

50376
1976
40

N° d'Ordre : 348

50376
1976
40

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude FISCHER

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES PROPRIETES ACIDES
ET SULFONANTES DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE
ET DE QUELQUES DERIVES DE SO₃
DANS LE NITROMETHANE.



Soutenu le 27 Avril 1976, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. J. HEUBEL

Président et Rapporteur

C. LOUCHEUX

J. NICOLE

M. WARTEL

B. TREMILLON

F. FAUVARQUE

}
Examineurs

}
Rapporteurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BILLARD Jean	Physique du Solide
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	DECUYPER Marcel	Géométrie
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Michel	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRJDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	FOUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme	EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	FROELICH Daniel	Chimie Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle	KOSMAN Yvette	Géométrie
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mon Maître
Monsieur Joseph HEUBEL
Professeur à l'Université des Sciences et
Techniques de Lille

A ma Femme

et à mon Fils

A ma Famille

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon plus profond respect.

Monsieur WARTEL, Docteur ès Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude. Sa compétence, ses encadrement et son extrême bienveillance m'ont été très précieux.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur LOUCHEUX Directeur de l'U.E.R de Chimie de Lille et Monsieur NICOLE Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille d'avoir accepté de faire partie du Jury. Monsieur le Professeur TREMILLON et Monsieur FAUVARQUE Ingénieur aux Usines UGINE-KUHLMANN m'ont fait l'honneur de s'intéresser et de juger ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier tous mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire et en particulier Messieurs AUGER, BRASME, DELESALLE et PIERENS pour leur esprit d'équipe et les enrichissantes discussions échangées.

Je n'aurais garde d'oublier Madame GORREX qui a su mener avec soin l'impression de ce mémoire.

Je remercie la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle apportée au cours de ce travail.

S O M M A I R E

	page
Introduction	1
Chapitre I : Généralités	
A . Propriétés de l'acide chlorosulfurique - Rap- pels -	4
1) Caractères physiques	4
2) Equilibres de dissociation	5
3) HSO_3Cl en solution dans différents sol- vants	10
B . Caractéristiques physicochimiques du nitro- méthane.	
1) Propriétés physiques et chimiques du nitrométhane	12
2) Réactions acide-base dans le nitromé- thane	16
3) Réactions d'oxydo-réduction dans le nitrométhane	17
a) domaine d'électroactivité sur platine poli ou sur carbone vitreux	18
b) Domaine d'électroactivité sur argent.....	18
Chapitre II. Etude de la fonction d'acidité de Hammett pour HSO_3Cl dans le nitrométhane	
1) Fonction d'acidité de Hammett H_0 (131) à (134) - Etablissement d'une échelle d'acidité	20
2) Etude de la fonction d'acidité H_0 pour les acides HSO_3X ($\text{X}=\text{OH}, \text{Cl}, \text{HSO}_4, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{F}$) et HCl	23
a) Mesure de H_0 pour des solutions d'acide sulfurique.....	24
b) Fonction d'acidité H_0 pour des solutions d'acide HSO_3Cl	29

c) Mesure de H_0 pour des solutions d'acides $H_2S_2O_7$, HSO_3CH_3 , HSO_3CF_3 et HCl	33
d) Comparaison de la force des diffé- rents acides étudiés. Echelle d'aci- dité dans le nitrométhane.....	37

Chapitre III. Potentiométrie

1) Déterminations potentiométriques - Rappels.....	41
2) Etude de solutions d'acide chlorosul- furique par potentiométrie.....	44
3) Etude de solutions d'acide disulfuri- que, trifluorométhane-sulfurique et perchlorique.....	50
a) Acide disulfurique	50
b) Acide trifluorométhanesulfurique...	51
c) Acide perchlorique.....	52
4) Etude de solutions d'acides sulfurique méthanesulfurique et chlorhydrique dans le nitrométhane	53
a) Solutions d'acide sulfurique	53
b) Solutions d'acide méthanesulfurique.	57
c) Solutions d'acide chlorhydrique.....	58
5) Résultats - Etablissement d'une échelle d'acidité	59

Chapitre IV . Etude du pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique et de ses sels

1) Oxydation de l'argent en présence de chlorure dans CH_3NO_2	67
a) Etude du système Ag/Ag^+	67
b) Etude du système $Ag/AgCl$	68
2) Oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane.....	72
3) Oxydation de l'argent en présence de chlorure d'hydrogène dans le nitromé- thane - Echelle de pCl	76

4) Détermination du pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane.....	81
5) Cas particulier de l'équilibre $2\text{HSO}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$	81
6) Détermination du pouvoir sulfonant de l'acide disulfurique dans le nitrométhane. Echelle de pSO_3	83
Chapitre V. Quelques applications des pouvoirs acide et sulfonant de l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane	
1) Préparation de chlorosulfates et de disulfates dans CH_3NO_2	87
2) Hydrolyse des acides chlorosulfurique et disulfurique.....	88
3) Pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane - Applications.....	93
Conclusion.....	
Bibliographie.....	
Annexe Expérimentale.....	

INTRODUCTION

Si l'acide chlorosulfurique a été synthétisé pour la première fois en 1857 par WILLIAMSON (1) et très utilisé par la suite comme agent sulfonant dans la préparation de produits de base pour l'industrie des colorants, des détergents... , les études physicochimiques le concernant, principalement en solution, n'ont été entreprises que depuis une vingtaine d'années.

Dans le cadre d'une étude systématique des dérivés du soufre VI, nous nous sommes intéressés dans ce travail au comportement de l'acide chlorosulfurique en solution. Le solvant choisi a été le nitrométhane dont les propriétés acides ou basiques sont extrêmement faibles. L'acide HSO_3Cl , possédant un caractère acide et un pouvoir sulfonant très marqués, notre mémoire est présenté de la façon suivante :

- . Le premier chapitre, est une mise au point des connaissances actuelles concernant d'une part, l'acide chlorosulfurique pur ou en solution et d'autre part, le nitrométhane (le solvant utilisé).

. le deuxième chapitre est consacré à l'étude du caractère acide de HSO_3Cl dans CH_3NO_2 par spectrophotométrie. L'utilisation de la fonction d'acidité de HAMMETT nous a permis d'établir une échelle d'acidité dans laquelle l'acide chlorosulfurique est comparé à d'autres acides du type HSO_3X .

. Le troisième chapitre est une étude potentiométrique des solutions d'acide chlorosulfurique et d'acides du même type. Les résultats obtenus, comparés à ceux du deuxième chapitre permettent d'établir une échelle d'acidité plus affinée. Les courbes potentiométriques sont interprétées en utilisant le phénomène d'homoconjugaison observé lors de l'étude de la plupart des acides. Les constantes d'homoconjugaison sont déterminées.

. Le quatrième chapitre est entièrement consacré à l'étude du pouvoir sulfonant de HSO_3Cl et de ses sels. L'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane, nous permet d'atteindre la valeur de la constante de dissociation de l'ion SO_3Cl^- suivant :



Une échelle $p\text{Cl}$ est établie, l'ion SO_3Cl^- de même que HCl se comportant comme des "complexes" du chlorure. Une amorce d'échelle de $p\text{SO}_3$ complète utilement ces données et constitue un outil intéressant de prévision des réactions de sulfonation.

. Le dernier chapitre enfin, résume les principales applications tirées de notre travail :

- L'utilisation du nitrométhane, solvant dont l'élimination est facile, nous a permis de mettre au point une méthode de préparation simple de chlorosulfates ou de disulfates à cations organiques.
- La différence de sélectivité de la membrane de verre de l'électrode, observée lors du passage d'un solvant anhydre à un solvant contenant des traces d'eau (étude potentiométrique), permet un dosage de composés facilement hydrolysables tels que les oléums sulfuriques ou nitriques et par extension un dosage d'eau dans des solvants tels que le nitrométhane, le sulfolane, le chloroforme... etc.
- l'utilisation du nitrométhane rend possible l'interpré-

tation de la réaction de l'acide chlorosulfurique sur les hydrogénophosphates alcalins. Nous isolons dans ce solvant un hétéropolyanion du type $\text{H}_2\text{PO}_4\text{SO}_3^-$.

La description des différentes techniques utilisées au long de ce travail, ainsi que quelques tableaux et figures sont regroupés dans une annexe afin d'alléger le texte de ce mémoire.

CHAPITRE I

G E N E R A L I T E S

A - PROPRIETES DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE - RAPPELS -

1) CARACTERES PHYSIQUES

L'acide chlorosulfurique qui peut être considéré comme le monochlorure de l'acide sulfurique est généralement préparé par action directe du chlorure d'hydrogène sur l'anhydride sulfurique pur ou sur les oléums (2)(3)(4), plus rarement par les méthodes classiques d'obtention des chlorures d'acides (5)(6).

C'est un liquide à la température ordinaire, incolore, très corrosif, réagissant violemment avec l'eau, fumant à l'air, il a d'ailleurs été utilisé seul ou en présence de SO_3 comme fumigène (7). L'existence d'une liaison S-Cl a été mise en évidence par spectrométries infrarouge et Raman dans l'acide chlorosulfurique et ses sels (15) à (22) et une attribution des fréquences de vibration a été donnée. L'étude spectrométrique et cristallographique du chlorosulfate de nitrosyle a permis à HOHLE (23) de déterminer les distances interatomiques et de montrer l'ionicté à l'état solide de ce composé.

Les principales caractéristiques physiques de l'acide chlorosulfurique sont résumées dans le tableau (I - 1) .

C O N S T A N T E S P H Y S I Q U E S		REFERENCES
Température d'ébullition	62°C à 2,4 mm Hg : 78°C à 21,5 mm Hg 152°C à 760 mm Hg	(8) (9) (8)
Température de fusion	: - 80°C	(8)
Densité	: 1,7410 g/cc	(10)
Viscosité (28°C)	: 0,0243 P	(11)
Constante diélectrique (14°C)	: 60 ± 10	(12)
Susceptibilité molaire	: 46,60	(13)
Chaleur spécifique	: 0,282 cal/g	(14)
Conductivité spécifique (25°C)	: 1,72 10 ⁻⁴ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ 4,0 10 ⁻⁴ ohm ⁻¹ cm ⁻¹	(9)

T A B L E A U (I - 1)

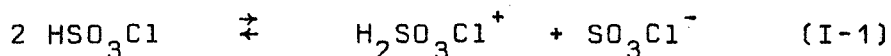
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE

La valeur de la constante diélectrique de HSO₃Cl, $\epsilon = 60$ (plus faible que celles de H₂SO₄ : $\epsilon = 100$ et HFSO₃ : $\epsilon = 120$) permet de classer ce solvant parmi les milieux dissociants ou assimilés. Cependant, la conductibilité trop faible des solutions de chlorosulfates alcalinoterreux a été attribuée à la formation de paires d'ions favorisée par un cation divalent de faible dimension (10).

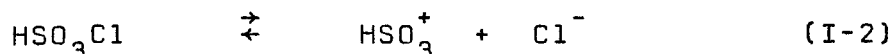
2) EQUILIBRES DE DISSOCIATION

Paul et ses Collaborateurs (24) attribuent la valeur éle-

vée de la conductibilité de HSO_3Cl pur à l'auto-ionisation de l'acide selon :

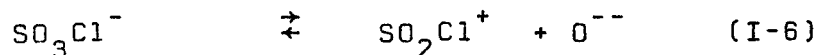
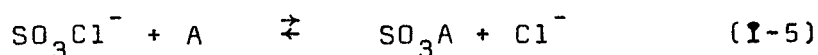
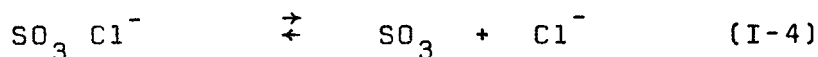
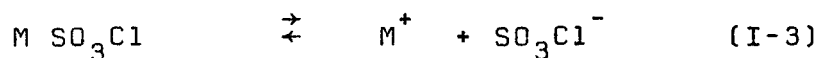


Ils rejettent l'hypothèse d'ionisation selon :



En effet, l'addition d'acides de Lewis accepteurs de Cl^- n'augmente pratiquement pas la conductivité de la solution, alors que l'addition de bases (comme NaCl) rend plus conductrices les solutions par déplacement de l'équilibre (I-1) vers la droite.

En 1968, une étude systématique a montré que les réactions de l'acide chlorosulfurique et des chlorosulfates pouvaient s'interpréter à partir de quatre schémas fondamentaux (25).



- L'équilibre (I-3) correspond aux propriétés acides de Bronsted de HSO_3Cl ($\text{M} = \text{H}^+$) ou à l'ionocité des sels. La fonction d'acidité de HAMMETT, H_o , a été déterminée pour HSO_3Cl pur par PALM (26) ($H_o = -13,0$) et par GILLESPIE et Collaborateurs qui ont étudié les mélanges $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{H}_2\text{SO}_4$, ils donnent pour HSO_3Cl pur : $H_o = -13,80$ (27). Cet acide est plus fort que l'acide sulfurique ($H_o = -10,89$ (28) $H_o = -11,93$ (27)) comme pouvait le laisser prévoir la plus grande électronégativité du chlore par rapport au groupement OH. En considérant comme CHARLOT et TREMILLON (29) que la valeur de H_o pour un solvant pur est donnée par le milieu de l'échelle de pH, nous donnons fig (1) la position relative des domaines d'acidité de quelques acides dérivés du soufre (VI).

