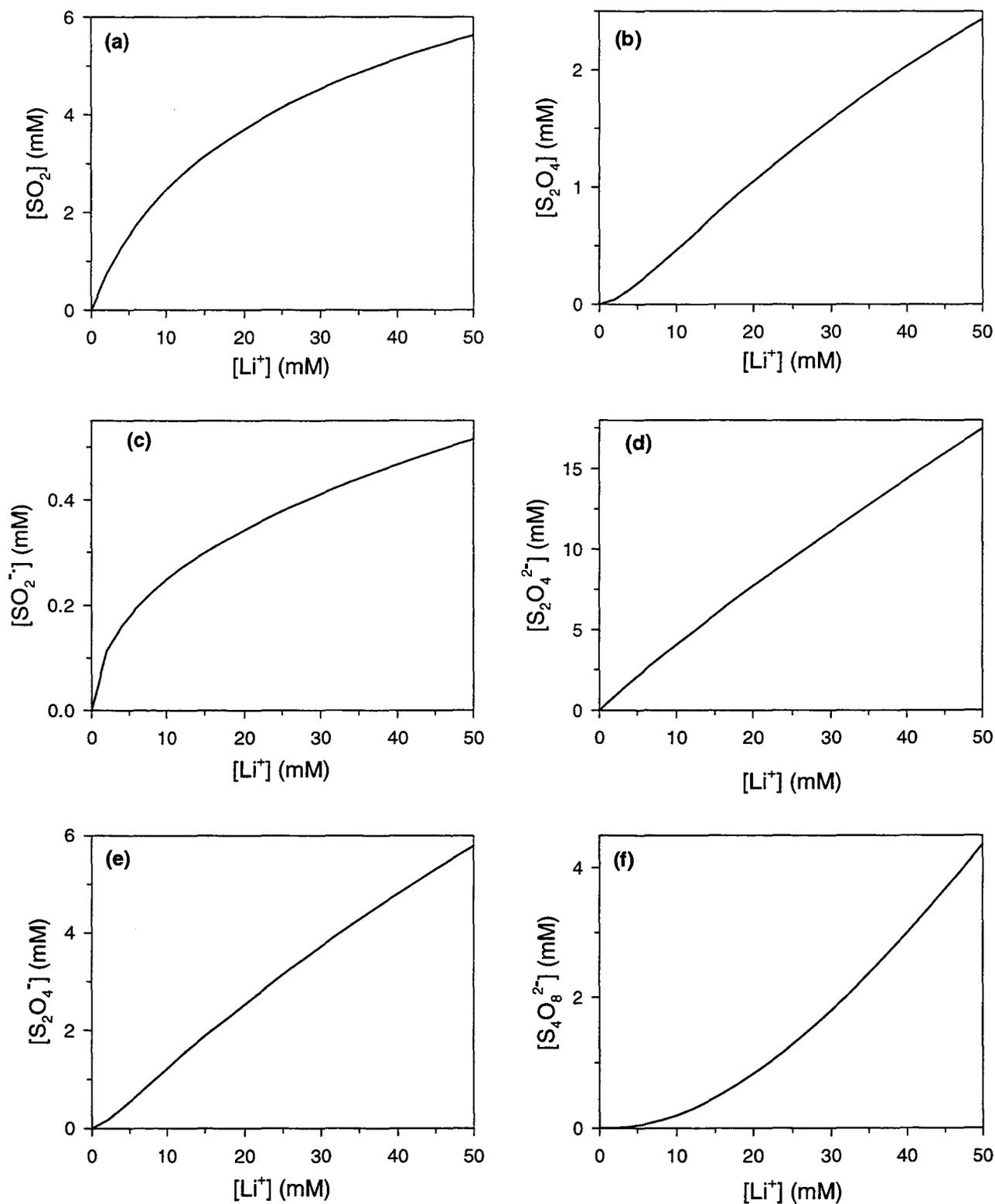


Figure V.14 : Concentration des différentes espèces en solution en fonction de $[\text{Li}^+]$, pour $n=1,5$. Ces valeurs sont calculées à l'aide du modèle final.

(a) : SO_2 ; (b) : S_2O_4 , (c) : SO_2^- ; (d) : $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$; (e) : S_2O_4^- ; (f) : $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

puis plus rapidement (figure V.6). Seule la concentration de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ varie de cette manière. Par conséquent, nous attribuons les quatre bandes d'absorption dans le visible à l'espèce $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

Dans les travaux antérieurs, la bande à 596 nm et le massif à 400 nm ont toujours été attribués à S_2O_4^- , qui a d'ailleurs été dénommé "complexe bleu" pour cette raison (cf. chapitre I, § I.3). Cependant, aucun de ces auteurs n'a envisagé l'existence de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. De plus, les concentrations de S_2O_4^- et de son dimère varient de façon tout à fait similaire avec n pour $[\text{Li}^+] = 50$ mM, (figure V.13). Il est donc difficile de distinguer les bandes d'absorption de ces deux espèces d'après leur variation avec n .

Nous pouvons maintenant estimer le coefficient d'extinction molaire de chacune de ces bandes. Cette estimation est réalisée par une méthode graphique : on représente sur le même graphe les points expérimentaux de l'absorbance d'une bande (échelle de gauche), et la concentration de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ (échelle de droite). En ajustant l'échelle de chacun des deux axes, on fait coïncider la courbe calculée et les points expérimentaux. Il suffit ensuite de comparer l'échelle des deux axes pour en déduire le coefficient d'extinction molaire de la bande. Les graphes obtenus par cette méthode sont présentés sur la figure V.15 (variation avec n pour $[\text{Li}^+] = 50$ mM) et figure V.16 (variation avec $[\text{Li}^+]$ pour $n=1,5$). Les valeurs obtenues pour le coefficient d'extinction molaire de chaque bande sont :

$$\epsilon(391 \text{ nm}) = 8900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon(398 \text{ nm}) = 8100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon(411 \text{ nm}) = 12500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon(595,7 \text{ nm}) = 9500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Par ailleurs, SO_2 , S_2O_4 , SO_2^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ possèdent des bandes d'absorption dans l'UV (cf. chapitres III et IV), dont nous avons déterminé les coefficients d'extinction molaires. Les concentrations de ces quatre espèces ont été calculées, on peut donc prévoir l'absorbance des bandes de ces espèces. Dans chaque cas, ces bandes ne suffisent pas pour rendre compte de l'absorbance mesurée dans l'UV pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA. Par conséquent, S_2O_4^- ou $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, ou les deux espèces, possèdent également une ou des bandes d'absorption dans l'UV. Cependant, il n'est pas envisageable de décomposer les spectres dans cette région car ils ne présentent qu'un seul maximum d'absorbance apparent, qui est l'enveloppe d'un nombre élevé de composantes.

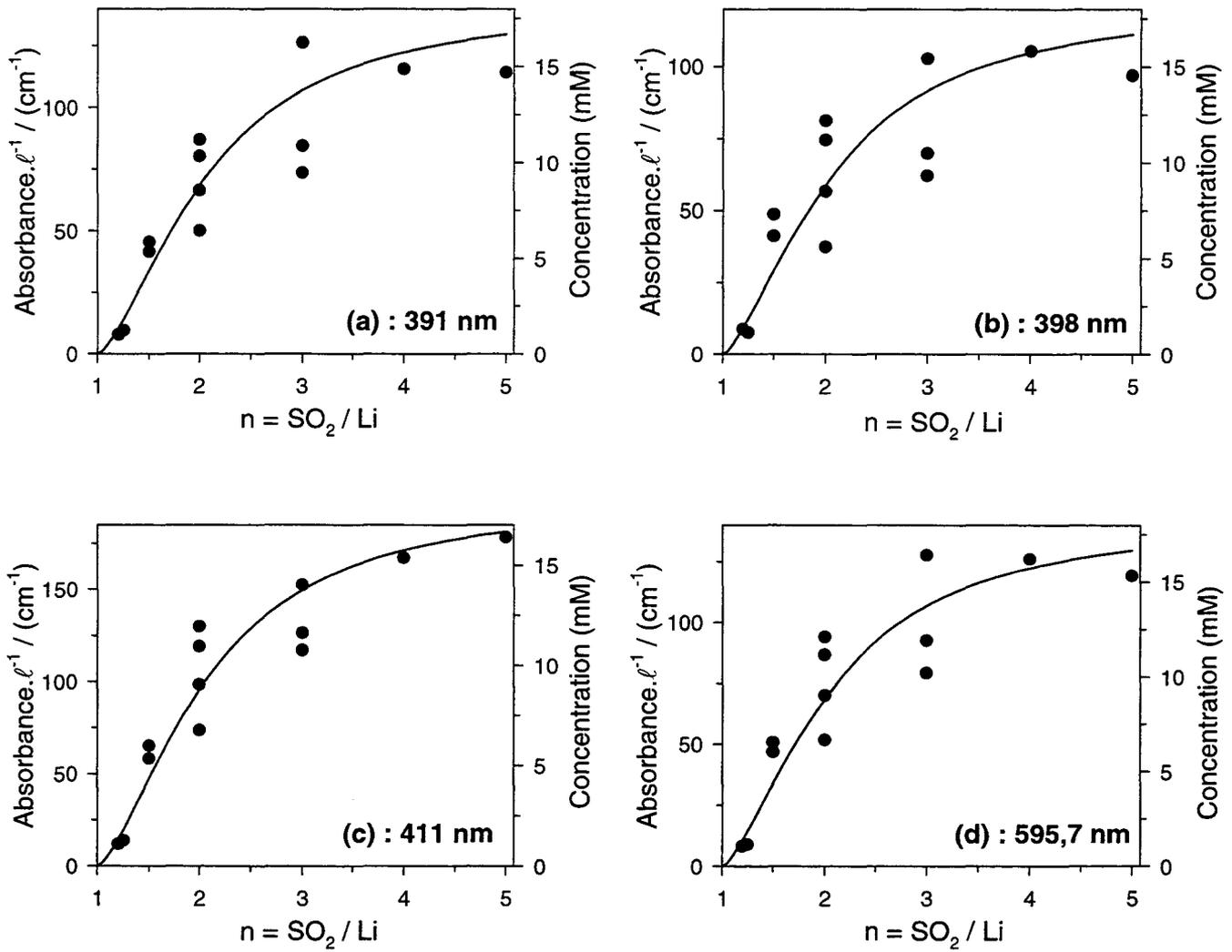


Figure V.15 : Absorbance des quatre bandes situées dans le visible, et concentration de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 50 \text{ mM}$, en fonction de n .

● : valeurs expérimentales d'absorbance (échelle de gauche), identiques à celles de la figure V.5.

— : courbe donnant $[\text{S}_4\text{O}_8^{2-}]$ en fonction de n (échelle de droite), calculée à l'aide du modèle final.

La comparaison des deux échelles en ordonnée donne la valeur du coefficient d'extinction molaire de chaque bande.

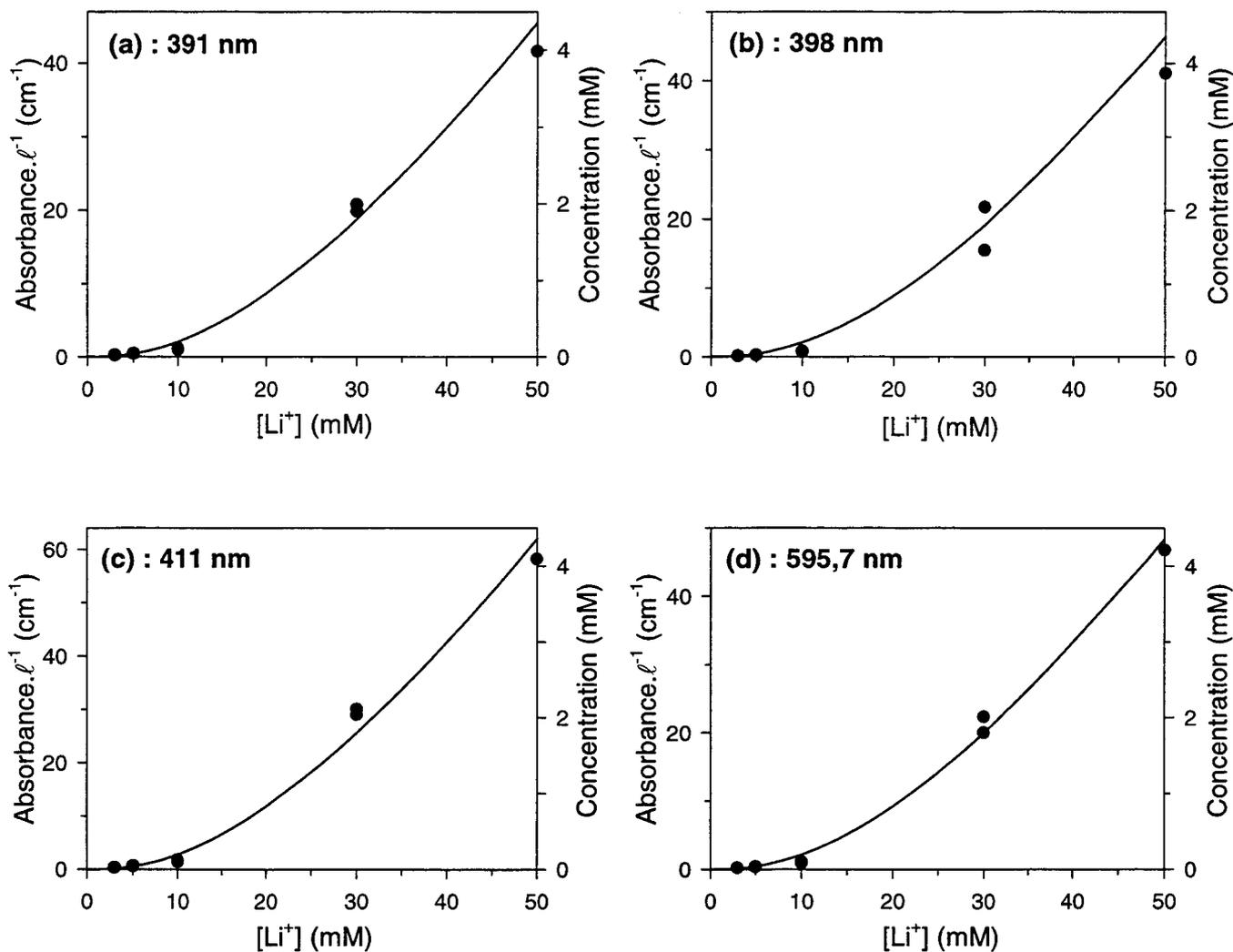


Figure V.16 : Absorbance des quatre bandes situées dans le visible, et concentration de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$ avec $n=1,5$, en fonction de $[\text{Li}^+]$.

- : valeurs expérimentales d'absorbance (échelle de gauche), identiques à celles de la figure V.6.
- : courbe donnant $[\text{S}_4\text{O}_8^{2-}]$ en fonction de n (échelle de droite), calculée à l'aide du modèle final.

La comparaison des deux échelles en ordonnée donne la valeur du coefficient d'extinction molaire de chaque bande. Les valeurs obtenue sont peu différentes de celles données par la figure V.15.

V.2. ETUDE SPECTROSCOPIQUE EN PRÉSENCE D'ÉLECTROLYTE SUPPORT

La présence d'électrolyte support dans les solutions augmente la force ionique du milieu, ce qui modifie la répartition des espèces en solution : d'une manière générale, l'augmentation de la force ionique favorise l'association des espèces chargées (*cf.* chapitre IV, § IV.3.1) et la dissociation des espèces neutres (*cf.* chapitre III, § III.4). Comme nous l'avons déjà souligné, l'ajout d'électrolyte support est nécessaire pour les expériences d'électrochimie, et il est également important de connaître la composition de ces solutions, en vue d'interpréter les résultats de l'étude électrochimique. Nous avons donc étudié par des techniques spectroscopiques les solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA après ajout d'électrolyte support.

V.2.1. Cas du TEAP

Le TEAP est l'électrolyte support que nous avons retenu pour les expériences d'électrochimie (*cf.* chapitre II, § II.3.1.a). Nous commencerons donc par étudier les solutions utilisées en électrochimie, qui ont une composition $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -TEAP-HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$.

V.2.1.a) Observations expérimentales

L'influence de la présence de TEAP est visible immédiatement : les solutions, qui sont bleues en l'absence d'électrolyte support, prennent une couleur violette quand on ajoute le TEAP. Ceci se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption sur le spectre UV/visible (figure V.17). L'absorbance de cette bande augmente avec la concentration en TEAP (figure V.18). Il s'agit donc de la signature d'une espèce qui est favorisée lorsque la force ionique augmente, c'est-à-dire d'une espèce associée.

La spectroscopie RPE fournit une indication importante quant à l'identification de cette espèce : aucun signal nouveau n'est détecté. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ceci : soit cette espèce n'est pas radicalaire, soit il s'agit d'un radical dont le signal RPE est très large, ou dont la concentration en solution est très faible. Il serait alors observé en spectroscopie UV/visible parce que le coefficient d'extinction de sa bande d'absorption est très élevé.

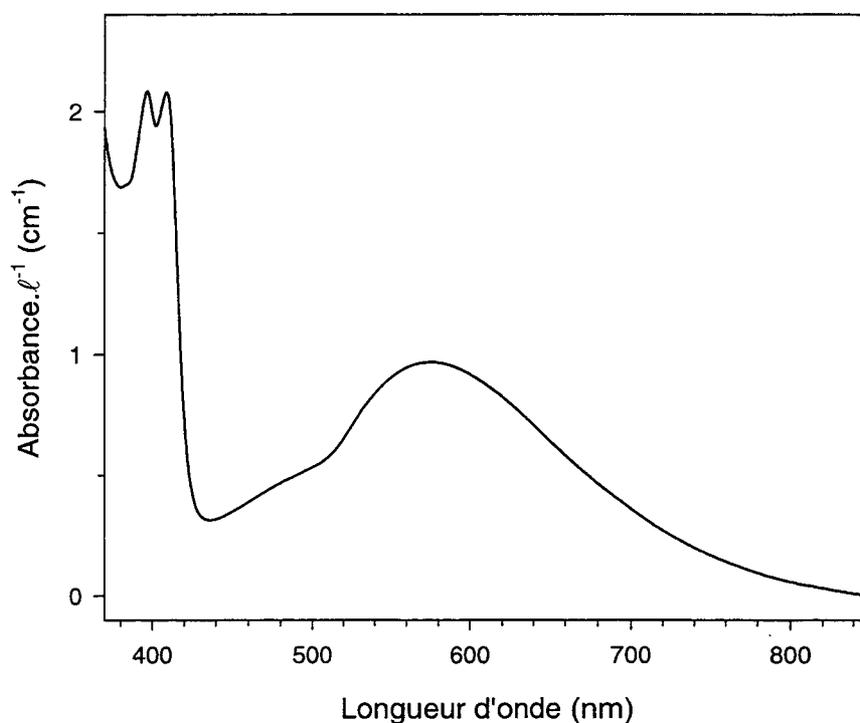


Figure V.17 : Spectre UV/visible d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-TEAP-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$. On observe en présence de TEAP une nouvelle bande d'absorption vers 500 nm

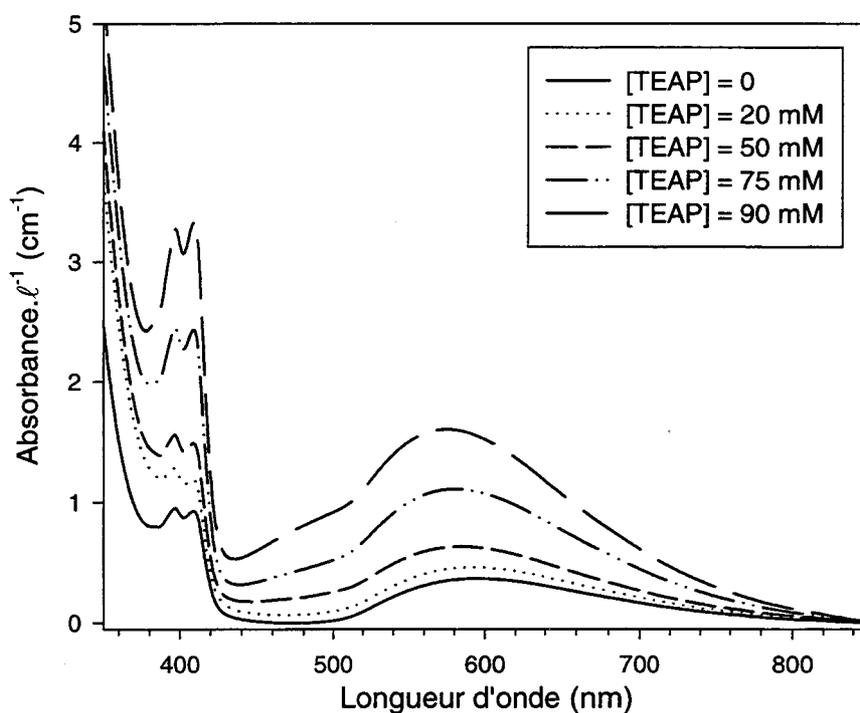


Figure V.18 : Spectres UV/visible de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-TEAP-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$, en fonction de $[\text{TEAP}]$. La bande d'absorption vers 500 nm augmente avec la concentration en TEAP.

Comme lors de l'étude des solutions sans électrolyte support (§ V.1.2), c'est l'étude spectrophotométrique qui va permettre d'identifier l'espèce et d'estimer son coefficient d'extinction molaire. Pour cela, nous avons enregistré les spectres d'absorption pour différentes valeurs de n , avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$. Il n'était pas possible de réaliser une étude en fonction de $[\text{Li}^+]$ pour n donné, car lorsque la concentration augmente, le TEAP est moins soluble. Par ailleurs, il était souhaitable de conserver la même composition que les solutions étudiées en électrochimie.

La décomposition des spectres montre qu'il n'y a qu'une seule bande d'absorption supplémentaire, et que les paramètres des autres bandes ne sont pas modifiés. La nouvelle bande est de profil gaussien, et elle est caractérisée par :

$$\lambda_{\text{Max.}} = 498 \pm 3 \text{ nm}$$

$$\Delta\bar{\nu} = 6000 \pm 800 \text{ cm}^{-1}$$

L'erreur sur ces paramètres est assez élevée, mais cela s'explique par le fait que cette bande n'est pas résolue, car elle est proche de la bande à 595,7 nm, qui est très large.

Comme précédemment en l'absence de TEAP, l'absorbance des quatre bandes à 391, 398, 411 et 595,7 nm varie de la même façon. Par contre, l'absorbance de la bande à 498 nm suit une variation tout à fait différente (figure V.19). Quand n augmente, elle passe par un maximum pour n égal à environ 2.

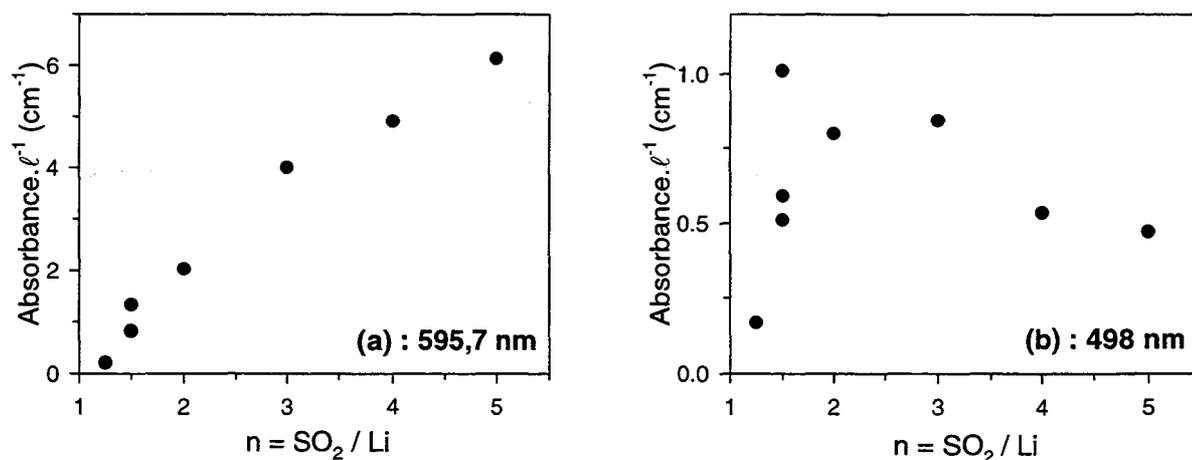


Figure V.19 : Absorbance des bandes à 595,7 et 498 nm en fonction de n pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -TEAP-HMPA avec $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$.

V.2.1.b) Interprétation

Plusieurs auteurs mentionnent une espèce qui absorbe à 485-490 nm, dans le DMF et le DMSO (cf. chapitre I, § I.3.1) [3, 9, 11]. Cette espèce, appelée "complexe rouge", est identifiée comme étant $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$. Nous pouvons envisager cette hypothèse dans le cas des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -TEAP-HMPA. $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ n'est pas radicalaire, ce qui expliquerait l'absence de signal RPE. La bande d'absorption que nous observons est située à 498 nm, et celle de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, à 485 nm dans le DMF [3, 9] et 490 nm dans le DMSO [11]. La longueur d'onde d'absorption de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ dépend donc du solvant. Dans notre cas, cette bande apparaît en présence de TEAP, c'est-à-dire quand la force ionique augmente : ceci favorise l'association des espèces chargées. Or $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ est une espèce associée, il est donc normal de l'observer quand on ajoute du TEAP. Il est probable que cette espèce existe également dans les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA en l'absence de TEAP, mais en concentration trop faible pour que sa bande d'absorption puisse être observée. Enfin, nous verrons au chapitre VI que l'existence de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ permet d'expliquer de manière satisfaisante les résultats de l'étude électrochimique. Par conséquent, nous attribuons la bande d'absorption à 498 nm à $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, le complexe rouge.

En présence de TEAP, nous proposons donc le modèle suivant :



$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ pourrait également se former par réaction de SO_2 avec $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, mais cette réaction se retrouverait par la somme des réactions (V.3), (V.2) (inversée) et (V.10). Les constantes d'équilibre de chacune des réactions sont modifiées par l'effet de la force ionique. Nous avons utilisé les valeurs données par l'ajustement des voltammogrammes (chapitre VI) :

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2) = 26,3 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2^-) = 6,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{dim.}}(\text{S}_2\text{O}_4^-) = 220 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{B}} = 6900 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{R}} = 2220 \text{ M}^{-1}$$

K_R désigne la constante d'équilibre de la réaction (V.10), c'est-à-dire la formation de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, le complexe rouge. On calcule alors les concentrations de toutes les espèces en fonction de n pour $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$, suivant la même méthode que précédemment (cf. § V.1.2). On trace ensuite sur le même graphe l'absorbance d'une bande et la concentration de l'espèce à laquelle est attribuée cette bande (figure V.20).

L'absorbance de la bande à 595,7 nm varie de la même façon que l'absorbance de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, ce qui confirme une nouvelle fois l'attribution de cette bande. Pour la bande à 498 nm, son absorbance est reliée à la concentration de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$: on observe tout à fait les mêmes variations. Par conséquent, l'hypothèse de l'existence de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ et celle de l'attribution de la bande à 498 nm se trouvent validées. Ceci est un élément important qui permet de compléter notre modèle.

Comme précédemment (cf. § V.1.2), on détermine le coefficient d'extinction molaire de la bande d'absorption en comparant les deux échelles du graphe (figure V.20.b). On obtient :

$$\varepsilon(498 \text{ nm}) = 2670 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

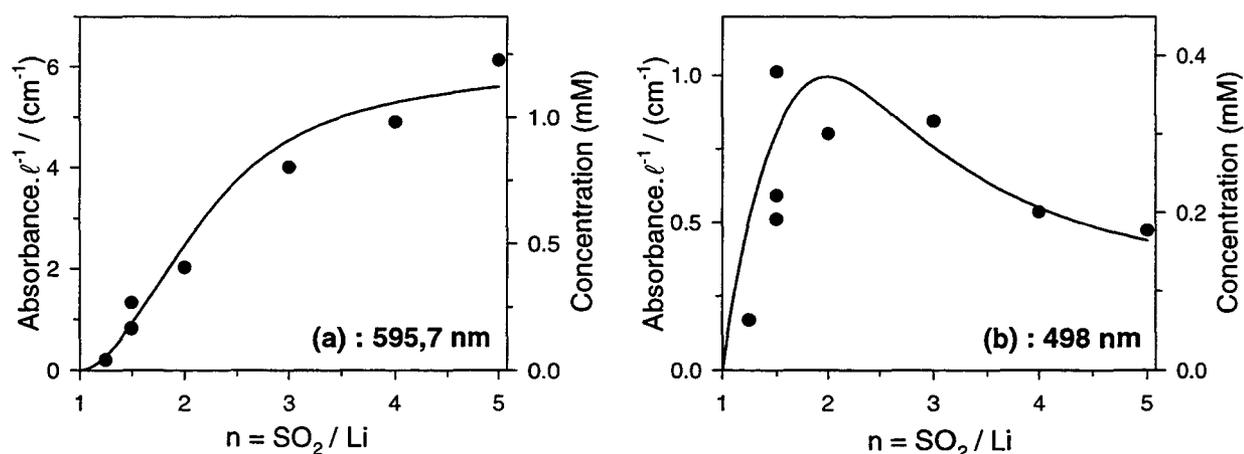


Figure V.20 : Absorbance des bandes à 595,7 et 498 nm en fonction de n pour des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-TEAP-HMPA}$ avec $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$.

● : valeurs expérimentales d'absorbance (échelle de gauche), identiques à celles de la fig. V.19.
 — : courbes donnant (a) $[\text{S}_4\text{O}_8^{2-}]$ et (b) $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]$ en fonction de n (échelle de droite), calculée à l'aide du modèle final.

La comparaison des deux échelles en ordonnée donne la valeur du coefficient d'extinction molaire de chaque bande.

On peut également remarquer que les constantes d'équilibre sont modifiées par l'ajout de TEAP. $K_{\text{dim.}}(\text{SO}_2)$ diminue, ce qui signifie que l'équilibre de dimérisation de SO_2 se déplace vers le monomère ; c'est ce qui a été observé en spectroscopie UV/visible (cf. chapitre III, § III.4). Tous les autres équilibres se déplacent vers les espèces associées, comme prévu quand la force ionique augmente (cf. chapitre IV, § IV.3.1).

Nous venons d'examiner l'influence de l'ajout de TEAP sur la composition des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA. Cette étude a permis de mettre en évidence le complexe rouge, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, qui n'est pas observé en l'absence de TEAP. Ceci montre que l'ajout d'électrolyte support modifie de manière importante les équilibres entre les différentes espèces. Dans tous les travaux antérieurs, l'utilisation de techniques électrochimiques impose la présence d'électrolyte support dans les solutions. L'étude de l'influence de l'ajout d'un électrolyte support leur était donc impossible.

V.2.2. Influence de la nature de l'électrolyte support

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la nature de l'électrolyte support sur le mécanisme de réduction de SO_2 [6, 13], et ont observé des différences importantes suivant la nature du sel utilisé (cf. chapitre I, § I.2.4). Nous avons donc étudié des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA en présence de sels autres que le TEAP, bien qu'aucune expérience d'électrochimie n'ait été réalisée avec ces sels.

Deux sels ont été retenus pour cette étude : le chlorure de lithium (*Aldrich*, $\geq 99\%$) et l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF_6 , *Fluka*, $\geq 99\%$), afin d'utiliser des sels dont le cation est de taille différente. En effet, les travaux antérieurs [6, 13] ont montré que la taille du cation joue un rôle important.

En présence de TBAPF_6 , la composition des solutions réduites est très peu différente de celle des solutions contenant du TEAP. L'aire du signal RPE est identique, ce qui signifie que la concentration de S_2O_4^- est la même. En spectroscopie UV/visible, la seule différence est que la bande à 498 nm est un peu moins intense qu'en présence de TEAP, ce qui signifie que la concentration de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ est un peu plus faible.

En présence de LiCl , par contre, on remarque des différences importantes. Pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $n = 1,5$, le signal RPE diminue quand la concentration de LiCl augmente, et il est trop peu intense pour être observé dès que $[\text{LiCl}]$ dépasse 20 mM. De plus, la solution devient jaune pâle, et son spectre UV/visible (figure V.21) ne présente plus qu'un seul maximum d'absorption vers 295 nm. L'absorbance de ce massif est plus élevée que pour les solutions ne contenant pas de LiCl . Une augmentation de la concentration en LiCl ne modifie quasiment pas le spectre UV/visible. Ceci signifie que la solution contient principalement $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_2 et S_2O_4 : les espèces non radicalaires et qui n'absorbent pas dans le visible. Il est connu que les sels dont le cation est de petite taille favorisent la formation du dithionite [6], ce qui est cohérent avec nos observations.

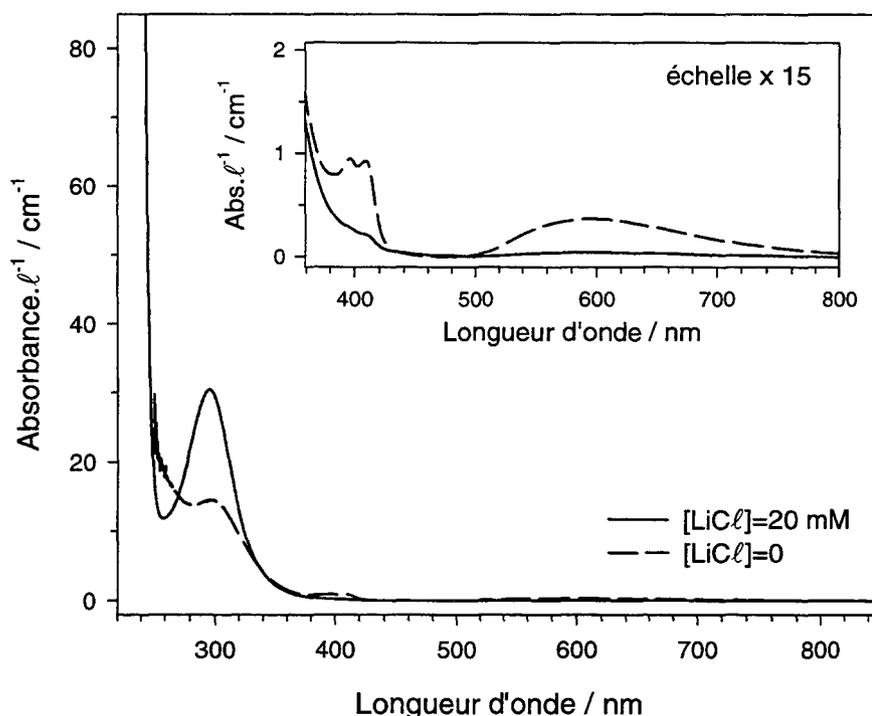


Figure V.21 : Spectres UV/visible de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$,

— — : en l'absence de LiCl

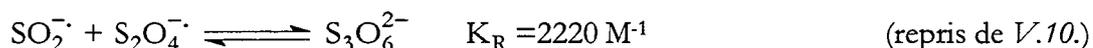
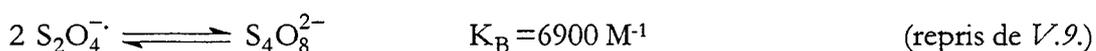
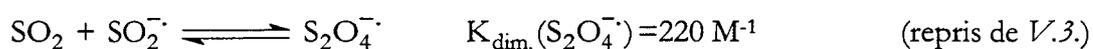
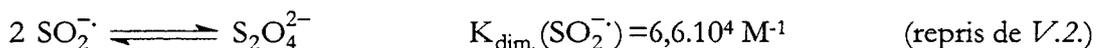
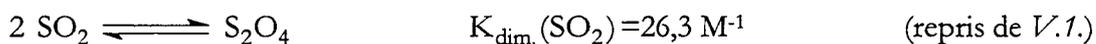
— : $[\text{LiCl}] = 20 \text{ mM}$

En insert : mêmes spectres, sur une échelle élargie 15 fois.

En présence de LiCl , l'absorbance dans le visible décroît fortement, et augmente dans l'UV. Cependant, les bandes dans le visible sont toujours présentes.

V.3. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE

L'étude spectroscopique des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA en présence de TEAP a permis de proposer le modèle suivant :



Ce modèle permet de rendre compte des observations expérimentales quant à la composition des solutions réduites à l'équilibre, pour les différentes valeurs de n et de $[\text{Li}^+]$, en présence de TEAP.

Par ailleurs, l'étude des solutions de SO_2 (chapitre III) a mis en évidence la complexité de l'électrochimie de ce système, ce que nous pouvons maintenant relier à l'existence de plusieurs espèces réduites. Nous allons maintenant présenter les résultats de l'étude électrochimique des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA. Nous verrons que la connaissance de la composition de ces solutions à l'équilibre est primordiale pour interpréter les expériences d'électrochimie. L'étude électrochimique des solutions réduites a fait l'objet d'une publication, qui est donnée en annexe 3.

L'étude des solutions de SO_2 (chapitre III) a permis de montrer l'existence de deux vagues de réduction, qui ont été identifiées comme la réduction de S_2O_4 et de SO_2 . Le potentiel de réduction de SO_2 est légèrement inférieur à celui de S_2O_4 ; la différence est d'environ 150 mV.

D'autre part, l'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA fortement réduites (n tendant vers 1) a montré que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif, et que sa dissociation en 2SO_2^- est lente.

V.3.1. Etude au voisinage du potentiel d'équilibre

Dans toutes les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$, le potentiel d'équilibre est stable et bien défini, ce qui montre la présence simultanée à l'équilibre d'espèces oxydées et réduites.

Le potentiel d'équilibre étant bien défini, les solutions ont été étudiées par spectroscopie d'impédances électrochimiques au voisinage de ce potentiel. La figure V.22 présente le

diagramme d'impédance d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,5$ et $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$. Pour les autres valeurs de n , le diagramme d'impédance est similaire. Il est composé d'un demi-cercle de transfert de charge à haute fréquence, et d'une droite de Warburg à basse fréquence. Il est donc similaire à ce qui est observé pour une solution contenant à la fois les espèces oxydée et réduite d'un même couple redox.

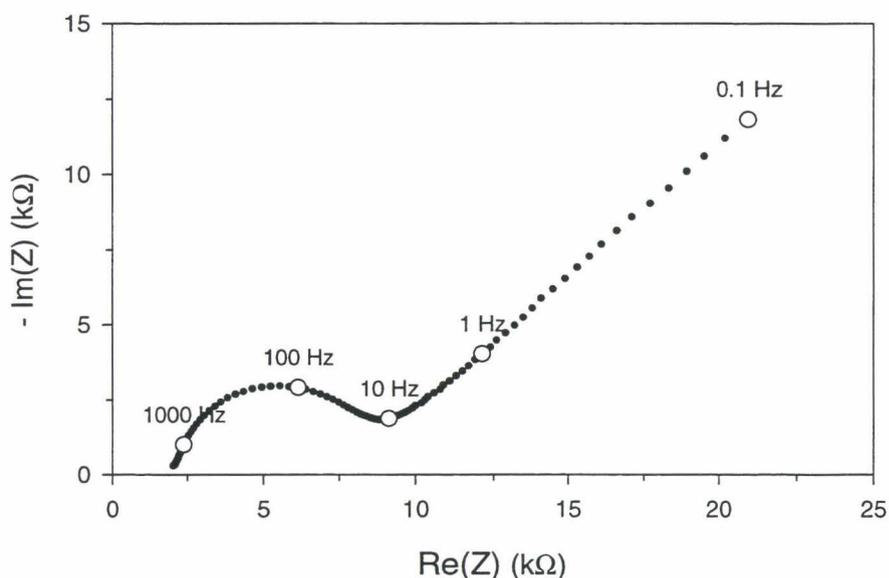


Figure V.22 : Diagramme d'impédance d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -TEAP-HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$, enregistré au potentiel d'équilibre.