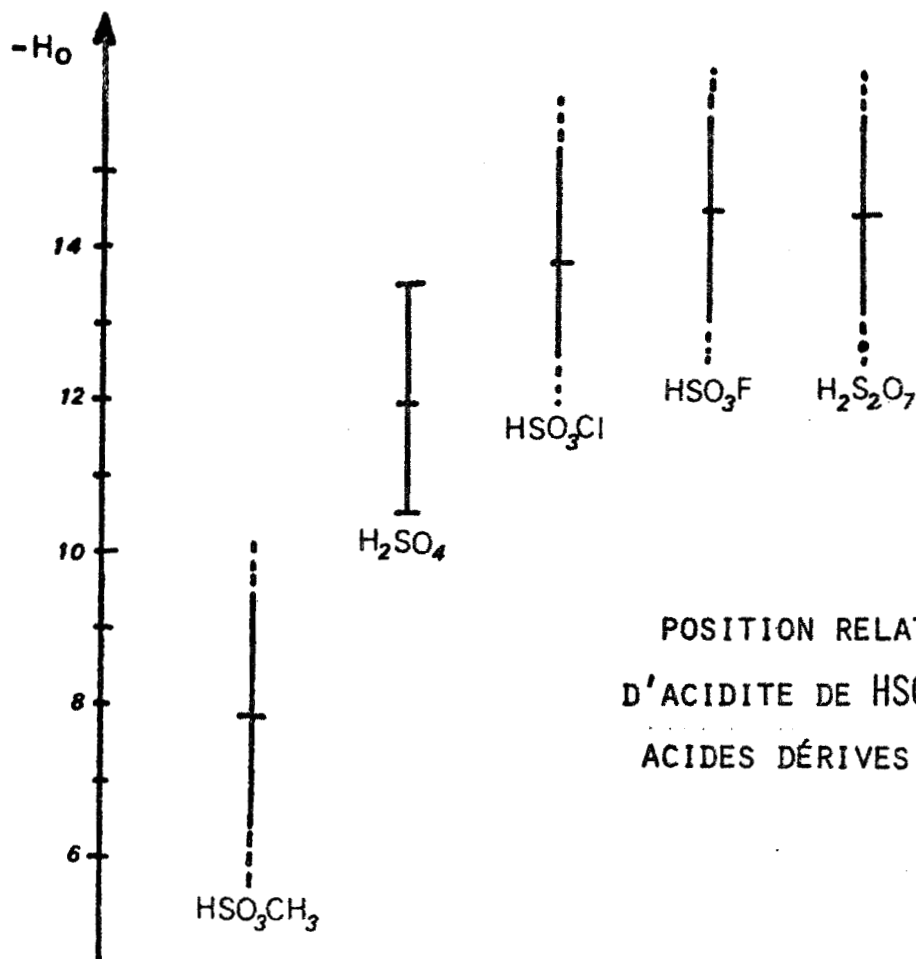
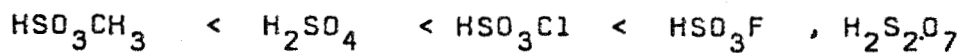


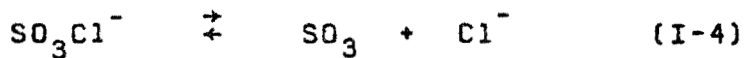
FIG (I - 1)

POSITION RELATIVE DES DOMAINES
D'ACIDITE DE HSO_3Cl ET DE QUELQUES
ACIDES DÉRIVES DU SOUFRE VI

Nous pouvons en première approximation classer les acides selon :

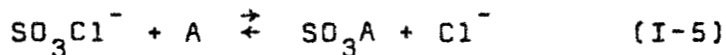


- L'équilibre



transposé à HSO_3Cl correspond à la réaction inverse de formation. Par des calculs thermodynamiques RICHARDS et WOOLF (30) ont déterminé sa constante : $K = 10^{-5,3}$, l'acide chlorosulfurique pur est donc peu dissocié en SO_3 et HCl .

- L'équilibre

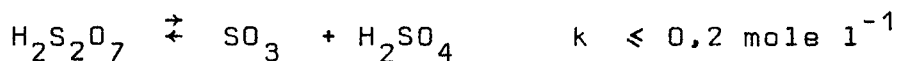


étant la conséquence de (I-4) peut être envisagé comme une substitution nucléophile et pourrait expliquer le pouvoir sulfonant de

HSO₃Cl en admettant que les réactions de sulfonation ont lieu par un échange de SO₃ (31). (I-5) est favorisé par le pouvoir donneur de A, comparé à celui de Cl⁻. La réaction est pratiquement quantitative pour A = O²⁻, SO₃Cl⁻ est ainsi un oxoacide fort. CERFONTAIN (32) a déterminé par spectrométrie dans l'ultraviolet et par des mesures de tension de vapeur, la constante de dissociation de l'acide sulfurique pur selon :

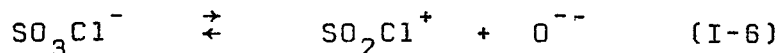


et la constante de dissociation de l'acide disulfurique dans l'acide sulfurique selon :

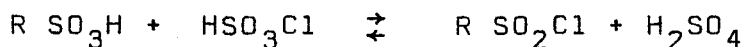
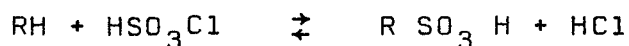


D'après ces résultats, nous remarquons que le pouvoir sulfonant de HSO₃Cl est plus élevé que celui de l'acide H₂SO₄ 100 % mais plus faible que celui de l'acide disulfurique et à plus forte raison que celui des acides polysulfuriques. Une étude plus quantitative devrait faciliter le choix de l'agent sulfonant en fonction des réactions spécifiques souhaitées

- Au dernier équilibre :



où SO₃Cl⁻ apparaît comme oxobase, correspond vraisemblablement une constante très faible. Mais en présence d'un oxoacide fort, il est déplacé vers la droite. Il permet d'interpréter la formation de chlorure de sulfonyle lors de sulfonations organiques où HSO₃Cl est utilisé en excès :

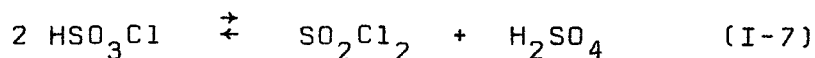


La combinaison des équilibres (I-4) et (I-6) donne l'amphotérisation :

T A B L E A U I - 2

SOLVANT	CLASSEMENT DES DIFFERENTS ACIDES	MÉTHODE UTILISÉE	RÉFÉRENCES
H ₂ S ₂ O ₇ H ₀ = -14,44 (27)	HSO ₃ F HSO ₃ Cl HClO ₄	HSO ₃ F et HSO ₃ Cl ne sont pas dissociés. HClO ₄ se comporte comme une base très faible.	Cryoscopie, conductimétrie. (35)(36)
H ₂ SO ₄ H ₀ = -11,93 (27) ε = 110	H ₂ S ₂ O ₇ HSO ₃ F HSO ₃ Cl HClO ₄	Les pK _A des 3 premiers acides sont : 1,5; 2,3 et 2,7. HClO ₄ est un acide très faible. L'acide HSO ₃ CH ₃ se comporte comme une base.	conductimétrie (37)(29)
HSO ₃ CH ₃ H ₀ = - 7,86 (38)	H ₂ S ₂ O ₇ HSO ₃ F HSO ₃ Cl H ₂ SO ₄	Tous ces composés se comportent comme des acides	conductimétrie. (39)
HCO ₂ CF ₃ H ₀ = - 3,1 (40) ε = 8,3	HClO ₄ H ₂ SO ₄ HSO ₃ Cl HSO ₃ CH ₃	Les pK respectifs de ces acides par rapport au pK de HClO ₄ sont : 0, -1,7, - 1,8 ; - 2,3 .	spectrophotométrie potentiométrie (41)(42)
HCl liquide ε = 12 (à -113°C)	HSO ₃ Cl	HSO ₃ Cl est un acide faible dans HCl liquide	préparation des chlorosulfates. (43)
HCO ₂ CH ₃ ε = 6,2	HSO ₃ F H ₂ SO ₄ HSO ₃ Cl	HSO ₃ F est un acide fort. pK = 7,25 pour H ₂ SO ₄ HSO ₃ Cl (voir texte).	calorimétrie (29) (45)
dioxanne 1,4 ε = 2,2 (à 25°C)	HSO ₃ Cl HSO ₃ CH ₃	Les constantes de réactions avec l'indicateur pyridine 2 - azo - p-N,N diméthylaniline ont été déterminées dans ces deux solvants.	spectrophotométrie (46)
tétrahydrofurane ε = 7,4 (à 25°C)	HSO ₃ Cl HSO ₃ CH ₃		
chloroforme ε = 4,8 (à 25°C)	H ₂ SO ₄ HSO ₃ Cl HClO ₄ HSO ₃ CH ₃	Ces acides ont été classés à l'aide des pK de réaction de l'amino 4 azobenzène et phenylbenzène et du phényl - amino 4 azobenzène.	spectrophotométrie (47)
Nitrobenzène ε = 34,8 (à 25°C)	H ₂ S ₂ O ₇ HSO ₃ F HSO ₃ Cl H ₂ SO ₄	Le classement est déduit des chaleurs de réactions de l'antrone avec les différents acides	calorimétrie, conductimétrie et potentiométrie (48)
nitrométhane ε = 35,9 (à 30°C)	HSO ₃ F H ₂ SO ₄		conductimétrie et titrage (49)(50)
sulfolane ε = 44 (à 30°C)	HClO ₄ HSO ₃ F HSO ₃ Cl H ₂ S ₂ O ₇	Les valeurs de pK de ces différents acides sont : 2,7 ; 3,3 ; 4,4 , 5	R.M.N potentiométrie (51) (52)

BUS
ILLE



dont la constante $k = \frac{|\text{SO}_2\text{Cl}_2| |\text{H}_2\text{SO}_4|}{|\text{HSO}_3\text{Cl}|^2} = 10^{-2,8 \pm 1,7}$ a été déterminée par RICHARDS et WOOLF (30). Cet équilibre explique la présence des impuretés SO_2Cl_2 et H_2SO_4 signalées par SANGER et RIGEL (33) si l'on chauffe l'acide chlorosulfurique, la constante de l'équilibre (I-7) augmentant avec la température. ROBINSON et CIRUNA (10) constatent la présence de $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ par la réaction :



qui peut être encore considérée comme une combinaison de (I-4) et (I-6).

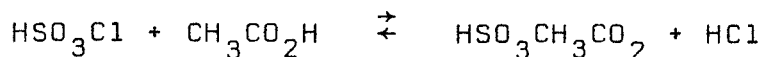
Les composés $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ et HSO_3Cl ayant des températures d'ébullition très voisines ne peuvent être séparés par distillation. La teneur en $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ augmentant avec la température (10), nous avons dans notre travail, préféré, comme SANGER et RIGEL (33), utiliser l'acide chlorosulfurique sans distillation, cette dernière apportant plus d'impuretés qu'elle n'en élimine.

L'acide chlorosulfurique est donc un bon agent sulfonant ainsi qu'un solvant permettant théoriquement de titrer des bases très faibles et de séparer des acides très forts. Cependant, à notre connaissance, à l'exception de CIRUNA (34) qui a étudié quelques réactions acide-base par conductimétrie, aucune détermination d'acidité n'a été faite dans ce solvant. Les études ont surtout porté sur les solutions de HSO_3Cl dans différents solvants. Récemment, THIEBAULT et Collaborateurs (34') ont étudié le domaine d'électroactivité de l'acide chlorosulfurique pur.

3) HSO_3Cl EN SOLUTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS

Nous avons reporté dans le tableau (I-2) les principaux résultats relevés dans la bibliographie concernant la force de l'acide chlorosulfurique comparée à celle d'acides du même type ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, HSO_3F , H_2SO_4 , HSO_3CH_3 , dans la mesure où les solutions de ces

acides ont été étudiées) en milieu protonique et aprotorique. L'acide chlorosulfurique est toujours compris entre les acides fluorosulfurique et méthanesulfurique, ce classement est en accord avec les valeurs d'électronégativité de F, Cl et CH₃ (X_F = 4, X_{Cl} = 3,5, X_{CH₃} = 2,3 (53)). L'acide H₂S₂O₇ est généralement plus fort que HSO₃F et HSO₃Cl, excepté dans le sulfolane, solvant aprotorique peu associé, où les ions SO₃F⁻ et SO₃Cl⁻, bien que plus petits que HS₂O₇⁻, sont vraisemblablement solvatés de la même manière que ce dernier. Dans le cas du solvant HCO₂CH₃, nous avons montré au laboratoire (45) que l'acide chlorosulfurique paraît plus faible que l'acide sulfurique en raison de l'équilibre :



L'acide HSO₃Cl apparaît aussi plus faible que H₂SO₄ dans les solvants HCO₂CF₃ et CHCl₃ (41) (42) et (47), nous n'avons pas trouvé l'explication de ce résultat. Il serait intéressant de vérifier dans le cas de l'acide trifluoroacétique, s'il n'existe pas un équilibre du même type que celui observé dans l'acide acétique.

L'acide chlorosulfurique, apparaît donc relativement dissocié dans la plupart des solvants étudiés. Sa force étant comparable à celle de l'acide perchlorique, son utilisation comme agent titrant a été préconisée par PAUL et Collaborateurs dans l'acide acétique (24) et par MOHAN RAO et NAIDU (54) dans le solvant mixte méthyléthylcétone - acide acétique. Le choix du solvant CH₃CO₂H ne paraît pas judicieux car HSO₃Cl s'y comporte comme un diacide. En effet, la neutralisation d'une solution de pyridine (45) peut s'écrire :



Dans les mélanges méthyléthylcétone - acide acétique, MOHAN RAO et NAIDU ne semblent pas constater la formation d'acétosulfate et préfèrent, comme agent titrant HSO₃Cl à HClO₄ dont la préparation de solutions anhydres est délicate.

L'acide chlorosulfurique a souvent été utilisé aussi en solution dans des solvants à bas point d'ébullition ou à élimination facile, en particulier pour synthétiser différents composés tels que chlorosulfates, chlorodisulfates etc... WADDINGTON et KLANBERG (43) préparent ainsi les chlorosulfates de tétraméthylammonium et de tétrachlorophosphonium dans HCl liquide.

L'anhydride sulfureux liquide ainsi que le chlorure de thionyle ont été employés au laboratoire pour la synthèse de chlorosulfates ou de chlorodisulfates (55) à (59). En vue de faciliter les réactions d'échanges ioniques, le nitrométhane, de constante diélectrique plus élevée, a également été utilisé au laboratoire, comme solvant de HSO_3Cl (60) à (63). C'est en vue d'expliquer certaines des réactions réalisées dans CH_3NO_2 que notre travail a tout d'abord porté sur l'étude des propriétés acides des solutions de HSO_3Cl pour être ensuite étendu à la détermination du pouvoir sulfonant de l'acide et de ses sels.

Avant de présenter nos résultats, il nous a semblé utile de résumer dans le paragraphe suivant (de façon non exhaustive) les principales propriétés physicochimiques du nitrométhane. Très récemment, une mise au point est parue à ce sujet (64).

B - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DU NITROMETHANE

Le nitrométhane est le premier terme de la série des nitroparaffines, dont une préparation à partir d'iodures d'alkyles et de nitrite d'argent a été décrite dès 1872 par MEYER (65). Depuis 1935, les mononitroalcanes, sont généralement obtenus par nitration directe, en phase liquide ou gazeuse, des hydrocarbures correspondants, au moyen de l'acide nitrique. Le nitrométhane est utilisé, comme matière première dans les synthèses organiques, lors de préparations de composés de coordination (66) et dans l'industrie des explosifs et combustibles pour fusées.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au nitrométhane en tant que milieu réactionnel.

1) PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU NITROMETHANE

Les principales constantes physiques du nitrométhane sont rassemblées dans le tableau (I-3).

CONSTANTES PHYSIQUES		REFERENCES
Température de fusion	: - 28,55°C	(67)
Température d'ébullition	: 101,2°C	(67)
Densité à 25°C	: 1,13128	(68)
Constante diélectrique	30°C 35,87	(69)(70)
	20°C 38,5	
Moment dipolaire	: 3,15 D	(70)
Viscosité à 25°C	0,6322 cp	(71)
	0,625 cp	(64)
Indice de réfraction	: 1,37964	(72)(67)
Conductivité électrique	10^{-8} ohm ⁻¹ cm ⁻¹	(73)
	$6,56 \cdot 10^{-7}$	

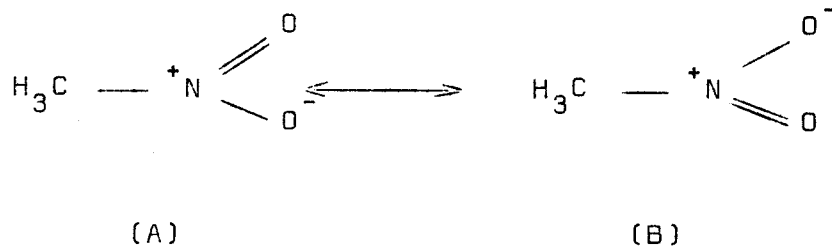
T A B L E A U I - 3

La température d'ébullition élevée du nitrométhane suggère que ce dernier, est un liquide très associé (à titre de comparaison, le trifluorométhane, où il n'y a pas possibilité de formation de liaison hydrogène, a une température d'ébullition de - 31,1°C) ; il est en grande partie dimérisé à température ordinaire (74) . Les valeurs relativement élevées du moment dipolaire et de la constante diélectrique en font un solvant comparable à l'acéthonitrile, au sulfolane, au nitrobenzène (tableau I-4).

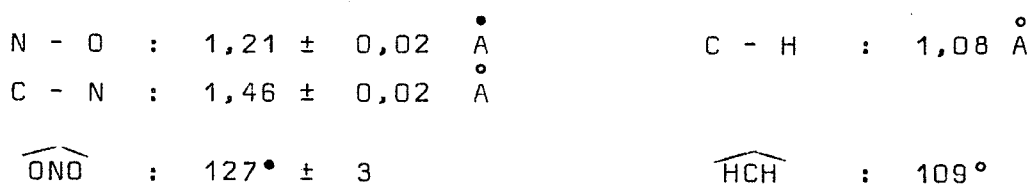
SOLVANT	MOMENT DIPOLAIRE	CONSTANTE DIELECTRIQUE
Nitrométhane	3,15 D (70)	38,5 (64)
Sulfolane	4,71 D (75)	44 (76)
Nitrobenzène	3,99 D (77)	34,82 (77)
Acétonitrile	3,37 D (78)	37,50 (78)
Diméthylformamide	3,82 D (79)	36,7 (80)
Diméthylsulfoxyde	4,03 D (75)	48,9 (81)

T A B L E A U I-4

Le nitrométhane est un hybride de résonance entre les structures limites (A) et (B) (82)



Les longueurs et les angles de liaisons ont été déterminés



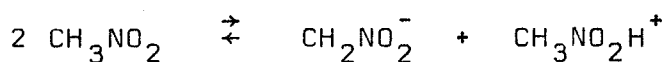
Les spectres infra rouge et Raman (83) à (86) sont en accord avec cette structure.

L'équilibre de tautomérie entre le nitrométhane et l'acide méthanenitronique :



détermine en grande partie les propriétés chimiques de CH_3NO_2 . La valeur de la constante k , dans l'eau est égale à $1,1 \cdot 10^{-7}$ (87). L'acide méthanenitronique, plus acide ($\text{pK}_a = 3,25$) dans l'eau que le nitrométhane ($\text{pK}_a = 10,2$) est beaucoup plus réactif (88). Les spectres infra-rouge de méthanenitronates ont été décrits (89)(90).

Le nitrométhane peut jouer le rôle d'un solvant protonique mais la faible conductance du solvant pur indique que l'ionisation de CH_3NO_2 suivant :



est très faible.

De nombreuses études conductimétriques concernant la dissociation de sels dans le nitrométhane ont été effectuées (91) à (95). Le solvant est moins dissociant que ne laisse supposer sa constantediélectrique. Les sels d'ammonium quaternaires sont pratiquement totalement dissociés. Dans le cas de chlorures et des bromures d'ammonium tétrasubstitués, la force des électrolytes obtenus varie suivant :



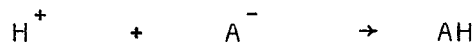
les chlorures étant plus associés que les bromures.

Les sels purement minéraux sont en général très peu solubles, exception faite des acides de Lewis tels que AlCl_3 , AlBr_3 , TiBr_4 ... qui forment des complexes très solubles (97) (98). PAUL et Collaborateurs (99) classent quelques électrolytes du type acides de Lewis suivant leur force :



La solubilité semble directement proportionnelle à la taille des anions et des cations. BARDIN (100) a montré, par des mesures de coefficients de solvatation entre l'eau et le nitrométhane, que dans le cas des anions, l'écart de solvatation est d'autant plus important que l'anion est plus petit, le nitrométhane solvatant moins les ions que l'eau. Il observe un phénomène comparable dans le cas des cations.

Le proton, étant de petite taille, donc peu solvaté par CH_3NO_2 aura une réactivité très grande, et en particulier, la réaction :



sera favorisée, car les espèces moléculaires telles que AH sont

solvatées par CH_3NO_2 de la même façon que par beaucoup d'autres solvants (l'anion A^- surtout s'il est de petite taille est très peu solvaté par CH_3NO_2 solvant aprotique). Il sera donc difficile de trouver un acide fort dans le nitrométhane.

Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction, les petits cations seront plus oxydants et les petits anions plus faciles à oxyder dans CH_3NO_2 que dans la plupart des autres solvants.

2) REACTIONS ACIDE-BASE DANS LE NITROMETHANE

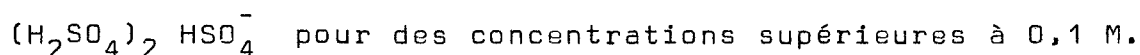
Le nitrométhane est une base très faible, son pK déterminé dans l'acide sulfurique, correspond à la valeur $\text{pK}_a = -12$ dans l'eau (101). C'est également un acide très faible ($\text{pK} = 10,2$ dans l'eau), ses sels alcalins ont été signalés (89) (102). CH_3NO_2 doit donc permettre d'atteindre des milieux très acides. L'approche des milieux très basiques sera limitée par la formation de méthazonates due à la transformation lente de l'anion CH_2NO_2^- (103) à (105).

PLICHON (106) a établi, à partir de résultats bibliographiques, les limites théoriques de l'échelle d'acidité du nitrométhane, par rapport à l'eau, la limite théorique du côté acide se situe vers $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = -10,5$, les propriétés acides du solvant sont masquées par des réactions lentes de dégradation. Ces limites n'ont jamais été atteintes expérimentalement.

De nombreuses réactions de titrages acide base ont été réalisées au sein du nitrométhane. Ce solvant a un grand intérêt, surtout dans les titrages de bases faibles. Ces dernières sont généralement dosées à l'aide de l'acide perchlorique en solution dans le dioxane (107) (108). L'utilisation de l'électrode de verre a permis de classer un très grand nombre de bases (109) (64) (annexe expérimentale). PAUL et Collaborateurs ont également réalisé des dosages d'acides variés par conductimétrie ou à l'aide d'indicateurs colorés (110) (50). Les solutions d'acide à l'égal des solutions de base, ne sont en général pas stables au cours du temps.

L'emploi de solvants mixtes : tels que CH_3NO_2 - acide acétique, CH_3NO_2 - acide acétique - dioxanne a également été proposé (106) (107) (111) (112).

Malgré la valeur relativement élevée de la constante diélectrique du nitrométhane, un grand nombre d'acides se révèlent associés avec les anions correspondant, au sein de ce solvant, HAMMETT et Collaborateurs (113) signalent ainsi que l'acide sulfurique, se trouve sous la forme :



Ces associations, observées également dans l'acétonitrile ou le nitrobenzène auront pour conséquences en particulier de déformer les courbes de titrages potentiométriques. Pratiquement tous les acides étudiés se révèlent faibles H_2SO_4 (113), HCl (114) (115) (116) HSCN (91), HNO_3 (91), même l'acide perchlorique n'est pas totalement dissocié (91) (117). Les acides $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_3\text{H}$, AlCl_5H et $\text{B}(\text{OH})\text{F}_3\text{H}$ sont d'après BARDIN (100) vraisemblablement des acides forts.

Le principal intérêt du nitrométhane est qu'il permet d'atteindre des milieux très acides (BAUER et FOUCAULT (118), signalent un acide dont la fonction R_o (H) de STREHLOW est voisine de -15), donc permet de doser les bases très faibles, mais l'existence de réactions lentes de dégradation des solutions de bases ou d'acides est un inconvénient non négligeable. Les bases, dont le $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ est supérieur à 3 donnent lentement naissance à une base faible non identifiée (103).

3) REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION DANS LE NITROMETHANE

Le nitrométhane a été utilisé en électrochimie pour la première fois en 1961 par LARSON (119) qui a étudié la réduction de cations métalliques à une électrode à gouttes de mercure.