$T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 2 \text{ mm}$.

Ce diagramme est similaire à ce qui est observé pour une solution contenant à la fois les espèces oxydées et réduites d'un même couple redox : il est composé d'un demi-cercle de transfert de charge à haute fréquence, et d'une droite de Warburg à basse fréquence.

Espèce	SO_2	S_2O_4	SO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	S_2O_4^-	$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$
Concentration (mM)	0,88	0,02	0,15	1,48	0,91	0,18	0,30

Tableau V.2 : Composition d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,5$ et $[\text{Li}^+] = 5 \text{ mM}$ à l'équilibre, calculée d'après le mécanisme donné au § V.2.

La composition de la solution à l'équilibre peut être calculée, en utilisant les résultats de l'étude spectroscopique. La concentration de chacune des espèces est donnée dans le tableau V.2. Les espèces majoritaires à l'équilibre sont SO_2 , S_2O_4^- et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Parmi ces espèces, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif, S_2O_4^- n'est donc pas réductible, et par ailleurs SO_2 n'est pas oxydable. SO_2 et S_2O_4^- n'appartiennent pas au même couple redox, mais S_2O_4^- est oxydable et SO_2 ,

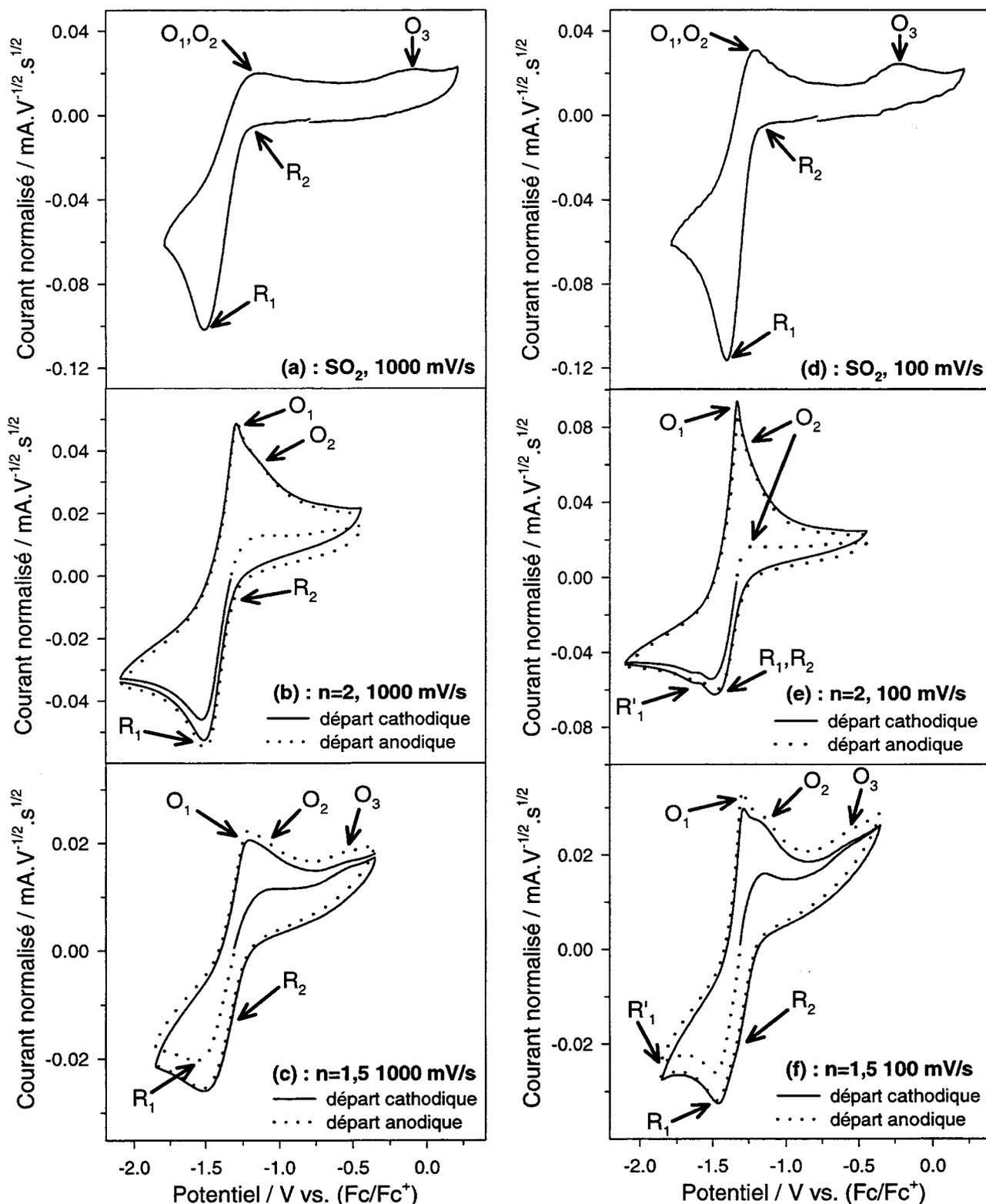


Figure V.23 : Voltammogrammes de solutions de SO_2 et de solutions réduites, à 1000 mV/s (1^{ère} colonne) et 100 mV/s (2^e colonne). Diffusion semi-infinie, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 2mm.

(a) et (d) : SO_2 2 mM - TEAP 0,1 M - HMPA.

(b) et (e) : $\text{Li}(\text{SO}_2)_2$ - TEAP 0,1 M - HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5$ mM.

(c) et (f) : $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ - TEAP 0,1 M - HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5$ mM.

Dans tous les cas, on observe les mêmes vagues d'oxydoréduction.

réductible, à des potentiels proches. Ceci explique à la fois la stabilité du potentiel d'équilibre et la forme du diagramme d'impédance : au voisinage du potentiel d'équilibre, la solution se comporte quasiment comme si elle contenait à la fois les espèces oxydée et réduite d'un même couple redox.

V.3.2. Etude par voltampérométrie cyclique

La figure V.23 présente les voltammogrammes obtenus pour trois types de solutions : SO_2 , $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ et $\text{Li}(\text{SO}_2)_2$, à deux vitesses de balayage (1000 mV/s et 100 mV/s). Les voltammogrammes sont similaires pour les différentes solutions : en réduction, on observe une pré-vague (R_2) et une vague principale (R_1). En oxydation, trois vagues sont observées, que nous nommons O_1 , O_2 et O_3 . En réduction, on observe souvent une vague supplémentaire (R_1'), à un potentiel plus négatif que celui de R_1 . Nous ne nous intéresserons ici qu'aux vagues R_1 , R_2 , O_1 et O_2 . O_3 et R_1' seront étudiées au chapitre VI.

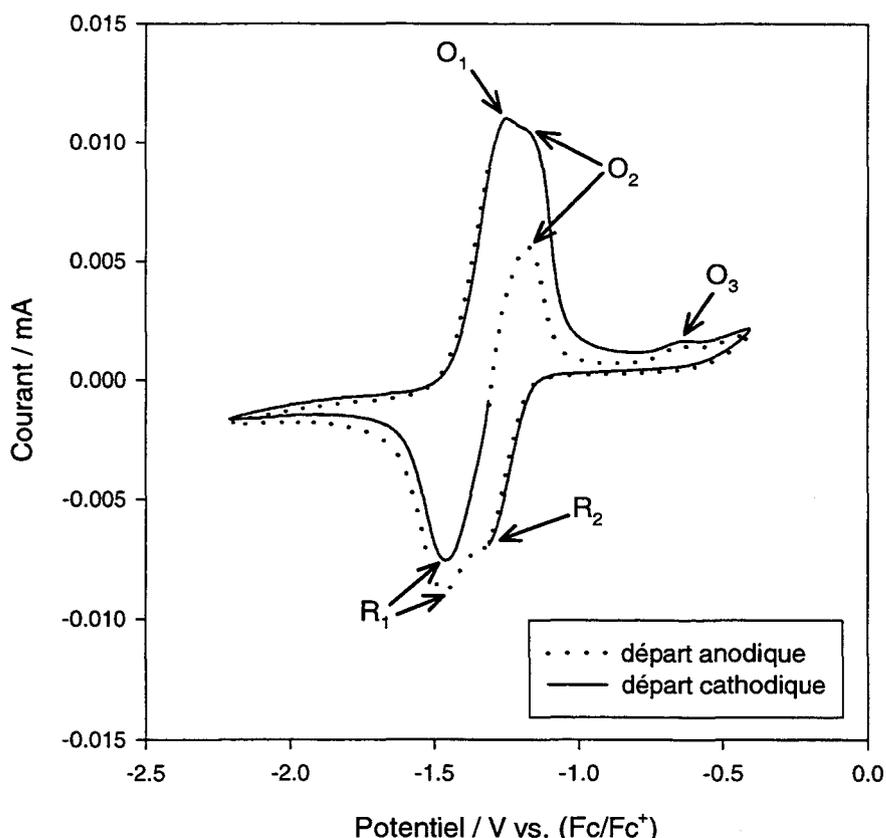


Figure V.24 : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -TEAP-HMPA avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$, en conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$). $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt $\varnothing 5 \text{ mm}$, $v = 2 \text{ mV/s}$.

Les vagues R_1 , R_2 et O_1 , O_2 sont mieux résolues qu'en diffusion semi-infinie. Par contre, O_3 n'est pas observée.

La figure V.24 donne les voltammogrammes en départ anodique et cathodique pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ dans des conditions de couche mince. Dans ces conditions expérimentales, les vagues R_1, R_2 et O_1, O_2 sont bien résolues. Le tableau V.3 donne la composition de cette solution à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle proposé lors de l'étude spectroscopique (§ V.2).

Espèce	SO_2	S_2O_4	SO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	S_2O_4^-	$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$
Concentration (mM)	1,22	0,04	0,20	2,67	1,69	0,63	0,76

Tableau V.3 : Composition d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,5$ et $[\text{Li}^+] = 10$ mM à l'équilibre, calculée d'après le mécanisme donné au § V.2.

En départ de balayage anodique, la vague d'oxydation observée correspond à O_2 (figure V.24). Or, parmi les espèces majoritaires à l'équilibre, (tableau V.3), la seule espèce oxydable est S_2O_4^- . Par conséquent, nous attribuons la vague O_2 à l'oxydation de S_2O_4^- . La vague de réduction correspondante est R_2 (figure V.24) ; il s'agit donc de la réduction de S_2O_4 . Ceci confirme les conclusions du chapitre III, où nous avons montré que la réduction de S_2O_4 se fait à un potentiel légèrement plus élevé que celle de SO_2 .

En départ de balayage cathodique, seule la vague R_1 est observée (figure V.24), car la concentration de S_2O_4 à l'équilibre est très faible. La seule espèce réductible présente en concentration suffisante à l'équilibre est SO_2 ; la vague R_1 correspond donc à la réduction de SO_2 , ce qui confirme une nouvelle fois l'interprétation donnée au chapitre III. Par conséquent, O_1 correspond à l'oxydation de SO_2^- .

L'étude électrochimique des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA a donc permis de mettre en évidence l'existence de deux couples redox, comme l'étude des solutions de SO_2 l'avait suggéré : les couples $\text{SO}_2 / \text{SO}_2^-$ (vagues R_1 / O_1) et $\text{S}_2\text{O}_4 / \text{S}_2\text{O}_4^-$ (vagues R_2 / O_2).

V.4. ETUDE SPECTROÉLECTROCHIMIQUE

Nous venons d'étudier en détail la composition des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA et les caractéristiques spectroscopiques des différentes espèces présentes en solution (§ V.1 et V.2). La connaissance de la répartition de ces espèces nous a permis d'interpréter en partie les résultats de l'étude électrochimique (§ V.3). Cependant, ces résultats demandent à être confirmés, et il est indispensable de vérifier la bonne cohérence du modèle que nous proposons pour expliquer la réduction électrochimique de SO_2 .

Dans ce but, nous avons réalisé des expériences de spectroélectrochimie sur des solutions SO_2 -HMPA et sur des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA. La spectroélectrochimie consiste, comme nous l'avons vu au chapitre II, à réaliser une expérience d'électrochimie (dans notre cas, de voltampérométrie cyclique), et à enregistrer des spectres d'absorption UV/visible ou des spectres Raman de la solution au voisinage de l'électrode au cours de cette expérience (cf. chapitre II, § II.4). Les caractéristiques spectroscopiques des différentes espèces réduites sont connues, ce qui nous permettra d'interpréter les expériences de spectroélectrochimie.

En pratique, nous avons enregistré uniquement des spectres d'absorption dans le visible, et nous n'avons pas réalisé d'expérience de spectroélectrochimie Raman. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (cf § V.1.1.c), les temps d'acquisition nécessaires à l'obtention de spectres Raman corrects sont très longs, ce qui imposerait des vitesses de balayage du potentiel très faibles. De plus, l'éclairement prolongé de la solution par le faisceau laser risquerait de détériorer localement la solution.

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption des différentes espèces sont rappelées dans le tableau V.4. Le domaine de longueur d'onde accessible avec l'appareillage utilisé en spectroélectrochimie est compris entre 320 et 850 nm. Parmi les bandes d'absorption précédemment identifiées, seules celles de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ et de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ seront donc observables.

Afin de simplifier la présentation et l'analyse des résultats, nous présenterons dans cette partie à la fois les expériences réalisées sur des solutions de SO_2 et sur des solutions réduites. Précisons enfin que lors des expériences de spectroélectrochimie, il n'est pas judicieux

Espèce	$\lambda_{\text{Max.}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
SO_2	275,5	2410
S_2O_4	251,5	2630
	275,5	3840
SO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	260, 300	
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	498	2670
$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$	391	8900
	398	8100
	411	12500
	595,7	9500

Tableau V.4 : longueur d'onde et coefficient d'extinction molaire des bandes d'absorption des différentes espèces présentes dans les solutions de SO_2 et dans les solutions réduites. Ces paramètres ont été déterminés lors de l'étude spectrophotométrique de ces solutions, et permettront d'interpréter les résultats des expériences de spectroélectrochimie.

d'introduire du ferrocène dans la solution, puisqu'il s'agit d'une espèce colorée qui perturberait les observations spectroscopiques. Dans ces conditions, nous ne disposons pas de référence en potentiel puisque le montage ne permet pas l'emploi d'une électrode de référence classique. Par conséquent, l'origine des potentiels a été fixée arbitrairement au potentiel d'équilibre de la solution étudiée.

Nous allons dans un premier temps présenter les résultats de manière globale ; ensuite, nous analyserons plus en détail les observations réalisées pour un certain nombre de longueurs d'onde.

V.4.1. Présentation globale des résultats

Deux types d'expériences ont été réalisées, en conditions de diffusion semi-infinie et en conditions de couche mince. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus dans les conditions de diffusion semi-infinie.

La figure V.25 présente une expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 -HMPA 5 mM, en conditions de diffusion semi-infinie. La figure V.25(a) donne la variation de potentiel appliquée en fonction du temps, et les nombres superposés au tracé représentent les numéros des spectres enregistrés au cours de l'expérience. Ainsi, dans le cas de l'expérience présentée figure V.25, 700 spectres d'absorption ont été enregistrés, et le 100^e spectre a été enregistré 10 s après le début du balayage en potentiel, à un potentiel de -0,5 V. Le voltammogramme obtenu est représenté figure V.25(b). Enfin, la figure V.25(c) est une représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde et du numéro du spectre. On y observe deux bandes d'absorption vers 400 et 600 nm, et le pied d'une bande située dans l'UV. Au départ, la solution est incolore, et ces trois bandes apparaissent puis disparaissent au cours du balayage en potentiel. Les variations de l'absorbance de ces bandes seront étudiées plus en détail dans les paragraphes suivants.

Cependant, on peut remarquer (figure V.25(c)) que l'absorbance mesurée est très faible : elle est au maximum égale à 0,04. Par conséquent, nous avons réalisé d'autres expériences à des vitesses de balayage plus faibles, ce qui permet d'augmenter le temps d'acquisition des spectres. La figure V.26 donne les résultats obtenus à une vitesse de 5 mV/s. Les conditions expérimentales ne sont pas très bonnes du point de vue électrochimique, puisque à une telle vitesse de balayage, on ne peut plus considérer que le transfert de matière se fait uniquement par diffusion. Cependant l'allure du voltammogramme (figure V.26(b)) est similaire à celle observée à des vitesses plus élevées (figure V.25(b)). Par contre, les absorbances mesurées sont plus élevées, et le rapport signal/bruit des spectres est donc meilleur. L'allure des spectres d'absorption et leur variation avec le temps est également similaire à ce qui est observé figure V.25.

En ce qui concerne l'étude des solutions réduites, nous présenterons uniquement ici les résultats relatifs aux solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n=1,5$. Pour les autres valeurs de n , les observations sont globalement similaires, mais le complexe rouge est présent en concentration moins importante. Le tableau V.3 donne la composition de la solution étudiée : $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -

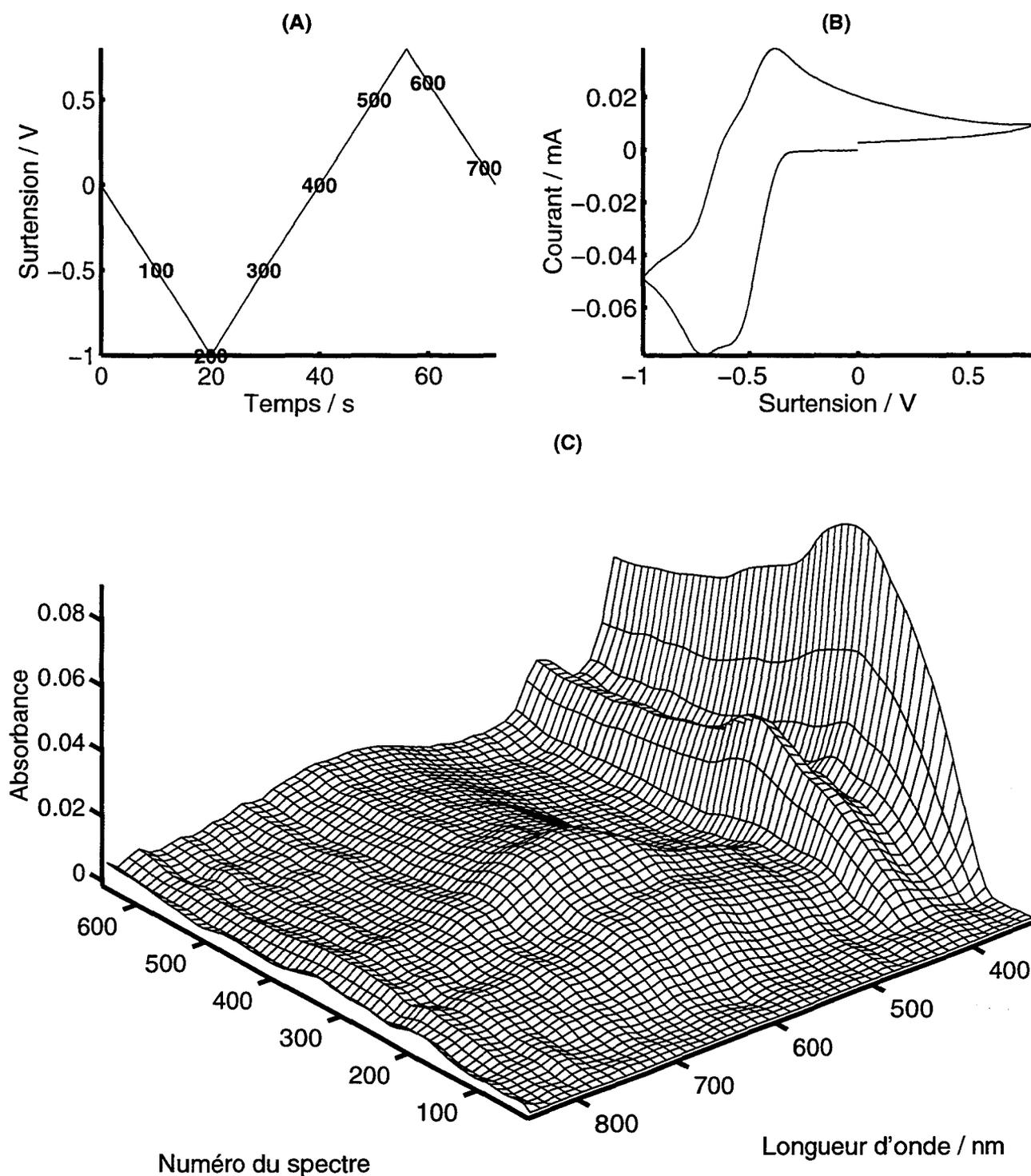


Figure V.25 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de diffusion semi-infinie. $v=50$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm. L'origine des potentiels est le potentiel d'équilibre de la solution étudiée.

(A) : rampe de potentiel en fonction du temps. Les nombres représentent les numéros des spectres enregistrés au cours de l'expérience.

(B) : voltammogramme obtenu

(C) : représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde et du numéro du spectre.

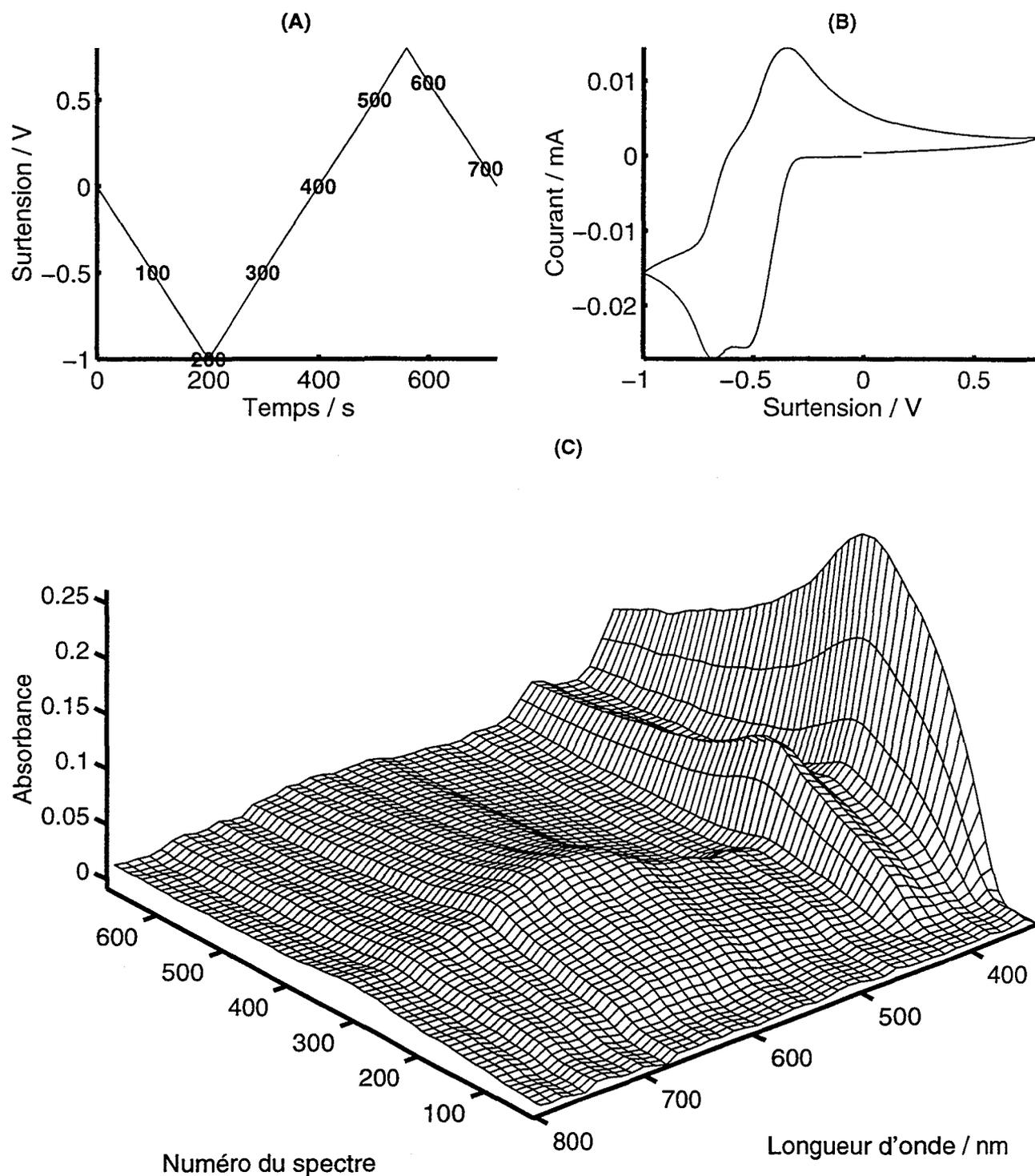


Figure V.26 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de diffusion semi-infinie. $v=5$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm. Les observations expérimentales sont similaires à celles réalisées à 50 mV/s (figure V.25), mais l'absorbance des spectres est plus élevée, et le rapport signal / bruit meilleur.

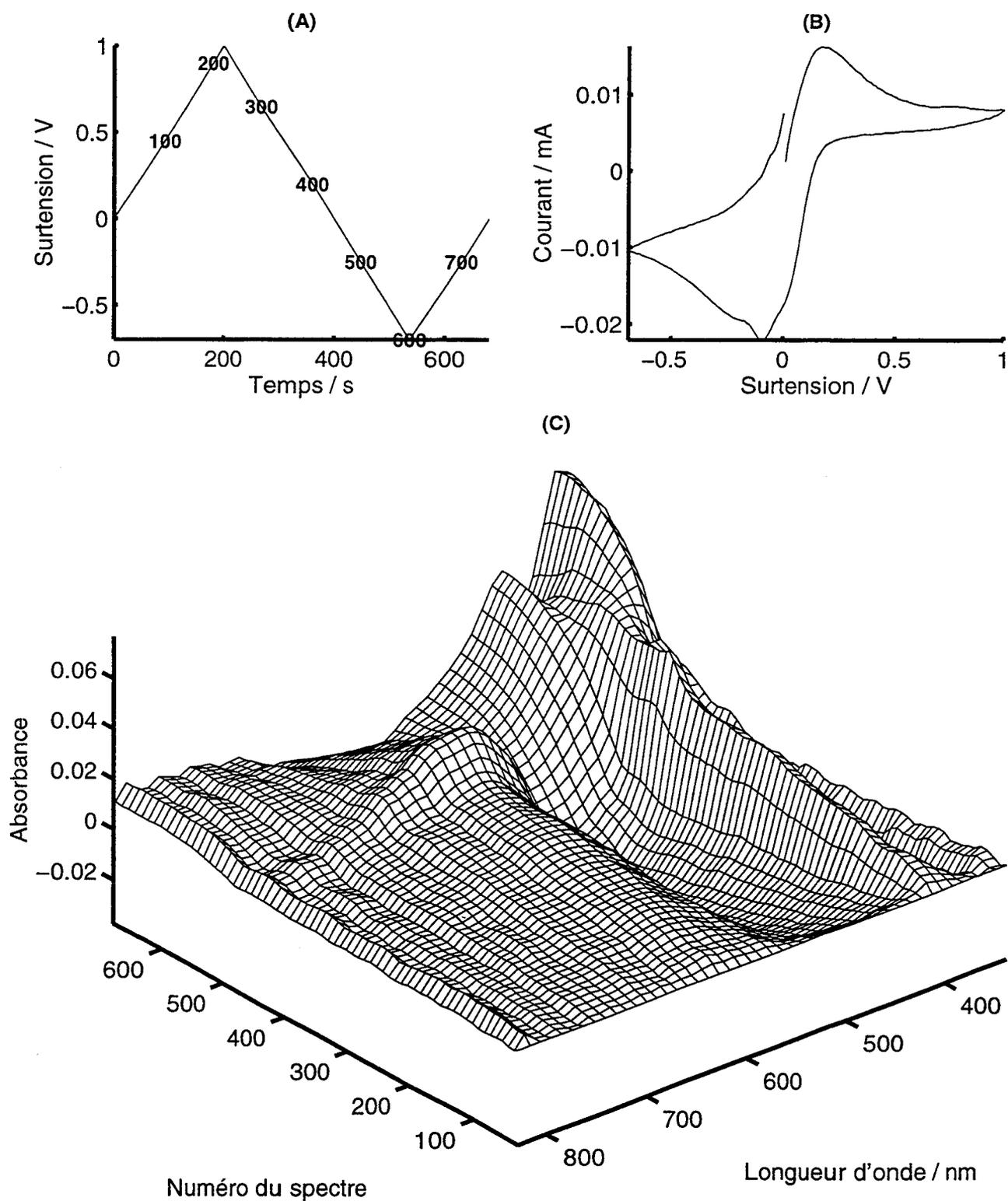


Figure V.27 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de diffusion semi-infinie.

Départ anodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

Le spectre de référence pour le calcul de l'absorbance est le spectre de la solution à l'équilibre. La mesure d'absorbances négatives traduit donc le fait qu'une bande d'absorption, présente à l'équilibre, disparaît au cours de l'expérience.

TEAP-HMPA avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ et $[\text{TEAP}] = 0,1 \text{ M}$. Cette composition est calculée d'après le modèle donné au paragraphe V.2. La concentration globale de la solution est $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$, mais les concentrations des différentes espèces sont inférieures à 3 mM , et sont donc du même ordre de grandeur que la concentration de la solution de SO_2 (5 mM).

Les figures V.27 et V.28 donnent les résultats obtenus pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}\text{-HMPA}$, en départ anodique et en départ cathodique. Pour les mêmes raisons que précédemment, ces expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage égale à 5 mV/s . Comme pour les solutions de SO_2 , le spectre de référence $I_0(\lambda)$ est le spectre de la solution à l'équilibre. Mais contrairement au cas de SO_2 , les solutions réduites sont colorées, et l'utilisation du spectre à l'équilibre comme spectre de référence conduit en fait à soustraire l'absorbance de la solution à l'équilibre à toutes les absorbances mesurées. Par conséquent, nous ne mesurons que les variations de l'absorbance par rapport à l'absorbance initiale. Ainsi, lorsqu'une espèce présente à l'équilibre est consommée au cours de l'expérience d'électrochimie, cela se traduit par une absorbance à cette longueur d'onde qui devient négative.

Les spectres sont plus complexes que pour les solutions de SO_2 . On observe notamment des bandes à 500 et 350 nm (figures V.27 et V.28), qui ne sont pas observées dans le cas des solutions de SO_2 . Les variations de ces bandes seront étudiées plus en détail dans les paragraphes suivants.

Des expériences en conditions de couche mince ont également été réalisées, avec une épaisseur $\ell = 100 \mu\text{m}$; la vitesse de balayage était alors de 2 ou 5 mV/s , afin de satisfaire les conditions de couche mince (cf. chapitre II, § II.3.2.a).

La figure V.29 présente les résultats obtenus pour une solution de SO_2 . On y observe principalement le pied d'une bande d'absorption située dans l'UV, et les bandes vers 400 et 600 nm , qui sont d'intensité beaucoup plus faible.

Pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}\text{-HMPA}$, les observations sont similaires (figures V.30 et V.31). On remarque notamment l'absence de la bande à 500 nm , qui est observée à la même vitesse de balayage en conditions de diffusion semi-infinie. Précisons que dans le cas de ces deux expériences, le spectre de référence n'est pas le spectre à l'équilibre. En effet, il existe un potentiel où la solution est totalement décolorée (en fin d'oxydation), et c'est le spectre enregistré à ce potentiel qui a été utilisé comme référence : spectre 200 pour le balayage anodique (figure V.30), et spectre 700 pour le balayage cathodique (figure V.31).

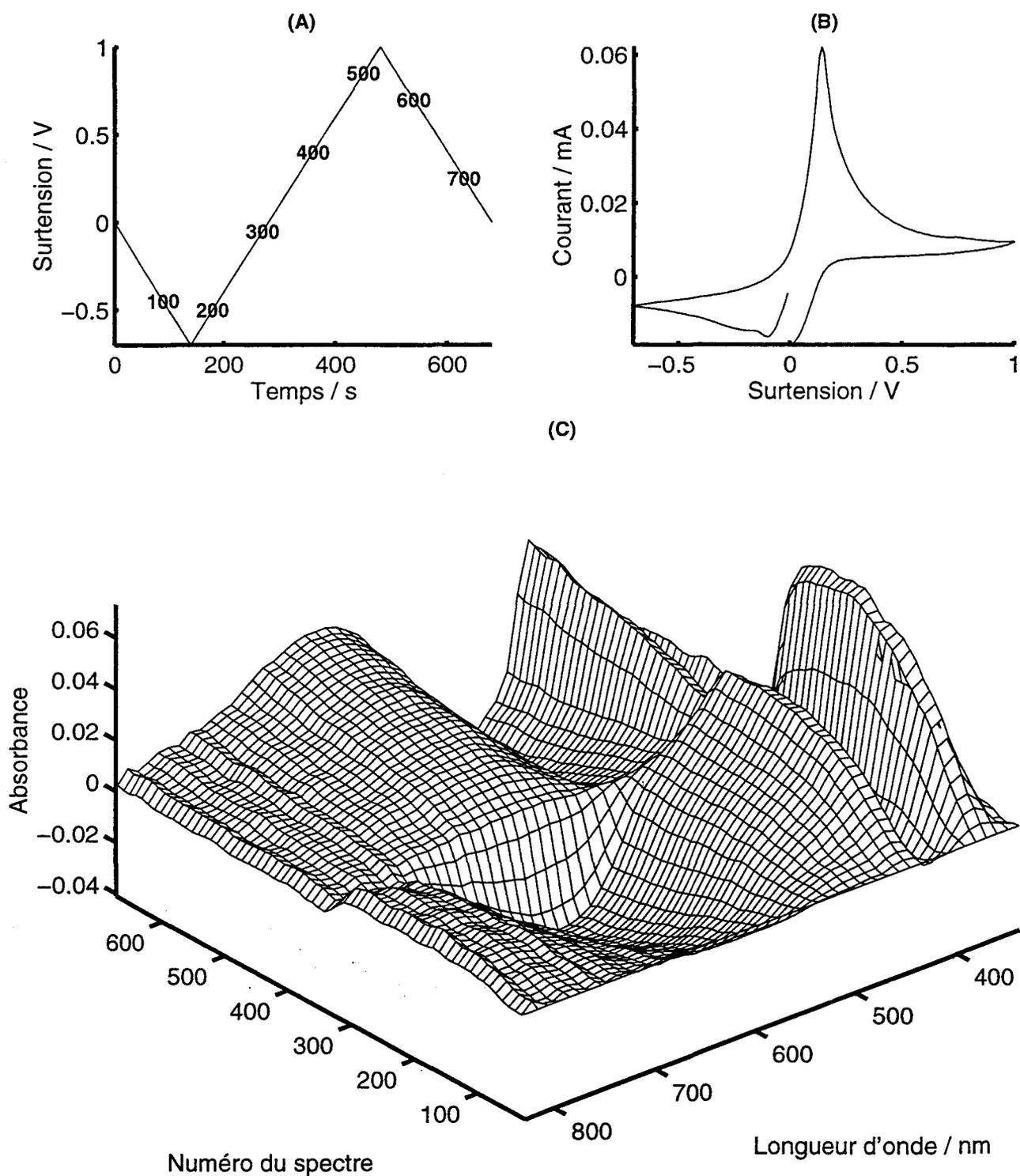


Figure V.28 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de diffusion semi-infinie. Départ cathodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

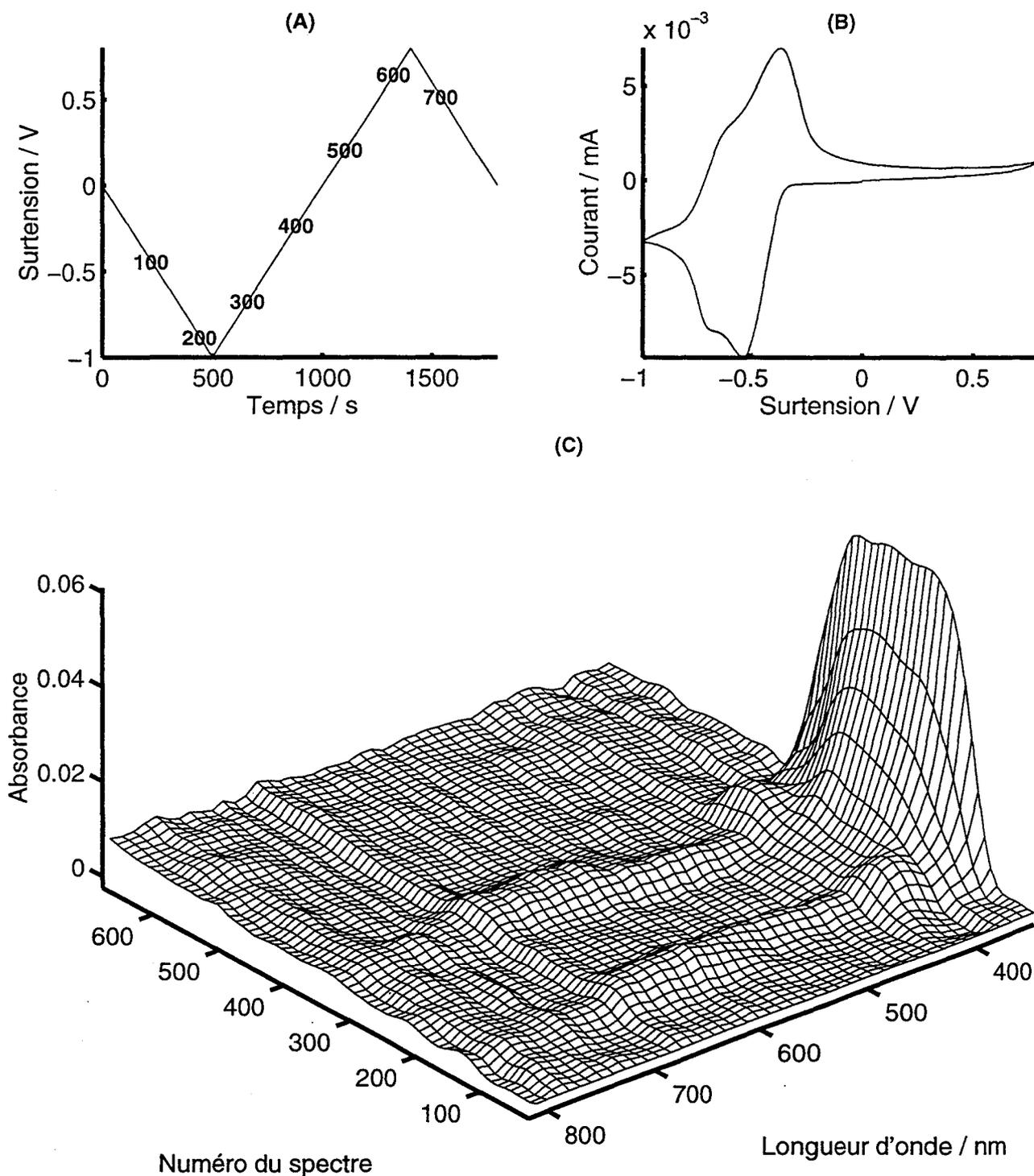


Figure V.29 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de couche mince ($\ell=100 \mu\text{m}$).
 $v=2 \text{ mV/s}$, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