Malgré leur faible solubilité, quelques sels minéraux ont été étudiés, en particulier les chlorures, bromures, iodures, nitrates, et quelques sels de cuivre (120) à (126). Les propriétés oxydo réductrices de composés organiques tels que le tétraphényl 2,3,4,5 pyrrole, la N,N,N', N' tétraméthylbenzidine, les paratoluidines, les hydrocarbures ont été abordées (127) à (130).

a) *domaine d'électroactivité sur platine poli ou sur carbone vitreux.*

VOORHIES et SCHURDAK (120) CAUQUIS et SERVE (90) ainsi que BARDIN ont étudié tout particulièrement le domaine d'électroactivité de CH_3NO_2 . La barrière anodique du domaine est limitée par la présence d'eau résiduelle, elle se situe à 2,33 V (par rapport au potentiel de demi vague du ferrocène pris comme origine des potentiels ; l'intensité du courant étant de 10 μA et le diamètre du disque de l'électrode de 1 mm). Si l'eau est éliminée, la limite en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium quaternaire comme électrolyte, correspond à l'oxydation du solvant (100) suivant :



et se situe entre 2,9 et 3,4 v à l'électrode de platine poli.

La limitation du côté cathodique survient vers - 1,69 v en présence de sel d'ammonium quaternaire et vers - 3,1 v pour les perchlorates alcalins. Dans ce dernier cas, la barrière est attribuée à la réduction du solvant par suite de passivation dues à la formation de méthazonates insolubles (100) (119).

b) *Domaine d'électroactivité sur argent*

Le domaine est limité en oxydation par la dissolution de l'ar-

gent, la limite cathodique est la même que celle observée avec une électrode de platine poli en présence de perchlorate de lithium (90) électrolyte qui permet d'obtenir le plus grand domaine d'électroactivité (supérieur à 3,5 v).

L'intérêt du nitrométhane réside surtout dans la possibilité d'atteindre des potentiels d'oxydation élevés, surtout sur platine poli en présence d'hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate d'ammonium quaternaire qui permet de réaliser des oxydations difficiles telles que celles des hydrocarbures saturés (127).

CHAPITRE II

ETUDE DE LA FONCTION D'ACIDITE DE HAMMETT POUR

HSO_3Cl DANS LE NITROMETHANE

1) FONCTION D'ACIDITE de HAMMETT H_o (131) à (134) ETABLISSEMENT D'UNE ECHELLE D'ACIDITE

Malgré la valeur élevée de la constante diélectrique, le nitrométhane se classe dans la série des solvants peu dissociants (106). La notion de fonction d'acidité de Hammett a été étendue au cas des milieux peu dissociants, en particulier par BRUCKENSTEIN (135) qui définit une grandeur H_o apparente lors de l'étude d'une solution d'acide fort HA dans l'acide acétique par :

$$H_o \text{ app} = pK_{I,e} + \log \frac{(I)}{(IH^+ A^-)}$$

l'équilibre étudié étant :

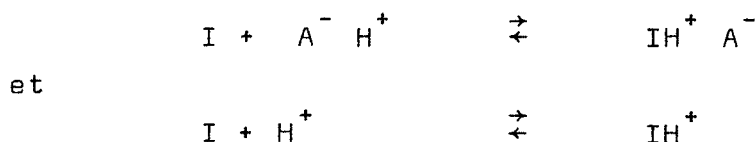


- le $pK_{I,e}$ est le pK de l'indicateur I utilisé ramené à l'échelle de l'eau

- (I) et (IH^+A^-) symbolisant une paire d'ions, sont les concentrations des formes basique et acide de l'indicateur.

Cette fonction est indépendante du choix des indicateurs, ces derniers devant toutefois répondre à certaines conditions définies par HAMMETT pour les milieux dissociants, c'est à dire qu'ils doivent être de structure voisine et ne doivent pas donner lieu à des associations.

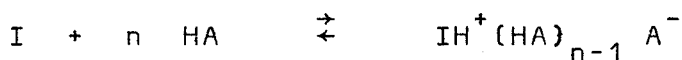
Dans le cas des milieux peu dissociants, on admet et cela est généralement vérifié, que les pK de dissociation ionique des paires d'ions IH^+A^- et H^+A^- sont très voisins, c'est à dire que les constantes des équilibres suivants :



peuvent être prises comme égales en première approximation. On peut alors assimiler H_o_{app} à H_o . Par la suite, nous supposerons que ces hypothèses sont valables dans le nitrométhane et que de plus, la dissociation des paires d'ions est négligeable.

Les anions, étant très peu solvatés par le nitrométhane (92) (100) ont tendance à s'associer aux molécules de l'acide correspondant pour donner des agrégats du type $(HA)_{n-1} A^-$ déjà signalés pour les acides sulfurique et chlorhydrique (113) (114).

De façon générale, l'équilibre entre l'indicateur et l'acide s'écrira donc :



équilibre dont la constante sera, pour ce chapitre, écrite sous la forme :

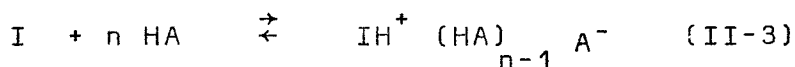
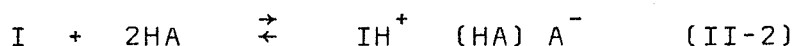
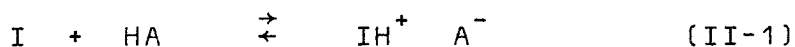
$$K_n = \frac{[I] [HA]^n}{[IH^+ (HA)_{n-1} A^-]}$$

Ainsi, si l'on néglige la concentration de la forme acide de l'indicateur par rapport à la concentration C_a de l'acide HA étudié, la pente de la droite :

$$\log \frac{[IH^+ (HA)_{n-1} A^-]}{[I]} = f(\log C_a)$$

représente la valeur de n qui est le "degré d'association".

Lors de l'étude d'un acide HA quelconque à différentes concentrations, on est amené à admettre l'existence simultanée des équilibres :



Chaque équilibre devenant plus ou moins prépondérant en fonction de la concentration de l'acide HA. La fonction d'acidité H_o s'écrit dans ce cas :

$$H_o = - \log \sum_{i=1}^n K_{I,e} \frac{C^i}{K_i}$$

C étant la concentration de l'acide étudié.

L'étude de la fonction :

$$\log \frac{\sum_{i=1}^n [IH^+ (HA)_{n-1} A^-]}{[I]} = f(\log C_a)$$

permet d'atteindre les constantes $K_1, K_2 \dots K_n$ donc les rapports $K_{I,e} / K_1 \dots K_{I,e} / K_n$. La valeur de ces derniers sera un moyen de classer les différents acides sur une échelle unique d'acidité.

2) ETUDE DE LA FONCTION D'ACIDITE H_0 POUR LES ACIDES HSO_3X ($X = OH, Cl, HSO_4, CH_3, CF_3, F$) et HCl .

Notre méthode de purification de CH_3NO_2 étant différente de celle utilisée par HAMMETT et Collaborateurs (113), il nous a semblé intéressant de reprendre en premier lieu, l'étude de l'acide sulfurique avant d'aborder celle des autres acides dérivés du soufre VI. Il était important, en effet, de pouvoir distinguer nettement par la suite, les réactions des acides réagissant facilement avec l'eau, tels que HSO_3Cl et $H_2S_2O_7$ de celles de leur produit d'hydrolyse H_2SO_4 en particulier aux faibles concentrations.

Les valeurs de $\log \frac{[I]}{[IH^+]}$ ($[IH^+]$ symbolisant la somme des concentrations de toutes les espèces acides de l'indicateur) déterminées par colorimétrie pour les différents acides étudiés, sont données en annexe expérimentale.

La famille d'indicateurs utilisée est la suivante :

- nitro - 2 aniline
- chloro - 4 nitro - 2 aniline (415 nm)
- dichloro - 2,4 nitro - 6 aniline (415 nm)
- dinitro - 2,4 aniline (400 nm)
- chloro - 4 dinitro - 2,6 aniline (440 nm)
- bromo - 2 dinitro - 4,6 aniline (400 nm)
- trinitro - 2,4,6 aniline (420 nm)

En regard de chaque indicateur, nous donnons la longueur d'onde utilisée correspondant au maximum d'absorption de la forme basique I, à l'exception des dinitro - 2,4 aniline et bromo - 2 dinitro 4,6 aniline. Pour ces deux derniers, nous nous sommes placés à 400 nm, longueur d'onde proche du maximum (390 nm) pour éviter l'absorption du solvant. Les spectres d'absorption des indicateurs ainsi que celui du nitrométhane sont donnés en annexe.

Nous avons déterminé de proche en proche selon la méthode de HAMMETT et DEYRUP (131) les $pK_{I,e}$ des indicateurs utilisés en prenant la valeur de - 1,03 pour les $pK_{I,e}$ de la chloro - 4 nitro - 2 aniline. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (II-1) et comparées à celles données dans la bibliographie par PAUL et LONG (132)

pour des mélanges eau-acide sulfurique et par ALDER et Collaborateurs (136) pour le sulfolane, solvant dont les caractéristiques physico-chimiques sont très proches de celles du nitrométhane. A l'exception du dernier indicateur (trinitro-2,4,6 aniline) les $pK_{I,e}$ trouvés dans le nitrométhane sont très voisins de ceux donnés dans le sulfolane. Le léger écart observé entre nos valeurs et celles de HAMMETT est dû certainement à la teneur en eau plus faible de notre solvant.

INDICATEURS	NOS RESULTATS (137)	HAMETT (113)	H ₂ O - H ₂ SO ₄ (132)	SULFOLANE (136)
chloro - 4 nitro - 2 aniline	- 1,03	-1,03	- 1,03	- 1,03
dichloro - 2,4 nitro-6 aniline	- 3,24	-3,34	- 3,32	- 3,14
dinitro - 2,4 aniline	- 4,0	-4,17	- 4,53	- 3,74
chloro-4 dinitro - 2,6 aniline	- 5,6		- 6,1 (138) (139)	
bromo-2 dinitro - 4,6 aniline	- 6,1	-6,46	-6,68 (138)	- 6,06
trinitro-2,4,6 aniline	- 8,9		-10,10(138)	- 8,21

T A B L E A U (II-1)

$pK_{I,e}$ DES INDICATEURS UTILISES

Tous les $pK_{I,e}$ ont été déterminés à partir des résultats tirés de l'étude des solutions de H₂SO₄ exceptés ceux des chloro-4 dinitro-2,6 aniline et trinitro-2,4,6 aniline déterminés lors de l'étude des solutions de HSO₃Cl.

a) Mesure de H₀ pour des solutions d'acide sulfurique

La série d'indicateurs de HAMMETT utilisée est la suivante :

- chloro - 4 nitro - 2 aniline
- dichloro - 2,4 nitro - 6 aniline

- dinitro - 2,4 aniline
- bromo - 2 dinitro - 4,6 aniline

Les valeurs de $\log \frac{(I)}{(IH^+)}$ déterminées par colorimétrie

ainsi que les courbes $\log \frac{(IH^+)}{(I)} = f(\log (H_2SO_4))$ sont données

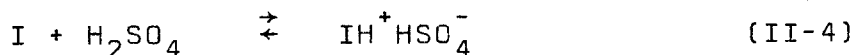
en annexe expérimentale. En première approximation, ces courbes peuvent être assimilées à des droites, dont la pente déterminée par la méthode des moindres carrés, est une mesure du nombre de molécules d'acide sulfurique associées à l'anion HSO_4^- . Les résultats sont donnés dans le tableau (II-2).

INDICATEURS	P E N T E S	
	Nos résultats	HAMMETT (113)
chloro-4 nitro- 2 aniline	1,46	1,4
dichloro- 2,4 nitro-6aniline	2,26	2,4
dinitro - 2,4 aniline	2,30	2,7
bromo-2dinitro-4,6 aniline	2,92	3,0

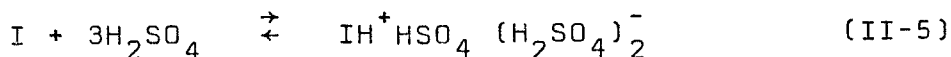
T A B L E A U (II-2)

PENTE DES COURBES $\log (IH^+)/ (I) = f(\log (H_2SO_4))$

La figure (II-1) représente la courbe $H_o = f(\log C_a)$, (C_a étant la concentration de l'acide sulfurique introduit) obtenue à l'aide de nos valeurs de $pK_{I,e}$. L'étude de la pente de cette courbe et des résultats donnés dans le tableau (II-2) montre qu'aux faibles concentrations en acide, l'équilibre :



est prépondérant, tandis que pour les fortes concentrations, l'équilibre



domine.

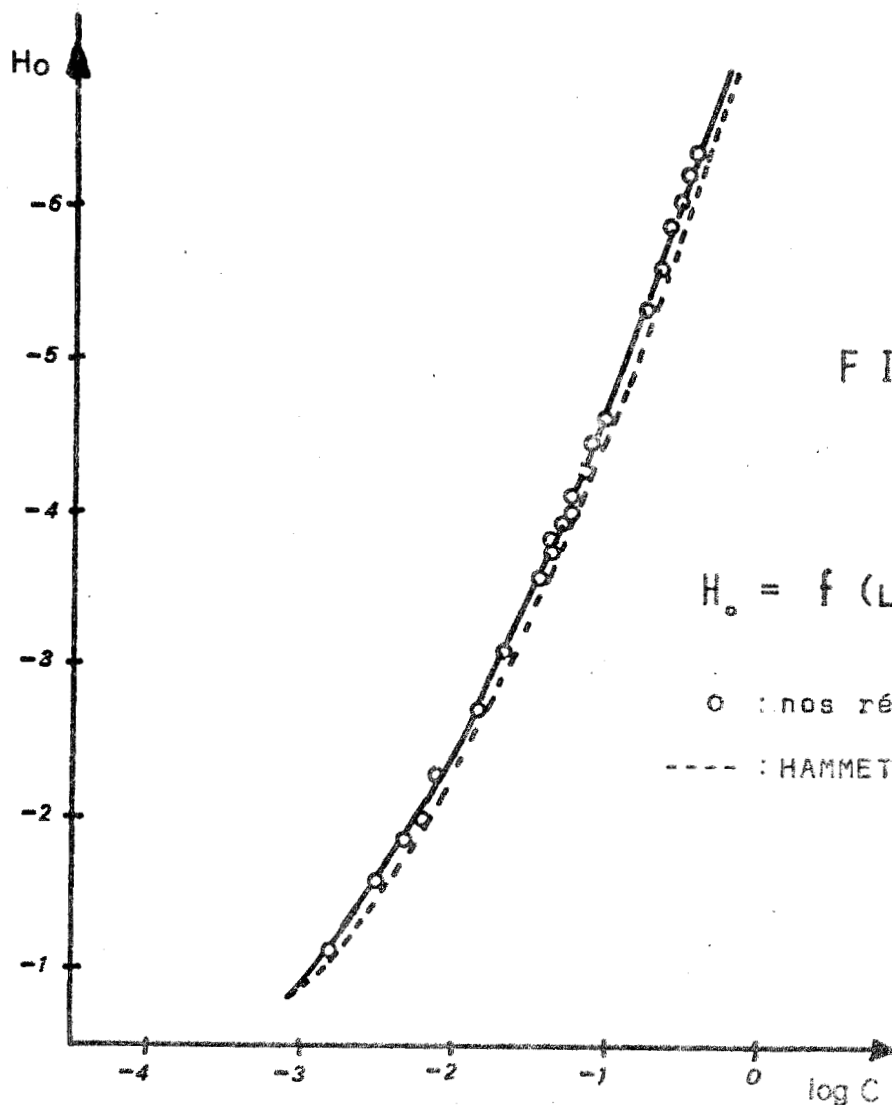


FIG (II - 1)

$$H_o = f(\text{Log}C_a) \text{ POUR } H_2SO_4$$

○ : nos résultats

---- : HAMMETT

En supposant que les paires d'ions ne sont pas dissociées (hypothèse vérifiée par HAMMETT (113) en faisant varier la concentration de l'indicateur) les constantes des équilibres précédents que l'on écrira K_1 et K_3 d'après nos conventions, peuvent être calculées à partir de la fonction :

$$\log \frac{[IH^+]}{[I]} = f(\log C_a)$$

HAMMETT donne :

$$K_1 = 10^{3,06} \text{ pour le chloro-4 nitro- 2 aniline}$$

et $K_3 = 10^{0,79}$ pour la bromo - 6 dinitro- 2,4 aniline.

Les valeurs des constantes, dépendent évidemment de l'indicateur utilisé, il est plus logique de donner le rapport $K_{I,e}/K$

qui doit être constant pour un acide donné. En effet, ce rapport dans le cas d'un milieu dissociant, peut s'écrire :

$$\frac{K_{I,e}}{K} = \frac{e_{\overline{I}}^S \cdot e_{\overline{H^+}}^S}{e_{\overline{IH^+}}^S}, \quad \text{l'expression } e_{\overline{X}}^S = \frac{(a_X)_e}{(a_X)_S}$$

où (a_X) symbolise l'activité de l'espèce X dans l'eau ou dans le solvant S, représente le coefficient de transfert (ou de solvation) (140) à (142) traduisant la différence de solvation de X entre le solvant S et l'eau. Cette expression doit être constante et égale à $e_{\overline{H^+}}^S$ compte tenu de la validité de l'hypothèse extrathermodynamique implicitement faite dans la définition de H_0 . (c'est à dire que les coefficients de solvation des espèces acide et basique de l'indicateur sont égaux) si l'on utilise une famille d'indicateurs de structures très voisines.

HAMMETT a trouvé $K_{I,e} / K_1 = 1,23 \cdot 10^4$
 et $K_{I,e} / K_3 = 1,78 \cdot 10^7$

La fonction d'acidité H_0 serait alors une mesure directe pour des solutions molaires d'acide fort, du coefficient d'activité du proton. Mais en réalité l'hypothèse $|\overline{I}| = |\overline{IH^+}|$ est peu probable car l'une des espèces, relativement peu volumineuse est chargée donc solvatée différemment et de plus, dans CH_3NO_2 , on peut difficilement atteindre le proton solvaté, la plupart des acides étant faibles (d'après BELIN (117), même l'acide perchlorique ne serait pas fort).

L'étude potentiométrique, comme nous le verrons au chapitre III, nous a conduit à introduire, contrairement à HAMMETT, un nouvel équilibre de constante K_2 :



H_0 s'écrira dans ce cas :

$$H_0 = - \log K_{I,e} \left(\frac{C_a}{K_1} + \frac{C_a^2}{K_2} + \frac{C_a^3}{K_3} \right)$$

C_a est la concentration de l'acide sulfurique introduit. Les constantes K_1, K_2, K_3 sont calculées directement à partir de l'expression :

$$\log \frac{(IH^+)}{(I)} = f(\log C_a)$$

sans assimiler la courbe à une droite. Les calculs, par la méthode des moindres carrés, sont effectués sur ordinateur CII 10070. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (II-3).

INDICATEUR	K_1	K_2	K_3	$K_{I,e}/K_1$	$K_{I,e}/K_2$	$K_{I,e}/K_3$
Chloro-4 nitro -2 aniline	$10^{-2,8}$	$10^{-5,3}$	-	$10^{3,8}$	$10^{6,3}$	-
Dichloro-2,4 nitro -6 aniline	-	$10^{-3,1}$	$10^{-4,4}$	-	$10^{6,3}$	$10^{7,5}$
dinitro-2,4 aniline	-	$10^{-2,5}$	$10^{-3,4}$	-	$10^{6,5}$	$10^{7,4}$
bromo-2 dinitro -4,6 aniline	-	-	$10^{-1,4}$	-	-	$10^{7,5}$

T A B L E A U (II-3)

VALEURS DES RAPPORTS $K_{I,E}/K$ POUR DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE

Les rapports $K_{I,e}/K$ trouvés, sont constants, aux erreurs expérimentales près, c'est à dire que le rapport $\sqrt{I}/\sqrt{IH^+}$ est au moins constant pour tous les indicateurs utilisés.

Dans le cas de l'acide sulfurique, la fonction d'acidité H_0 , pourra donc s'écrire :

$$H_0 = - \log (10^{3,8} C_a + 10^{6,3} C_a^2 + 10^{7,5} C_a^3)$$

Le tableau suivant montre la bonne concordance entre H_0 calculé à partir de l'expression précédente et H_0 expérimental.

C_a	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
H_0 calculé	- 0,92	- 2,47	- 4,72	- 7,53
H_0 expérimental	- 1,0	- 2,50	- 4,70	-

TABLEAU (II-4) : COMPARAISON ENTRE H_0 CALCULÉ ET H_0 EXPÉRIMENTAL POUR DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE.

b) Fonction d'acidité H_0 pour des solutions d'acide HSO_3Cl

Nous avons utilisé la série d'indicateur suivante :

- chloro - 4 nitro - 2 aniline
- dinitro - 2,4 aniline
- chloro - 4 dinitro - 2,6 aniline
- bromo - 2 dinitro - 4,6 aniline

Les valeurs de $\log \frac{(\text{H}^+)}{(\text{I})} = f(\log C_a)$ - C_a étant la concentration de l'acide HSO_3Cl introduit - sont données en annexe expérimentale.

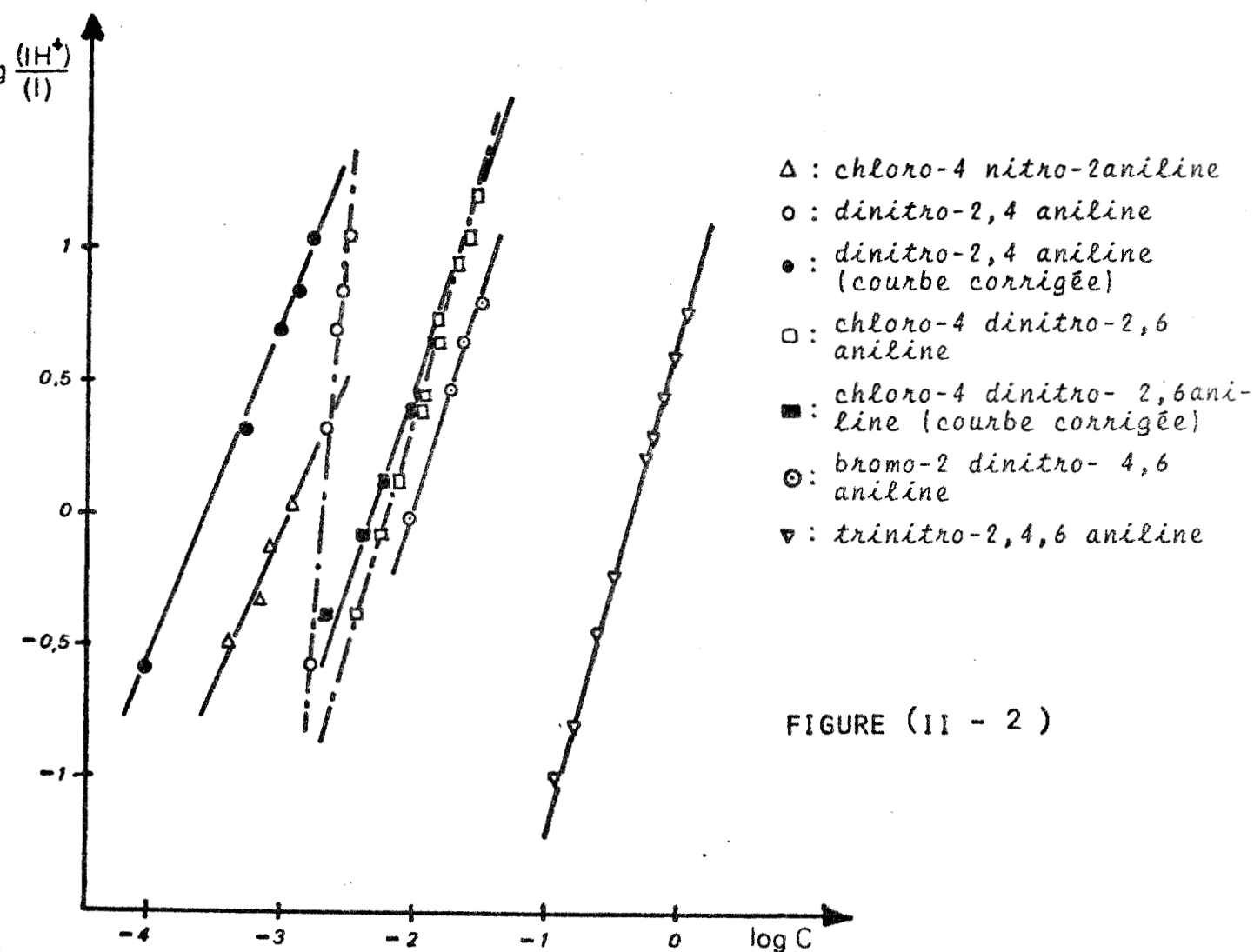


FIGURE (II - 2)

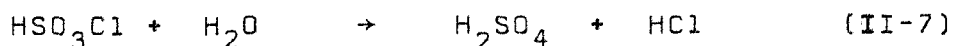
COURBES $\log \frac{(\text{H}^+)}{(\text{I})} = f(\log C_a)$ RELATIVES A L'ACIDE HSO_3Cl

Sur la figure (II-2) où sont représentées les courbes

$\log \frac{[IH^+]}{(I)} = f(\log C_a)$, relatives à l'acide chlorosulfurique, on

remarque d'une part que la courbe obtenue avec la dinitro-2,4 aniline a une pente anormale et d'autre part que celle obtenue avec la chloro-4 nitro-2 aniline est superposable à celle obtenue pour les solutions d'acide sulfurique (annexe expérimentale).