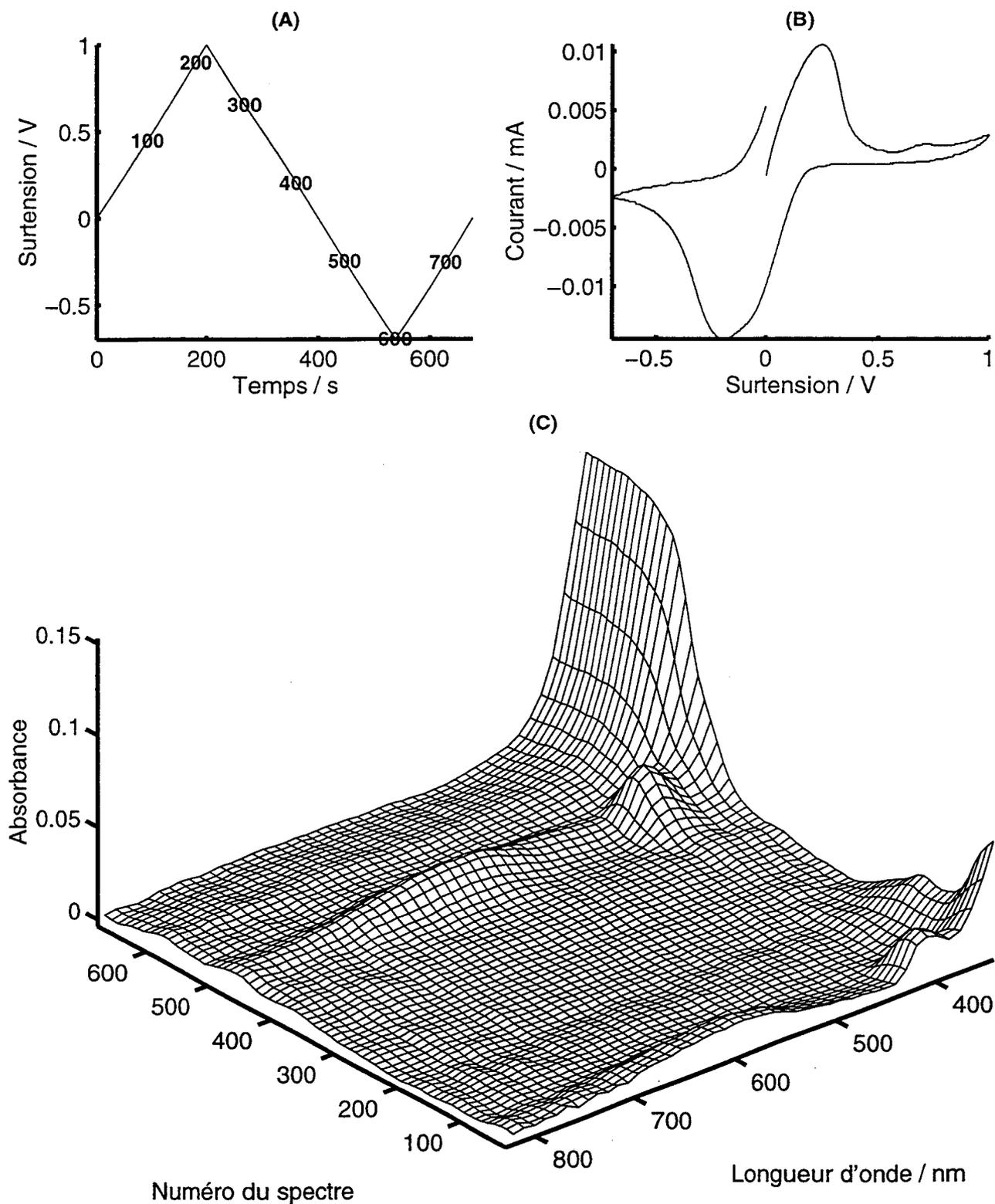


Figure V.30 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$). Départ anodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

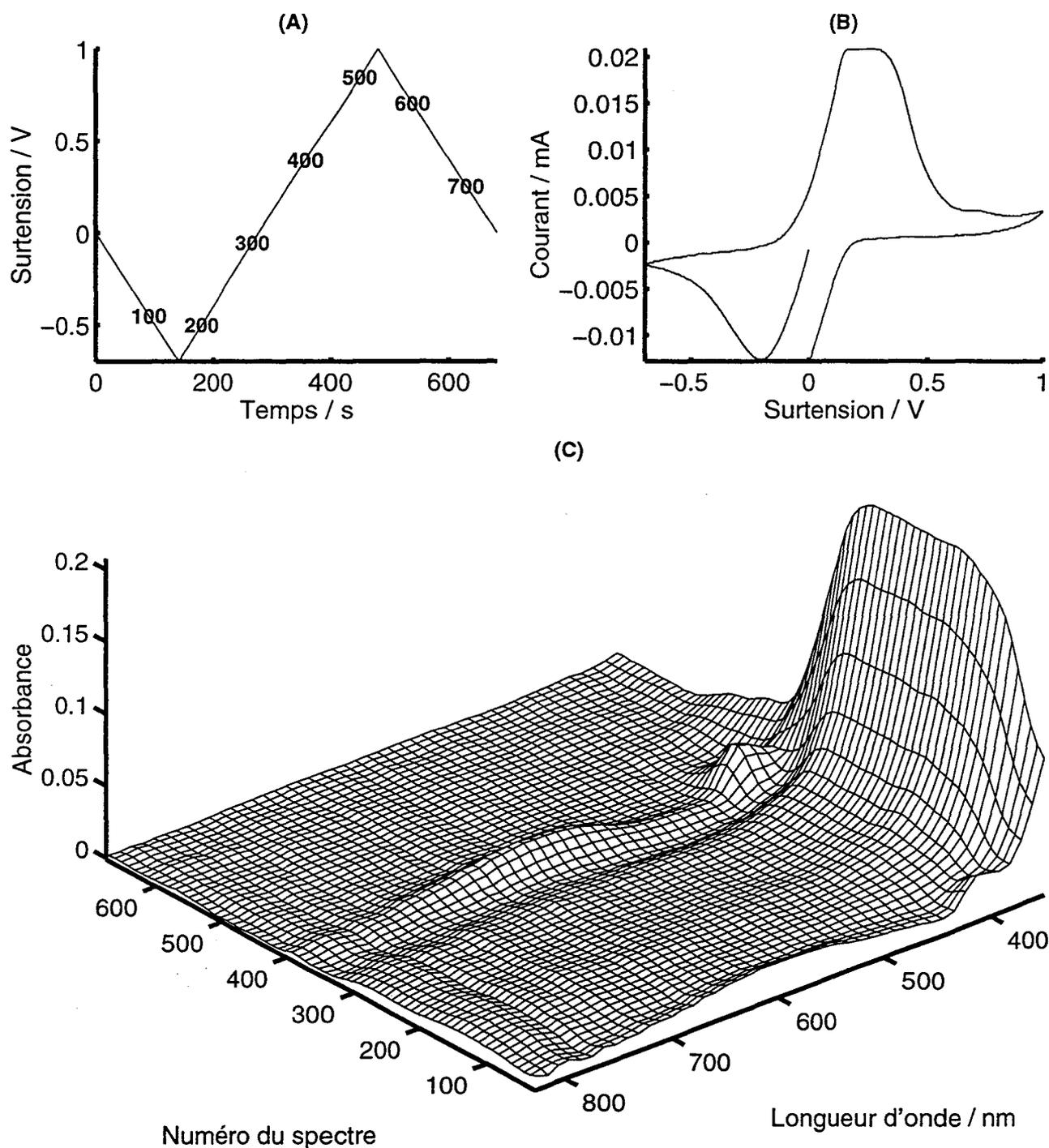


Figure V.31 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$). Départ cathodique, $\nu = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons analyser plus précisément les variations de l'absorbance des différentes bandes observées. Pour cela, nous allons notamment utiliser la voltabsorptométrie (*cf.* chapitre II, § II.4.2.b), qui repose sur le principe de la proportionnalité de la charge et de l'absorbance, ou du courant et de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps.

V.4.2. Etude des variations d'absorbance à 400 et 596 nm

L'étude spectroscopique des solutions réduites a montré que le massif vers 400 nm et la bande large à 595,7 nm sont attribuées à l'espèce $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. En spectroélectrochimie, les bandes situées autour de 400 nm ne sont pas résolues. En ce qui concerne la bande à 595,7 nm, nous avons étudié les variations de l'absorbance vers 600-610 nm, et non pas au maximum d'absorption, car la présence de la bande de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ à 500 nm gêne les observations pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. D'autre part, il est important de rester proche de la longueur d'onde du maximum d'absorption, car il faut que les valeurs d'absorbance mesurées restent suffisantes.

Dans toutes les expériences que nous avons réalisées, les absorbances à 400 et 610 nm suivent les mêmes variations (figure V.32). Ceci confirme une nouvelle fois que ces bandes sont attribuables à la même espèce. Dans la suite de cette étude, nous considérerons uniquement les variations de l'absorbance à 610 nm, car aucune autre bande ne contribue à l'absorbance à cette longueur d'onde.

Dans le cas d'une solution de SO_2 , en conditions de diffusion semi-infinie (figure V.32), l'absorbance à 610 nm augmente au cours de la réduction, principalement sur la vague R_2 , comme l'indique le pic observé sur la courbe de dA/dt à $t=100$ s, qui correspond au maximum de courant de R_2 . Ensuite, cette espèce continue à se former, mais plus lentement. Ces observations sont similaires à ce que l'on observerait si ces bandes étaient attribuées à S_2O_4^- , qui se forme sur R_2 . Cependant, l'étude spectroscopique des solutions réduites (§ V.1) montre que ces bandes doivent être attribuées à $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. Ceci signifie que la cinétique de la réaction de dimérisation de S_2O_4^- est trop rapide pour avoir une influence sur les observations expérimentales à cette vitesse de balayage : l'établissement de l'équilibre entre S_2O_4^- et $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ est instantané à l'échelle de temps de l'expérience. Rappelons que cette expérience a été réalisée à une vitesse de balayage faible (5 mV/s). A des vitesses de balayage plus élevées, on aurait peut-

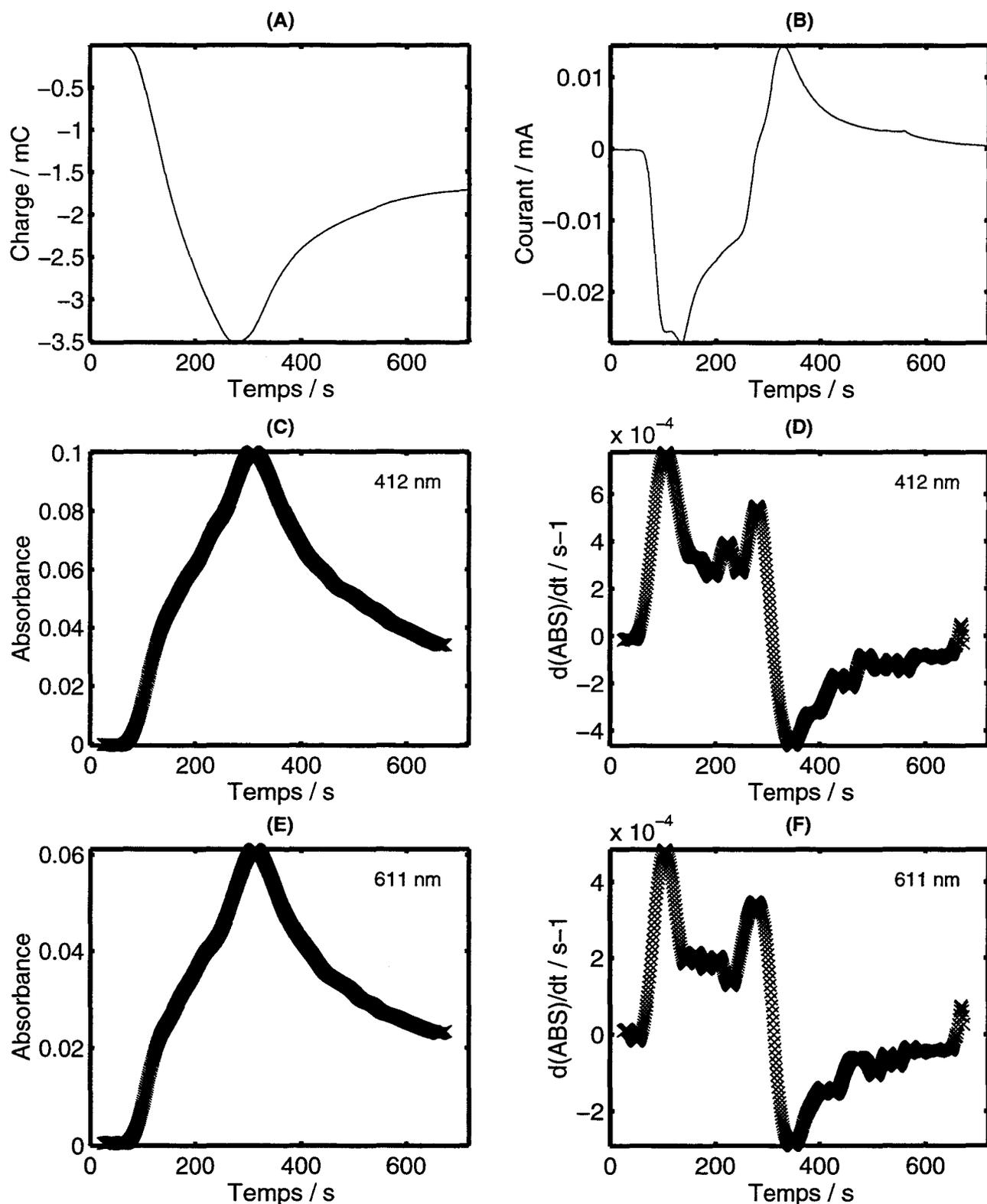


Figure V.32 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de diffusion semi-infinie. $v=5$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm.

(A) : charge en fonction du temps ; (B) : variation du courant en fonction du temps,
 (C) : tracé de l'absorbance à 412 nm en fonction du temps ; (D) : représentation de (dA/dt) à 412 nm,
 (E) : tracé de l'absorbance à 611 nm en fonction du temps ; (F) : représentation de (dA/dt) à 611 nm.
 L'absorbance à 412 et 611 nm suit les mêmes variations : les deux bandes sont attribuables à la même espèce.

être observé la formation de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ avec un léger retard par rapport à celle de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (qui se forme sur R_2). Cependant, à des vitesses de balayage plus élevées, l'absorbance mesurée est très faible car les temps d'acquisition sont plus courts ; ceci conduit à une forte détérioration du rapport signal sur bruit qui rend la dérivée de l'absorbance par rapport au temps impossible à interpréter.

Après R_2 , $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ continue à se former, car sur R_1 SO_2 est réduit en SO_2^- , qui peut soit se dimériser soit réagir avec SO_2 pour donner $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, qui se dimérise. Cependant l'augmentation de l'absorbance est plus lente que sur R_2 , car la formation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est en compétition avec la dimérisation de SO_2^- , qui conduit à $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Enfin, $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ disparaît sur O_2 , puisque $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ s'y oxyde en S_2O_4 . Ici encore, la disparition de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ est simultanée à la vague O_2 (vers $t=300$ s).

Nous ne détaillerons pas ici l'analyse des variations de l'absorbance à 610 nm pour la solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA en conditions de diffusion semi-infinie, car les mesures y sont perturbées par la présence de la bande d'absorption à 500 nm due à $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, dont les variations sont différentes.

Dans les conditions de couche mince, les variations de l'absorbance à 610 nm sont légèrement différentes. Les figures V.33 à V.35 présentent ces variations pour les différentes solutions étudiées. Dans chaque cas, l'absorbance à 610 nm augmente sur R_2 , car $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ est formé par réduction de S_2O_4 en $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, et dimérisation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. Sur R_1 , cette espèce est consommée, ce qui s'explique par le mécanisme suivant :



Inversement, sur O_1 , on observe la formation de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, selon un mécanisme inverse : SO_2^- est oxydé en SO_2 , qui réagit avec SO_2^- pour former $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, qui se dimérise. Enfin, $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ disparaît sur O_2 .

En conclusion, la similitude des variations de l'absorbance à 400 et 600 nm, observée lors de chaque expérience, confirme l'attribution de ces bandes à la même espèce. La

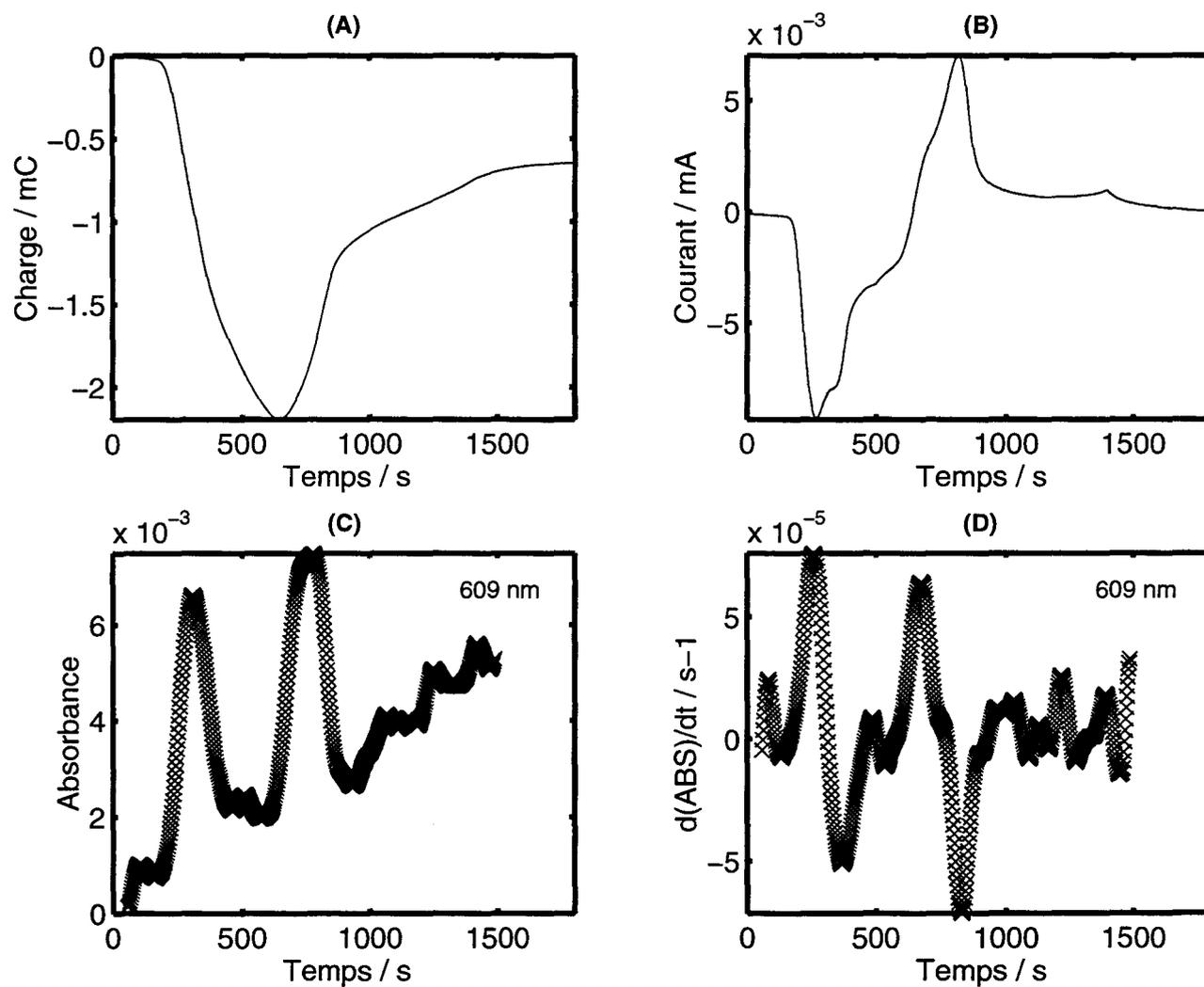


Figure V.33 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de couche mince ($\ell=100 \mu\text{m}$).
 $v=2 \text{ mV/s}$, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

- (A) : charge en fonction du temps,
- (B) : variation du courant en fonction du temps,
- (C) : tracé de l'absorbance à 609 nm en fonction du temps,
- (D) : représentation de (dA/dt) à 609 nm.

$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, qui est l'espèce responsable de cette bande d'absorption, se forme sur R_2 et disparaît sur R_1 , puis, en retour de balayage, se forme sur O_1 et disparaît sur O_2 .

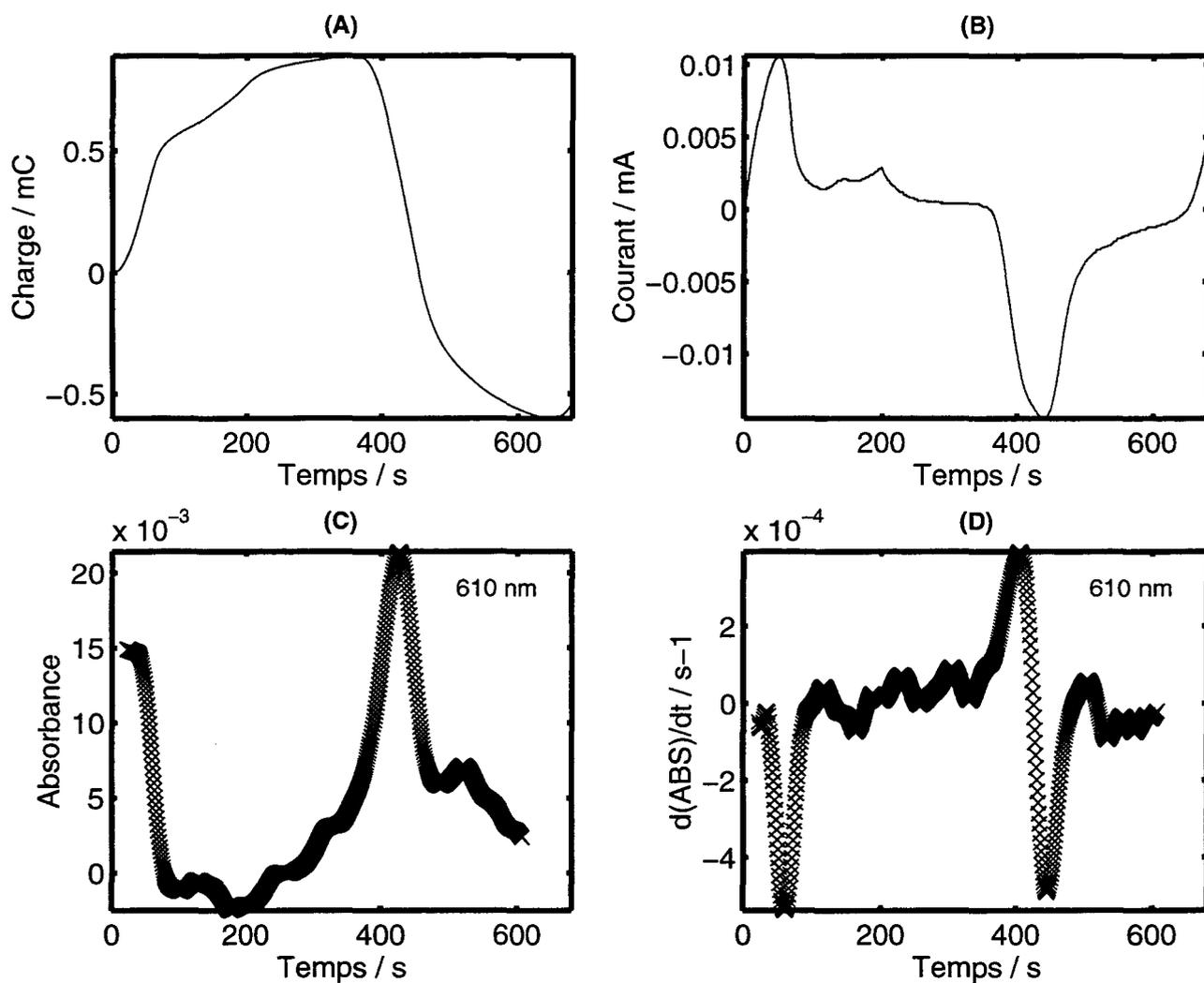


Figure V.34 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec

$[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$).

Départ anodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

- (A) : charge en fonction du temps,
- (B) : variation du courant en fonction du temps,
- (C) : tracé de l'absorbance à 610 nm en fonction du temps,
- (D) : représentation de (dA/dt) à 610 nm.

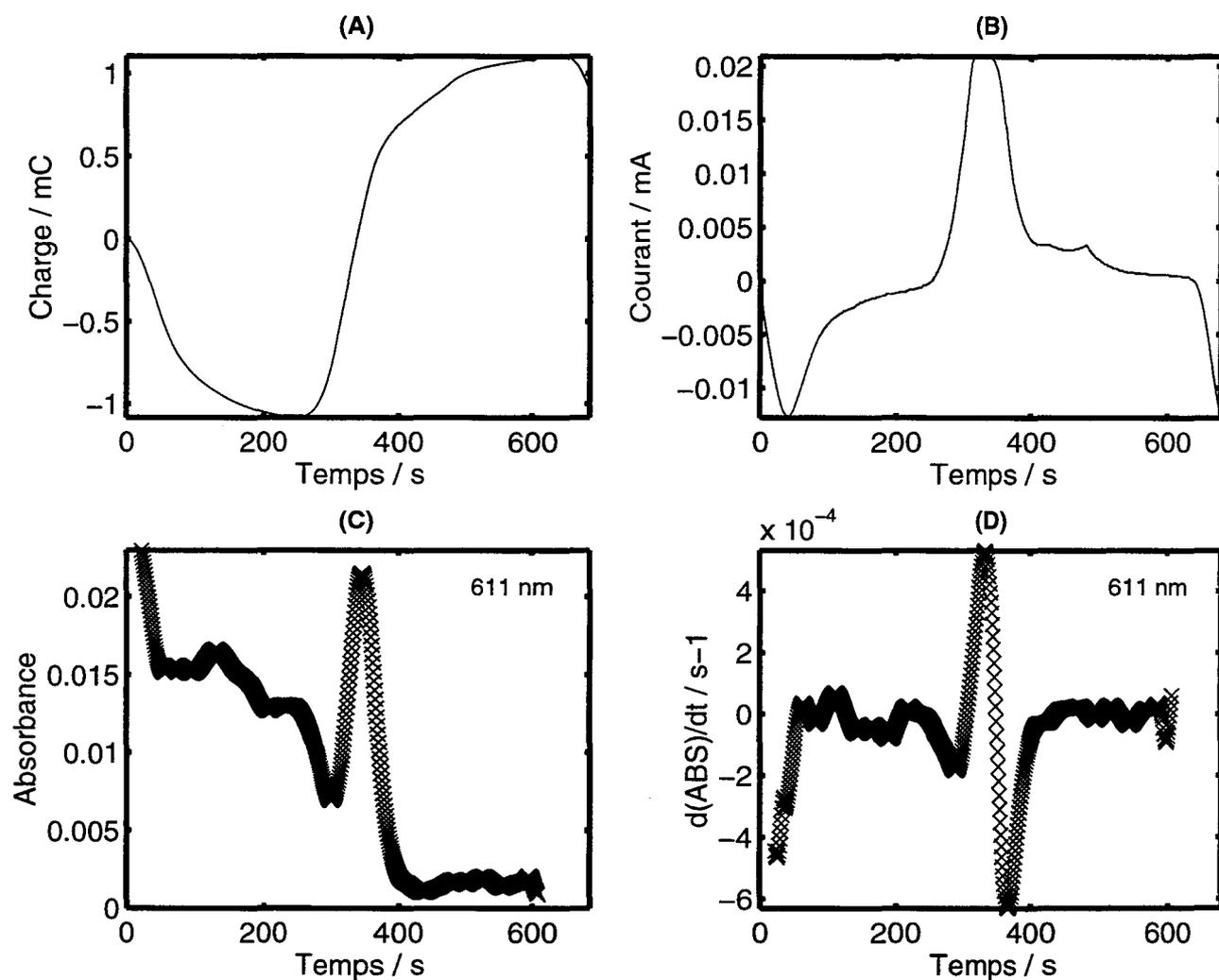


Figure V.35 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$).

Départ cathodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

- (A) : charge en fonction du temps,
 (B) : variation du courant en fonction du temps,
 (C) : tracé de l'absorbance à 611 nm en fonction du temps,
 (D) : représentation de (dA/dt) à 611 nm.

spectroélectrochimie montre également que les conclusions tirées de l'étude spectroscopique et de l'étude électrochimique sont cohérentes : les vagues R_2 et O_2 correspondent au couple redox $\text{S}_2\text{O}_4 / \text{S}_2\text{O}_4^-$, et ces vagues sont corrélées à la variation de l'absorbance à 400 et 600 nm. Enfin, signalons que les expériences réalisées en conditions de couche mince sont d'un grand intérêt, car les variations d'absorbance y sont beaucoup plus nettes. De plus, les observations expérimentales ne sont pas perturbées par la présence du complexe rouge : celui-ci n'est observé que dans des conditions de diffusion semi-infinie, pour des raisons qui seront expliquées au paragraphe V.4.4.

V.4.3. Etude des variations d'absorbance dans l'UV

L'appareillage utilisé en spectroélectrochimie ne permet d'effectuer des mesures d'absorbance que pour des longueurs d'onde supérieures à 320 nm. Nous observons sur les spectres que l'absorbance augmente quand la longueur d'onde diminue, mais nous n'observons pas de maximum d'absorbance. Cela signifie qu'il s'agit du pied d'une bande dont le maximum d'absorption est situé à une longueur d'onde inférieure à 320 nm. L'étude spectroscopique des solutions de SO_2 et des solutions réduites (§ V.1 et V.2) a montré que plusieurs espèces absorbent dans l'UV : SO_2 , S_2O_4 , SO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, et que S_2O_4^- ou $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, ou les deux espèces, contribuent à l'absorption dans ce domaine de longueur d'onde. L'absorbance mesurée à 320 nm est donc la somme de l'absorption de plusieurs espèces. Cependant, étant donné que le spectre de référence est, dans la plupart des cas, le spectre de la solution à l'équilibre, l'absorbance mesurée est en fait un écart par rapport à l'absorbance initiale.

Une variation d'absorbance dans l'UV est observée lors d'expériences sur des solutions de SO_2 , que ce soit en conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince, mais uniquement dans des conditions de couche mince pour les solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA. Nous verrons au paragraphe V.4.4 qu'en diffusion semi-infinie, il y a formation du complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, et que la formation de cette espèce explique l'absence de variation de l'absorbance dans l'UV. Les figures V.36 à V.38 donnent les variations de l'absorbance à 320 nm pour une solution de SO_2 en conditions de diffusion semi-infinie (figure V.36), en conditions de couche mince (figure V.37), et pour une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA en conditions de couche mince (figure V.38).

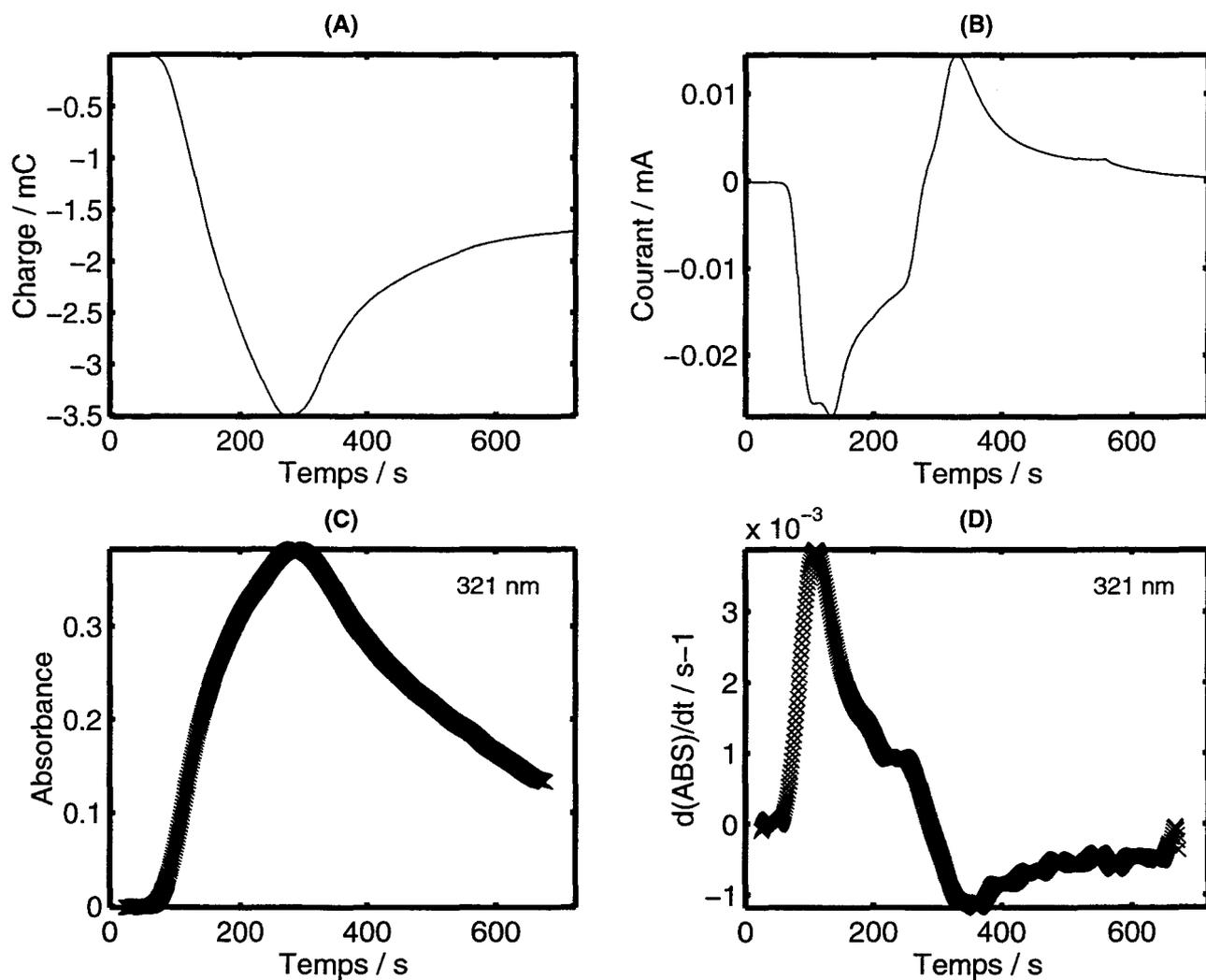


Figure V.36 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de diffusion semi-infinie. $v=5$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm.

- (A) : charge en fonction du temps,
- (B) : variation du courant en fonction du temps,
- (C) : tracé de l'absorbance à 321 nm en fonction du temps,
- (D) : représentation de (dA/dt) à 321 nm.

L'absorption à 320 nm constitue le pied d'une bande dont le maximum est situé à une longueur d'onde inférieure.

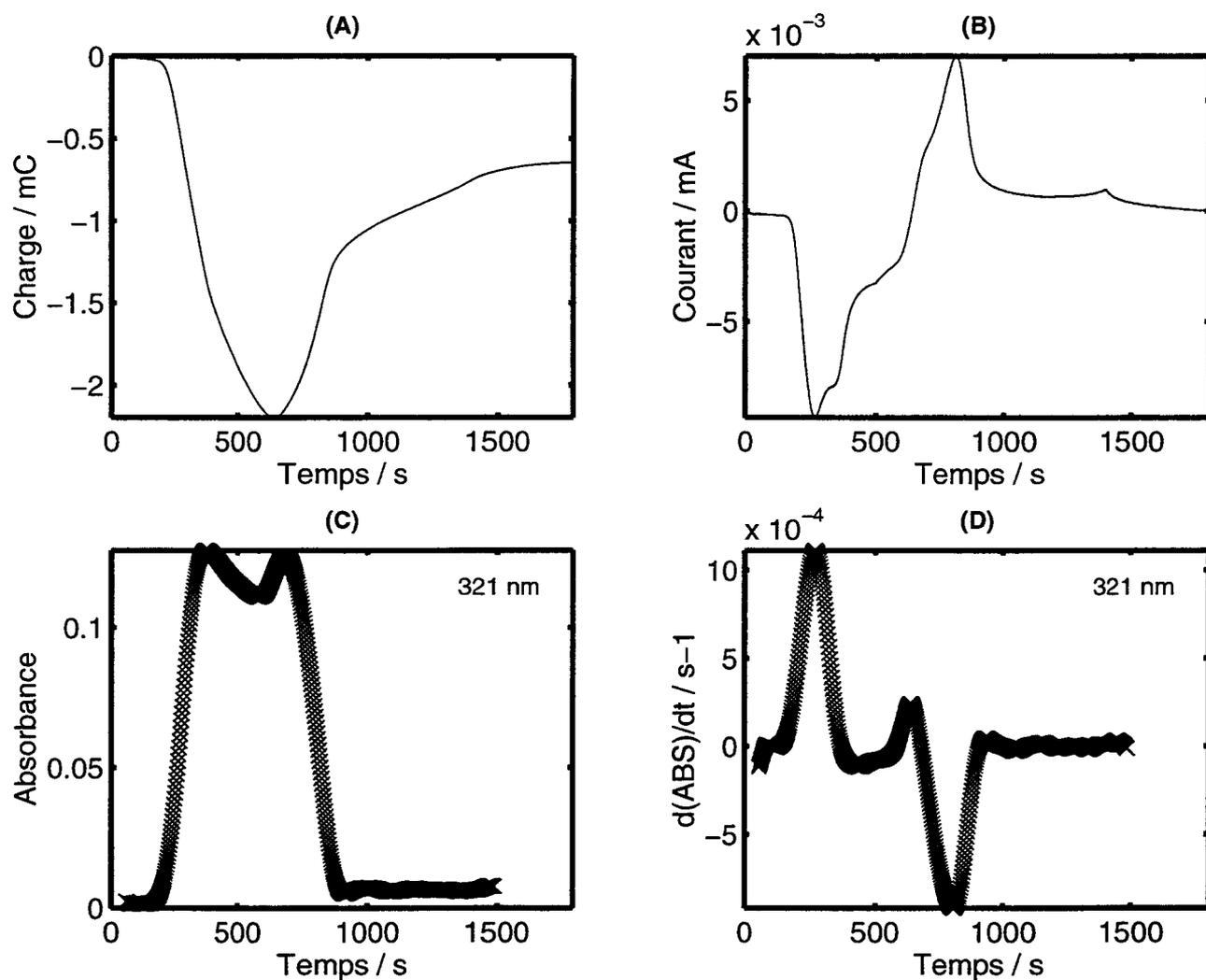


Figure V.37 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 5 mM - HMPA dans des conditions de couche mince ($\ell=100 \mu\text{m}$).
 $v=2 \text{ mV/s}$, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm.