Ces deux constatations se traduisent sur la courbe $H_o = f(\log C_a)$ figure (II-3) par une brusque variation d'acidité. La similitude des courbes relatives à la chloro-4 nitro-2 aniline, pour des solutions très diluées en acides sulfurique et chlorosulfurique, nous a laissé supposer que ce dernier était plus fort que H_2SO_4 , lui-même plus fort que HCl mais qu'il était totalement hydrolysé aux faibles concentrations suivant :



La variation brutale de H_o correspondrait à la disparition totale de l'eau résiduelle du solvant.

Cette hypothèse a été confirmée par l'utilisation d'échantillons de solvant de teneur en eau connue, le début du saut correspond exactement à la quantité d'eau présente. On remarque de plus que dans les solutions "concentrées", il existe une différence d'acidité entre HSO_3Cl et H_2SO_4 de l'ordre de 3 à 4 unités de H_o . On peut donc, si l'on néglige l'acidité de l'acide sulfurique, calculer la concentration réelle en acide chlorosulfurique non hydrolysé et tracer de nouvelles courbes $\log \frac{[IH^+]}{(I)}$ et H_o en fonction de $\log (HSO_3Cl)$ réelle, figures (I) (II,2) et (II-3).

Les pentes des courbes $\log \frac{[IH^+]}{(I)} = f(\log C \text{ corrigée})$ assimilées à des droites sont :

- | | | |
|---|--------|--------|
| . pour la dinitro - 2,4 aniline | penste | : 1,24 |
| . pour la chloro - 4 dinitro 2,6 aniline | penste | : 1,47 |
| . pour la bromo - 2 dinitro - 2,6 aniline | penste | : 1,58 |
| . pour la trinitro - 2,4,6 aniline | penste | : 1,82 |

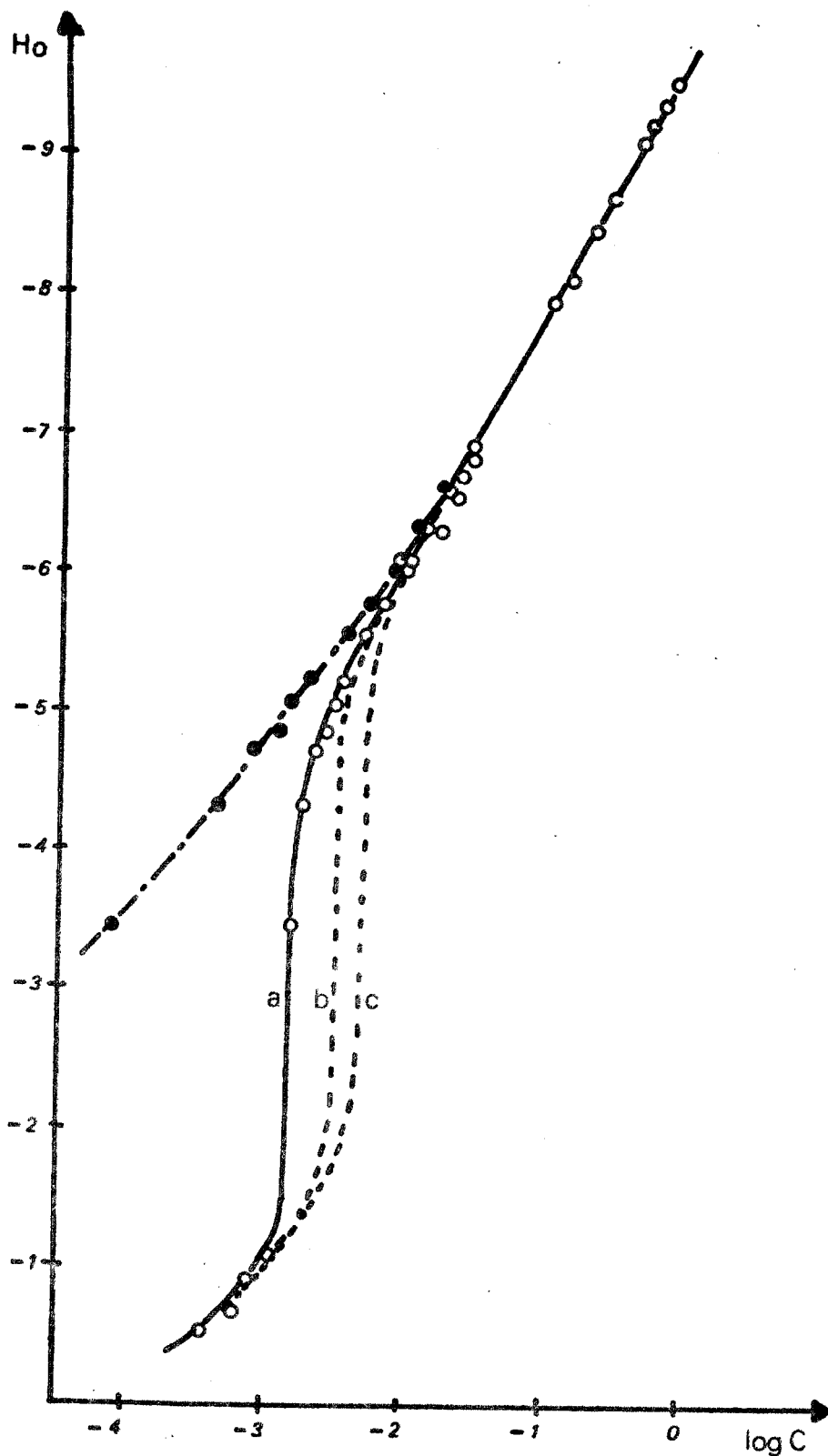


FIGURE (II-3) : $H_o = f(\log C_o)$ POUR L'ACIDE HSO_3Cl

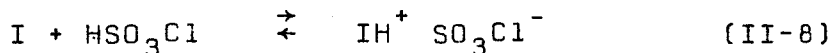
Les courbes (a), (b) et (c) sont les courbes obtenues pour différentes teneurs en eau du solvant.

(a) : 20 ppm (b) : 60 ppm et (c) : 100 ppm.

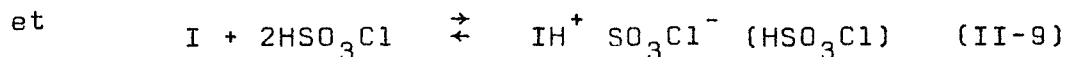
(\cdot) courbe corrigée $H_o = f \log(HSO_3Cl)_{réelle}$



On peut admettre, comme dans le cas de l'acide sulfurique, l'existence d'associations entre les anions formés et les molécules d'acide, surtout aux fortes concentrations, selon les équilibres :



de constante K_1



de constante K_2 .

La fonction d'acidité H_o s'écrira :

$$H_o = - \log K_{I,e} \left(\frac{C_a}{K_1} + \frac{C_a^2}{K_2} \right)$$

Le tableau (II-5) rassemble les valeurs de K_1 , K_2 et les rapports $K_{I,e} / K$ déterminées sur ordinateur pour les différents indicateurs.

INDICATEURS	K_1	K_2	$K_{I,e}/K_1$	$K_{I,e}/K_2$
dinitro- 2,4 aniline	$10^{-3,6}$	$10^{-6,3}$	$10^{7,6}$	$10^{10,3}$
chloro- 4 dinitro - 2,6 aniline	$10^{-2,4}$	$10^{-4,1}$	10^8	$10^{9,7}$
bromo- 2 dinitro - 2,6 aniline	$10^{-1,7}$	$10^{-3,9}$	$10^{7,8}$	10^{10}
trinitro- 2,4,6 aniline	$10^{0,5}$	$10^{-0,7}$	$10^{8,4}$	$10^{9,6}$

T A B L E A U (II-5)

VALEURS DES CONSTANTES K_1 , K_2 ET DES RAPPORTS

$K_{I,e} / K$ RELATIVES A L'ACIDE HSO_3Cl

La fonction H_o relative à HSO_3Cl peut s'écrire :

$$H_o = - \log (10^{7,6} C_a + 10^{9,6} C_a^2)$$

La constance des rapports obtenus est moins bonne que dans le cas précédent, ceci est dû en partie, à la difficulté d'obtenir une

valeur exacte de la concentration en acide chlorosulfurique dans les faibles valeurs de C_a (de l'ordre de 10^{-4}) et à la présence de H_2SO_4 . L'équilibre de constante K_1 intervient dans les faibles concentrations et l'équilibre de constante K_2 dans les solutions plus concentrées.

C_a	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
H_o calculé	-3,60	-4,64	-5,90	-7,64	-9,64
H_o expérimental	-3,55	-4,80	-6,0	-7,80	-9,60

TABLEAU (II-6) : COMPARAISON ENTRE H_o CALCULÉ ET H_o EXPÉRIMENTAL POUR DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLOROSULFURIQUE.

c) Mesure de H_o pour des solutions d'acides $H_2S_2O_7$, HSO_3CH_3 , HSO_3CF_3 , HSO_3F et HCl .

- Acide disulfurique

En vue d'apporter d'autres arguments en faveur de l'hydrolyse de l'acide HSO_3Cl aux faibles concentrations par l'eau résiduelle du solvant, il était intéressant d'étudier l'acide disulfurique qui réagit très facilement avec l'eau selon :



Les valeurs de $\log \frac{(I)}{(IH^+)}$ = f (log C_a) sont données en annexe.

Nous avons représenté sur la figure (II-4) uniquement les courbes relatives à la chloro - 4 nitro - 2 aniline et à la trinitro - 2,4,6 aniline, c'est à dire celles correspondant aux gammes de concentration les plus intéressantes. En effet, dans les faibles concentrations, nous retrouvons la courbe caractéristique de l'acide sulfurique (après correction de la concentration) $H_2S_2O_7$ ayant été

hydrolysé , tandis que pour les solutions plus concentrées nous obtenons une droite dont la pente est égale à 1'unité.

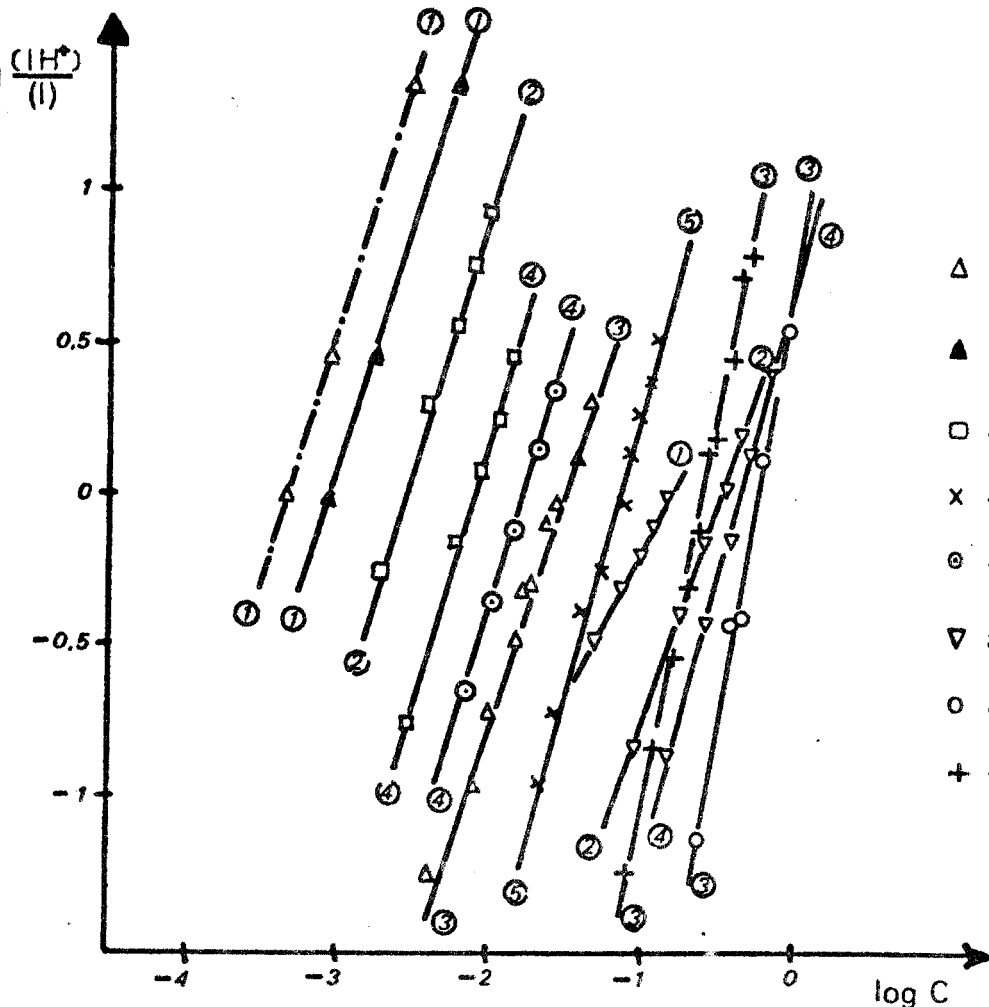


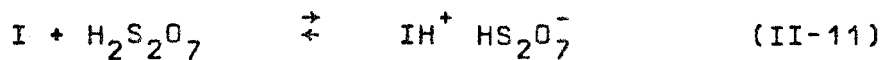
FIG. (II - 4)

- Δ : Chloro- 4 nitro- 2 aniline
- ▲ : Id. (courbe corrigée).
- : Chloro- 4 dinitro- 2, 6 aniline
- x : Nitro- 2 aniline
- ⊙ : Bromo- 2 dinitro- 4, 6 aniline
- ▽ : Trinitro- 2, 4, 6 aniline.
- o : Dinitro- 2, 4 aniline
- + : Dichloro- 2, 4 nitro - 6 aniline.