- (A) : charge en fonction du temps,
- (B) : variation du courant en fonction du temps,
- (C) : tracé de l'absorbance à 321 nm en fonction du temps,
- (D) : représentation de (dA/dt) à 321 nm.

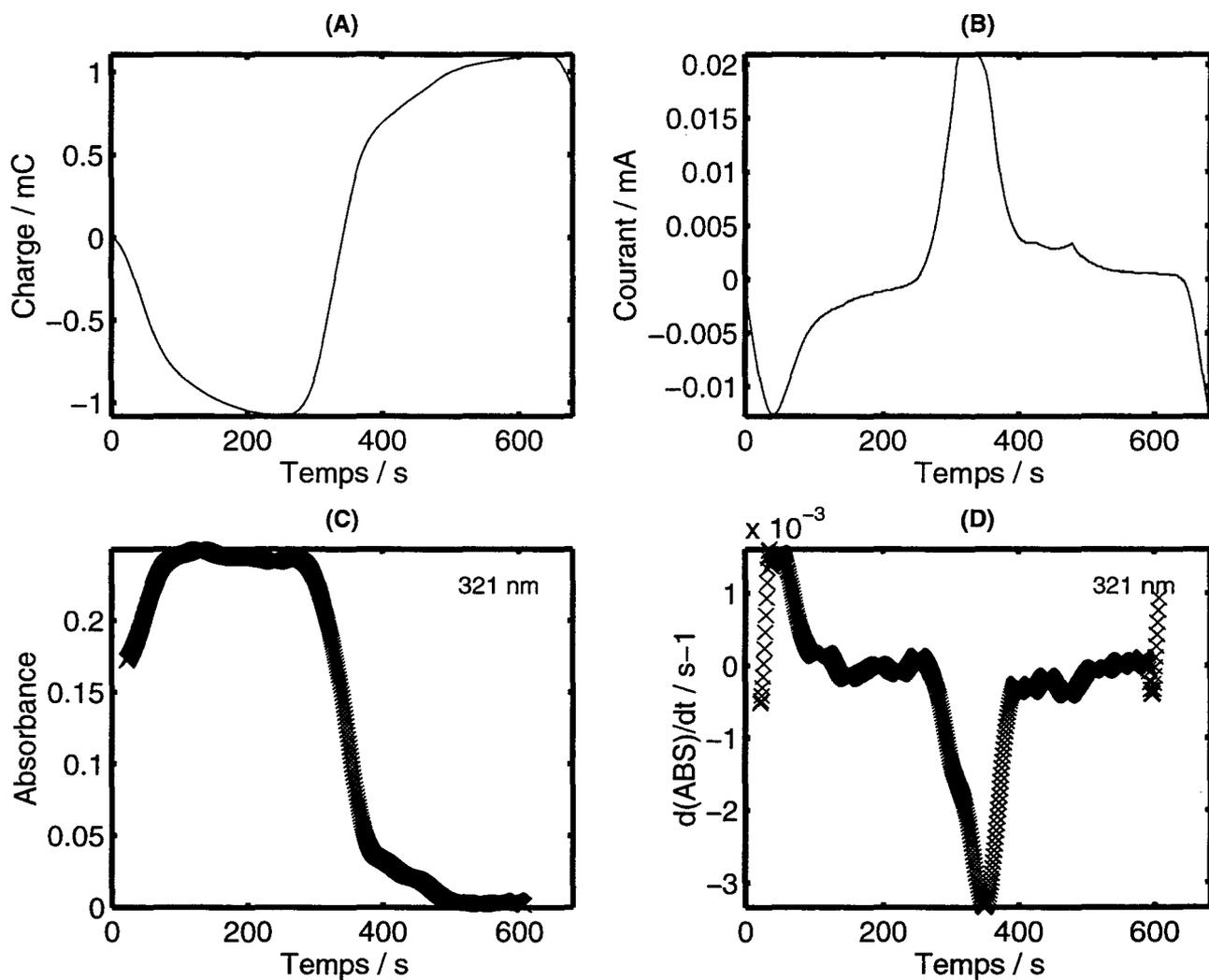


Figure V.38 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec

$[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$).

Départ cathodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

- (A) : charge en fonction du temps,
- (B) : variation du courant en fonction du temps,
- (C) : tracé de l'absorbance à 321 nm en fonction du temps,
- (D) : représentation de (dA/dt) à 321 nm.

En conditions de diffusion semi-infinie (figure V.36), l'absorbance à 320 nm augmente au cours de la réduction, principalement sur R_2 , puis décroît durant l'oxydation. En conditions de couche mince, les observations sont quasiment identiques, mais on remarque également que dans le cas de la solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA, l'absorbance reste constante entre les pics de réduction et d'oxydation (figure V.38), alors que dans le cas de la solution de SO_2 , l'absorbance diminue légèrement sur R_1 , puis réaugmente sur O_1 (figure V.37). Ce type de variation rappelle un peu la variation de l'absorbance à 400 ou 610 nm (figure V.33.(c)), superposée à une variation d'absorbance identique à celle observée pour la solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA (figure V.38.(c)). Etant donné que nous savons que plusieurs bandes d'absorption sont superposées dans cette région du spectre, il est impossible d'attribuer ces variations à une espèce donnée. Il y a probablement superposition de la contribution d'au moins deux espèces. Il s'agit d'espèces réduites, car l'absorbance augmente au cours de la réduction et diminue lors de l'oxydation. L'une de ces espèces doit participer assez peu aux réactions chimiques en solution, puisqu'il existe une zone où l'absorbance est constante. Il pourrait s'agir de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Dans une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,5}$ -HMPA en conditions de diffusion semi-infinie, on n'observe pas de variations d'absorbance dans l'UV, or il y a formation du complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, qui pourrait concurrencer la formation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$: la quantité d'espèces réduites étant fixée, la formation d'une espèce se fait toujours aux dépens d'une autre.

Les mesures réalisées à 320 nm sont difficiles à interpréter, car un grand nombre d'espèces absorbent à cette longueur d'onde ; de plus, nous n'observons que le pied d'une bande dont le maximum d'absorption se situe hors du domaine de longueur d'onde accessible. Il est donc difficile de donner l'origine des variations observées.

V.4.4. Etude des variations d'absorbance à 500 et 370 nm

L'étude spectroscopique des solutions réduites a permis d'observer, en présence de TEAP, une bande d'absorption à 498 nm, attribuée au complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ (cf. § V.2.1). Cette bande d'absorption est également observée lors d'expériences de spectroélectrochimie, dans certaines conditions expérimentales : elle est observée uniquement pour les solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA, en conditions de diffusion semi-infinie (figure V.39). Elle est alors associée à

une bande à 370 nm, dont les variations sont identiques (figure V.39.(e) et (f)).

La bande à 500 nm est observée uniquement lorsque l'expérience est réalisée dans les conditions de diffusion semi-infinie, ce qui signifie que l'espèce se forme par réaction entre une espèce formée à l'électrode et une espèce qui arrive au voisinage de l'électrode par diffusion depuis le sein de la solution. En conditions de couche mince, cette diffusion n'a pas lieu, et cette espèce n'est pas observée. Le fait que la bande à 500 nm n'apparaisse pas lors d'expériences sur des solutions de SO_2 signifie que l'espèce qui arrive par diffusion n'est pas présente dans ces solutions : il ne s'agit donc pas de SO_2 ni de S_2O_4 , mais d'une espèce chargée.

On observe que l'absorbance à 500 nm augmente au cours de la réduction, et diminue lors de l'oxydation (figure V.39). L'espèce qui absorbe est donc bien une espèce réduite ; cependant, elle ne se forme pas au niveau d'une vague de réduction en particulier, mais elle est produite continuellement au cours du balayage cathodique. Ceci est cohérent avec l'attribution de la bande à 500 nm à $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, et montre que cette espèce se forme par complexation de SO_2^- , produit à l'électrode, et de S_2O_4^- , qui diffuse depuis le sein de la solution où il est présent en concentration importante. $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ n'est pas réductible dans la zone de potentiel considérée, car il continue à se former pendant toute la durée du balayage cathodique, et n'est donc pas consommé par réduction.

Lors de l'oxydation, l'absorbance à 500 nm décroît brusquement, ce qui correspond sur le voltammogramme à un pic d'oxydation très pointu (figure V.39.(b)). La forme particulière de ce pic d'oxydation pourrait s'expliquer par le fait que la dissociation de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ libère une grande quantité de SO_2^- et de S_2O_4^- , qui sont tous deux oxydés à ce potentiel.

Une deuxième bande d'absorption, à 370 nm, suit exactement les mêmes variations (figure V.39.(e) et (f)). Cette bande doit donc être également attribuée au complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$. Nous ne l'avons pas observée lors de l'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA à l'équilibre, mais ceci est dû au fait que cette bande est proche de la région de l'UV, où de nombreuses autres bandes d'absorption sont présentes, et où les spectres d'absorption n'ont pas pu être décomposés.

L'étude des variations d'absorbance à 500 nm a donc permis de mieux comprendre le rôle joué par le complexe rouge, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, dans l'électrochimie des solutions réduites, et son mécanisme

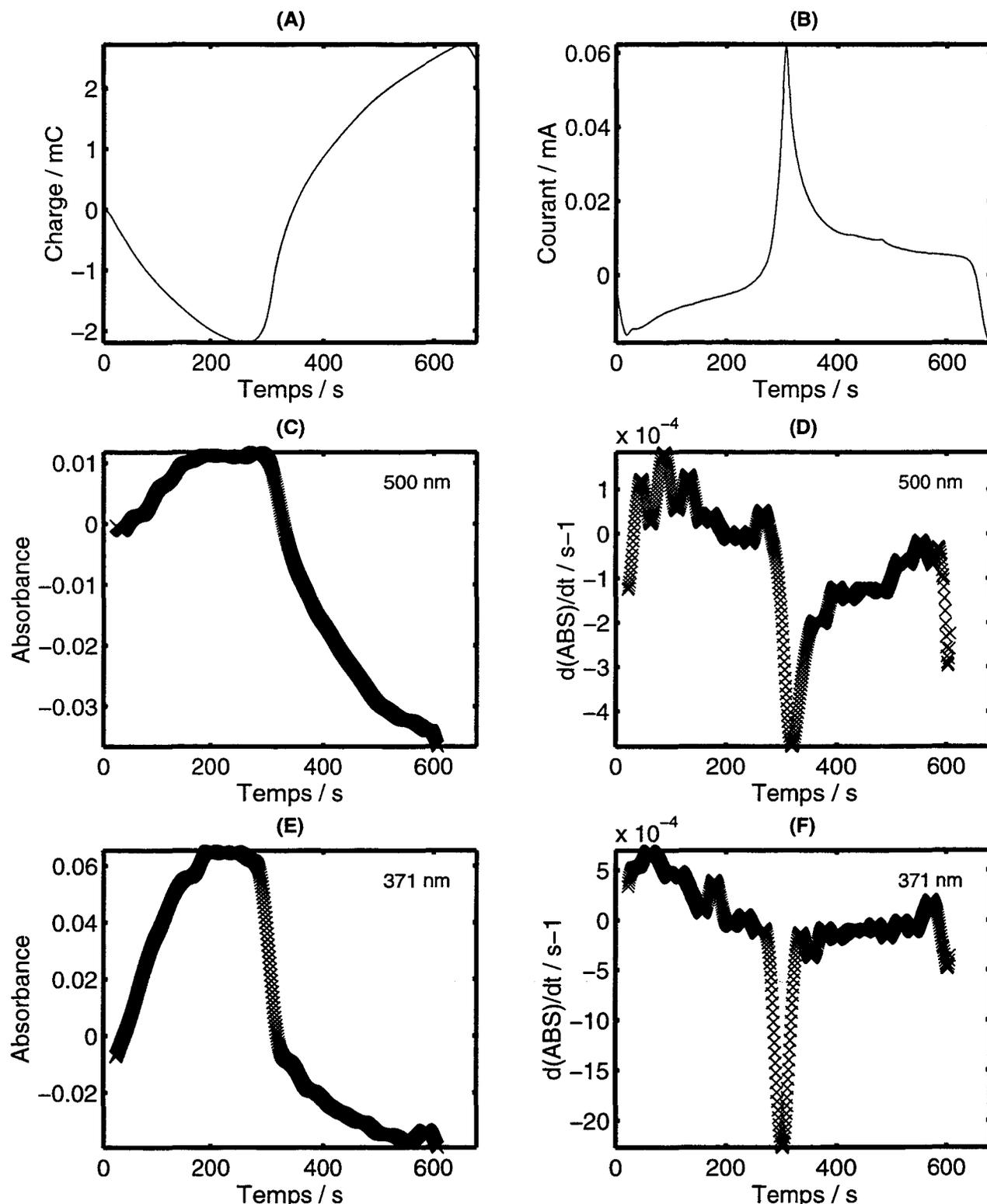


Figure V.39 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}\text{-HMPA}$ avec

$[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$ dans des conditions de couche mince ($\ell = 100 \mu\text{m}$).

Départ cathodique, $v = 5 \text{ mV/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, $\varnothing 5 \text{ mm}$.

(A) : charge en fonction du temps ; (B) : variation du courant en fonction du temps,
 (C) : tracé de l'absorbance à 500 nm en fonction du temps ; (D) : représentation de (dA/dt) à 500 nm,
 (E) : tracé de l'absorbance à 370 nm en fonction du temps ; (F) : représentation de (dA/dt) à 370 nm.
 Les deux bandes à 500 et 370 nm sont attribuables à la même espèce : le complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$.

de formation. En particulier, il semble que cette espèce ne soit pas électroactive au niveau des vagues R_1/O_1 et R_2/O_2 . Enfin, nous avons montré que ce complexe possède au moins une deuxième bande d'absorption, qui est située à 370 nm.

V.4.5. Conclusion

L'étude spectroélectrochimique a donc permis de montrer que l'étude spectroscopique et l'étude électrochimique sont cohérentes. En particulier, les conclusions tirées de l'étude par voltampérométrie cyclique reposent maintenant sur des observations plus nombreuses.

Cependant, la faible valeur des absorbances mesurées n'a pas permis d'exploiter toutes les possibilités offertes par cette technique ; ceci est probablement dû au fait que les valeurs des coefficients d'extinction des différentes espèces sont assez faibles, et que les solutions étudiées sont nécessairement peu concentrées.

CONCLUSION

L'étude spectroscopique des solutions réduites $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA a permis d'identifier et de caractériser les différentes espèces présentes dans ces solutions, et de proposer un ensemble d'équations chimiques rendant compte de la composition des solutions. L'influence de l'ajout d'électrolyte support et de la nature de celui-ci a également été étudiée ; en particulier, une espèce supplémentaire, le complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, est observée uniquement en présence d'électrolyte support.

L'étude électrochimique et spectroélectrochimique des solutions de SO_2 et des solutions réduites a permis de mettre en évidence l'existence de deux couples redox : $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$ et $\text{S}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_4^-$, et de comprendre qualitativement l'électrochimie de ces solutions au niveau des vagues R_1/O_1 et R_2/O_2 .

Le chapitre VI aura pour objectif une étude plus précise du mécanisme de la réduction électrochimique de SO_2 , et nous verrons notamment que les simulations et ajustements numériques des voltammogrammes apportent un grand nombre d'informations à ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 1 K. P. Dinse, K. Möbius, *Z. Naturforsch. A*, (1968), **23**, 695.
- 2 R. G. Rinker, S. Lynn, *J. Phys. Chem.*, (1968), **72**, 4706.
- 3 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 4 F. C. Laman, C. L. Gardner, D. T. Fouchard, *J. Phys. Chem.*, (1982), **86**, 3130.
- 5 E. Levillain, P. Leghié, N. Gobeltz, J.-P. Lelieur, *New J. Chem.*, (1997), **21**, 335.
- 6 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2345.
- 7 W. C. Hödgeman, J. B. Weinrach, D. W. Bennett, *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 1611.
- 8 W. A. Adams, C. L. Gardner, D. T. Fouchard, *Proc. 7th Int. Raman Conf.*, Ottawa, 1980, 202.
- 9 R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, (1972), **11**, 2644.
- 10 P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **113**, 99.
- 11 B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), **142(1)**, 26.
- 12 A. Anantaraman, P. Archambault, R. Day, C. Gardner, *Proc.-Electrochem. Soc.*, 84-1 (Lithium batteries), (1984), 241.
- 13 V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, (1984), **A37**, 423.

CHAPITRE VI

MÉCANISME DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE SO_2

VI.1. Bilan de l'étude des solutions de SO_2 et des solutions réduites

VI.2. Etude électrochimique des solutions SO_2 -HMPA

VI.2.1. Observations expérimentales

VI.2.2. Elaboration du modèle

VI.2.3. Simulations et ajustement numérique des voltammogrammes

VI.2.4. Comparaison de notre modèle avec les travaux antérieurs

VI.3. Extension à d'autres solvants

Conclusion

Bibliographie du Chapitre VI

CHAPITRE VI

MÉCANISME DE LA RÉDUCTION

ÉLECTROCHIMIQUE DE SO₂

L'objectif principal de ce travail est de proposer un mécanisme permettant de décrire de manière satisfaisante la réduction électrochimique de SO₂. Pour cela, des solutions de SO₂ réduites chimiquement ont été préparées et étudiées par différentes techniques spectroscopiques. Ensuite, les solutions réduites et les solutions de SO₂ ont fait l'objet d'études électrochimiques et spectroélectrochimiques. L'ensemble de ces études a permis d'identifier un certain nombre d'espèces et de réactions dans lesquelles ces espèces interviennent. Deux couples redox ont également pu être mis en évidence.

Ce chapitre a pour objectif de regrouper tous ces résultats, et d'examiner l'électrochimie des solutions de SO₂ en utilisant l'apport de l'étude des solutions réduites. Nous vérifierons également la cohérence du mécanisme, notamment par des simulations et ajustements numériques des voltammogrammes. Il sera également intéressant de replacer le mécanisme de réduction que nous proposons dans le contexte des travaux antérieurs.

Nous présenterons d'abord un bilan des informations apportées par l'étude des solutions de SO₂ et des solutions réduites, par les différents techniques spectroscopiques et électrochimiques. Ceci nous permettra ensuite de proposer un mécanisme décrivant la réduction de SO₂ dans HMPA. Enfin, nous examinerons l'extension de ce mécanisme à d'autres solvants non aqueux.

VI.1. BILAN DE L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE SO₂ ET DES SOLUTIONS RÉDUITES

L'étude spectroscopique des solutions de SO₂ et des solutions réduites à l'équilibre a permis de mettre en évidence l'existence dans ces solutions d'un certain nombre d'espèces, et d'équilibres entre ces espèces. L'étude des solutions de SO₂ (chapitre III) indique l'existence dans ces solutions de deux espèces, SO₂ et S₂O₄, en équilibre :



avec $K_{\text{dim.}}(SO_2) = 77 \text{ M}^{-1}$. L'existence de S_2O_4 en solution n'avait jamais été envisagée auparavant.

A travers l'étude des solutions $Li(SO_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 (chapitre IV), nous avons mis en évidence un second équilibre monomère/dimère, entre SO_2^- et $S_2O_4^{2-}$:



avec $K_{\text{dim.}}(SO_2^-) = 6,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Cet équilibre est connu depuis longtemps dans d'autres solvants non aqueux. Il est très déplacé vers $S_2O_4^{2-}$; SO_2^- est donc toujours en très faible concentration dans ces solutions.

Enfin, l'étude des solutions $Li(SO_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ indique que plusieurs autres espèces sont présentes à l'équilibre dans ces solutions : $S_2O_4^-$, qui se forme par complexation de SO_2 et SO_2^- :



avec $K_B = 2000 \text{ M}^{-1}$. $S_2O_4^-$ possède également un dimère :



et $K_{\text{dim.}}(S_2O_4^-) = 130 \text{ M}^{-1}$. Enfin, $S_3O_6^{2-}$, le complexe rouge, n'est observé qu'en présence d'électrolyte support :



La constante d'équilibre de cette réaction est notée K_R .

L'étude électrochimique s'est appuyée sur ces résultats, et le mécanisme de la réduction de SO_2 a été en partie élucidé. L'étude par voltampérométrie cyclique de solutions de SO_2 à différentes concentrations (*cf.* chapitre III, § III.5) montre l'existence de deux vagues de réduction à des potentiels très proches : une pré vague (R_2), qui correspond à la réduction de S_2O_4 , et une vague principale (R_1), la réduction de SO_2 . L'étude des solutions réduites $Li(SO_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 (*cf.* chapitre IV, § IV.3) a permis de montrer que $S_2O_4^{2-}$ n'est pas électroactif, et que la cinétique de sa dissociation en $2 SO_2^-$ est lente : en voltampérométrie cyclique, on n'observe pas l'oxydation de SO_2^- , ni celle de $S_2O_4^{2-}$. Enfin, l'étude des solutions $Li(SO_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ confirme l'existence de deux couples redox : SO_2 / SO_2^- (vagues R_1 / O_1) et $S_2O_4 / S_2O_4^-$ (vagues R_2 / O_2).

L'étude spectroélectrochimique des solutions de SO_2 et des solutions réduites (*cf.* chapitre V, § V.4) a permis de vérifier que les deux études spectroscopique et électrochimique sont cohérentes entre elles, ce qui est très important pour valider le mécanisme proposé.

Cependant, un certain nombre de questions n'ont pas encore reçu de réponse. Ainsi, nous avons montré que, parmi les espèces qui coexistent dans ces solutions, certaines sont électroactives (SO_2 , SO_2^- , S_2O_4 , S_2O_4^-), d'autres non ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), mais pour $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ nous ne pouvons pas encore répondre à cette question. L'existence de deux couples redox permet d'expliquer les vagues R_1/O_1 et R_2/O_2 , mais les voltammogrammes des solutions de SO_2 présentent d'autres vagues (O_3 , R'_1) pour lesquelles nous ne disposons pour l'instant d'aucune explication. Enfin, nous devons également déterminer les paramètres des différentes réactions de transfert électronique et des réactions chimiques en solution ; nous verrons que pour cela les calculs de simulation et d'ajustement des voltammogrammes constituent un très bon outil.

VI.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS SO_2 -HMPA

Par ailleurs, nous avons montré au chapitre V (§ V.3) que les voltammogrammes des solutions réduites présentent globalement les mêmes caractéristiques que ceux des solutions de SO_2 ; seul le potentiel d'équilibre est différent. Par conséquent, nous nous intéresserons ici uniquement aux solutions de SO_2 . Cette étude a été réalisée par voltampérométrie cyclique.

VI.2.1. Observations expérimentales

Dans un premier temps, nous allons examiner l'influence de différents paramètres sur les voltammogrammes des solutions SO_2 -HMPA : la vitesse de balayage du potentiel, la concentration et la température.

La figure VI.1 présente les voltammogrammes d'une solution de SO_2 (9,84 mM) à différentes vitesses de balayage. Notons que ces voltammogrammes sont normalisés par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage (*cf.* chapitre II, § II.3.2.b). On observe que le potentiel de pic et l'intensité normalisée des vagues de réduction varient peu en fonction de la vitesse de

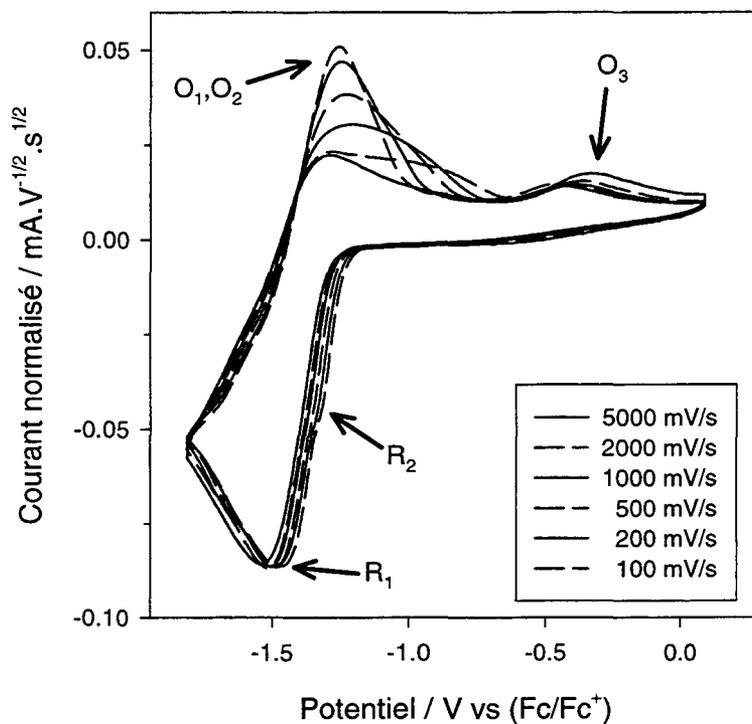


Figure VI.1 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 9,8 mM-HMPA, à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé à la racine carrée de v . $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : platine, \varnothing 2mm.

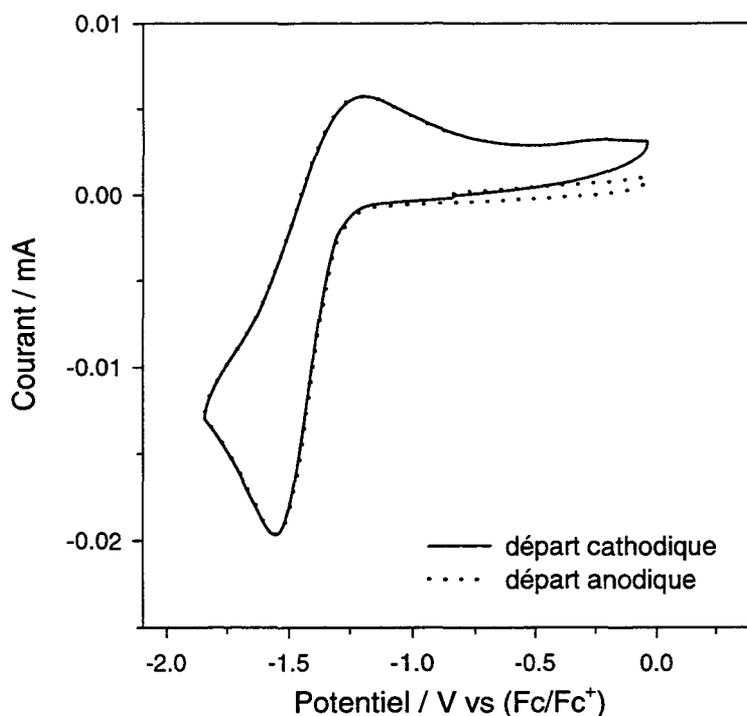


Figure VI.2 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 2 mM-HMPA, en départ anodique et en départ cathodique. $v=1000$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : platine, \varnothing 2mm.

balayage : ceci signifie que le transfert électronique est rapide. En réduction, on observe trois vagues : une pré vague (R_2), qui est plus visible à basse vitesse, une vague principale (R_1) et une troisième vague (R'_1), qui n'est pas observée pour des concentrations en SO_2 plus faibles. En oxydation, on observe les deux vagues O_1 et O_2 , qui sont mal résolues, et la vague O_3 , à un potentiel supérieur. La vitesse de balayage a un effet important sur O_1 et O_2 , qui sont plus intenses à basse vitesse. Par contre, l'intensité normalisée de O_3 varie peu (dans ce domaine de vitesses de balayage), mais le potentiel de cette vague augmente légèrement avec la vitesse.

Cette vague O_3 n'est pas observée en départ de balayage anodique (figure VI.2), ce qui montre qu'elle n'est pas attribuable à l'oxydation d'une impureté, mais qu'il s'agit d'une conséquence de la réduction de SO_2 : cette vague est l'oxydation d'une espèce formée suite à la réduction de SO_2 .

Dans le domaine de vitesses de balayage présenté figure VI.1, l'intensité de O_3 varie peu. Cependant, O_3 est plus intense à des vitesses plus élevées (figure VI.3 : 34 V/s), et cette vague n'est pas observée à très basse vitesse (figure VI.4). La vitesse de balayage a donc une influence sur O_3 , mais elle est assez faible.

A très basse vitesse (figure VI.4), R_1 et R_2 sont bien résolues, et R_2 est favorisée par la faible vitesse de balayage. O_1 et O_2 sont également bien résolues, et sont plus intenses à basse vitesse.

L'influence de la concentration a déjà été examinée en partie au chapitre III, mais nous reprenons ici cette étude (figure VI.5). Nous y avons remarqué que la pré vague R_2 est favorisée par une augmentation de la concentration : cet effet est très net sur les voltammogrammes déconvolués (en insert). En oxydation, la concentration n'a pas un effet très net sur l'intensité des vagues O_1 et O_2 , mais ceci est dû au fait que le potentiel d'inversion du sens de balayage est légèrement différent ; les vagues d'oxydation sont plus intenses quand ce potentiel est plus faible. Cependant, O_1 et O_2 semblent se dédoubler quand la concentration augmente. L'intensité de O_3 semble un peu plus élevée à forte concentration, mais l'effet le plus marquant au niveau de cette vague est son déplacement en potentiel avec la concentration : quand on passe de 2 mM à 10 mM, son potentiel varie de -0,2 à -0,5 V / (Fc/Fc^+), soit un déplacement de 300 mV.

Enfin, pour une concentration de 10 mM, le tracé des voltammogrammes déconvolués (figure VI.6) indique en oxydation un léger phénomène d'adsorption. L'étude de solutions plus concentrées n'est donc pas envisageable. Par ailleurs, un autre facteur nous limite également à ce

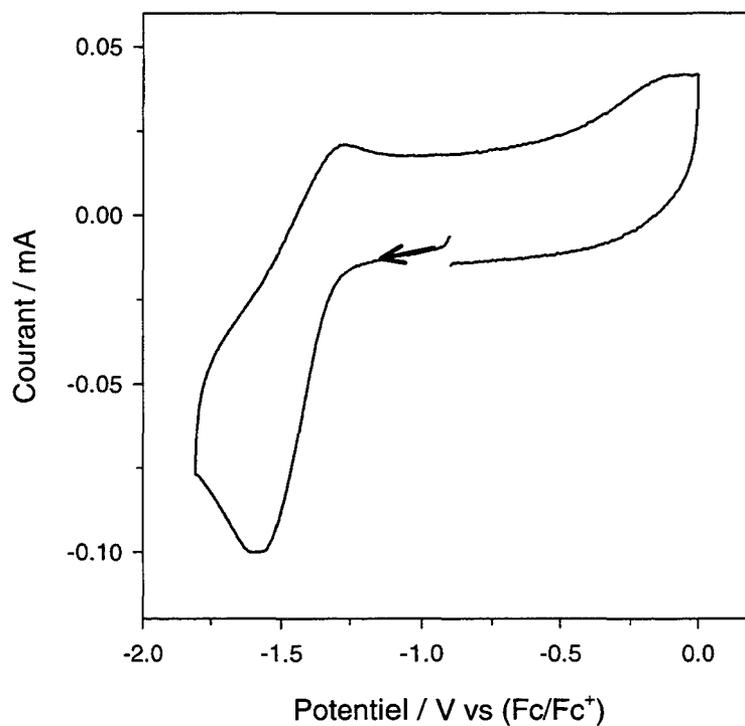


Figure VI.3 : Voltammogramme d'une solution SO_2 2 mM-HMPA, $v=34$ V/s.
 $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : platine, \varnothing 2mm.

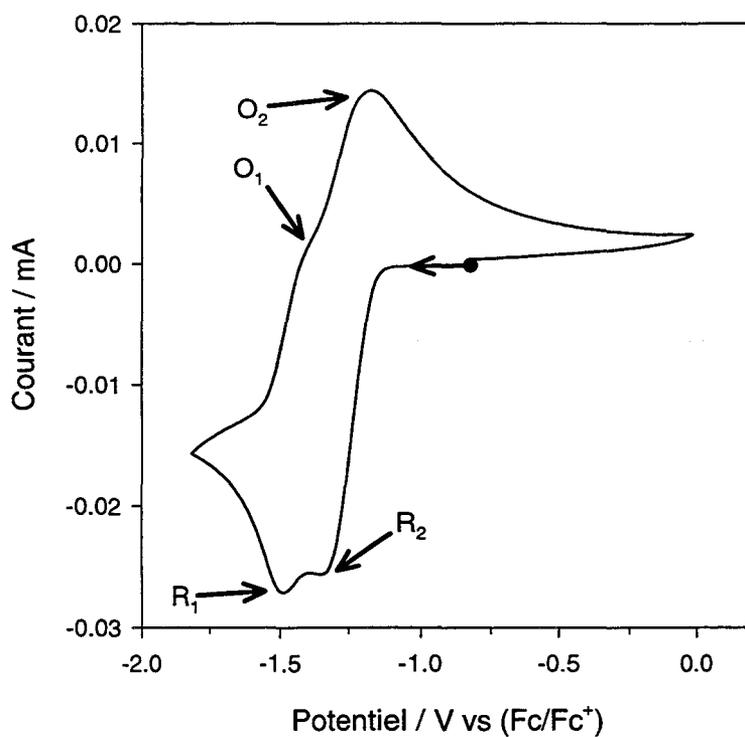


Figure VI.4 : Voltammogramme d'une solution SO_2 2 mM-HMPA, $v=2$ mV/s.
Diffusion semi-infinie, $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : platine, \varnothing 2mm.

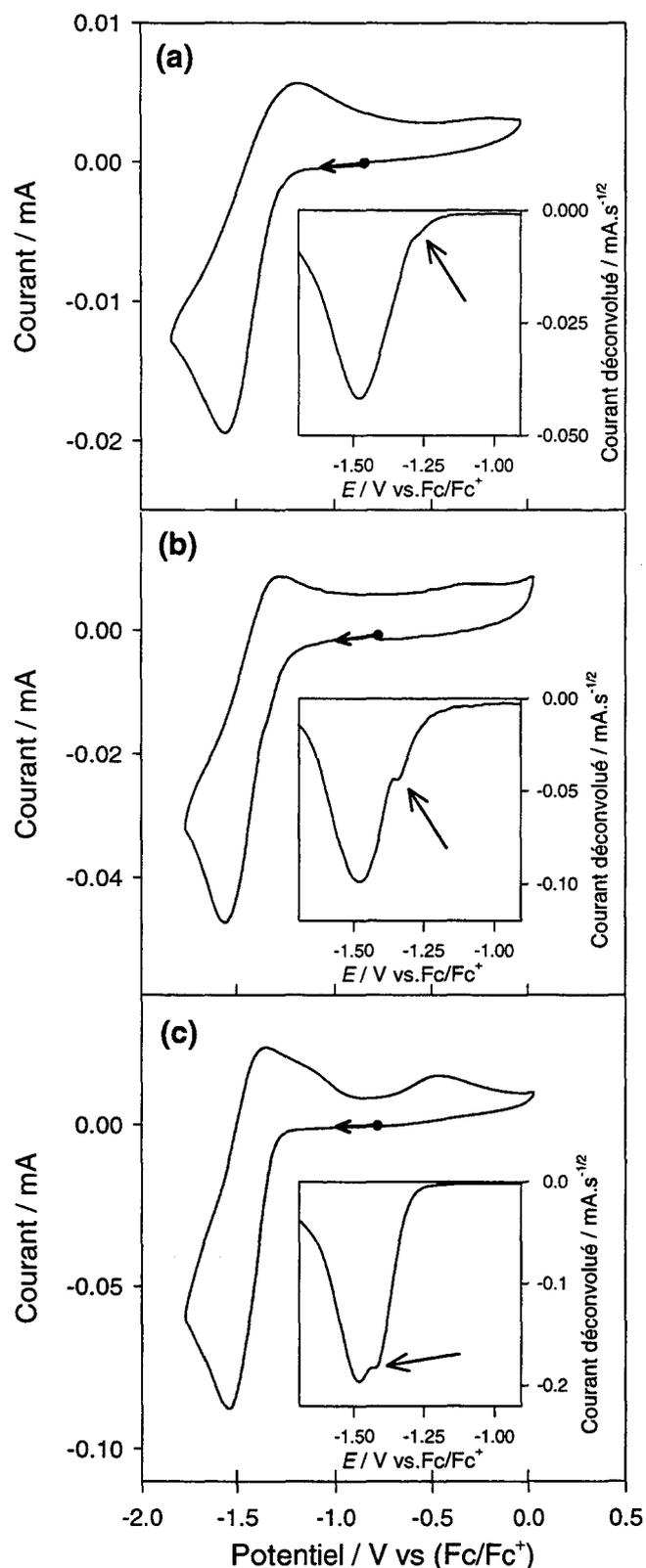


Figure VI.5 : Voltammogrammes de solutions SO_2 -HMPA à différentes concentrations

(a) : $[\text{SO}_2] = 2.3 \text{ mM}$, (b) : $[\text{SO}_2] = 4.92 \text{ mM}$, (c) : $[\text{SO}_2] = 9.84 \text{ mM}$.

Pour chaque concentration, la courbe principale donne le voltammogramme expérimental ; l'insert représente le premier segment du voltammogramme déconvolué, qui met en évidence l'augmentation de R_2 avec la concentration.

domaine de concentration : la solubilité du TEAP est inférieure à 0,2 M dans HMPA, et il est nécessaire de maintenir un fort excès de TEAP par rapport à SO_2 de façon à ce que la migration ne participe pas au transfert des espèces électroactives. L'étude de solutions plus diluées est possible, mais la proportion de courant non faradique est alors importante, ce qui gêne en particulier les calculs d'ajustement.

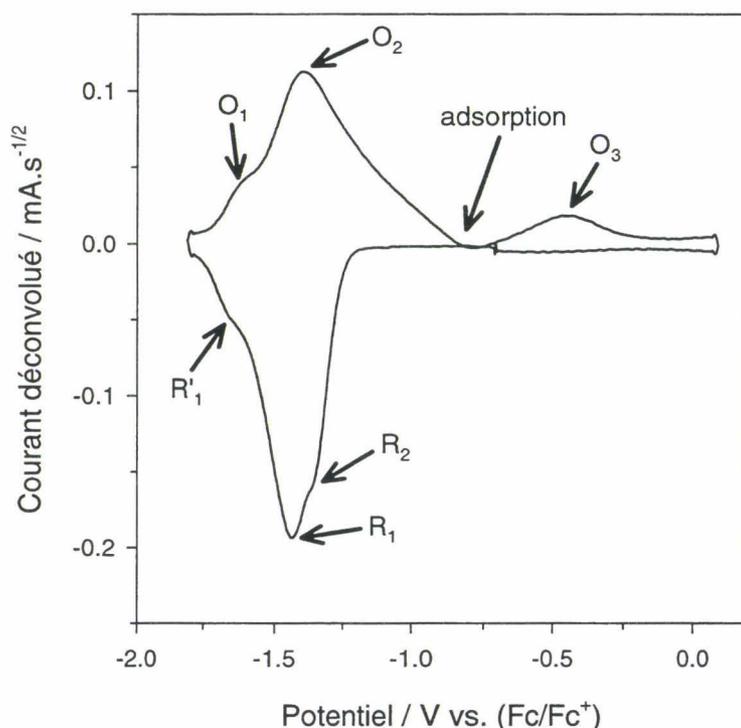


Figure VI.6 : Voltammogramme déconvolué d'une solution SO_2 9,8 mM-HMPA.

On observe une légère adsorption en oxydation, entre O_2 et O_3 .
 $v=1$ V/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 2mm.

L'influence du troisième paramètre, la température, n'a pas pu être étudiée dans HMPA. En effet, le point de fusion du HMPA est de 7°C , et nous ne pouvons donc pas descendre très bas en température. De plus, les basses températures accentuent généralement les phénomènes d'adsorption, que nous souhaitons éviter afin d'étudier uniquement la réduction de SO_2 en solution. Par ailleurs, notre montage expérimental ne permet pas d'atteindre des températures supérieures à 40 ou 50°C , et la différence de température par rapport à 20°C n'est pas suffisante pour que nous puissions observer un effet important.

Cependant, nous avons étudié l'influence de la température sur les voltammogrammes de solutions SO_2 -DMF, qui sont similaires à ceux observés dans HMPA. Les résultats de ces expériences seront présentés au paragraphe VI.3 ; le point de fusion du DMF étant beaucoup

plus bas, nous avons pu effectuer des mesures jusqu'à $-60^\circ C$. Nous verrons notamment que la température a surtout une influence au niveau de O_3 : quand la température décroît, son intensité varie peu, mais elle se déplace vers les potentiels plus élevés.

VI.2.2. Elaboration du modèle

Le mécanisme permettant de rendre compte des vagues R_1 , R_2 , O_1 et O_2 a été établi au cours des chapitres précédents. Nous le rappelons ici :



Cet ensemble de réactions permet également d'expliquer la vague R'_1 : sur R_2 , $S_2O_4^-$ est formé, il peut également se dissocier (réaction VI.3) en SO_2 et SO_2^- . SO_2 est alors réduit. Si cette réaction est lente, SO_2 sera libéré par cette réaction, mais après la vague R_1 . Ceci peut donner lieu à une vague supplémentaire, R'_1 . Nous verrons au paragraphe suivant que les simulations et ajustements numériques des voltammogrammes permettent d'accepter cette hypothèse. D'autre part, R'_1 ne peut pas être la réduction de $S_3O_6^{2-}$, car l'étude spectroélectrochimique (*cf.* chapitre V, § V.4) a montré que cette espèce n'était pas réductible dans ce domaine de potentiel.

Cependant, comme nous l'avons vu, ce modèle ne permet pas d'expliquer la présence de la vague O_3 . Les observations expérimentales au niveau de O_3 , qui sont regroupées dans le paragraphe VI.2.1, présentent de grandes similitudes avec ce qui est observé lors de l'oxydation de diphénylpolyènes [1] ou de bithiophènes [2]. Ces deux molécules (figure VI.7) possèdent des structures comparables. Leur oxydation conduit à un cation radicalaire, qui peut se dimériser ou s'associer à une molécule neutre. Les voltammogrammes comportent une vague d'oxydation, plus ou moins réversible suivant les conditions expérimentales, et en retour de balayage une deuxième vague de réduction, non réversible (figure VI.8). Cette vague de réduction a un comportement tout à fait similaire à celui de O_3 : son intensité augmente avec la vitesse de balayage (figure

VI.8), ou quand la température diminue (figure VI.9). Son potentiel varie également, comme celui de la vague O_3 : elle s'éloigne de la vague d'oxydation quand la vitesse de balayage augmente (figure VI.8), ou quand la température diminue (figure VI.9).

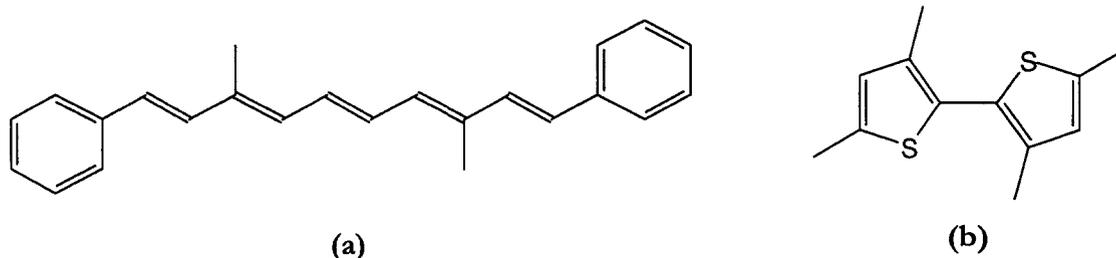


Figure VI.7 : Formules développées des molécules étudiées par Heinze *et al.*

(a) : 3,8-diméthyl-1,10-diphényl-déca-1,3,5,7,9-pentaène [1] ;

(b) : 3,3',5,5'-tétraméthyl-2,2'-bithiophène [2].

L'étude par voltampérométrie cyclique de l'oxydation de ces molécules présente de grandes similitudes avec nos observations lors de la réduction de SO_2 , principalement en ce qui concerne O_3 .

Le mécanisme d'oxydation de ces espèces est le suivant [1, 2] :



La vague d'oxydation est l'oxydation de la molécule neutre A en un cation radicalaire $A^{\cdot+}$ (réaction VI.8). Cette vague n'est réversible qu'à basse vitesse ou à température élevée, car $A^{\cdot+}$ se dimérise (réaction VI.9), et cet équilibre est très déplacé vers le dimère. Les effets observés au niveau de la vague d'oxydation et de la première vague de réduction s'expliquent donc par un mécanisme de type EDim [3].

La deuxième vague de réduction est la réduction du dimère A_2^{2+} (réaction VI.10) en $A_2^{\cdot+}$; $A_2^{\cdot+}$ se dissocie ensuite pour donner A et $A^{\cdot+}$ (réaction VI.11), et $A^{\cdot+}$ est réduit immédiatement à ce potentiel. Ceci explique la non-réversibilité de cette vague : la seule espèce présente en solution en fin de réduction est la molécule neutre A.

A basse vitesse, l'oxydation de A est réversible car $A^{\cdot+}$ se dimérise, puis en retour de balayage A_2^{2+} est consommé *via* la réduction de $A^{\cdot+}$. La deuxième vague de réduction est alors peu intense car la quasi-totalité de A_2^{2+} a été consommée. Quand la vitesse de balayage augmente, la cinétique de l'équilibre monomère/dimère n'est plus suffisamment rapide pour que

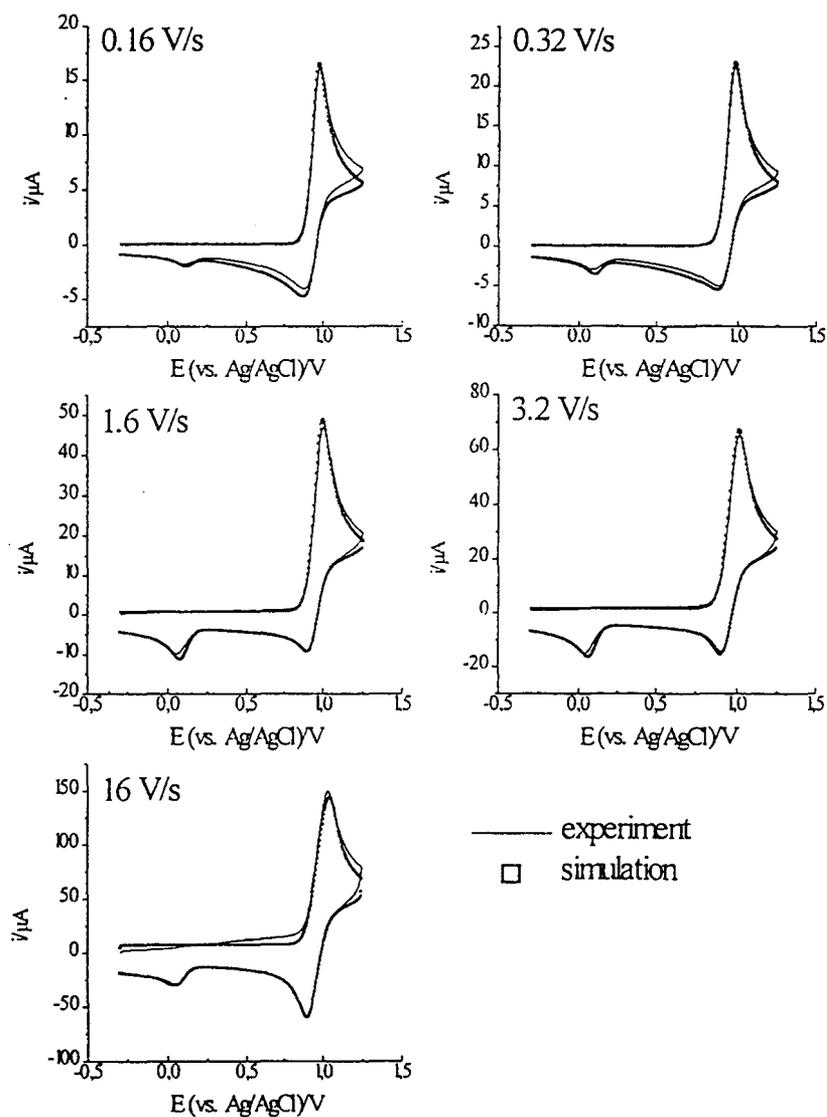


Figure VI.8 : Voltammogrammes d'une solution de 3,3',5,5'-tétraméthyl-2,2'-bithiophène (figure VI.7.b) en solution dans l'acétonitrile (0,1 M TBAPF_6) à différentes vitesses de balayage [2].

$T=298\text{ K}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 1mm.

Quand la vitesse de balayage augmente, la deuxième vague de réduction augmente en intensité et s'éloigne de la vague d'oxydation. Ces observations réalisées en oxydation sont similaires à ce qui est observé lors de l'étude de la réduction de SO_2 , notamment au niveau de O_3 .

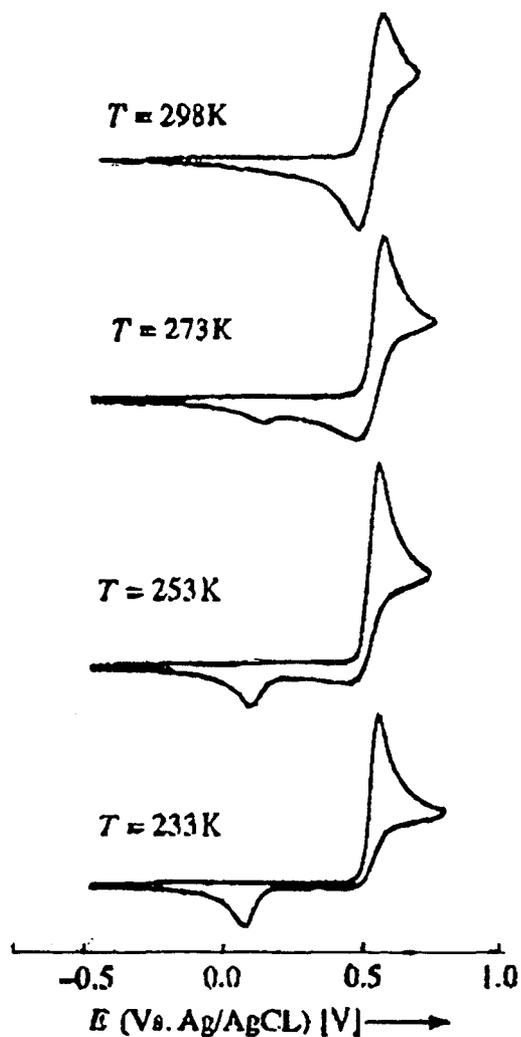


Figure VI.9 : Voltammogrammes d'une solution de 3,8-diméthyl-1,10-diphényl-déca-1,3,5,7,9-pentaène (figure VI.7.a) en solution dans CH_2Cl_2 . (0,1 M $TBAPF_6$) à différentes températures [1].

$v=50\text{ mV/s}$, électrode de travail : Pt.

Quand la température diminue, la réversibilité de la vague d'oxydation diminue, et la deuxième vague de réduction augmente en intensité tandis que son potentiel s'éloigne de celui de la première vague.

la totalité du A_2^{2+} se dissocie pour être réduit sous la forme de A^+ ; la première vague de réduction est donc moins intense puisque la quantité de A^+ disponible est plus faible. Par contre, l'intensité de la deuxième vague de réduction augmente car il reste plus de A_2^{2+} en solution.

Dans le cas de SO_2 , nous étudions la réduction. On transpose donc le mécanisme donné plus haut au cas d'une réduction :



On y remarque des analogies très importantes avec la réduction de SO_2 : SO_2 est réduit en SO_2^- , qui se dimérise en $S_2O_4^{2-}$, et cet équilibre est très déplacé vers le dimère. Cependant, nous avons montré que $S_2O_4^{2-}$ n'est pas électroactif ; la vague O_3 ne peut donc pas être l'oxydation de $S_2O_4^{2-}$. Le mécanisme ci-dessus ne peut donc pas être transposé directement à l'étude de la réduction de SO_2 .

Par contre, dans le cas de SO_2 , la vague de réduction est double, puisque SO_2 et S_2O_4 sont réduits à des potentiels très proches. On peut donc substituer à la réaction de dimérisation de SO_2^- une réaction entre SO_2^- et $S_2O_4^-$, produits des deux réductions, pour former $S_3O_6^{2-}$:



O_3 serait alors l'oxydation de $S_3O_6^{2-}$:



et $S_3O_6^-$ est instable puisque O_3 n'est pas réversible est que ce radical n'est pas observé en RPE dans les solutions réduites. $S_3O_6^-$ peut se dissocier suivant deux réactions :

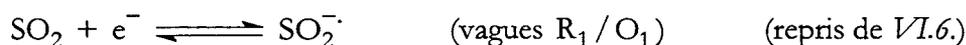


Nous verrons au paragraphe suivant que ce modèle permet de reproduire de façon relativement satisfaisante les effets observés sur O_3 .

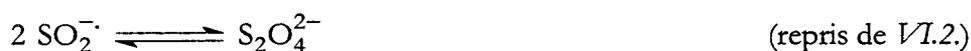
VI.2.3. Simulations et ajustement numérique des voltammogrammes

Nous allons maintenant présenter les calculs qui ont été réalisés sur la base du modèle que nous venons d'établir. Ce modèle comprend trois transferts électroniques et huit réactions chimiques en phase homogène :

• transferts électroniques :



• réactions chimiques en phase homogène :



Parmi ces réactions chimiques, plusieurs se retrouvent par combinaison linéaire des autres réactions ; leur constante d'équilibre est donc déterminée par celles des autres réactions. D'un point de vue thermodynamique, ces réactions sont redondantes, mais elles peuvent jouer un rôle cinétique lors des expériences de voltampérométrie cyclique [4].

Pour chaque transfert électronique, trois paramètres sont à déterminer : E^0 , le potentiel standard du couple redox, α , le coefficient de transfert, et k^0 , la constante de vitesse du transfert électronique. Pour chaque réaction chimique, deux paramètres sont nécessaires : K , la constante d'équilibre, et k_f , la constante de vitesse aller. La constante de vitesse retour, k_b , peut alors être calculée comme étant le rapport de k_f sur K .

Nous avons réalisé des ajustements sur les voltammogrammes de solutions SO₂-HMPA de concentration 9,84 mM, à différentes vitesses de balayage (figure VI.10.a). Le calcul se fait

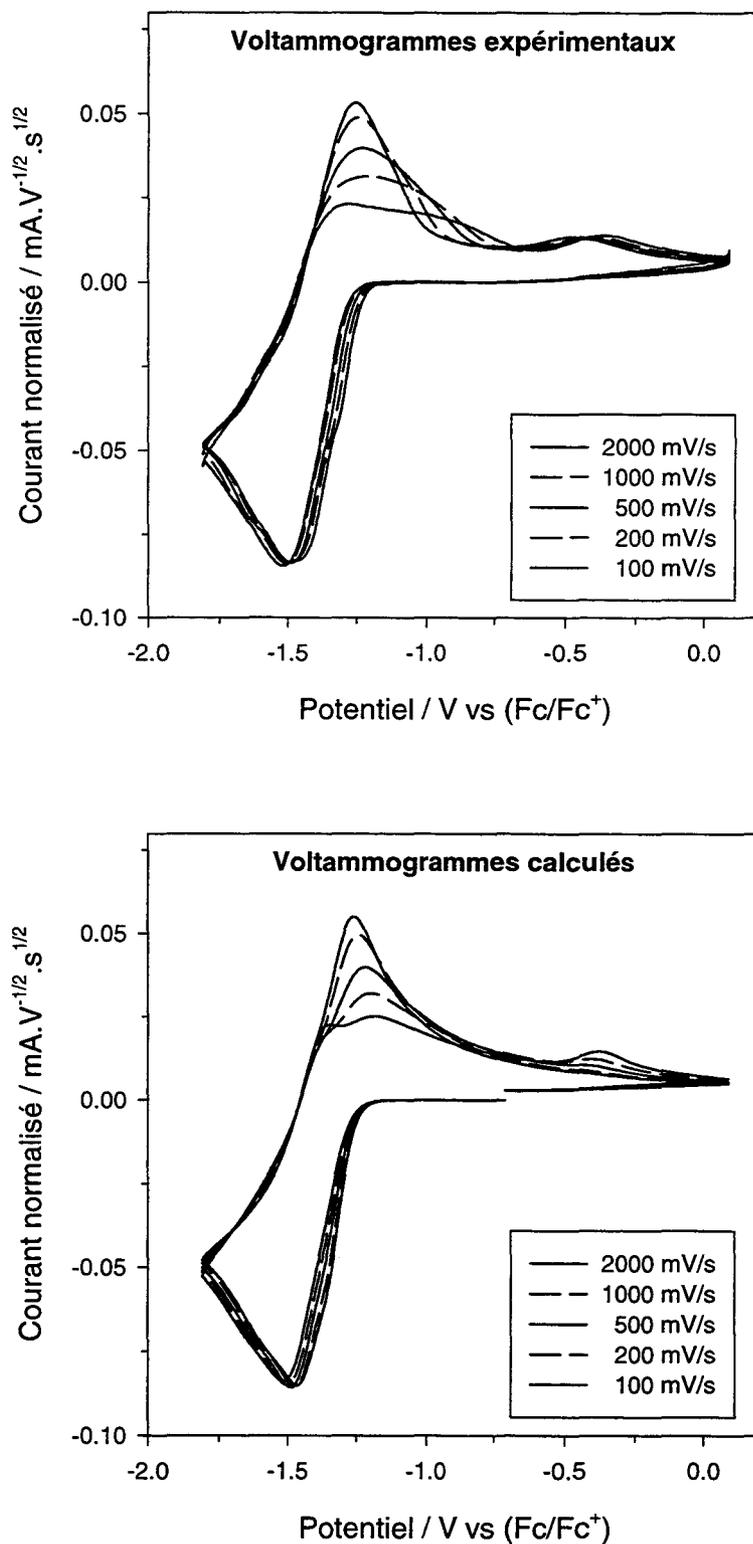


Figure VI.10 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 9,8 mM - HMPA, à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé à la racine carrée de v .

$T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 2mm.

Comparaison entre les voltammogrammes expérimentaux, et les voltammogrammes calculés à l'aide du modèle et de ses paramètres finaux après convergence du calcul.

simultanément sur l'ensemble des vitesses de balayage (*cf.* chapitre II, § II.3.2.d). Lors de la dernière étape du calcul, les paramètres de toutes les réactions sont variables. La figure VI.10 permet de comparer les voltammogrammes expérimentaux et les voltammogrammes calculés avec les paramètres finaux, après convergence du calcul. Au niveau des vagues de réduction R_1 , R_2 et R'_1 , les voltammogrammes expérimentaux et calculés sont quasiment superposables. Le mécanisme permet donc de rendre compte de manière très satisfaisante de la partie cathodique des voltammogrammes, y compris au niveau de R'_1 , qui n'est due qu'à un effet cinétique, et non pas à la présence d'un troisième couple redox à ce potentiel.

L'accord est légèrement moins bon en oxydation. Ceci est lié à la conjugaison de deux phénomènes : tout d'abord, une légère adsorption est observée, comme nous l'avons vu au paragraphe VI.2.1 (figure VI.6) ; de plus, le courant non faradique (courant résiduel) n'est pas tout à fait négligeable par rapport au courant faradique, car ce dernier est assez faible, surtout au niveau de O_3 . L'ajustement des voltammogrammes dans cette région est donc assez délicat. A plus faible concentration, le phénomène d'adsorption ne se produit pas, mais le courant non faradique est beaucoup plus important, ce qui rend l'ajustement encore plus difficile ; nous ne présentons donc pas ici ces calculs.

Cependant, malgré ces quelques difficultés, nous allons voir que l'analyse des résultats du calcul montre la bonne cohérence du mécanisme que nous avons défini au paragraphe VI.2.2.

Les paramètres obtenus pour les trois transferts électroniques sont regroupés dans le tableau VI.1. Le coefficient de transfert α de l'oxydation de $S_3O_6^{2-}$ a été fixé égal à 0,5, car la vague O_3 est très peu intense et surtout, n'est pas réversible, ce qui ne permet pas au calcul de déterminer α avec suffisamment de précision. Les deux coefficients de transfert qui ont été ajustés sont peu différents de 0,5, mais il est intéressant de noter qu'ils sont situés de part et d'autre de cette valeur. Pour les trois réactions, les valeurs des constantes de vitesse k^0 sont caractéristiques d'un transfert quasi-réversible [5].

Le tableau VI.2 donne les constantes d'équilibre et de vitesse pour les différentes réactions chimiques en phase homogène. Comme prévu lors de l'écriture du mécanisme (*cf.* § VI.2.2), $S_3O_6^-$ n'est pas stable puisque la constante d'équilibre de sa dissociation est supérieure à 10^{15} . Cette réaction est également très rapide ($k_f = 2 \cdot 10^7$). Ces deux résultats expliquent que la vague O_3 ne soit pas réversible dans le domaine de vitesse de balayage étudié.

Réaction	E ⁰ (V / (Fc/Fc ⁺))	α	k ⁰ (cm/s)
SO ₂ + e ⁻ ⇌ SO ₂ ^{-•}	-1,42	0,40	0,007
S ₂ O ₄ + e ⁻ ⇌ S ₂ O ₄ ^{-•}	-1,30	0,65	0,005
S ₃ O ₆ ^{-•} + e ⁻ ⇌ S ₃ O ₆ ²⁻	-0,35	0,50*	0,04

Tableau VI.1 : paramètres des réactions de transfert électronique, obtenus par ajustement numérique des voltammogrammes d'une solution SO₂-HMPA 9,84 mM à différentes vitesses de balayage. * : paramètre imposé.

Note : le logiciel utilisé (cf. chapitre II, § II.3.2.d) ne permet pas de déterminer les incertitudes sur les paramètres ajustés.

Réaction	K (M ⁻¹)	k _f (s ⁻¹)	k _b (s ⁻¹)
2 SO ₂ ⇌ S ₂ O ₄	26,6	2998	112,6
2 SO ₂ ^{-•} ⇌ S ₂ O ₄ ²⁻	5526	1347	0,244
2 S ₂ O ₄ ^{-•} ⇌ S ₄ O ₈ ²⁻	219,4	24,7	0,11
SO ₂ + S ₂ O ₄ ²⁻ ⇌ S ₃ O ₆ ²⁻	2780	1,9.10 ¹³	7.10 ⁹
SO ₂ ^{-•} + S ₂ O ₄ ^{-•} ⇌ S ₃ O ₆ ²⁻	2220	21400	9,6
S ₃ O ₆ ^{-•} ⇌ SO ₂ + S ₂ O ₄ ^{-•}	2,7.10 ¹⁵	2.10 ⁷	7,5.10 ⁻⁹

Tableau VI.2 : paramètres des réactions chimiques en phase homogène, obtenus par ajustement numérique des voltammogrammes d'une solution SO₂-HMPA 9,84 mM à différentes vitesses de balayage.

Réaction	K sans TEAP(M ⁻¹)	K avec TEAP(M ⁻¹)
2 SO ₂ ⇌ S ₂ O ₄	76,9	26,6
2 SO ₂ ^{-•} ⇌ S ₂ O ₄ ²⁻	6,6.10 ⁴	5526
2 S ₂ O ₄ ^{-•} ⇌ S ₄ O ₈ ²⁻	130	219,4
SO ₂ + SO ₂ ^{-•} ⇌ S ₂ O ₄ ^{-•}	2000	6900*

Tableau VI.3 : comparaison des constantes d'équilibre des réactions chimiques, en présence ou non de TEAP. Les valeurs en l'absence de TEAP ont été déterminées lors de l'étude spectroscopique des solutions réduites (chapitre V) ; les valeurs en présence de TEAP sont données par le calcul d'ajustement numérique des voltammogrammes.

* : valeur calculée par le produit des constantes d'équilibre des réactions (VI.2), (VI.5) et (VI.19).

La dimérisation de SO_2^- est moyennement rapide (tableau VI.2), mais l'ordre de grandeur de la constante de vitesse correspond à l'estimation obtenue lors de l'étude des solutions $Li(SO_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 (cf. chapitre IV, § IV.3.2). Par contre, la constante d'équilibre de cette réaction est environ dix fois plus faible que la valeur attendue. La concentration de SO_2^- est donc un peu trop élevée par rapport à ce qui est mesuré. Ceci est probablement dû au fait que la faible adsorption au niveau de O_1 et O_2 augmente l'intensité de ces deux vagues ; le logiciel utilisé pour les ajustements (cf. chapitre II, § II.3.2.d) ne permet pas de prendre en compte ce type de phénomène. L'augmentation de l'intensité de O_1 et O_2 est alors obtenue en favorisant SO_2^- , qui s'oxyde à ce potentiel.

Pour la réaction de formation de $S_3O_6^{2-}$ par réaction entre SO_2 et $S_2O_4^{2-}$, les constantes de vitesse aller et retour sont toutes deux très élevées (tableau IV.2). Par conséquent, cette réaction n'a pas d'influence sur les voltammogrammes aux vitesses de balayage utilisées. Il faudrait travailler à des vitesses beaucoup plus élevées pour espérer observer un effet cinétique. Par contre, ce n'est pas le cas pour l'autre mécanisme de formation de $S_3O_6^{2-}$ (par réaction entre SO_2^- et $S_2O_4^-$).

Nous pouvons également comparer les constantes d'équilibre données par l'ajustement avec celles mesurées en l'absence d'électrolyte support lors de l'étude spectroscopique (tableau V.3). Les réactions faisant intervenir le complexe rouge $S_3O_6^{2-}$ ne sont pas reportées dans ce tableau, puisque cette espèce n'est observée qu'en présence d'électrolyte support. La constante d'équilibre K_B (formation de $S_2O_4^-$) a été calculée comme le produit des constantes d'équilibre des trois réactions :



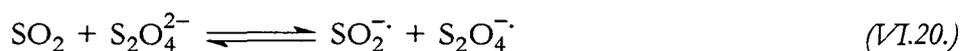
puisque la réaction de formation de $S_2O_4^-$ (réaction VI.3) est la somme de ces trois réactions. La variation des constantes d'équilibre lors de l'ajout de TEAP est tout à fait cohérente avec l'effet prévu pour une augmentation de la force ionique. La dimérisation de SO_2 est moins forte en présence de TEAP, comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude spectroscopique (cf. chapitre III, § III.3), et comme le prévoit la théorie de Debye et McAulay. Pour les autres réactions, qui font intervenir des espèces chargées, l'ajout de TEAP favorise l'association des

espèces, ainsi que la théorie de Debye-Hückel le prédit (*cf.* chapitre IV, § IV.3.1). Enfin, nous avons montré au chapitre V (§ V.2.1.b) qu'en utilisant ces constantes d'équilibre, nous pouvons calculer les concentrations des différentes espèces présentes à l'équilibre dans les solutions réduites ; la variation des concentrations de S₃O₆²⁻ et S₄O₈²⁻ avec n pour [Li⁺] = 5 mM est tout à fait similaire à la variation de l'absorbance de leurs bandes respectives. Ceci permet d'accorder à ces valeurs de constantes d'équilibre une grande confiance, car les calculs de simulation et d'ajustement des voltammogrammes de solutions de SO₂ sont totalement indépendants des mesures spectroscopiques réalisées sur les solutions réduites.

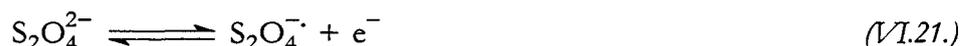
Nous pouvons également signaler que le complexe rouge S₃O₆²⁻ peut se former par réaction entre SO₂⁻ et S₂O₄⁻, ou entre SO₂ et S₂O₄²⁻ :



La somme de ces deux réactions s'écrit :



Cette équation est analogue à la somme de deux demi-équations redox :

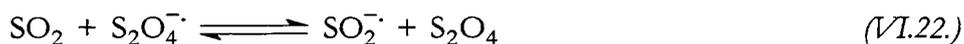


Cependant, nous avons montré au chapitre IV que S₂O₄²⁻ n'est pas électroactif ; la réaction (VI.21.) ne peut donc pas exister. Par contre, ceci explique l'existence d'une espèce intermédiaire S₃O₆²⁻ : si S₂O₄²⁻ était électroactif, la réaction (VI.20.) se ferait en une seule étape et S₃O₆²⁻ serait instable. Or nous savons que S₃O₆²⁻ est stable, puisqu'il est observé à l'équilibre dans les solutions réduites, et que la vague O₃ correspond à son oxydation. Par conséquent, ceci confirme la non-électroactivité de S₂O₄²⁻.

Nous pouvons établir un parallèle avec ce qui se produit dans le cas de l'espèce intermédiaire S₃O₆⁻ : l'analyse des paramètres fournis par le calcul d'ajustement des voltammogrammes confirme que cette espèce n'est pas stable ; or elle peut se former par deux mécanismes :



La somme de ces deux réactions conduit à :



Et cette équation est la somme de deux demi-équations redox :



Dans ce cas, les deux couples redox existent réellement, ce qui explique l'instabilité de l'espèce intermédiaire $S_3O_6^{\cdot-}$.

Afin d'étudier la validité des paramètres obtenus par le calcul, nous avons également simulé avec ce jeu de paramètres les voltammogrammes de solutions dans différentes conditions expérimentales. Pour une vitesse de balayage élevée (figure VI.11), la vague O_3 est intense, et à basse vitesse (figure VI.12), elle n'est pas observée. Ces courbes simulées sont à comparer aux courbes expérimentales des figures VI.3 et VI.4. Dans les conditions de couche mince, les voltammogrammes simulés sont également très proches des voltammogrammes expérimentaux (figure VI.13).

Enfin, nous avons simulé les voltammogrammes de solutions réduites. Le fait que la solution à l'équilibre soit déjà réduite partiellement se traduit par un déplacement de son potentiel d'équilibre. Afin de simuler une telle solution, il suffit donc de modifier le potentiel de départ lors du calcul. Bien sûr, cette méthode ne permet pas de simuler le voltammogramme d'une solution avec une valeur de n bien définie, mais en choisissant judicieusement le potentiel de départ il est possible d'obtenir des voltammogrammes simulés qui présentent, une fois encore, de très bonnes similitudes avec les voltammogrammes expérimentaux (figure VI.14). Les différences sont principalement dues à l'existence sur les voltammogrammes expérimentaux de courants non faradiques, ce qui déforme légèrement les voltammogrammes.

Nous pouvons donc affirmer que le modèle que nous proposons pour la réduction électrochimique de SO_2 est tout à fait acceptable, car l'analyse des paramètres obtenus après ajustement pour les différentes réactions indique que ceux-ci ont des valeurs prévisibles, ou tout au moins logiques. De plus, le modèle, avec ces paramètres, permet de simuler les voltammogrammes de solutions de SO_2 et de solutions réduites dans des conditions expérimentales variées, et les voltammogrammes simulés correspondent de manière satisfaisante aux voltammogrammes expérimentaux.

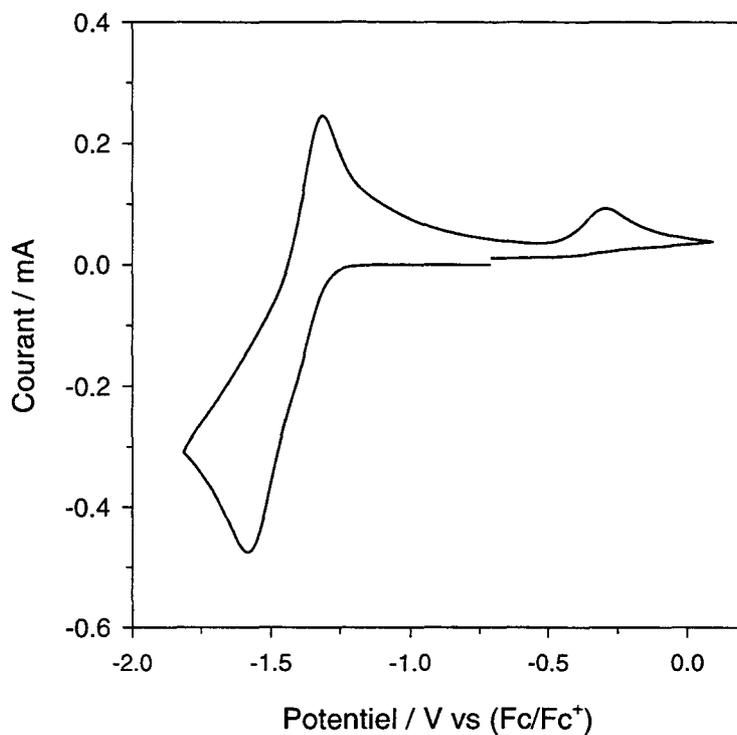


Figure VI.11 : Voltammogramme simulé d'une solution SO_2 9,8 mM - HMPA, à $v=34$ V/s. Courbe à comparer au voltammogramme expérimental de la figure VI.3 : la vague O_3 est plus intense à haute vitesse de balayage, et le modèle rend compte de cette observation.

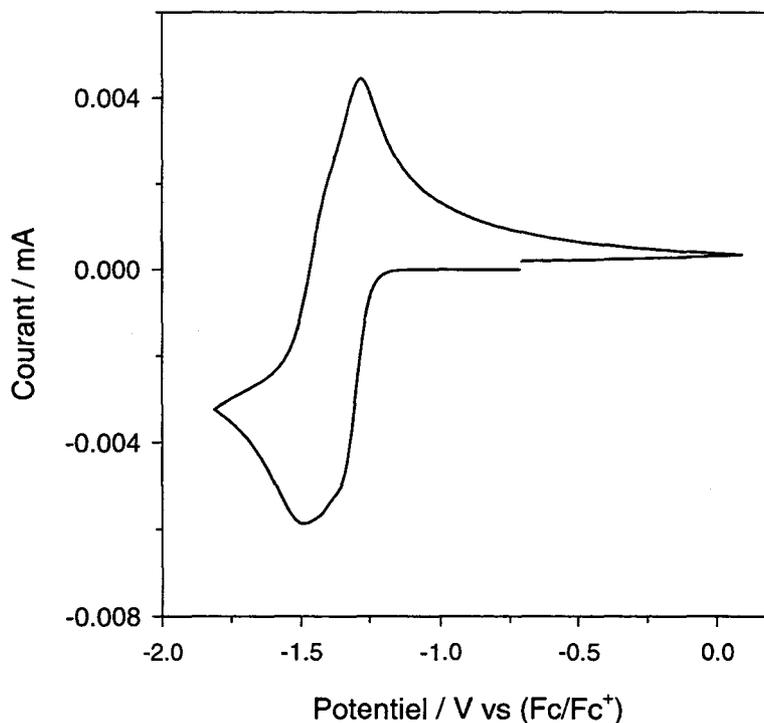


Figure VI.12 : Voltammogramme simulé d'une solution SO_2 9,8 mM - HMPA, à $v=5$ mV/s. Courbe à comparer au voltammogramme expérimental de la figure VI.4 : la vague O_3 n'est pas observée à basse vitesse de balayage.

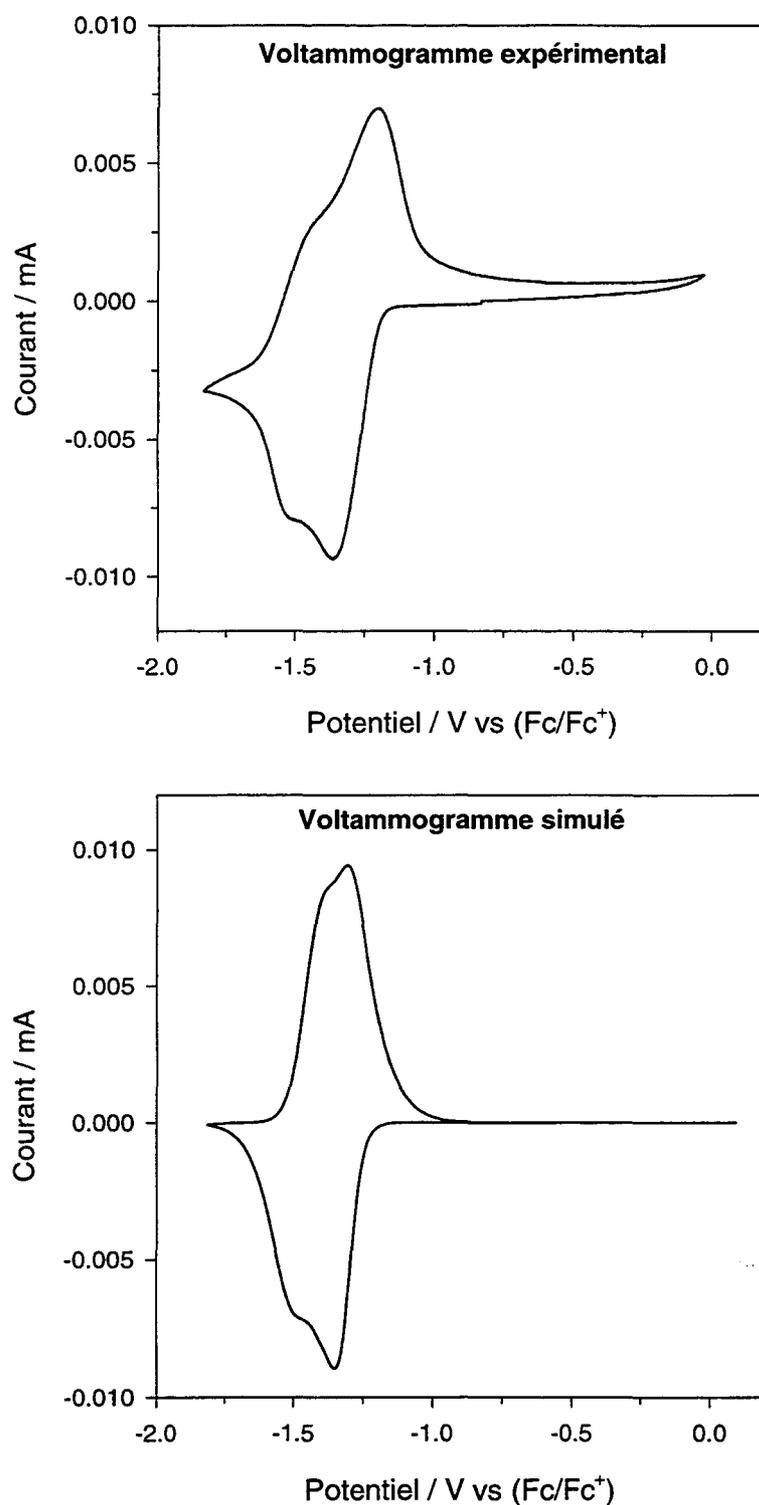


Figure VI.13 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 9,8 mM - HMPA, en conditions de couche mince ($\ell=100 \mu\text{m}$).
 $v=5 \text{ mV/s}$, $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, $\varnothing 2\text{mm}$.