COURBES $\log \frac{(IH^+)}{(I)} = f(\log C_a)$ POUR LES ACIDES

- ① $H_2S_2O_7$ ② HSO_3F ③ HSO_3CH_3 ④ HSO_3CF_3 ⑤ HCl

L'acide $H_2S_2O_7$ ne donne donc pas lieu à des associations entre anion formé et molécules d'acide, ceci est en faveur du seul équilibre :



avec $K_1 = \frac{(I) (H_2S_2O_7)}{(IH^+ HS_2O_7^-)} = 10^{-0,8}$



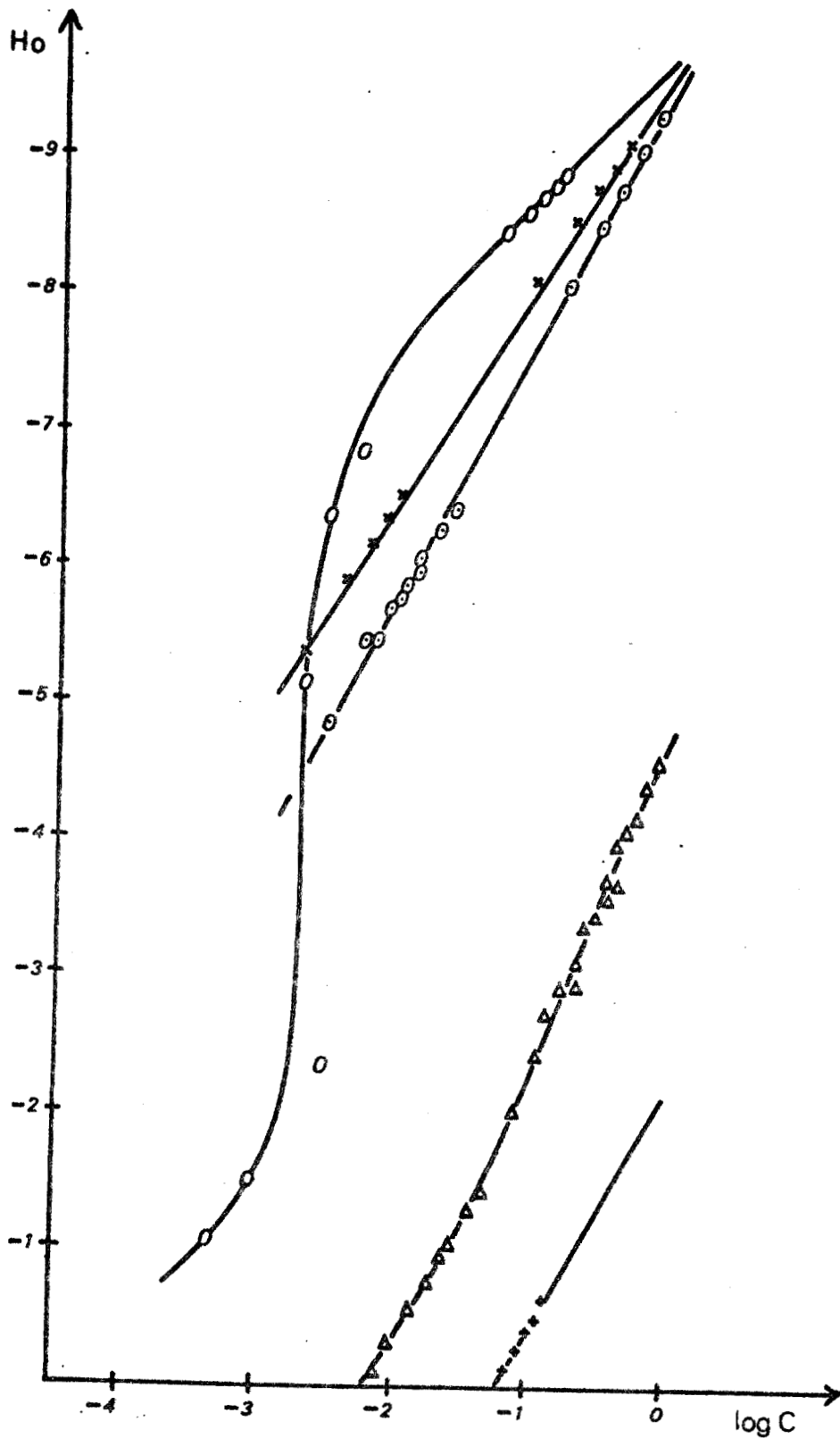


FIGURE (II - 5) : $H_0 = f(\log C_a)$ POUR LES ACIDES

$H_2S_2O_7$ (O) , HSO_3F (X) , HSO_3CF_3 (⊙) , HSO_3CH_3 (Δ) ET HCl (+) .

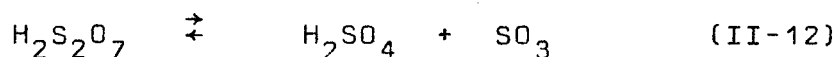


on peut écrire : $H_o = - \log \frac{K_{I,e}}{K_1} C_a = - \log 10^{9,7} C_a$

la courbe donnant $H_o = f(\log C_a)$ pour $H_2S_2O_7$ est représentée sur la figure (II-5).

Nous sommes en présence d'un acide plus fort que HSO_3Cl . L'allure de la courbe donnant H_o , identique à celle de HSO_3Cl , confirme bien la décomposition de ces acides par l'eau résiduelle du solvant.

Les solutions très concentrées de $H_2S_2O_7$ dans le nitrométhane ne sont pas stables. Une fiole contenant une telle solution a explosé quelques heures après sa préparation. Cette instabilité aux fortes concentrations est à rapprocher de l'action de SO_3 sur le solvant CH_3NO_2 à température ordinaire qui donne CO_2 , SO_2 ainsi que des composés tels que H_2NSO_3H (143) et serait en faveur d'une dissociation de $H_2S_2O_7$ dans CH_3NO_2 suivant :



Cet équilibre est étudié dans le quatrième chapitre.

L'anhydride sulfurique réagit également sur CH_3NO_2 dans Cl_3FC (144) suivant :

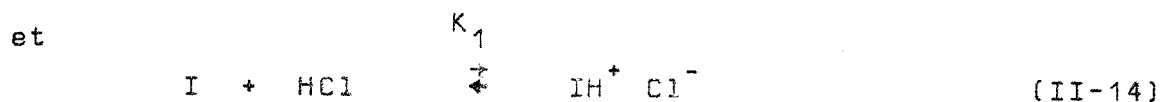
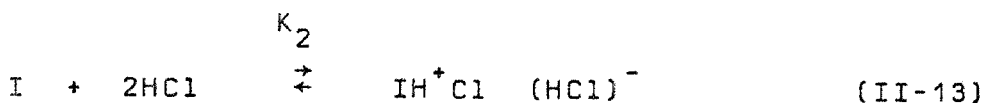