On observe un bon accord entre le voltammogramme expérimental (en haut) et le voltammogramme simulé à l'aide du modèle et de ses paramètres finaux (après convergence du calcul).

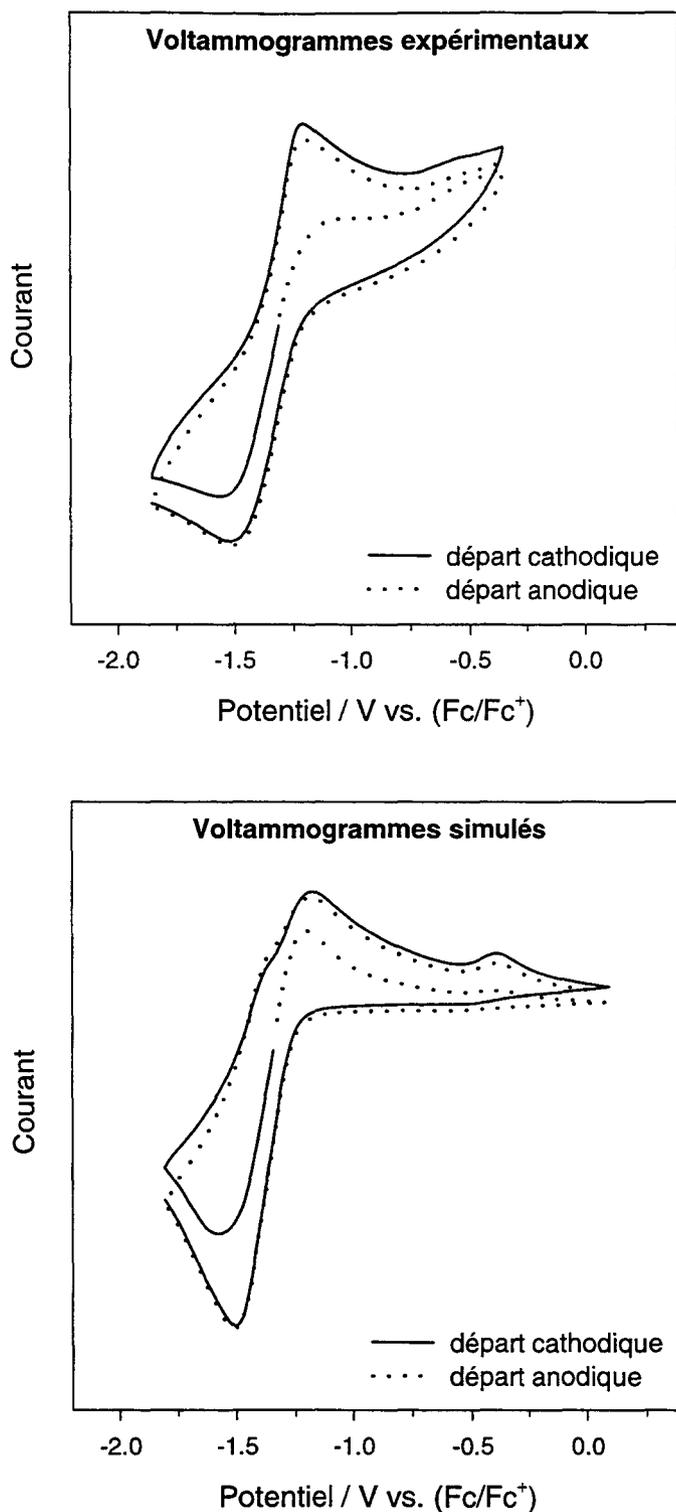


Figure VI.14 : Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ - HMPA., $v=1$ V/s.
 Voltammogrammes expérimentaux : solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ - HMPA avec $[\text{Li}^+] = 5$ mM.
 Voltammogrammes calculés en modifiant le potentiel de départ du balayage.

Cette méthode ne permet pas de maîtriser la valeur de n , ni $[\text{Li}^+]$, car la modification du potentiel est empirique. L'échelle en courant n'a donc pas de signification. Cependant, la similitude avec les voltammogrammes expérimentaux est bonne.

VI.2.4. Comparaison de notre modèle avec les travaux antérieurs

Nous venons de rassembler un certain nombre d'indications montrant que ce mécanisme rend bien compte de toutes nos observations expérimentales. Nous allons maintenant resituer ce modèle par rapport aux travaux antérieurs.

Nous avons introduit deux nouvelles réactions chimiques : la dimérisation de SO_2 et celle de $S_2O_4^-$. La dimérisation de SO_2 conduit à S_2O_4 ; l'existence de cette espèce n'a jamais été envisagée dans la littérature, mais plusieurs auteurs ont affirmé que $S_2O_4^-$ s'oxyde [6-8], ce qui impose l'existence de S_2O_4 , au moins de manière transitoire (*cf.* chapitre III, § III.2.2.b). Une première indication de l'existence de cette espèce nous a été donnée lors de l'étude électrochimique des solutions de SO_2 : nous avons observé deux vagues de réduction, ce qui indique la présence à l'équilibre de deux espèces réductibles. Ce phénomène était déjà visible sur les voltammogrammes présentés par Kim et Park [6], mais n'avait fait l'objet d'aucune interprétation. Ensuite, l'étude par spectroscopie UV/visible des solutions de SO_2 et la décomposition des spectres d'absorption nous ont permis d'identifier des bandes d'absorption attribuables à SO_2 et à son dimère. Une étude aussi approfondie n'avait jamais été réalisée auparavant, ce qui explique probablement que l'existence de S_2O_4 n'ait jamais été envisagée.

La deuxième réaction chimique originale dans notre modèle est la dimérisation de $S_2O_4^-$ en $S_4O_8^{2-}$. L'existence de cette espèce n'est pas surprenante, car il est fréquent que les radicaux se dimérisent. Nous avons montré qu'il faut attribuer les bandes d'absorption situées à 595,7 nm et vers 400 nm à $S_4O_8^{2-}$ et non à $S_2O_4^-$, comme cela était admis auparavant (*cf.* chapitre V, § V.1.2). L'indication qui nous a conduits à introduire ce dimère est la mesure par RPE de la concentration du radical $S_2O_4^-$ dans les solutions réduites (*cf.* chapitre V, § V.1.1.a).

Toutes les autres réactions du modèle ont déjà été introduites dans les travaux antérieurs, mais pas toujours simultanément dans un modèle donné. Par contre, nous n'avons aucune indication d'une dismutation de SO_2^- , réaction qui avait été proposée par plusieurs auteurs, mais dont les produits n'ont jamais pu être mis en évidence (*cf.* chapitre I, § I.2.5) [6, 8-11].

En ce qui concerne l'aspect électrochimique, la non-électroactivité de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est également une information tout à fait nouvelle, et seule l'étude de solutions fortement réduites permet d'arriver à ce résultat (cf. chapitre IV, § IV.3.1). Enfin, la vague O_3 observée sur les voltammogrammes s'explique par le rôle particulier du complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, dont aucun auteur n'avait envisagé qu'il puisse être électroactif.

VI.3. EXTENSION À D'AUTRES SOLVANTS

Après avoir étudié en détail le mécanisme de la réduction électrochimique de SO_2 dans HMPA, nous allons maintenant examiner l'extension de ce mécanisme à d'autres solvants non aqueux. Le choix de HMPA comme solvant d'étude a été imposé, rappelons-le, par la méthode de préparation des solutions réduites (cf. chapitre II, § II.1.1). Nous avons montré que cette méthode n'est pas applicable directement dans les autres solvants non aqueux utilisés habituellement en électrochimie. Par conséquent, dans ces solvants, nous avons dû nous limiter à l'étude des solutions de SO_2 . Dans HMPA, l'étude des solutions réduites a apporté un grand nombre d'informations, qui nous ont servi de point de départ pour proposer un mécanisme. En particulier, les calculs d'ajustement des voltammogrammes ont été facilités par la connaissance des valeurs approximatives des constantes d'équilibre d'un certain nombre de réactions : les valeurs mesurées en l'absence de TEAP ont servi de point de départ pour les calculs. Ne disposant pas de telles indications en ce qui concerne les autres solvants, nous nous baserons donc sur le mécanisme tel que nous l'avons établi dans le cas du HMPA.

Nous avons retenu trois solvants pour cette étude : le DMF, le DMSO et l'acétonitrile. Dans l'acétonitrile, on observe clairement des phénomènes d'adsorption (figure VI.15), qui rendent les voltammogrammes difficilement exploitables. Nous n'avons donc pas poursuivi l'étude dans ce solvant. Par contre, dans le DMF et le DMSO, les voltammogrammes présentent une grande similitude avec ceux enregistrés dans HMPA (figure VI.16 et VI.17). Nous pouvons donc penser que le mécanisme de réduction de SO_2 est le même dans ces trois solvants.

De plus, le DMF présente un avantage par rapport au HMPA : son point de fusion est beaucoup plus bas, ce qui permet de réaliser des expériences dans un large domaine de température (de -60°C à $+60^\circ\text{C}$ dans notre cas). Ce type d'étude en fonction de la température n'avait pas pu être réalisé dans le HMPA (cf. § VI.2.1). La figure VI.18 présente les

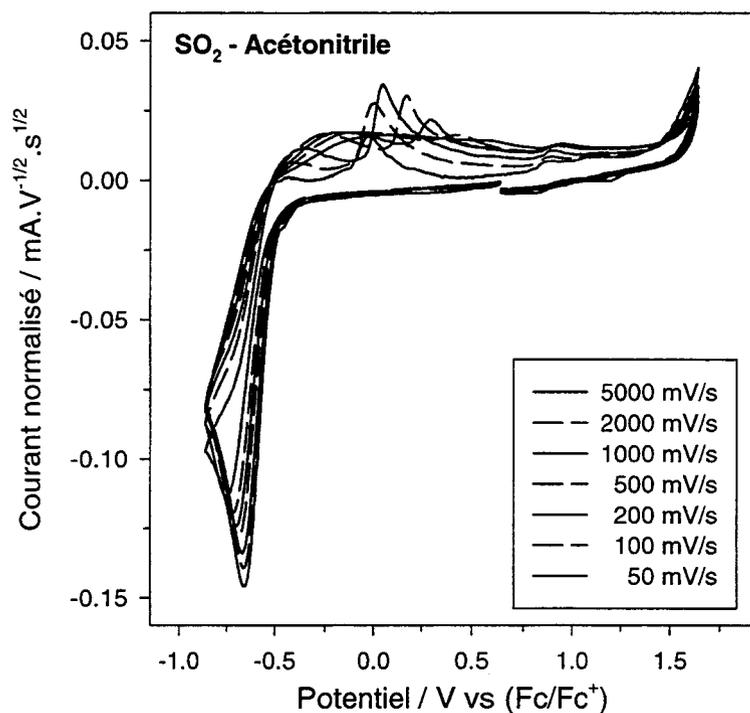


Figure VI.15 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 4,8 mM - TEAP 0,25 M - Acétonitrile, à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé à la racine carrée de v . $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 2mm. En oxydation, on observe une vague d'adsorption, qui rend ces voltammogrammes difficilement exploitables.

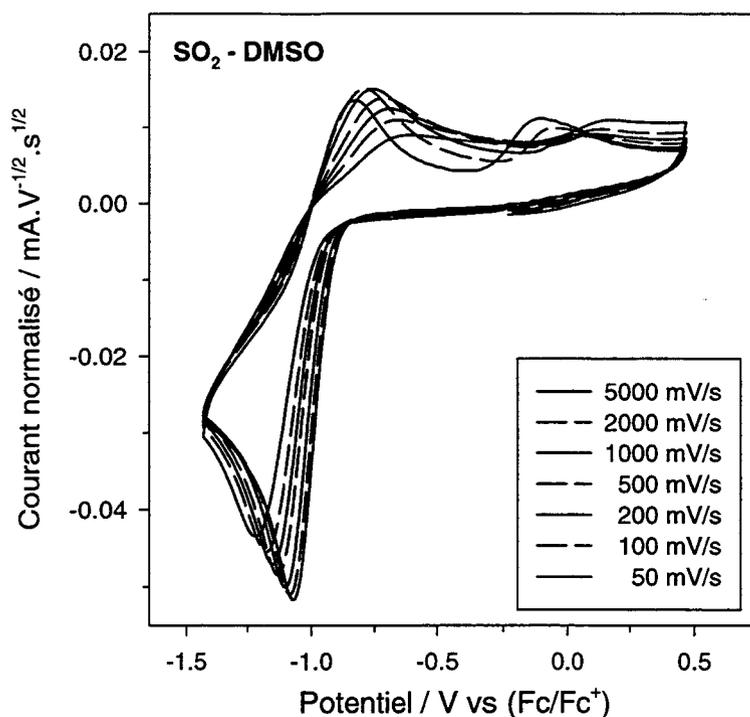


Figure VI.16 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 4,4 mM - TEAP 0,25 M - DMSO, à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé à la racine carrée de v . $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 2mm.

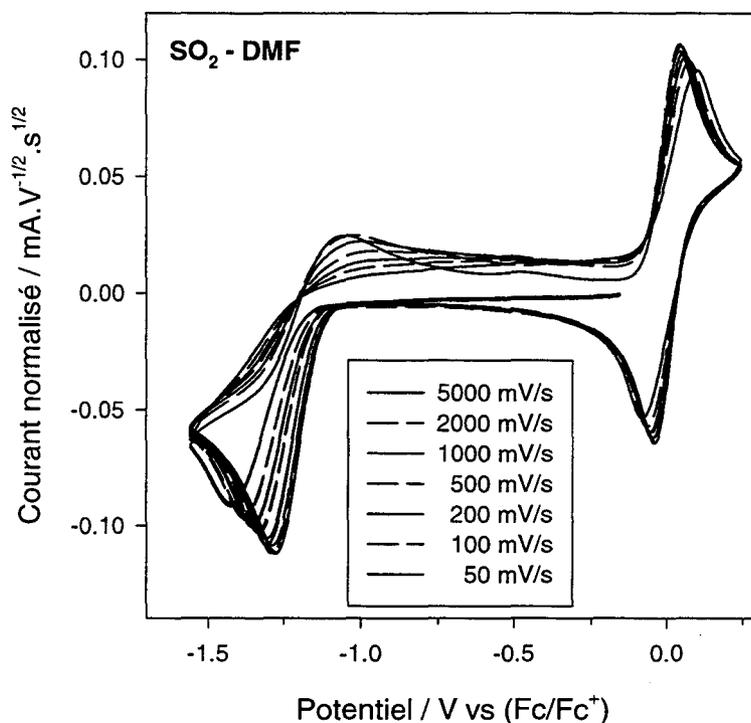


Figure VI.17 : Voltammogrammes d'une solution SO_2 4,6 mM - Fc 3,8 mM - TEAP 0,25 M - DMF, à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé à la racine carrée de v . $T=20^\circ\text{C}$, électrode de travail : Pt, \varnothing 2mm.

voltammogrammes d'une solution SO_2 -DMF à différentes températures. Dans ce solvant, la pré vague en réduction est peu visible à 20°C , mais elle se développe visiblement quand la température augmente. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de la température accélère les cinétiques. S_2O_4 , consommé sur R_2 , est donc plus facilement réapprovisionné à haute température (par la consommation de SO_2), R_2 est donc plus intense. Pour les températures inférieures à 20°C , la pré vague n'est pas observée. Ceci signifie probablement que la concentration de S_2O_4 à l'équilibre est plus faible dans les solutions SO_2 -DMF que dans les solutions SO_2 -HMPA : l'équilibre est probablement plus en faveur de SO_2 dans le DMF.

En oxydation, le massif O_1, O_2 est moins intense quand la température diminue. Ceci est dû au fait qu'une baisse de la température déplace généralement les équilibres vers les dimères, ce qui a pour effet de favoriser $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ par rapport à SO_2^- , et $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ par rapport à S_2O_4^- . Les deux espèces qui s'oxydent au niveau de ces vagues, SO_2^- et S_2O_4^- , sont donc en concentration plus faible, et les cinétiques des équilibres sont également ralenties. Ces deux facteurs ont pour effet de diminuer l'intensité de O_1 et O_2 . Quant à O_3 , cette vague semble varier assez peu en

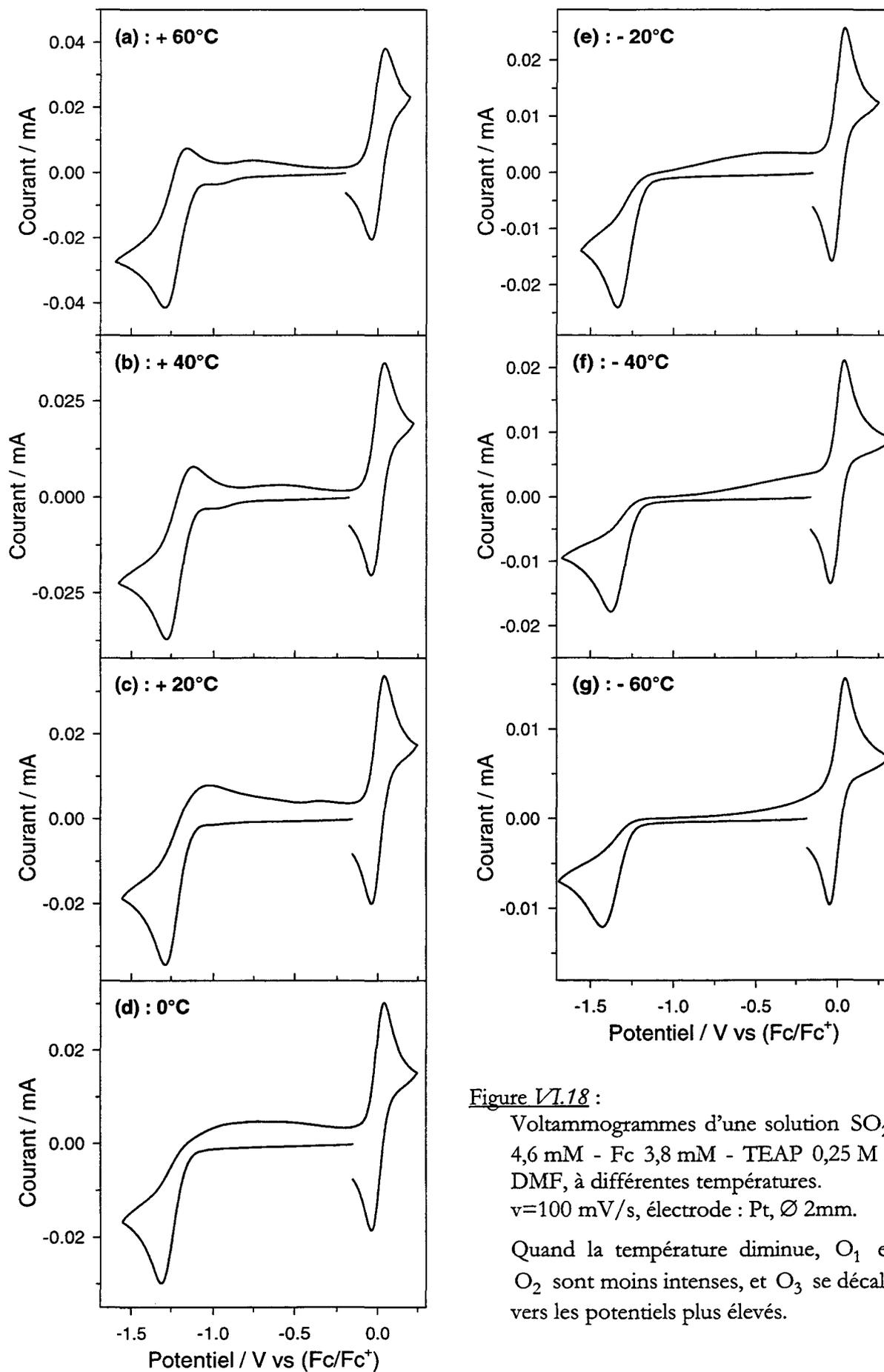


Figure VI.18 :

Voltammogrammes d'une solution SO_2 4,6 mM - Fc 3,8 mM - TEAP 0,25 M - DMF, à différentes températures. $v=100$ mV/s, électrode : Pt, \varnothing 2mm.

Quand la température diminue, O_1 et O_2 sont moins intenses, et O_3 se décale vers les potentiels plus élevés.

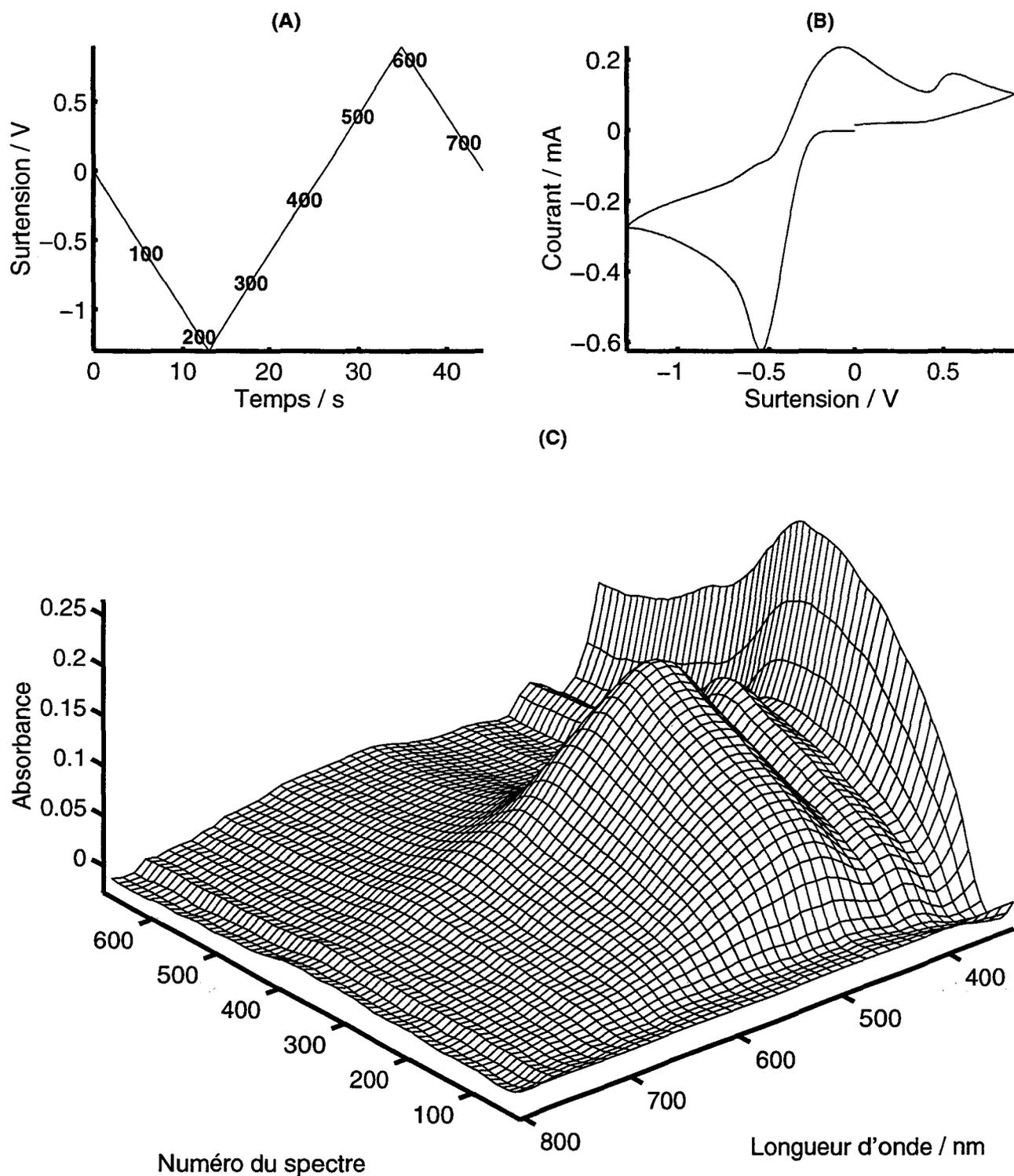


Figure VI.19 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 25 mM - TEAP 0,5 M - DMF dans des conditions de diffusion semi-infinie. $v=100$ mV/s, $T=20^\circ\text{C}$, électrode : Pt, \varnothing 5 mm. L'origine des potentiels est le potentiel d'équilibre de la solution étudiée.

(A) : rampe de potentiel en fonction du temps. Les nombres représentent les numéros des spectres enregistrés au cours de l'expérience.

(B) : voltammogramme obtenu.

(C) : représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde et du numéro du spectre.

intensité, mais elle se décale nettement vers les potentiels plus élevés quand la température diminue. Cette observation nous avait aidés à établir le raisonnement permettant d'expliquer O_3 (cf. § VI.2.2).

Un autre avantage d'utiliser le DMF comme solvant est que le TEAP y est beaucoup plus soluble que dans HMPA (environ 1 M). Nous avons donc pu étudier des solutions plus concentrées en SO_2 , tout en restant dans de bonnes conditions du point de vue électrochimique. L'augmentation de la concentration des solutions est particulièrement intéressante en spectroélectrochimie, car les absorbances mesurées sont alors plus élevées, ce qui facilite beaucoup les mesures et augmente leur précision.

La figure VI.19 présente le résultat d'une expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 -DMF 25 mM, en conditions de diffusion semi-infinie. L'absorbance mesurée est effectivement plus élevée que lors des expériences dans HMPA (cf. chapitre V, § V.4). La figure VI.20 donne deux spectres enregistrés à des potentiels de -350 mV et 650 mV.

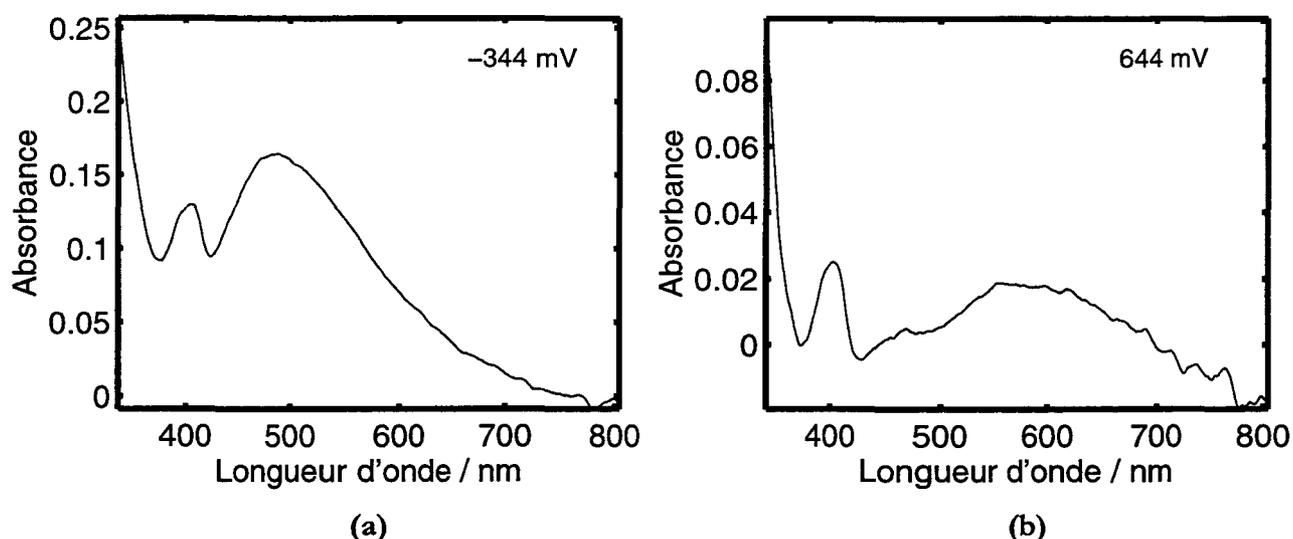


Figure VI.20 : Spectres enregistrés au cours d'une expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution SO_2 25 mM - TEAP 0,5 M - DMF dans des conditions de diffusion semi-infinie.

(a) : spectre 376, enregistré à un potentiel de -344 mV (2^e segment du balayage en potentiel)

(b) : spectre 626, enregistré à un potentiel de +644 mV (3^e segment du balayage en potentiel)

A -344 mV, on observe principalement la bande à 480 nm du complexe rouge, et une bande à 400 nm, que l'on retrouve sur le spectre enregistré à +644 mV. Cette bande à 400 nm est associée à une bande asymétrique à 580 nm : ces deux bandes sont celles de $S_4O_8^{2-}$. Sur le spectre (a), la bande à 580 nm est présente également, mais elle est masquée par la bande à 500 nm, et contribue à la rendre asymétrique.

On y observe les mêmes bandes d'absorption que dans HMPA : à -350 mV, principalement la bande à 500 nm de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, et une bande à 400 nm., que l'on retrouve sur le spectre enregistré à 650 mV. Cette bande est associée à une seconde bande d'absorption moins intense et plus large, située à 580 nm. Ces deux bandes sont celles de $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. Sur le spectre de la figure VI.20.a), l'asymétrie de la bande à 500 nm s'explique probablement par la présence de l'autre bande, à 580 nm. Enfin, on observe également, comme dans HMPA, le pied d'une bande d'absorption dont le maximum est situé dans l'UV. La seule différence par rapport aux observations dans HMPA est que la bande de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ est beaucoup plus intense dans le DMF ; dans HMPA cette bande n'est pas observée pour des solutions de SO_2 à 5 mM. Ceci peut être dû à la différence des concentrations en SO_2 et en TEAP lors des deux expériences, ou indiquer que le complexe rouge est favorisé dans le DMF.

Nous ne présentons pas ici d'ajustements réalisés sur les voltammogrammes de solutions SO_2 -DMF et SO_2 -DMSO, car nous ne disposons pas des estimations des constantes d'équilibre comme dans le cas de l'étude dans HMPA. Faute de valeurs initiales suffisamment proches, les calculs d'ajustement ont tendance à diverger. Ceci indique probablement que les paramètres des différentes réactions sont assez différents d'un solvant à l'autre.

Cependant, la similitude des observations expérimentales en voltampérométrie cyclique dans le DMSO et le DMF, et en spectroélectrochimie dans le DMF, par rapport au HMPA, nous permet de penser que le mécanisme de réduction de SO_2 y est très proche de celui que nous avons établi dans HMPA. Les quelques différences observées peuvent s'expliquer par une variation des valeurs des paramètres des différentes réactions.

CONCLUSION

Nous avons établi un mécanisme qui permet de rendre compte de manière tout à fait satisfaisante de la réduction électrochimique de SO₂ dans HMPA. Ce mécanisme comprend des réactions chimiques en solution, qui ont pu être étudiées séparément (ou presque) par des techniques spectroscopiques, et trois réactions de transfert électronique. Les simulations et ajustements numériques des voltammogrammes confirment la cohérence du modèle ; ces calculs ont permis de déterminer les valeurs des différents paramètres de ces réactions. De plus, en utilisant ce mécanisme et le jeu des paramètres déterminés par ajustement, les résultats expérimentaux obtenus dans d'autres conditions sont remarquablement bien reproduits.

Enfin, la similitude des voltammogrammes de solutions de SO₂ dans le DMSO et le DMF, et les observations spectroélectrochimiques dans le DMF, indiquent que le mécanisme de réduction de SO₂ y est très peu différent de celui que nous avons établi dans HMPA. Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur de notre modèle.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- 1 A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1997), **36(4)**, 363.
- 2 P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.*, (1997), **433**, 223.
- 3 C. P. Andrieux, L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, (1973), **42**, 223, et références.
- 4 D. H. Evans, *Chem. Rev.*, (1990), **90**, 739.
- 5 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Électrochimie, principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- 6 B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), **142(1)**, 26.
- 7 R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, (1972), **11**, 2644.
- 8 D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, (1985), **195**, 345.
- 9 P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **113**, 99.
- 10 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2337.
- 11 C. L. Gardner, D. T. Fouchard, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, (1981), **128**, 2345.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Afin d'étudier le mécanisme de la réduction du dioxyde de soufre dans les solvants non aqueux, nous avons mis en œuvre une approche originale. Une méthode de préparation de solutions réduites stables a été mise au point : SO_2 , en solution dans HMPA, est réduit chimiquement par le lithium. Les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA ainsi obtenues sont stables et le degré de réduction de SO_2 y est contrôlé de manière très précise. La stabilité de ces solutions autorise leur étude par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques.

L'étude spectroscopique et électrochimique des solutions de SO_2 (chapitre III) montre l'existence d'un dimère de SO_2 , S_2O_4 . En particulier, l'étude spectrophotométrique a permis de déterminer la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation de SO_2 , ainsi que les caractéristiques de ces deux espèces (longueur d'onde l'absorption et coefficient d'extinction molaire). L'effet de la présence d'électrolyte support a également été observé : en présence d'électrolyte support, l'équilibre est déplacé vers SO_2 , ce qui est conforme aux prédictions théoriques pour les équilibres faisant intervenir des espèces neutres.

L'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 (chapitre IV) apporte plusieurs informations capitales pour la compréhension du mécanisme de réduction de SO_2 . Nous avons confirmé que SO_2^- est en équilibre avec son dimère, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, et l'étude par RPE a permis d'estimer la constante d'équilibre de cette réaction. L'équilibre est très déplacé vers le dimère, ce qui est confirmé par la voltampérométrie cyclique. L'étude électrochimique montre également que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif, contrairement à ce qu'ont affirmé un certain nombre d'auteurs, et que la dissociation de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en 2SO_2^- est lente.

Enfin, l'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ (chapitre V) indique que plusieurs autres espèces sont présentes à l'équilibre dans ces solutions. L'étude par RPE conduit à la mise en évidence d'une deuxième espèce radicalaire, S_2O_4^- , qui se forme par complexation de SO_2 et SO_2^- . La RPE permet également de mesurer la concentration de S_2O_4^- en solution.

L'étude spectrophotométrique en fonction de la concentration en Li^+ et de la valeur de n montre que S_2O_4^- possède également un dimère, $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. Par l'analyse quantitative des résultats obtenus par ces deux techniques, nous avons pu attribuer les bandes d'absorption observées aux différentes espèces, et accéder aux valeurs des coefficients d'extinction molaire de ces espèces, ainsi qu'aux constantes d'équilibre des deux réactions. En présence d'électrolyte support, une espèce supplémentaire, le complexe rouge $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, est observée; les caractéristiques spectroscopiques de cette espèce ont été déterminées. La modification des constantes d'équilibre liée à l'augmentation de la force ionique a été quantifiée, et se trouve en bon accord avec les prédictions théoriques. Les caractéristiques spectrophotométriques des différentes espèces sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

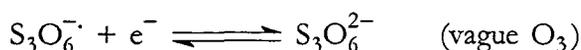
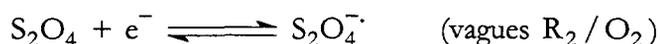
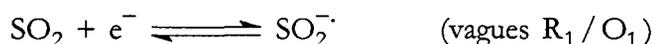
espèce	$\lambda_{\text{Max.}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
SO_2	275,5	2410
S_2O_4	251,5 275,5	2630 3840
SO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	260, 300	
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	498	2670
$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$	391	8900
	398	8100
	411	12500
	595,7	9500

Tableau 1 : caractéristiques spectrophotométriques des différentes espèces dans HMPA, déterminées par l'étude des solutions de SO_2 et des solutions réduites.

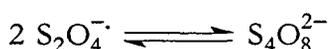
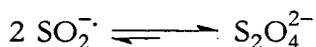
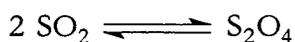
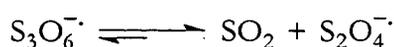
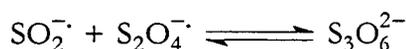
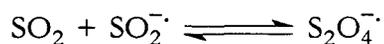
L'étude électrochimique s'est appuyée sur ces résultats, et le mécanisme de la réduction de SO_2 a été en partie élucidé. L'étude par voltampérométrie cyclique de solutions de SO_2 à différentes concentrations (chapitre III) montre l'existence de deux vagues de réduction à des potentiels très proches : une pré vague (R_2), qui correspond à la réduction de S_2O_4 , et une vague principale (R_1), à la réduction de SO_2 . L'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ (chapitre V) confirme l'existence de deux couples redox : $\text{SO}_2 / \text{SO}_2^-$ (vagues R_1 / O_1) et $\text{S}_2\text{O}_4 / \text{S}_2\text{O}_4^-$ (vagues R_2 / O_2). L'étude spectroélectrochimique des solutions de SO_2 et des solutions réduites (chapitre V) a permis de vérifier que les deux études (spectroscopique et électrochimique) sont cohérentes entre elles, ce qui est très important pour valider le mécanisme proposé.

Enfin, tous ces résultats ont été regroupés, et les résultats de l'étude électrochimique des solutions de SO_2 ont fait l'objet d'une analyse plus approfondie (chapitre VI). Ceci nous a conduits à proposer un mécanisme permettant de rendre compte de manière tout à fait satisfaisante de la réduction de SO_2 dans HMPA. Ce mécanisme est rappelé ci-dessous :

• transferts électroniques :



• réactions chimiques en phase homogène :



La simulation et l'ajustement numérique des voltammogrammes montrent la cohérence de ce mécanisme et permettent d'accéder aux paramètres caractéristiques des différentes réactions du modèle. Enfin, ce modèle s'applique également à d'autres solvants que HMPA.

Le mécanisme de la réduction de SO_2 est donc maintenant mieux connu, et l'intérêt de la démarche originale qui a été suivie apparaît clairement. Cette démarche devrait pouvoir être appliquée facilement à d'autres systèmes électrochimiques complexes.

ANNEXES

Annexe 1 :

Identification of stable products of the chemical reduction of sulfur dioxide in HMPA.

E. Potteau, J.P. Lelieur, E. Levillain

New Journal of Chemistry, 1997, **21**, 521-524.

Annexe 2 :

Identification of S_2O_4 in sulfur dioxide solutions in HMPA.

E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur

à paraître dans le *New Journal of Chemistry*.

Annexe 3 :

Electrochemical study of polythionite solutions in HMPA.

E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur

Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, **436**, 271-275.

ANNEXE 1

Identification of stable products of the chemical reduction of sulfur dioxide in HMPA.

E. Potteau, J.P. Lelieur, E. Levillain

New Journal of Chemistry, 1997, **21**, 521-524.

Identification of stable reduction products of sulfur dioxide in HMPA

E. POTTEAU, J. P. LELIEUR and E. LEVILLAIN

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 CNRS),
Hautes Études Industrielles (HEI), 13, rue de Toul, 59046 Lille cedex, France.

Received January 28, 1997; accepted March 12, 1997.

Abstract. – We show that the products of the chemical reduction of sulfur dioxide by lithium can be stabilized in HMPA. These products are characterized through the investigation of $\text{Li}(\text{SO}_2)_n/\text{HMPA}$ solutions that are quite stable. The adjustment of the SO_2/Li ratio, i.e. of n , allows the relative concentration of the reduced species in solution at equilibrium to be modified. The SO_2^- and S_2O_4^- ions have been identified in solution and characterized by spectrophotometry and by ESR spectroscopy. The variation of the concentration of the S_2O_4^- ion versus n shows that S_2O_4^- is the least reduced polythionite ion and that it is partly dimerized to give $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

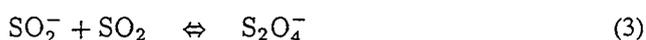
Résumé. – Identification de produits stables de la réduction chimique du dioxyde de soufre dans HMPA. Nous montrons qu'il est possible de stabiliser les produits de la réduction chimique du dioxyde de soufre par le lithium dans HMPA. Ces produits ont été caractérisés par l'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n/\text{HMPA}$. L'ajustement du rapport SO_2/Li , i.e. de n , permet de modifier la répartition des espèces réduites en solution. Les ions SO_2^- et S_2O_4^- ont été observés en solution et caractérisés par spectrophotométrie et par spectroscopie RPE. La variation de la concentration de l'ion S_2O_4^- avec la stoechiométrie n montre que S_2O_4^- est le polythionite de degré supérieur et qu'il est partiellement dimérisé en $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$.

Introduction

The present understanding of the electrochemical reduction of sulfur dioxide is not satisfactory¹⁻⁷. All authors agree that the first reduction step can be described by the following electrochemical reaction:



Several chemical reactions coupled to this reduction have been proposed but there is no general agreement. However, most of the authors suggest that the SO_2^- ion intervenes in at least two homogeneous chemical reactions:



These reactions depend strongly on the solvent and on the supporting electrolyte used¹. The spectroscopic characteristics of SO_2^- , S_2O_4^- , and $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ions have previously been obtained from the electrolysis, not perfectly controlled, of sulfur dioxide solutions^{3, 5-7}.

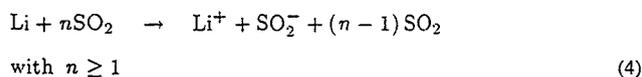
The study of the electrochemical reduction of sulfur dioxide in nonaqueous solvents led us to determine a way of stabilizing species resulting from this reduction. We show, in this paper, that it is possible to stabilize these species in sulfur dioxide solutions in HMPA if sulfur dioxide is chemically reduced by an alkali metal. The reduction of sulfur dioxide by an alkali metal has already been performed in dimethylsulfoxide (DMSO)⁸⁻⁹ and in dimethylformamide (DMF)⁸. In the first case, it was shown that the species produced by the reduction of sulfur dioxide reacted with DMSO⁹. In the second case, the experiment has been performed with a saturated sulfur dioxide solution (15 M) in DMF⁸, which for such high concentrations can no longer be considered as a solution

of sulfur dioxide in DMF. It has already been mentioned that this solvent can be reduced by alkali metals ¹⁰.

Experimental section

We have used HMPA as a solvent because it is not reduced by alkali metals ¹¹, and also because it is known to stabilize radical species ^{4, 12}. We chose lithium because it dissolves in HMPA to give solvated electrons ¹¹ and it is easy to use in a glove box. HMPA (Aldrich, 99%) was dried on NaH for at least 24 h, then distilled twice at 100 °C ¹³. The purity of HMPA was controlled qualitatively by adding silver nitrate in order to check for the absence of chloride anions and amines ¹¹. SO₂ (Air Liquide, >99.7%) was purified on H₂SO₄ and then on P₂O₅ ¹⁴. Lithium (Fluka, 99%) was used as received. In the following SO₂ will be called the thionite ion and the ions mentioned above, such as S_nO_{2n}²⁻ (or S_nO_{2n}⁻), will be named polythionite ions by analogy with the polysulfide ions S_n²⁻ (or S_n⁻). Polythionite solutions (Li(SO₂)_n/HMPA) are prepared in a glove box with a dry oxygen-free argon atmosphere.

In order to prepare the reduced sulfur dioxide solutions, a concentrated SO₂/HMPA solution is first prepared by SO₂ condensation on HMPA at 77 K, and its concentration is determined by volumetry of SO₂ in the gas phase. A weighted mass of lithium is then added to this solution. We can reasonably consider that lithium first dissolves in HMPA to give solvated electrons, which then reduce SO₂. The overall reaction for the preparation of polythionite solutions is the following:



The adjustment of the SO₂/Li ratio, i.e. of n , allows the distribution of reduced species in solution to be modified, and therefore, to study them selectively at equilibrium. It is important to note that the stoichiometry n is always larger (or equal) to one (otherwise, an excess of lithium would remain in the solution under the form of solvated electrons, without reaction with sulfur dioxide). Consequently, this result confirms that the reduction of sulfur dioxide is monoelectronic.

The main difficulty of this preparation is due to the existence of an equilibrium between SO₂ dissolved in solution with SO₂ present in the gas phase. The determination of the concentration of sulfur dioxide in solution requires one to take into account the content of the gas phase. This is necessary to determine the true stoichiometry n . It seems that this phase equilibrium has never been taken into account in the literature. We have measured the vapor pressure of sulfur dioxide in HMPA vs. the initial concentration of SO₂ and we have found, for example, 2 mmHg for 1 M in SO₂ and 8 mmHg for 3 M. The solubility of SO₂ has been estimated at 15 M, i.e. 2.8 moles of SO₂ per mole of HMPA. In order to minimize SO₂ losses, we have minimized the volume of the gas phase in relation to the volume of the liquid phase and calculated the value of n for each investigated solution by taking into account the content of the gas phase.

The polythionite Li(SO₂)_n/HMPA solutions (for example 50 mM) obtained by this method are blue and become colorless or slightly yellow when n is close to one. Their absorption spectra are perfectly stable.

Results and discussion

The study of Li(SO₂)_n/HMPA solutions (at constant lithium concentration) by ESR (Bruker ESP 300, X band) shows that we can observe two radical ions at equilibrium: SO₂⁻, characterized by $g=2.0044 \pm 0.0001$ with a width of 3.28 ± 0.01 G, and S₂O₄⁻ characterized by $g=2.0055 \pm 0.0001$ with a width of 0.38 ± 0.02 G. The variation of the area of the ESR signals versus n (Fig. 1) allowed us to assign the experimental signals: SO₂⁻ and S₂O₄⁻ are both observed for n close to one while for $n > 1.5$, only S₂O₄⁻ is observed. The area of the ESR signal assigned to S₂O₄⁻ (Fig. 2) is practically stoichiometry-independent for $n > 2.5$. This shows that S₂O₄⁻ is the least reduced polythionite ion in HMPA. (Consequently, a radical ion such as S_xO_{2x}⁻, with $x > 2$, cannot exist, otherwise the concentration of S₂O₄⁻ would decrease for $n > 2.5$. Such an argument has been made for the existence of the S₄⁻ radical anion in polysulfide solutions ¹⁵.) It can be noted that similar ESR characteristics have been

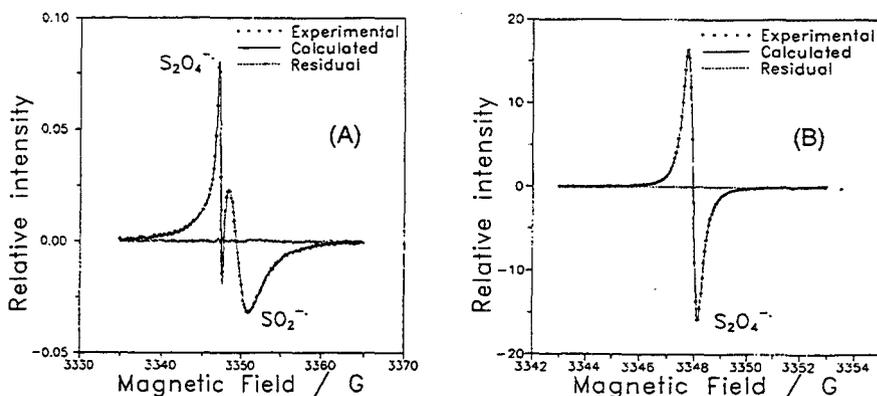


Figure 1. - ESR spectrum of Li(SO₂)_n/HMPA solutions, with [Li⁺]=50 mM. (A) $n=1 \pm 0.04$, (B) $n=3 \pm 0.01$.

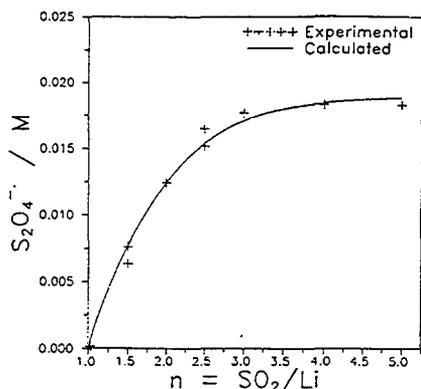


Figure 2. – Concentration of $S_2O_4^{2-}$ versus n . Experimental values are deduced from the ESR area obtained for $Li(SO_2)_n/HMPA$ solutions. All solutions were with $[Li^+] = 50$ mM. The line is calculated from the model described by eqs 5 and 6.

given for SO_2^- and $S_2O_4^-$ from electrolyzed sulfur dioxide solutions^{2,5}.

Absorption spectra (Varian-Cary 2200) recorded for several values of n (Fig. 3) allow the absorption bands (Table I) to be assigned. In particular, the absorbances

at 590, 405, and 395 nm increases with n as the area of the ESR signal of $S_2O_4^-$. The ESR area allows the concentration of $S_2O_4^-$ for each value of n to be determined. (The ESR spectrometer has been calibrated by using the S_3^- radical anion as an ESR standard¹⁵.) From the absorbance at 590 nm the value of the molar extinction coefficient of $S_2O_4^-$ is found to be $4300 M^{-1} cm^{-1}$.

Table I. – Spectrophotometric characteristics of SO_2 , SO_2^- , $S_2O_4^{2-}$, and $S_2O_4^-$.

Species	Wavelength (nm)	Origin
SO_2	270	Obtained from $SO_2/HMPA$ solutions.
$S_2O_4^{2-}$	300	Obtained from $Li(SO_2)_n/HMPA$ solutions.
SO_2^-	345, 615 ^a	Absorbance decreases as n increases.
$S_2O_4^-$	300, 395, 405, 590	Absorbance increases as n increases.

^a The absorption band of SO_2^- at 615 nm, has never been reported in the literature.

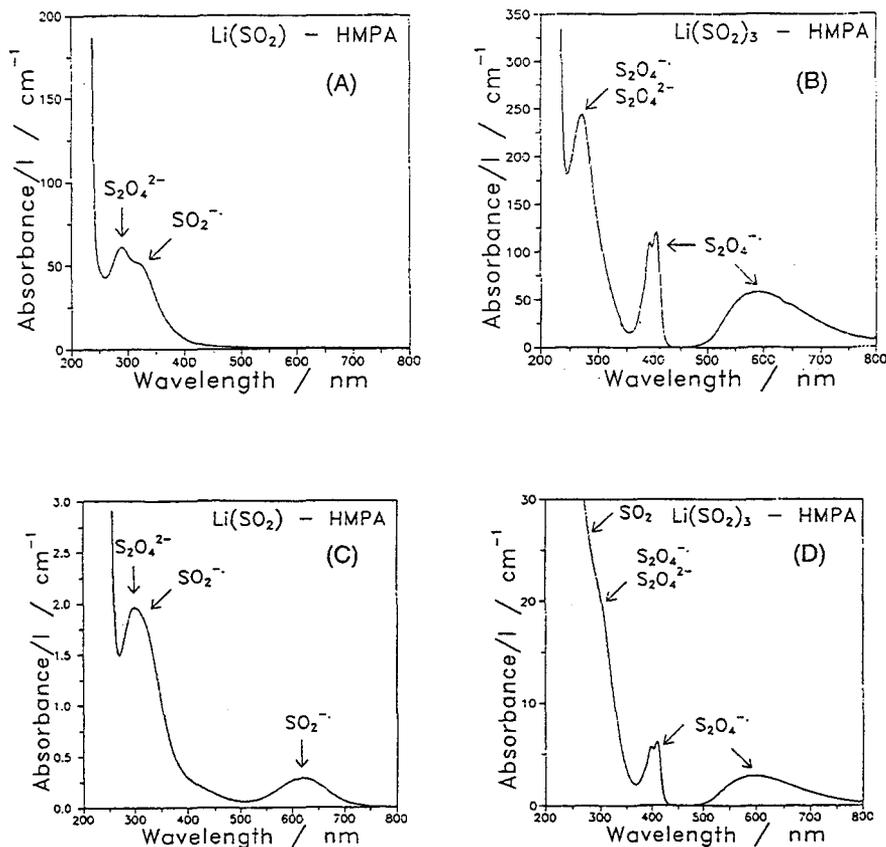
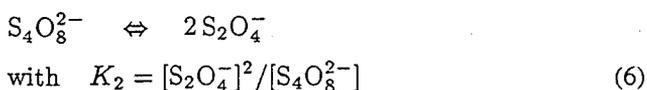
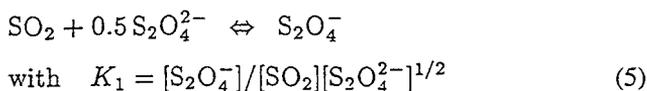


Figure 3. – Absorption spectra of $Li(SO_2)_n/HMPA$ solutions. Note that the absorbance has been divided by the optical pathlength. (A) $n = 1 \pm 0.04$, $[Li^+] = 50$ mM; (B) $n = 3 \pm 0.01$, $[Li^+] = 50$ mM; (C) $n = 1 \pm 0.04$, $[Li^+] = 5$ mM; (D) $n = 3 \pm 0.01$, $[Li^+] = 5$ mM.

Using a nonlinear least-squares method, we have adjusted the variation of the experimental concentration of $S_2O_4^{2-}$ versus n to that expected from a model composed of two chemical reactions describing the investigated system. The only satisfactory adjustment has been obtained with a model composed of the following chemical reactions:



Eq 5 results from eqs 2 and 3. We have considered that SO_2 is fully dimerized because the study of $Li(SO_2)_n/HMPA$ solutions shows that the equilibrium, described by eq 2, strongly favors $S_2O_4^{2-}$. Our experimental ESR data also show that the relative concentration of SO_2 decreases sharply when n increases, and that it can be neglected for n larger than about 1.5.

It is necessary to take into account a dimerization equilibrium involving $S_2O_4^-$ (eq 6) in order to obtain

a very satisfactory adjustment to the experimental curve (Fig. 2). The dimer species has not yet been identified from spectroscopic techniques ($S_4O_8^{2-}$ probably has an absorption band in the UV region, as does $S_2O_4^{2-}$), but the present analysis strongly suggests its existence.

The model described above (eqs 5 and 6) is relatively simple and it allows the K_1 and K_2 equilibrium constants to be determined: $K_1 = 1.33 M^{-1/2}$ and $K_2 = 2.4 \times 10^{-2} M$. These constants cannot be compared to literature results.

Conclusion

These results allow us to conclude that it is possible to prepare well-controlled reduced sulfur dioxide solutions in HMPA. We can consider that $Li(SO_2)_n/HMPA$ solutions are a promising tool to determine the mechanism of the electrochemical reduction of sulfur dioxide in nonaqueous solvents.

Acknowledgments

One of the authors (EP) wishes to thank the Ministère de l'Éducation Nationale et de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for granting her a doctoral scholarship.

References

- Gardner C. L., Fouchard D. T., Fawcett W. R., *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 2337.
- Laman F. C., Gardner C. L., Fouchard D. T., *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3130.
- Knittel D., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, **195**, 345 and references therein.
- Kim B. S., Park S. M., *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(1), 26 and references therein.
- Kastening B., Gotiša-Mihelcic B., *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **100**, 801.
- Magno F., Mazzocchin G. A., Bontempelli G., *J. Electroanal. Chem.*, 1974, **57**, 89.
- Anantaraman A., Archambault P., Day R., Gardner C., *Proc. Electrochem. Soc.*, 1984, **84**(1), 231.
- Rehorek D., Wondra M., Henning H., Goodall D. C., *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **102**, L19 and references therein.
- Gill J. B., Goodall D. C., Harrison W. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 2995.
- Rauh R. D., Shuker F. S., Marston J. M., Brummer S. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1761.
- Van Andel P. J. M., Wonders A. H., Barendrecht E., *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **301**, 87.
- Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, 1971, **29**(1), 87.
- Mann C. K., "Nonaqueous solvents for electrochemical use." In *Electroanalytical Chemistry*, Bard A. J., Ed., Dekker, New York, 1969, Vol. 3, p 92.
- Burow D. F., "Liquid sulfur dioxide." In *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Lagowski J. J., Ed., Academic, New York, 1966, Vol. III, p 137.
- Levillain E., Leghié P., Gobeltz N., Lelieur J. P., *New J. Chem.*, 1997, 21.

ANNEXE 2

Identification of S_2O_4 in sulfur dioxide solutions in HMPA.

E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur

à paraître dans le *New Journal of Chemistry*.

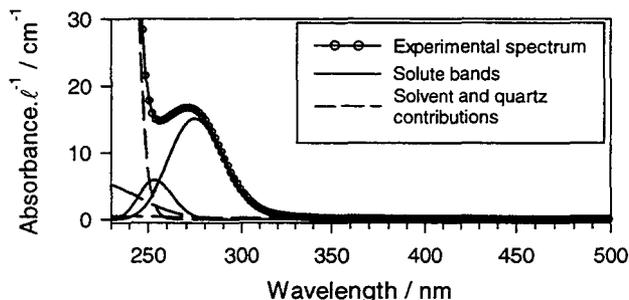
Identification of S₂O₄ in sulfur dioxide solutions in HMPA

Elisabeth POTTEAU, Eric LEVILLAIN, Jean-Pierre LELIEUR*.

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 CNRS)

Hautes Etudes Industrielles (HEI) 13, Rue de Toul - 59046 Lille Cedex (France)

Fax : (33) 3 28 38 48 04 - E-mail : lelieur@hei.fr



Identification of S₂O₄ in sulfur dioxide solutions in HMPA

E. Potteau, E. Levillain, J.-P. Lelieur
(Lille, France)

The characteristics of the UV/visible absorption spectra of SO₂ solutions in HMPA have been accurately determined. The decomposition of the spectra by a non-linear least squares method shows the existence of two bands. The analysis of the absorbance variations of each band versus the total SO₂ concentration shows that SO₂ is in equilibrium with a dimer species S₂O₄. The quantitative analysis of these variations allows to determine the equilibrium constant of the dissociation of S₂O₄ (into two SO₂ units) : $K = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. The influence of the addition of a supporting electrolyte has been examined : it shifts the equilibrium towards SO₂, as expected for equilibria involving neutral species.

The existence of S₂O₄ is also supported by the Raman spectra of SO₂-HMPA solutions.

These results have been correlated with the electrochemical study : the S₂O₄ reduction is observed as a prewave on the cyclic voltammograms, at a potential higher than that of the reduction of SO₂ by about 150 mV. This is also indicated

by the difference of the electron affinity of these two species, which have been computed here. Moreover, the intensity of the prewave is related to the concentration of S_2O_4 in the solution. This confirms both the existence of this species and the attribution of the prewave to its reduction.

Identification de S_2O_4 dans les solutions de dioxyde de soufre dans HMPA.

Les caractéristiques des spectres d'absorption UV/visible des solutions de SO_2 dans HMPA ont été déterminées avec précision. La décomposition des spectres par une méthode de moindres carrés non linéaires indique l'existence de deux bandes d'absorption. L'étude des variations d'absorbance de chaque bande avec la concentration totale en SO_2 montre que SO_2 est en équilibre avec une espèce dimère S_2O_4 . L'analyse quantitative de ces variations permet de déterminer la constante d'équilibre de la dissociation de S_2O_4 (en $2 SO_2$) : $K = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. L'influence de l'ajout d'un électrolyte support a été examinée : l'équilibre se déplace vers SO_2 , comme prévu pour les équilibres faisant intervenir des espèces neutres.

L'existence de S_2O_4 a également été mise en évidence par spectroscopie Raman des solutions SO_2 -HMPA.

Ces résultats ont été corrélés avec l'étude électrochimique : la réduction de S_2O_4 est observée sous la forme d'une pré vague sur les voltammogrammes, à un potentiel supérieur d'environ 150 mV par rapport à la réduction de SO_2 . Le calcul de l'affinité électronique de ces deux espèces indique également une réduction légèrement plus facile pour S_2O_4 . De plus, l'intensité de la pré vague est liée à la concentration de S_2O_4 dans la solution. Ceci confirme à la fois l'existence de cette espèce et l'attribution de la pré vague à sa réduction.

Introduction

The study of the reduction of sulfur dioxide in nonaqueous solvents led us to determine a way of stabilizing the reduced species of sulfur dioxide. We have recently shown¹ that these species, resulting from the chemical reduction of sulfur dioxide by lithium, can be stabilized in hexamethylphosphoramide (HMPA). The polythionite solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n - \text{HMPA}$, obtained by this method, have been investigated by ESR and UV/visible absorption spectroscopy.¹ In the spectrophotometric study, a quantitative analysis of the absorption spectra is currently in progress ; for that purpose, it is necessary to know the value of the molar extinction coefficient of sulfur dioxide in HMPA. To our knowledge, this value is not reported in the literature. The spectrophotometric study of SO_2 -HMPA solutions was performed in order to determine the spectrophotometric characteristics of SO_2 .

This study gave evidence of a dimerization equilibrium of SO_2 in HMPA, as it will be reported in the present paper. The existence of a sulfur dioxide dimer S_2O_4 in solution has only been proposed once : Devèze and Rumpf² investigated by spectrophotometry SO_2 solutions in nonpolar solvents. They observed a deviation from Beer-Lambert's law, which they interpreted as the autoassociation of SO_2 into a dimer species, but no spectroscopic characterization of this species was given. However, S_2O_4 was observed in gaseous SO_2 ,³ in liquid SO_2 ,⁴ and in SO_2 trapped in argon matrices at 20 K.⁵ Moreover, the cyclic voltammetric study of polythionite solutions⁶ suggested the existence of S_2O_4 in SO_2 -HMPA solutions. Another aim of the present work was then to identify the S_2O_4 species in SO_2 -HMPA solutions.

Several authors studied SO_2 solutions in nonaqueous solvents, because SO_2 is known to form charge-transfer complexes with Lewis bases.⁷⁻¹⁰ These complexes are characterized by

a UV/visible absorption band at about 290 nm. The most widely studied complexes result from the interaction of SO₂ with amines,^{7,8} but SO₂ can also form complexes with aromatic compounds, olefines, and oxygenated compounds.^{9,10}

We present in this paper a detailed spectrophotometric study of sulfur dioxide solutions in HMPA. These results are correlated with Raman spectra, and with the prewave observed in cyclic voltammetric experiments performed on the same solutions. These techniques give evidence of the dimerization of SO₂ in HMPA.

Experimental section

Materials

The reasons for choosing hexamethylphosphoramide (HMPA) as a solvent have been given elsewhere.⁶ HMPA (Aldrich, 99%) is dried on NaH during at least 24 h, then distilled twice at 100°C.¹¹ SO₂ (L'Air Liquide, >99,7%) is purified on H₂SO₄ then on P₂O₅.⁴ Tetraethylammonium perchlorate (TEAP, Fluka, >99%) is dried *in vacuo* at 150°C for at least 24 h. It is used as a supporting electrolyte at a concentration of 0.1 mol.dm⁻³.

Apparatus

UV/visible absorption spectra have been recorded using a Perkin-Elmer Lambda 19 UV/vis/NIR spectrophotometer. The spectra have been recorded at room temperature between 230 (solvent cut-off) and 600 nm. The large concentration range investigated implied the use of optical cells with different pathlength, between 0.1 mm and 5 mm. In order to simplify the presentation of the data, the absorbance value has been divided by the optical pathlength expressed in centimeters.

Raman spectra have been recorded using a Dilor Labram micro-Raman spectrometer coupled to a microscope fitted with a 10x objective, and equipped with a 1024x256 pixels CCD array. The excitation line was the 632.8 nm radiation from a He-Ne laser (2 mW incident power on the sample).

Cyclic voltammetric experiments have been carried out at $20^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ with a BAS 100 B electrochemical analyzer, in a three-electrode cell. The working electrode is a 2 mm diameter platinum disk, polished to a mirror finish. The auxiliary electrode is a 2 mm diameter tungsten rod and a platinum wire is used as a quasi-reference electrode. The ferrocene/ferricinium (Fc/Fc^+) couple is used as an internal potential reference, according to the procedure recommended by IUPAC.¹² An ohmic drop compensation was applied when necessary.

Computational details

It will be shown below that a quantitative analysis of the absorption spectra requires the use of decomposition techniques. The decomposition method is based on the non-linear least squares algorithm of Levenberg-Marquardt,¹³ and is performed with a software developed in our laboratory. All decompositions of the absorption spectra have been performed on the energy scale, but the spectra are displayed on the wavelength scale. We have shown¹⁴ that it is necessary to take into account the contributions of the solvent and of the quartz of the cell windows, because the spectra are recorded without any optical cell in the reference beam. The contribution of the quartz is weak but not negligible : the absorbance of quartz increases smoothly below 500 nm. It was taken into account as previously described¹⁴ : it has been adjusted to the long wavelength wing of a gaussian band arbitrarily centered at 185 nm with a half-width of $35\,000\text{ cm}^{-1}$. These parameters are kept constant for all

decompositions, but the maximum absorbance of this band is a variable parameter in the fit process because the thickness of the windows of the optical cells depends on the cell. The very fast increase of the absorbance of the solvent near 230 nm has been described by the sum of two gaussian profiles, arbitrarily centered at 225 nm with half-widths of 3500 cm^{-1} and 8500 cm^{-1} , respectively. Those parameters have been determined for the pure solvent, and they are kept constant in the decomposition of the absorption spectra of the SO_2 -HMPA solutions.

The energy levels of SO_2 and S_2O_4 have been calculated using Wavefunction's Spartan molecular modeling tool¹⁵ at the Hartree-Fock level, with the 6-31G* basis set.

Results and discussion

Spectrophotometric study of SO_2 -HMPA solutions

The UV/visible absorption spectrum of a SO_2 -HMPA solution displays only one absorption maximum, at about 270 nm (Fig. 1). This band is partly overlapped by the solvent absorption, and it is necessary to decompose the spectra in order to get an accurate measurement of the absorbance of the solute. The spectra cannot be decomposed with a single gaussian profile, which is the most usual lineshape for solution spectra.¹⁶ The spectra cannot be satisfactorily decomposed either with a lorentzian or a log-normal lineshape. Therefore, it is necessary to use a model with two gaussian bands. During the decomposition procedure of each spectrum, the parameters of these two bands (wavelength at the absorbance maximum, linewidth and maximum absorbance) are allowed to vary. A given spectrum is completely described by the final set of these parameters. For each of the 15 spectra which were decomposed, the parameters of each band are similar: one absorption band is located at

$\lambda_1 = 251.5 \pm 0.5$ nm, with a linewidth $\Delta\bar{\nu}_1 = 4200 \pm 200$ cm^{-1} ; for the second absorption band, $\lambda_2 = 275.5 \pm 0.6$ nm and $\Delta\bar{\nu}_2 = 4500 \pm 100$ cm^{-1} .

Fig. 1 shows one of the spectra after decomposition. With this model, the adjustment is very satisfactory, as indicated by the residue (Fig. 1-b : note that the residue is plotted on a 10-fold expanded scale). The absorbance values given by the decomposition are plotted in Fig. 2 versus C_0 (the total SO_2 concentration). For the λ_1 band, the absorbance increases faster than C_0 , while the variation of the absorbance of the λ_2 band with C_0 is linear. Consequently, these two bands cannot be assigned to the same species.

The existence of two absorption bands for SO_2 in solution was already mentioned by Eugène *et al.*,¹⁷ in dimethylacetamide. After subtracting the solvent spectrum, two absorption maxima are observed, at 263 and 275 nm. No further interpretation was given by these authors. On the other hand, Booth *et al.*,¹⁰ in their study of the complexation of SO_2 with olefines and aromatic compounds, observed a major absorption band at about 290 nm, and, in some cases, a second band at a shorter wavelength. This second band is assigned to the SO_2 -solvent charge-transfer complex. We can discuss this hypothesis in the case of SO_2 -HMPA solutions ; let us suppose the existence of a complex species X, which results from the complexation of SO_2 with HMPA :



The equilibrium constant of this reaction is given by :

$$K = \frac{[\text{X}]}{[\text{SO}_2]} \quad (2)$$

(HMPA being the solvent, its activity is taken equal to unity). Moreover, the total amount of SO_2 is constant. Combining this with equation (2), it comes that :

$$[\text{X}] = C_0 \cdot \frac{K}{1+K} \quad (3)$$

[X] increases linearly with C_0 , so does its absorption band (in the range of dilute solutions). The absorbance of the λ_1 band increases faster than C_0 . Consequently, this band cannot be assigned to a SO_2 -HMPA complex with only one SO_2 unit, because its absorbance would increase linearly with C_0 , as given by eq. (3). The λ_1 band must then be assigned to a species containing more than one SO_2 unit, *i.e.* $(\text{SO}_2)_n$. In the cyclic voltammetric study of polythionite solutions,⁶ the S_2O_4^- species is well identified, and can be oxidized. This oxidation cannot lead directly to two SO_2 molecules, because of the Franck-Condon principle, which states that the molecule configuration cannot change during the electron transfer. This suggests the existence of a sulfur dioxide dimer, S_2O_4 , in SO_2 -HMPA solutions, at least as a transitory species. Consequently, we propose that the λ_1 band is due to an associated species containing two SO_2 molecules. SO_2 and its dimer species, S_2O_4 , are in equilibrium following the reaction :



$[\text{S}_2\text{O}_4]$ will increase faster than C_0 , because the dimer species is favored (compared to SO_2) at high concentrations. The λ_1 band must then be assigned to the S_2O_4 species.

Let us now examine quantitatively the variations of the absorbance of the λ_1 and λ_2 bands versus C_0 . The absorbances are given by the decomposition of the spectra (Fig. 2). The absorbance of the λ_1 band is written :

$$\frac{A(\lambda_1)}{\ell} = \varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1) \cdot [\text{S}_2\text{O}_4] \quad (5)$$

$[\text{S}_2\text{O}_4]$ is expressed as a function of C_0 and K , the equilibrium constant for the dissociation of S_2O_4 into two SO_2 units (eq. 4). This gives the theoretical expression of $A(\lambda_1)/\ell$ versus C_0 , with two parameters : K and $\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1)$. This equation was fitted to the experimental

curve by using a non-linear least-squares method.¹³ The values obtained for the two parameters are :

$$K = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_1) = 2630 \pm 100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

The calculated curve for $A(\lambda_1)/\ell$ versus C_0 (using these values) is plotted in Fig. 2-a (solid line).

Taking this value of K , the variation of $[\text{SO}_2]$ with C_0 can be calculated. The curve obtained is not linear : $[\text{SO}_2]$ increases less than C_0 . The absorbance variation of the λ_2 band versus C_0 is linear, consequently this band cannot be assigned either to SO_2 only, or to S_2O_4 only. It must result from the superposition of two bands at very near wavelengths, which cannot be discriminated in the decomposition of the spectra. We can then write :

$$\frac{A(\lambda_2)}{\ell} = \varepsilon(\text{SO}_2, \lambda_2) \cdot [\text{SO}_2] + \varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_2) \cdot [\text{S}_2\text{O}_4] \quad (6)$$

Expressing $[\text{SO}_2]$ and $[\text{S}_2\text{O}_4]$ as functions of C_0 and K , we obtain the expression of $A(\lambda_2)/\ell$ versus C_0 . The calculation process is the same as for the λ_1 band, and it gives :

$$\varepsilon(\text{SO}_2, \lambda_2) = 2410 \pm 440 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(\text{S}_2\text{O}_4, \lambda_2) = 3840 \pm 230 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

The calculated absorbance curve is displayed in Fig. 2-b (solid line).

The value of K is less than unity, which indicates that the equilibrium favors the dimer species S_2O_4 . This can be considered as a surprising result, because this species has never been identified in solution. However, the second absorption band (λ_1) cannot be seen unless the spectra are decomposed, which has never been done for SO_2 solutions before this work.

Moreover, most of the previous studies were performed at low concentrations, for which SO₂ is still the major species (references given in ¹ and ⁶).

Previous studies have shown¹⁰ that the molar extinction coefficient of SO₂ increases strongly when SO₂ is complexed. In these cases, the absorption band must in fact be assigned to the SO₂ unit inside the complex. Booth *et al.*¹⁰ explained this enhancement of the absorption band by an increase of the 290 nm transition probability within the SO₂ molecule, due to the proximity of the molecule complexed with SO₂. Consequently, the ε values of SO₂ in solution depend strongly on the solvent :

* nonpolar solvents (no complex formed)⁹ : $\epsilon \approx 300 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

* oxygenated solvents⁹ : $\epsilon \approx 600\text{-}800 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

* aromatic compounds⁹ : $\epsilon > 1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

* amines⁷ : ε much higher (5000 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹ for the SO₂-trimethylamine complex)

In HMPA, the values obtained are between 2500 and 4000 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹. These high values indicate that both SO₂ and its dimer are complexed with the solvent. This was expected because HMPA (formula : ((CH₃)₂N)₃PO) has several nucleophilic sites (N and O atoms). It is then a strong Lewis base.

Spectrophotometric study of SO₂-TEAP-HMPA solutions

Addition of a supporting electrolyte is necessary for electrochemistry experiments. The dimerization equilibrium of SO₂ can be displaced because of the strong increase of the ionic strength due to the presence of this salt at high concentration. This led us to examine the influence of the addition of TEAP on the UV/visible absorption spectra of SO₂-HMPA solutions, as TEAP is the supporting electrolyte used in our electrochemistry experiments (see below).

The procedure followed for SO₂-HMPA solutions is also used : the absorption spectra are decomposed, then the absorbance of the λ₁ and λ₂ bands allows to calculate the SO₂ and S₂O₄ concentrations in the solution, since the ε values are now known. Fig. 3 displays these concentrations versus C₀, for solutions without TEAP, and for solutions containing 0.1 mol.dm⁻³ TEAP. With the addition of TEAP, [SO₂] increases while [S₂O₄] decreases.

For the dissociation reaction of S₂O₄ (eq. 4), the equilibrium constant is given by^{18,19} :

$$K = \frac{(\gamma_{\text{SO}_2})^2 \cdot ([\text{SO}_2])^2}{\gamma_{\text{S}_2\text{O}_4} \cdot [\text{S}_2\text{O}_4]} \quad (7)$$

where γ_i is the activity coefficient of the i species. SO₂ and S₂O₄ being rather similar species, it can be supposed that γ_{SO₂} ≈ γ_{S₂O₄} = γ. At infinite dilution, the activity coefficients are equal to unity ; this gives :

$$K = \gamma \cdot K_{\text{dil}} \quad (8)$$

SO₂ and S₂O₄ are neutral species, so the Debye-Hückel theory cannot be used to calculate their activity coefficient.¹⁹ The equation of Debye and McAulay¹⁹ must be applied instead :

$$\ln(\gamma) = c \cdot \mu \quad (9)$$

where μ is the ionic strength. c depends on the temperature, on the ionic radii of the ions present in the solution, and on the dielectric constant of the solvent and solute. c is positive if the dielectric constant of the solute is lower than that of the solvent, and negative otherwise.¹⁹

K can then be written :

$$K = K_{\text{dil}} \cdot e^{c \cdot \mu} \quad (10)$$

At room temperature, the dielectric constant of liquid SO₂⁴ is 13, and that of HMPA¹¹ is 29.6. Therefore, c is positive, and K will increase when the ionic strength increases ; in other words, the equilibrium will be shifted towards SO₂ when a salt is added. This fits well with the

experimental observations : in the presence of TEAP, $[\text{SO}_2]$ is increased while $[\text{S}_2\text{O}_4]$ is decreased.

Raman study of SO_2 -HMPA solutions

Table 1 presents the wavenumbers measured on the Raman spectra of SO_2 -HMPA solutions at two concentrations, and those of the Raman bands of SO_2 in the gas phase⁴. For a dilute solution ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), we observed only the ν_1 vibration, nearly at the same frequency as in gaseous SO_2 . The two other bands are too weak to be observed at this concentration. In a concentrated SO_2 -HMPA solution ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), where S_2O_4 is the major species, the three Raman bands are observed, but their wavenumbers are shifted compared to those of gaseous SO_2 (Table 1).

Nxumalo and Ford²⁰ computed several possible structures for the sulfur dioxide dimer, and they computed the vibration frequencies for each of the three most probable structures. They found that these frequencies are shifted by about $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ compared to those of SO_2 . In the gas phase, S_2O_4 is a Van der Waals complex where each SO_2 unit is slightly distorted, which results in a shift of the vibration frequencies. Moreover, the bond between the two SO_2 units is too weak to give rise to a new vibration band.

The shift of the Raman bands observed for concentrated SO_2 -HMPA solutions relative to the frequencies observed for SO_2 in the gas phase (table 1) are of the same order of magnitude as those calculated for S_2O_4 ²⁰ ; this confirms the presence of S_2O_4 in solution.

Electrochemical study

Typical cyclic voltammograms recorded on a Pt electrode for SO_2 -HMPA solutions are displayed in Fig. 4. Two reduction peaks can be seen at very close potentials. This is also

observed for a glassy carbon electrode in HMPA, and Kim and Park²¹ observed a similar splitting in DMSO, but without giving any interpretation. The cyclic voltammetric study of polythionite solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n - \text{HMPA}$ suggests the existence of two redox couples⁶: $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$ and $\text{S}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_4^-$. We have shown previously⁶ that the first reduction peak (the so-called prewave), which is the smaller one, is the reduction of S_2O_4 , and the second one, the reduction of SO_2 . The interpretation of some of the anodic peaks has been discussed elsewhere,⁶ and work is in progress in order to interpret the cyclic voltammograms in the whole potential range.

A further indication for the attribution of the two reduction peaks can be deduced from the respective values of the electron affinities of SO_2 and S_2O_4 . The geometry of SO_2 and S_2O_4 has been previously studied.^{20,22} Using these results, we calculated the energy levels for each possible geometry. The reduction potential of a species is related to its electron affinity, *i.e.* the LUMO energy.²³ The electron affinity of S_2O_4 was calculated for each of the most probable structures. In each case, it was found to be 60 to $70 \cdot 10^{-3}$ eV higher than that of SO_2 ; this means that the reduction potential of S_2O_4 should be slightly higher than that of SO_2 . On the voltammograms, the prewave is observed at a potential about 150 mV higher (*i.e.* more positive) than that of the main peak, *i.e.* the reduction of SO_2 .

The cathodic part (first vertex of the potential ramp) of the voltammograms was then deconvoluted, (Fig. 4, insert) in order to get a better resolution of these two peaks. The deconvolution²⁴ is another representation of the experimental results; it is numerically deduced from the current-potential data. It offers several advantages: the deconvoluted peaks observed for reversible electrode processes are symmetrical and sharp whereas conventional current-potential peaks are asymmetrical and rather broad. This representation provides then a better resolution than standard voltammetry.

The height of the two peaks, *i.e.* the intensity of the deconvoluted current, is correlated with the amount of SO_2 and S_2O_4 present in the solution at equilibrium, which is given by the spectrophotometric study. When the total SO_2 concentration increases, the S_2O_4 concentration increases relative to the SO_2 concentration, and the height of the first reduction peak increases relative to the second one. The voltammograms were recorded at a relatively high scan rate ($1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) in order to minimize the kinetic effects during the cyclic voltammetry experiment. The dissociation equilibrium of S_2O_4 is a chemical homogeneous reaction (eq. 4) coupled to the charge transfer, and the kinetic effect of this reaction is not negligible for low scan rates. In these conditions, the prewave will be more intense than expected from the value of the concentration at equilibrium, because the S_2O_4 consumed will be replaced through this reaction. Only at a very fast scan rate would this effect disappear.

This clear relationship between the concentration of the species at equilibrium and the peak currents measured in cyclic voltammetry allows one to confirm both the existence of the dimer species S_2O_4 and the attribution of the prewave to its reduction. These two results, along with the determination of the value of the equilibrium constant, will be very helpful for the understanding of the chemical reactions coupled to the SO_2 reduction, and for interpretation of the whole voltammograms, which is in progress.

Conclusion

The spectrophotometric study of SO_2 -HMPA solutions, and the decomposition of spectra, show that SO_2 is in equilibrium with a dimer species S_2O_4 . The study of the absorbance of the two bands versus the total SO_2 concentration allows to determine the equilibrium constant of the dissociation of S_2O_4 (into two SO_2 units). The influence of the

addition of a supporting electrolyte has been examined : it shifts the equilibrium towards SO_2 , as expected for equilibria involving neutral species.

The Raman spectroscopic study also indicates the presence of S_2O_4 in SO_2 -HMPA solutions : the vibration frequencies are shifted relative to those of SO_2 , as expected from previous studies.

These results are then correlated with the electrochemical study : the S_2O_4 reduction is observed as a prewave on the cyclic voltammograms, about 150 mV before that of SO_2 . This could also be deduced from the respective electron affinities of these two species, which have been calculated here. Moreover, the intensity of this prewave is related to the concentration of S_2O_4 in the solution. This confirms both the existence of this species and the attribution of the prewave to its reduction.

These results allow to get new information for a better understanding of the chemical reactions coupled to the SO_2 reduction. It is an important point in the study of the mechanism of the electrochemical reduction of SO_2 .

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. M. De Backer for his help in calculating the electron affinities, and to Dr. F.-X. Sauvage for a critical reading of the manuscript. Help of Dr. M.-C. Dhamelin court for the recording of the Raman spectra is acknowledged. One of the authors (EP) wishes to thank the "Ministère de l'Education Nationale et de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche" for granting her a doctoral scholarship.

References

- 1 E. Potteau, J.-P. Lelieur and E. Levillain, *New J. Chem.*, 1997, **21**, 521.
- 2 D. Devèze and P. Rumpf, *C. R. Acad. Sci., Paris, série C.*, 1968, **266**, 1001.
- 3 A. Taleb-Bendiab, K. W. Hillig II and R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94(11)**, 6956.
- 4 D. F. Burow, Liquid sulfur dioxide, in : J. J. Lagowski (Ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Academic Press, New York, 1966, vol. 3, p 137.
- 5 L. M. Nxumalo and T. A. Ford, *J. Mol. Structure*, 1995, **347**, 495.
- 6 E. Potteau, E. Levillain and J.-P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **436**, 271.
- 7 J. Grundnes and S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90(9)**, 2239.
- 8 M. W. Wong and K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114(19)**, 7527.
- 9 L. J. Andrews and R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4169.
- 10 D. Booth, F. S. Dainton and K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1293.
- 11 C. K. Mann, Nonaqueous solvents for electrochemical use, in : A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, Dekker, New York, 1969, p 92.
- 12 G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, 1984, **56**, 461.
- 13 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukowski and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1984.
- 14 P. Leghié, E. Levillain, J.-P. Lelieur and A. Lorriaux, *New. J. Chem.*, 1996, **20**, 1121.
- 15 Spartan version 5.0, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 USA.
- 16 B. E. Barker and M. F. Fox, *Chem. Soc. Rev.*, 1980, **9**, 143.
- 17 F. Eugène, B. Langlois and E. Laurent, *New. J. Chem.*, 1993, **17**, 815.
- 18 P. Souchay, *Thermodynamique chimique*, Masson (Ed.), Paris, 1967, ch. 15.
- 19 H. S. Harned and B. B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold (Ed.), New York, 1949, ch.3 and 12.
- 20 L. M. Nxumalo and T. A. Ford, *Spectrochim. Acta Part A*, 1995, **51**, 1847.
- 21 B.-S. Kim and S.-M. Park, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **142**, 26.
- 22 R. G. A. Bone, C. R. Le Sueur, R. D. Amos and A. J. Stone, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96(11)**, 8390
- 23 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- 24 J.-S. Yu and Z.-X. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **403**, 1 and references cited therein.

Tables

Table 1 :

Vibration assignment	pure SO ₂ (gas phase) ^a	SO ₂ -HMPA 0.05 mol.dm ⁻³	SO ₂ -HMPA 1 mol.dm ⁻³
ν_2 (bending)	524	<i>n.o.</i>	530
ν_1 (sym. str.)	1145	1147	1142
ν_3 (asym. str.)	1334	<i>n.o.</i>	1320

Raman bands wavenumbers (cm⁻¹) of SO₂ in the gas phase, and in SO₂-HMPA solutions.

a : ref. 4 ; *n.o.* : not observed (too weak)

Figure captions

Figure 1 : UV/visible absorption spectrum of a $10.25 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ SO_2 -HMPA solution :

- (a) : Experimental spectrum and decomposition into five gaussian bands,
- (b) : Residue of the adjustment.

Note that the absorbance has been divided by the optical pathlength.

Figure 2 : Absorbance of the two bands obtained after decomposition of the spectra, versus the total SO_2 concentration C_0 , and calculated curve. (Note that the absorbance has been divided by the optical pathlength).

- (a) : first absorption band : $\lambda_1 = 251.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ and $\Delta\bar{\nu}_1 = 4200 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$,
- (b) : second absorption band : $\lambda_2 = 275.5 \pm 0.6 \text{ nm}$ and $\Delta\bar{\nu}_2 = 4500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$.

Figure 3 : SO_2 and S_2O_4 concentrations versus the total SO_2 concentration C_0 . These values are obtained from the decomposition of the UV/visible spectra.

- ◆ : SO_2 -HMPA solutions,
- ◇ : SO_2 -TEAP 0.1 mol.dm^{-3} -HMPA solutions.

Figure 4 : Cyclic voltammograms of SO_2 -HMPA solutions. The main curve is the experimental voltammogram, and the insert displays the first vertex of the deconvoluted voltammogram. The initial potential is the equilibrium potential of the solution. Working electrode : Pt, area 3.14 mm^2 , scan rate 1 V.s^{-1} .

- (a) : $C_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$,
- (b) : $C_0 = 4.92 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$,
- (c) : $C_0 = 9.84 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Figure 1 :

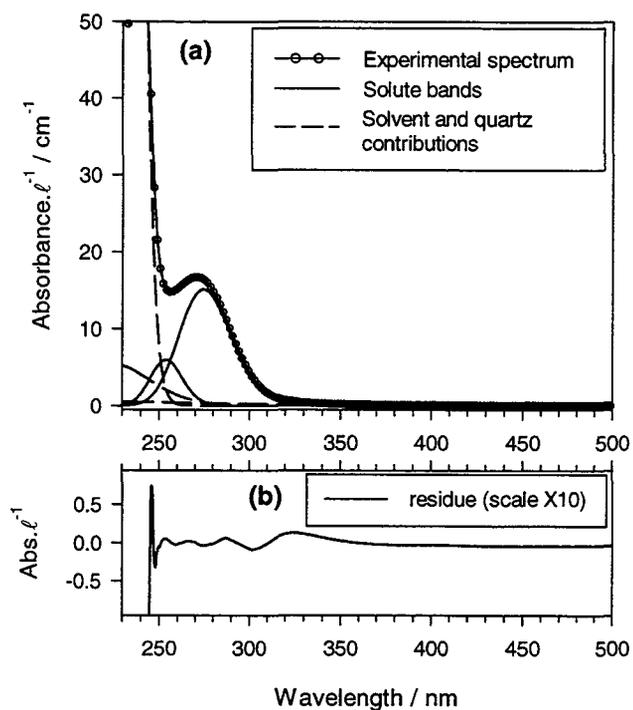


Figure 2 :

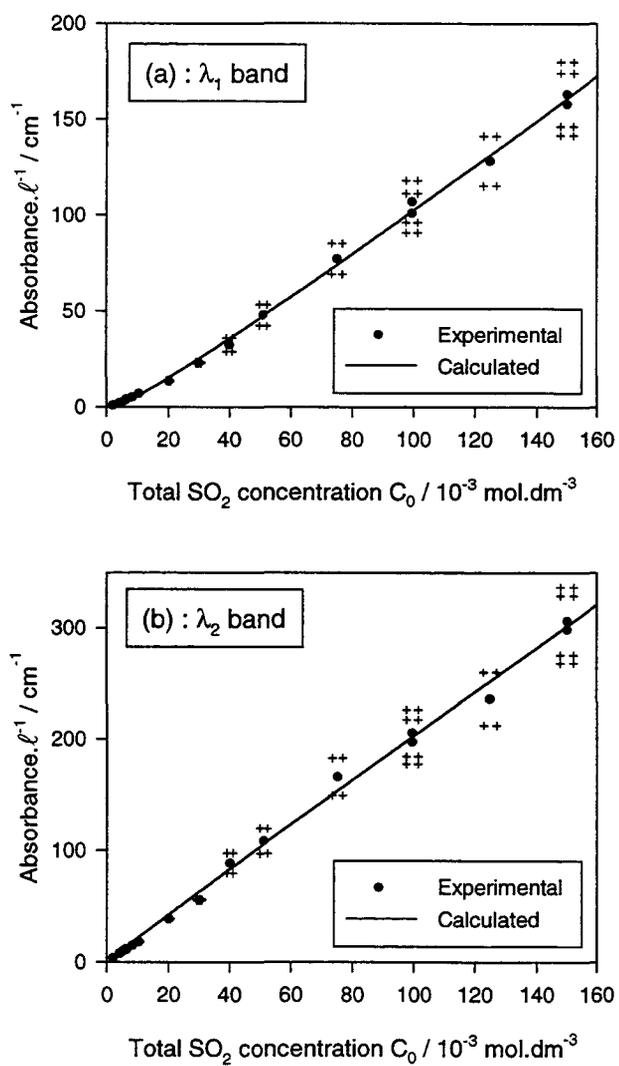


Figure 3:

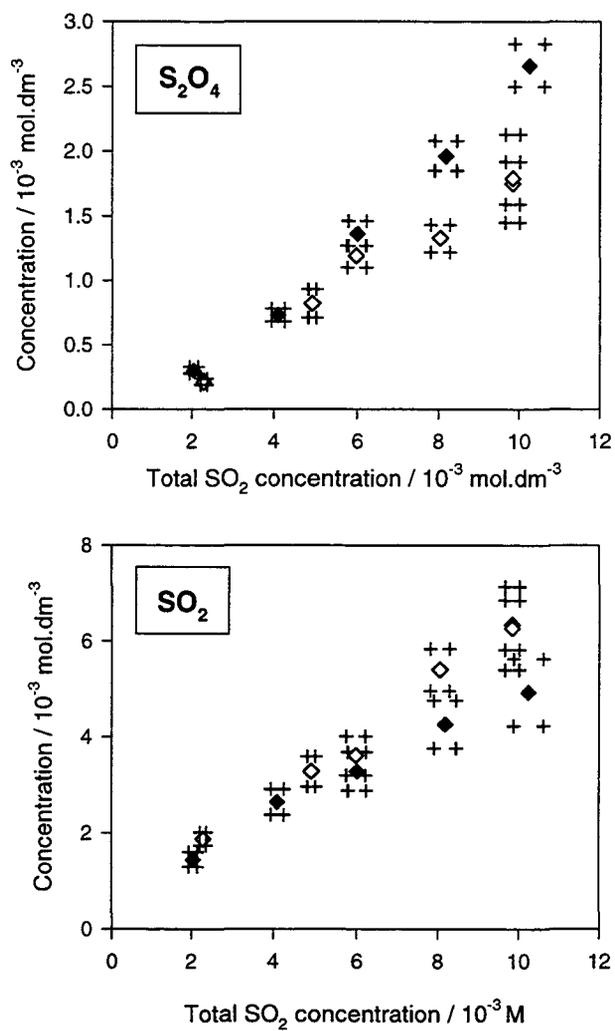
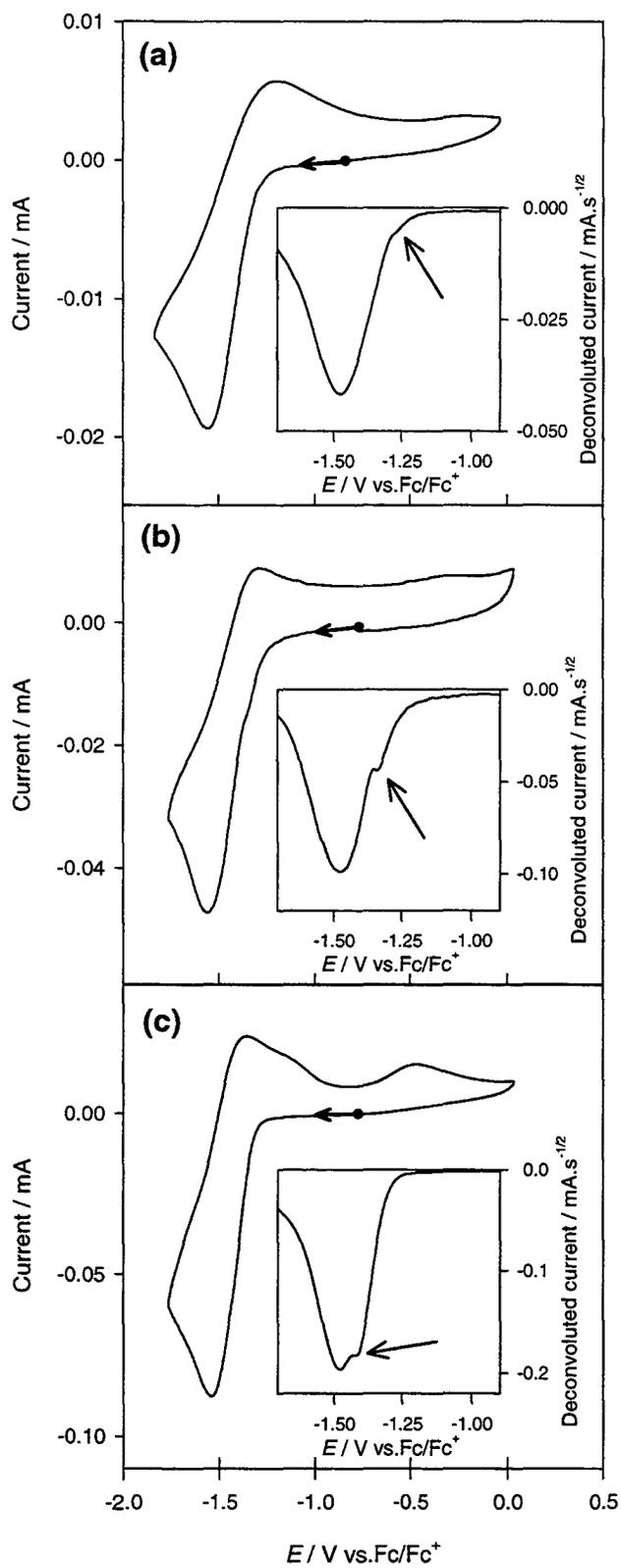


Figure 4 :



ANNEXE 3

Electrochemical study of polythionite solutions in HMPA.

E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur

Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, **436**, 271-275.

Preliminary note

Electrochemical study of polythionite solutions in HMPA

E. Potteau, E. Levillain *, J.P. Lelieur

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 CNRS), Hautes Etudes Industrielles (HEI) 13, Rue de Toul, 59046 Lille Cedex, France

Received 15 May 1997; received in revised form 6 June 1997

Abstract

Polythionite solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$, prepared by chemical reduction of sulfur dioxide by lithium, have been investigated by classical electrochemical techniques (cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy). The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)$ -hexamethylphosphoramide (HMPA) solutions shows that the dithionite ion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is not electroactive, and confirms that the concentration of SO_2^- is very low in these solutions. The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions with $n > 1$ allows to identify two redox couples: $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$, and $\text{S}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_4^-$, and some of the homogeneous chemical reactions coupled to these electron transfers. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Sulfur dioxide; Polythionites; Dithionite; HMPA; Reduction mechanism; Cyclic voltammetry

1. Introduction

Several authors have studied the electrochemical reduction of sulfur dioxide in non-aqueous solvents [1–5]. These studies have shown that the reduction of SO_2 is a one-electron transfer following the reaction:



The SO_2^- radical anion produced undergoes a number of follow-up reactions, but the identification of the resulting species remains controversial. Nevertheless, it is generally agreed that SO_2^- is in equilibrium with its dimer, the dithionite ion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$:



and it also leads to a complex radical species according to the reaction:



However, the cyclic voltammograms of SO_2 solutions show kinetic effects which can only be partly explained by this mechanism. Several other reactions have been proposed but there is no general agreement. The homogeneous reactions coupled to the charge transfer reaction (Eq. (1))

appear to depend strongly on the solvent and on the supporting electrolyte used [4].

The various interpretations of the sulfur dioxide reduction give evidence of the complexity of the involved mechanism. It appears now that the electrochemical study of SO_2 solutions does not allow a satisfactory understanding of the sulfur dioxide reduction.

We have recently shown [6] that the species resulting from the chemical reduction of sulfur dioxide by lithium can be stabilized in hexamethylphosphoramide (HMPA). The polythionite solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA have been investigated by various spectroscopic techniques. The adjustment of the SO_2/Li ratio, i.e., of n , allows the relative concentration of the reduced species in these solutions at equilibrium to be modified. The SO_2^- and S_2O_4^- ions have been identified in solution and characterized by spectrophotometry and by ESR spectroscopy. The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)$ -HMPA solutions shows that the dimerization equilibrium, described by Eq. (2), strongly favors $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. The variation of the concentration of the S_2O_4^- ion vs. n shows that S_2O_4^- is the least reduced polythionite ion in HMPA and that it is partly dimerized to give $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

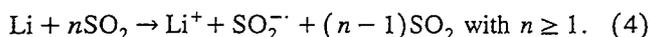
We present in this paper preliminary results of the electrochemical study of the polythionite solutions. These solutions have been studied using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. It is shown below that this method is a good approach to provide a better understanding of the sulfur dioxide reduction mechanism.

* Corresponding author. Fax: +33-3-20-42-81-46; e-mail: eric.levillain@hei.fupl.asso.fr.

2. Experimental

Hexamethylphosphoramide (HMPA) has been used as a solvent because it is not reduced by alkali metals [7] and because it is known to stabilize radical species [5,8]. We chose lithium to reduce SO_2 because it dissolves in HMPA by giving solvated electrons [7] and because it is easy to handle in a glove box. HMPA (Aldrich, 99%) is dried on NaH during at least 24 h, then distilled twice at 100°C [9]. SO_2 (L'Air Liquide, > 99.7%) is purified on H_2SO_4 then on P_2O_5 [10]. Lithium (Fluka, 99%) is used as received. Tetraethylammonium perchlorate (TEAP, Fluka, > 99%) is dried in vacuo at 150°C for at least 24 h. It is used as a supporting electrolyte at a concentration of 0.1 M.

The overall reaction of the preparation of polythionite solutions is the following [6]:



It can reasonably be considered that lithium first dissolves in HMPA to give solvated electrons, which then reduce SO_2 . All solutions are prepared and stored in a glove box with a dry oxygen-free argon atmosphere. As previously shown [6], these solutions are stable.

Cyclic voltammetric experiments have been carried out at $20^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ with a BAS 100 B electrochemical analyzer, in a three-electrode cell. The working electrode is a 2-mm diameter platinum disk polished to a mirror finish (for a few experiments, the electrode diameter is 5 mm). The auxiliary electrode is a 2-mm diameter tungsten rod and a platinum wire is used as a pseudo-reference electrode. Consequently, the potentials are measured relative to the equilibrium potential of the solution investigated, which is the initial potential for cyclic voltammetry experiments. An ohmic drop compensation was applied when necessary.

All voltammograms shown in this paper are plotted according to the IUPAC convention (negative reduction currents), and the voltammograms have been normalized to the square root of the potential scan rate $v^{1/2}$. This representation allows to show the differences from a simple, infinitely fast electron-transfer mechanism.

A Solartron 1250 frequency response analyzer and a Solartron 1286 electrochemical interface have been used to measure the electrochemical impedance. The data acquisition is performed with a PC using a software developed in our laboratory [11]. The electrochemical impedance is measured at the equilibrium potential of the investigated solution; a ± 10 mV perturbation is applied. Data are collected between $10^{4.8}$ and 10^{-2} Hz, with 20 points per decade, following a logarithmic step.

3. Results and discussion

Fig. 1 displays voltammograms recorded for a SO_2 -HMPA solution. They are similar to those observed in other solvents [1–5], but in the previous works, experi-

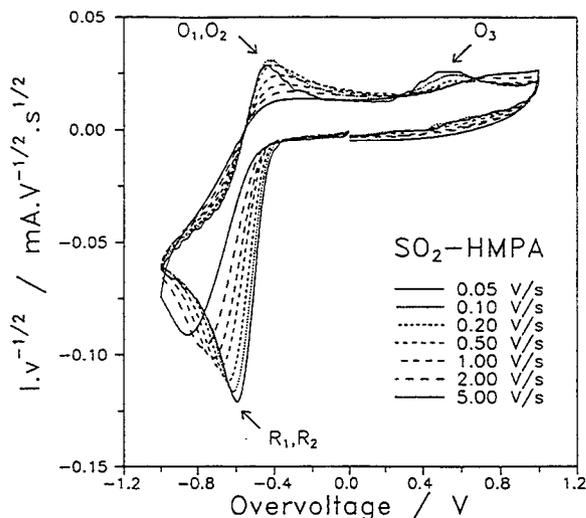


Fig. 1. Voltammograms of a 2 mM SO_2 -HMPA solution, normalized to $v^{1/2}$. The initial potential is the equilibrium potential of the solution. Working electrode area = 3.14 mm^2 .

ments were only performed within a limited range of potential scan rates. The voltammograms show an intense reduction peak, with at least two oxidation peaks on the reverse scan. The redox peaks are named according to Fig. 1. As will be shown below, the intense reduction peak is in fact a double one, and it has therefore been given a double name. The potential and intensity of the two oxidation peaks strongly depend on the potential scan rate v . The first oxidation peak displays a complex kinetic effect: as v increases, the normalized current $I/v^{1/2}$ increases and then decreases. At very low scan rates, two reduction peaks are observed (Fig. 2). They result from the splitting of the intense reduction peak observed at higher scan rates.

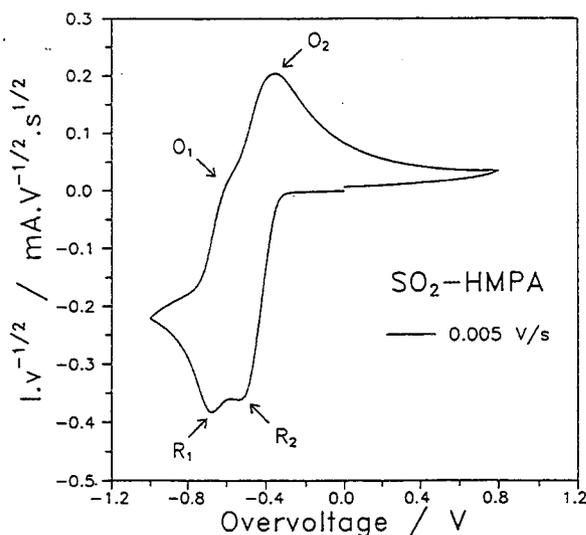


Fig. 2. Voltammogram of a 5 mM SO_2 -HMPA solution, normalized to $v^{1/2}$. The initial potential is the equilibrium potential of the solution. Working electrode area = 19.6 mm^2 .

Kim and Park [5] have observed such a splitting in the case of a concentrated (0.26 M) SO_2 -DMSO solution.

The intense reduction peak (Fig. 1) is assigned to the one-electron SO_2 reduction, according to Eq. (1). The presence of several oxidation peaks shows the existence of chemical reactions coupled to the electron transfer, leading to the formation of several oxidizable species. The first oxidation peak should be assigned to the SO_2^- oxidation. However, the potential peak difference between the reduction peak and the first oxidation peak is about 200 mV at medium scan rates (Fig. 1), indicating that if these two peaks are due to the same redox couple, the electron transfer must be rather slow. The intensity of the oxidation peak is always smaller than that of the reduction peak; this shows that SO_2^- has partly disappeared. The previous works [1–5] suggested two concurrent reaction paths (Eqs. (2) and (3)). For scan rates higher than 0.1 V/s, the oxidation current decreases when the scan rate is increased, and at high scan rates, the oxidation peak nearly disappears. It will be shown below that the splitting of the reduction peak at very low scan rates is explained by the presence of two distinct redox couples, which had never been envisaged before.

For a $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solution, where SO_2 is completely reduced by lithium, no redox peak is observed (no figure shown). Spectroscopic studies of these solutions [6] indicate that the only species in this solution are SO_2^- and its dimer, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, and that the equilibrium described by Eq. (2) strongly favors $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Consequently, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is not an electroactive species in the potential range investigated. The non-observation of the SO_2^- oxidation confirms that the concentration of this species is very low in this solution, and shows also that the dissociation rate constant of $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is weak (i.e., the dimerization rate constant of SO_2^- must be rather high). The fast dimerization of SO_2^- to give $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ can explain the weak reversibility of the reduction of SO_2 at high scan rates. It must be emphasized that it is the first time that the non-electroactive character of $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is claimed.

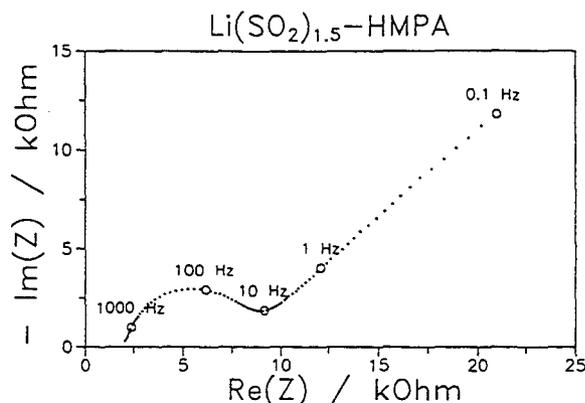


Fig. 3. Impedance diagram of a $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ -HMPA solution, $[\text{Li}^+] = 5$ mM, recorded at the equilibrium potential. Working electrode area = 3.14 mm^2 .

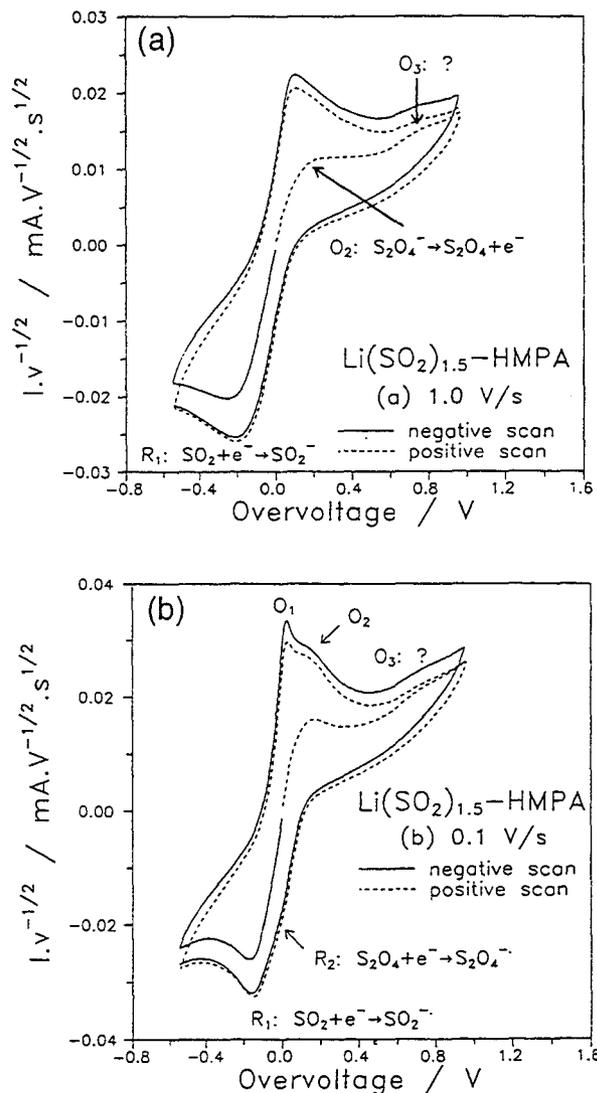
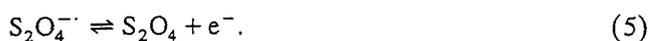


Fig. 4. Voltammograms of a $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ -HMPA solution, $[\text{Li}^+] = 5$ mM, normalized to $v^{1/2}$. The initial potential is the equilibrium potential of the solution. Working electrode area = 3.14 mm^2 . (a) Scan rate = 1.0 V/s. (b) Scan rate = 0.1 V/s.

In all $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions with $n > 1$, the equilibrium potential is stable and well-defined, indicating the simultaneous presence of oxidized and reduced species. The impedance diagram recorded for a $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ -HMPA solution at the equilibrium potential is shown in Fig. 3. It is composed of a charge transfer semicircle for high frequencies, and a Warburg line at low frequencies. It is similar to what is observed for a solution containing both the oxidized and the reduced species of a redox couple. Typical voltammograms obtained for a $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ -HMPA solution are displayed in Fig. 4. In both initial positive and negative scans, redox peaks are observed immediately after the beginning of the potential scan. The voltammograms display three oxidation peaks (O_1 , O_2 and O_3), and two reduction peaks (R_2 and R_1). These peaks can only be distinguished at slow scan rates (Fig. 4b), while at higher

scan rates (Fig. 4a), O_1 and R_2 are not observed. On a negative initial scan, the first reduction peak is R_1 , and the first oxidation peak is O_2 for a positive initial scan.

For a positive initial scan, O_2 is the first oxidation peak observed, and the only oxidation peak (except O_3) observed at high scan rates. It is obviously due to the oxidation of a species present in the solution at equilibrium. Electrochemical experiments in SO_2 -HMPA and $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions show that SO_2 is not oxidizable and that $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is not electroactive. ESR studies [6] show that in a $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1.5}$ -HMPA solution, the concentration of SO_2^- is very low, and the only radical species detected is S_2O_4^- . Therefore, we assign the O_2 peak to the S_2O_4^- oxidation. We assume the electron transfer to be monoelectronic, following the reaction:



The R_2 peak, associated with O_2 , must consequently be assigned to the reduction of S_2O_4 ; it is only observed at slow scan rates because the concentration of S_2O_4 is very low at the equilibrium. The S_2O_4 species has never been identified in solution, but it was observed in gaseous SO_2 [12], in liquid SO_2 [10], and in SO_2 trapped in argon matrices at 20 K [13]. Its existence is imposed by the Franck-Condon principle which states that the molecule configuration cannot change during the electron transfer. Consequently, the oxidation of S_2O_4^- cannot lead directly to two SO_2 molecules. S_2O_4 must then dissociate to give SO_2 :



This equilibrium must favor the monomer species, i.e., SO_2 , otherwise S_2O_4 would have been identified in solution. The spectroscopic studies [6] have shown that S_2O_4^- is partly dimerized to give $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$:



This equilibrium must have a kinetic effect on the voltammograms: it could explain the decrease of the O_2 peak when the scan rate increases.

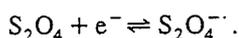
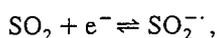
For a negative initial scan, R_1 is the first reduction peak observed and the only one observed at high scan rates. It is consequently due to the reduction of a species present in the solution at equilibrium. It must be assigned to the SO_2 reduction, because $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ cannot be reduced nor can S_2O_4^- (it would give $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$). The observed impossibility of an electron transfer between S_2O_4^- and $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ could be explained by a different geometry of these two species because, as it was said above, the Franck-Condon principle imposes the same geometry for the two species of a redox couple. Ab initio calculations [14,15] have shown that the most stable configurations of these two species are very different. This implies that the O_1 peak, which is associated with R_1 , is the oxidation of SO_2^- .

Two redox couples can therefore be distinguished: $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$ (peaks R_1/O_1), and $\text{S}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_4^-$ (peaks

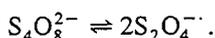
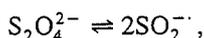
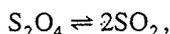
R_2/O_2). At equilibrium in a $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solution with $n > 1$, only two of these four species are present with a significant concentration: SO_2 and S_2O_4^- . These two species do not belong to the same redox couple, but as their redox potentials are very close, the equilibrium potential of the solution is stable and well-defined, as it would be if both species of a given redox couple were present. The same argument explains the shape of the impedance diagram.

The proposed mechanism is summarized by these reactions:

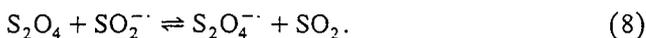
Electron transfers



Homogeneous chemical reactions



The two electron transfers (Eqs. (1) and (5)) lead to the global reaction:



This reaction is thermodynamically redundant, but it can play a kinetic role [16]. Eq. (3) does not appear in this scheme, but it results from the combination of Eqs. (8) and (6).

This mechanism allows to explain the shape of the voltammograms near the equilibrium potential, but not for higher overvoltages. Especially, the O_3 peak is not presently interpreted. Moreover, the role of $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ is not clear: its influence is obviously to lower the S_2O_4^- concentration, which results in a kinetic effect on the voltammograms, but we do not know presently if it can be oxidized or reduced.

4. Conclusion

The study of the electrochemical properties of the polythionite solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA allows to get new information for a better understanding of the chemical and electrochemical reactions coupled to the SO_2 reduction. Consequently, it is a promising tool to determine the sulfur dioxide reduction mechanism in non-aqueous solvents. The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions shows that the dithionite ion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is not electroactive. It appears that the oxidizable species seem to be the radical polythionites $\text{S}_n\text{O}_{2n}^-$. Further investigations are in progress using spectro-electrochemistry and simulation because the mechanism proposed allows to explain the shape of the voltammograms near the equilibrium potential, but not for higher overvoltages.

Acknowledgements

One of the authors (EP) wishes to thank the 'Ministère de l'Education Nationale et de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche' for granting her a doctoral scholarship.

References

- [1] R.P. Martin, D.T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2644.
- [2] F. Magno, G.A. Mazzocchin, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.* 57 (1974) 89.
- [3] C.L. Gardner, D.T. Fouchard, W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2337.
- [4] C.L. Gardner, D.T. Fouchard, W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2345.
- [5] B.S. Kim, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 26, and references therein.
- [6] E. Potteau, J.P. Lelieur, E. Levillain, *New J. Chem.* 21 (1997) 521.
- [7] P.J.M. van Andel, A.H. Wonders, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 301 (1991) 87.
- [8] J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 87.
- [9] C.K. Mann, Non-aqueous solvents for electrochemical use, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanal. Chem.*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 92.
- [10] D.F. Burow, Liquid sulfur dioxide, in: J.J. Lagowski (Ed.), *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1966, p. 137.
- [11] E. Levillain, A. Demortier, J.P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.* 394 (1995) 103.
- [12] D.D. Nelson Jr., G.T. Fraser, W.J. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 945.
- [13] L.M. Nxumalo, T.A. Ford, *J. Mol. Struct.* 347 (1995) 495.
- [14] R. Steudel, T. Steiger, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 284 (1993) 55.
- [15] N. Berthe-Gaujac, Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 165.
- [16] D.H. Evans, *Chem. Rev.* 90 (1990) 739.



43 593668

MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF SULFUR DIOXIDE IN NON AQUEOUS SOLVENTS

The mechanism of the sulfur dioxide reduction in non aqueous solvents has been studied using a new approach : the chemical reduction of SO_2 with lithium dissolved in hexamethylphosphoramide (HMPA). The $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions obtained by this method are stable and their stoichiometry is controlled very accurately. Their study by spectroscopic and electrochemical techniques allowed the identification of the species resulting from the reduction of SO_2 .

The spectrophotometric study of SO_2 solutions allowed to show the existence of a dimer, S_2O_4 , observed for the first time in solution, and to determine the equilibrium constant of the dimerization reaction. The electrochemical study showed that S_2O_4 is reduced at a potential slightly higher than SO_2 .

The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions with n close to 1 ($n>1$) confirmed that the dimerization equilibrium $\text{SO}_2^- / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ strongly favors the dimer. The electrochemical study led to conclude that $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ is not an electroactive species, in opposition with the conclusions of many authors.

The study of $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA solutions with $n>1$ by UV/visible spectroscopy and ESR allowed to identify the S_2O_4^- radical and its dimer, $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. In the presence of a supporting electrolyte, an additional species, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, is observed.

The electrochemical reduction of SO_2 in HMPA was described by a mechanism composed of three electron transfers (the reduction of SO_2 , that of S_2O_4 , and the oxidation of $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) and six coupled homogeneous chemical reactions. The numerical adjustment of the experimental voltammograms to the electrochemical model showed the consistency of this mechanism and allowed to determine the characteristic parameters of the various reactions in the model. This model has also been proved to be valid in other solvents.

Keywords

Sulfur dioxide	Cyclic voltammetry
Non aqueous solvent	Spectroelectrochemistry
Spectrophotometry	Electrochemical mechanisms
ESR	Digisim ®

Résumé

Le mécanisme de la réduction du dioxyde de soufre dans les solvants non aqueux a été étudié par une approche originale, qui consiste à réduire chimiquement SO_2 par le lithium en solution dans l'hexaméthylphosphoramide (HMPA). Les solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA ainsi obtenues sont stables et le degré de réduction de SO_2 y est contrôlé de manière très précise. Leur étude par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques a permis l'identification des espèces qui résultent de la réduction de SO_2 .

L'étude spectrophotométrique des solutions de SO_2 a permis de caractériser l'existence d'un dimère S_2O_4 , observé pour la première fois en solution, et de mesurer la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation. L'étude électrochimique a montré que S_2O_4 est réduit à un potentiel légèrement plus élevé que SO_2 .

L'étude des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec n tendant vers 1 ($n > 1$) a confirmé que l'équilibre de dimérisation $\text{SO}_2^- / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ est très déplacé vers le dimère. L'étude électrochimique a permis de conclure que $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'est pas électroactif, contrairement à ce qu'ont affirmé plusieurs auteurs.

L'étude par spectroscopie UV/visible et par RPE des solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n$ -HMPA avec $n > 1$ a permis d'identifier le radical S_2O_4^- et son dimère, $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. En présence d'électrolyte support, une espèce supplémentaire, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, est observée.

La réduction électrochimique de SO_2 dans HMPA a été modélisée par un mécanisme composé de trois transferts électroniques (la réduction de SO_2 , celle de S_2O_4 , et l'oxydation de $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) et six réactions chimiques couplées en phase homogène. L'ajustement numérique des voltammogrammes expérimentaux au modèle électrochimique a montré la cohérence de ce mécanisme et a permis d'accéder aux paramètres caractéristiques des différentes réactions du modèle. Ce modèle s'applique également à d'autres solvants que HMPA.

Mots clés

Dioxyde de soufre
Solvant non aqueux
Spectrophotométrie
RPE

Voltampérométrie cyclique
Spectroélectrochimie
Mécanismes électrochimiques
Digisim®