- acides HSO_3CH_3 , HSO_3CF_3 , HSO_3F et HCl
 ~~~~~

Pour comparer l'acide chlorosulfurique à d'autres acides du même type  $HSO_3X$  dérivés du soufre VI, nous avons calculé la fonction d'acidité de HAMMETT pour les acides méthanesulfurique, trifluorométhanesulfurique et fluorosulfurique (figures II, 4 et II, 5).

Enfin, l'acide chlorhydrique qui est un des produits d'hydrolyse de l'acide chlorosulfurique, a également été étudié afin de connaître son niveau d'acidité au sein du nitrométhane.

Nous avons repris dans ce but les valeurs de  $\log \frac{[I]}{[IH^+]} = f(\log C_a)$  de SMITH et HAMMETT (114) (annexe expérimentale). Ces résultats nous conduisent à admettre l'existence des équilibres suivants :



avec  $K_1 = 10^{-0,84}$   $K_{I,e} / K_1 = 10^{0,94}$

et  $K_2 = 10^{-1,98}$   $K_{I,e} / K_2 = 10^{2,08}$

Dans le cas des autres acides, nous nous bornerons à donner uniquement les valeurs des constantes K et des rapports  $K_{I,e} / K$  obtenues (tableau II-7).

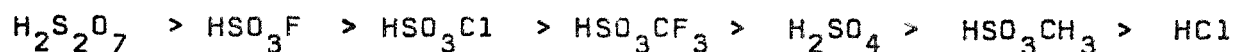
| Acide                            | $K_1$           | $K_2$           | $K_3$                      | $K_{I,e}/K_1$ | $K_{I,e}/K_2$ | $K_{I,e}/K_3$ |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|
| HSD <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | $10^{-1,4}$ (a) | $10^{-0,1}$ (c) | $10^{-1,6}$<br>$10^{-0,7}$ | $10^{2,4}$    | $10^{4,1}$    | $10^{4,8}$    |
|                                  | $10^{-0,3}$ (b) |                 |                            | $10^{3,5}$    |               | $10^{4,7}$    |
|                                  | $10^{+0,5}$ (c) |                 |                            | $10^{3,5}$    |               |               |
| HSD <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> | $10^{-1,3}$ (d) | $10^{-4,1}$ (d) |                            | $10^{6,9}$    | $10^{9,7}$    |               |
|                                  | $10^{-1,5}$ (e) | $10^{-3,3}$ (e) |                            | $10^{7,6}$    | $10^{9,4}$    |               |
|                                  |                 | $10^{-0,7}$ (f) |                            |               | $10^{9,6}$    |               |
| HSD <sub>3</sub> F               | $10^{-2,4}$ (d) | $10^{-4,8}$ (d) |                            | $10^8$        | $10^{10,4}$   |               |
|                                  |                 | $10^{-0,8}$ (f) |                            |               | $10^{9,7}$    |               |

TABLEAU (II-7) : VALEURS DES CONSTANTES  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  ET DES RAPPORTS CORRESPONDANTS POUR LES ACIDES HSD<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, HSD<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ET HSD<sub>3</sub>F RELATIVES AUX INDICATEURS:

- (a) Chloro-4 nitro-2 aniline      (b) dichloro-2,4 nitro-6 aniline  
 (c) Dinitro-2,4 aniline          (d) Chloro-4 dinitro-2,6 aniline  
 (e) Bromo-2 dinitro-4,6 aniline   (f) Trinitro-2,4,6 aniline.

d) Comparaison de la force des différents acides étudiés.  
 Echelle d'acidité dans le nitrométhane.

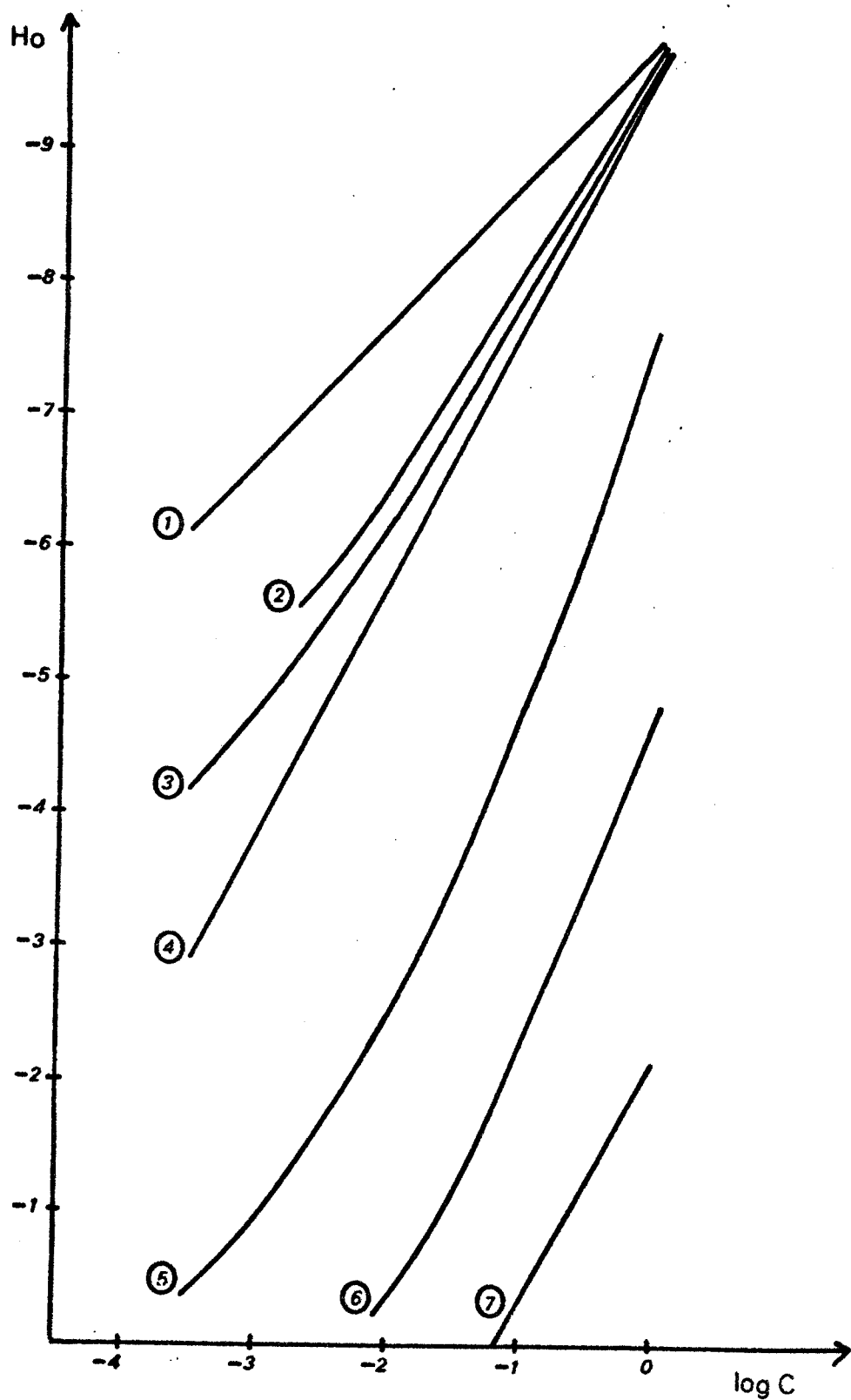
Nous avons rassemblé sur une même figure (fig.II-6) les courbes  $H_a = f(\log C_a)$  pour les différents acides étudiés. Les forces de ces derniers non associés peuvent être classées directement selon :



Nous observons sur les courbes, que l'écart relatif entre les forces des acides varie avec la concentration ; ceci est dû aux associations entre les anions formés et les molécules d'acide. En utilisant les valeurs des constantes d'équilibres obtenues pour les différents acides, nous pouvons déterminer pour chaque indicateur une échelle d'acidité  $p(I)$ . L'ensemble de tous les  $p(I)$  peut être porté sur une échelle unique d'acidité dont l'origine n'est pas précisée dans le solvant, mais repérée par rapport à l'eau (ici la référence sera le  $pK$  de la chloro- 4 nitro-2 aniline  $pK_{I,e} = -1,03$ ). La force des acides croît du bas vers le haut (tableau II-8).

| COUPLES ACIDE-BASE ET INDICATEURS        | $pK$   |
|------------------------------------------|--------|
| $H_2S_2O_7 / HS_2O_7^-$                  | - 9,7  |
| $2HSO_3F / HSO_3F, SO_3F^-$              | - 9,7  |
| $2HSO_3Cl / HSO_3Cl, SO_3Cl^-$           | - 9,6  |
| $2HSO_3CF_3 / HSO_3CF_3, SO_3CF_3^-$     | - 9,6  |
| Trinitro - 2,4,6 aniline                 | - 8,9  |
| $HSO_3F / SO_3F^-$                       | - 8,0  |
| $HSO_3Cl / SO_3Cl^-$                     | - 7,6  |
| $3H_2SO_4 / (H_2SO_4)_2 HSO_4^-$         | - 7,5  |
| $HSO_3CF_3 / SO_3CF_3^-$                 | - 6,9  |
| $2H_2SO_4 / H_2SO_4, HSO_4^-$            | - 6,3  |
| Bromo- 6 dinitro- 2,4 aniline            | - 6,1  |
| Chloro- 4 dinitro- 2,6 aniline           | - 5,6  |
| $3 HSO_3CH_3 / (HSO_3CH_3)_2 SO_3CH_3^-$ | - 4,7  |
| $2 HSO_3CH_3 / HSO_3CH_3, SO_3CH_3^-$    | - 4,1  |
| Dinitro - 2,4 aniline                    | - 4,0  |
| $H_2SO_4 / HSO_4^-$                      | - 3,8  |
| Dichloro- 2,4 nitro- 6 aniline           | - 3,2  |
| $HSO_3CH_3 / SO_3CH_3^-$                 | - 2,4  |
| $2 HCl / HCl, Cl^-$                      | - 2    |
| Chloro- 4 nitro - 2 aniline              | - 1,03 |
| $HCl / Cl^-$                             | - 0,9  |

TABLEAU (II-8) : ECHELLE D'ACIDITE OBTENUE PAR COLORIMETRIE  
La référence est le  $pK$  de la chloro- 4 nitro-2 aniline



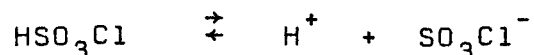
VARIATION DE LA FONCTION D'ACIDITE DE HAMMETT POUR LES ACIDES :

$H_2S_2O_7$  (1)     $HSO_3F$  (2)     $HSO_3Cl$  (3)     $HSO_3CF_3$  (4)     $H_2SO_4$  (5)

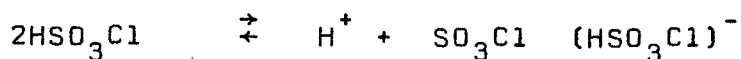
$HSO_3CH_3$  (6)    et     $HCl$  (7)



Pour tenir compte de la variation de la force des acides, due au phénomène d'homoconjugaison, nous avons fait figurer les acides donnant lieu à des associations en différentes positions. Ainsi, l'acide chlorosulfurique figure en deux endroits différents, l'un correspondant à l'équilibre :



l'autre à



Nous avons procédé de la même façon pour les autres acides. Nous remarquons que le phénomène d'homoconjugaison lorsqu'il existe, a pour principale conséquence d'exalter l'acidité. Dans le cas particulier de l'acide sulfurique, si l'on compare les pK des couples  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$  et  $3 (\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{HSO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4)^-$  l'augmentation d'acidité est supérieure à 3 unités de pK. On pourrait donc observer dans un solvant tel que le nitrométhane, des inversions des forces d'acides dues uniquement à l'association entre molécules d'acide et anions correspondant. L'acide disulfurique n'est pas associé, certainement en raison d'une plus grande solvataion du gros anion  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  par le nitrométhane.

Nous nous proposons, dans le chapitre suivant, de confirmer ces résultats par potentiométrie à l'électrode de verre.

# CHAPITRE III

## POTENTIOMETRIE

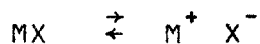
En vue de confirmer le classement des acides par spectrophotométrie, ainsi que l'existence d'associations, il était intéressant d'utiliser une autre technique : la potentiométrie.

### 1) DETERMINATIONS POTENTIOMETRIQUES - RAPPELS

On ajoute souvent un sel ionisé, en forte concentration, à un solvant  $HS_V$  peu dissociant ou moyennement dissociant (cas du nitrométhane) afin d'élever la conductivité des solutions ou de maintenir la force ionique constante.

BESSIERE (145) a montré qu'un électrolyte indifférent (comme un perchlorate d'ammonium quaternaire, qui est pratiquement totalement dissocié dans la plupart des solvants) a pour effet de transformer toutes les paires d'ions existant dans  $HS_V$ , en paires d'ions  $M^+ ClO_4^-$  et  $NR_4^+ X^-$ .

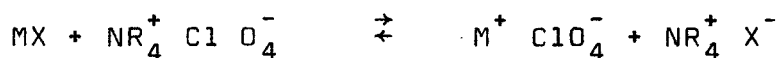
L'équilibre d'ionisation :



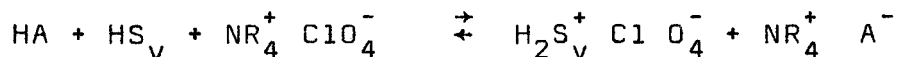
dans le solvant pur  $HS_V$  peu dissociant, est remplacé dans le sol-



vant  $HS_V$ ,  $NR_4ClO_4$  par un "équilibre de partage":



Les espèces  $NR_4^+$  et  $ClO_4^-$  n'ont aucune propriété acide ou basique envers les molécules du solvant  $HS_V$ . Ainsi, l'action d'un acide HA, par exemple, sur le solvant  $HS_V$ ,  $NR_4ClO_4$  pourra s'écrire :



avec

$$K = \frac{(H_2S_V^+ ClO_4^-) (NR_4^+ A^-)}{(HA)(HS_V) (NR_4^+ ClO_4^-)}$$

le couple acide-base à envisager est :  $HA/NR_4^+ A^-$ . Les espèces  $H_2S_V^+$  et  $A^-$  étant toujours associées aux particules  $ClO_4^-$  d'une part et  $NR_4^+$  d'autre part, nous conviendrons par la suite de poser, pour plus de clarté :

$$(H_2S_V^+ ClO_4^-) = (H^+)$$

$$(NR_4^+ A^-) = (A^-)$$

La concentration de l'électrolyte, toujours très supérieure à celles des autres composés mis en solution, peut être considérée comme constante ; la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre défini plus haut devient alors :

$$k = \frac{(A^-) (H^+)}{(HA)} \quad (k = (HS_V) (NR_4^+ ClO_4^-) K)$$

Nous pouvons ainsi, utiliser les lois définies pour les solvants dissociants, c'est à dire : considérer que la concentration des paires d'ions du type  $M^+X^-$  formées lors de la mise en solution du composé MX dans le solvant  $HS_V$ ,  $NR_4ClO_4$ , est négligeable.

Le solvant que nous avons utilisé, lors de l'étude potentiométrique

métrique est :  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N ClO}_4$  N/10 . Compte tenu des remarques ci-dessus, nous supposerons par la suite que toutes les paires d'ions, autres que celles formées à partir des espèces issues de l'électrolyte indifférent, sont totalement dissociées.

On sait par l'expérience, que l'électrode de verre est indicatrice de l'activité des protons dans de nombreux solvants non aqueux et en particulier, dans le nitrométhane (106) (109) (146). La constante  $E_0$  de l'électrode dont le potentiel suit la loi :

$$E = E_0 + a \log (\text{H}^+)$$

est la même dans un solvant donné quel que soit le couple acide-base étudié. La mesure du potentiel de demi neutralisation  $E_{1/2}$  permet de déterminer directement la différence de  $\text{pK}$  entre deux acides faibles titrés par une même base, puisque l'on peut montrer, qu'en présence d'électrolyte indifférent, les potentiels de demi-neutralisation sont liés par la relation :

$$\Delta E_{1/2} = a \Delta \text{pK}$$

$a$  étant le coefficient expérimental de la loi de Nernst ("pente de l'électrode").

La relation précédente ne permet qu'une détermination relative. Il ne sera de plus pas possible de déterminer l'origine de l'échelle, faute de connaître un acide fort dans le nitrométhane. Le  $\text{pK}$  d'un acide, pris arbitrairement égal à zéro servira donc de référence.

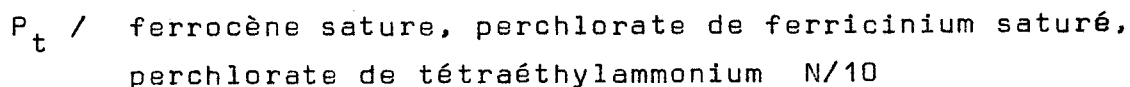
Le nitrométhane a un faible pouvoir de solvatation : un acide mis en solution donne naissance à des associations entre les molécules d'acide et les anions formés. Cette homoconjugaison est bien mise en évidence par colorimétrie (chapitre II). Comme nous le verrons plus loin, l'existence d'associations du type  $(\text{HA})_n \text{A}^-$  se caractérise par une déformation des courbes de titrage. Ce phénomène a déjà été signalé dans d'autres solvants comme l'acétonitrile ou le nitrobenzène (29). Afin de pouvoir interpréter ces courbes, il est nécessaire d'utiliser une élec-

trode indicatrice de l'activité du proton, obéissant effectivement à la loi de Nernst. L'électrode à remplissage aqueux atteint trop lentement son équilibre et la pente 0,078 V par unité de logarithme (109) (146) est trop forte, celle à remplissage d'acide acétique a également une pente trop élevée (106) mais se stabilise plus rapidement (nous avons utilisé une telle électrode pour de simples titrages potentiométriques (147)). Il résulte de nos divers essais, que l'électrode de verre à remplissage de mercure est celle qui convient le mieux (l'équilibre est atteint plus rapidement et la pente de l'électrode est très proche de la valeur théorique).

THOMPSON (148) a été le premier à utiliser une telle électrode pour des titrages acide-base en milieu aqueux, la référence étant une électrode au calomel. Le même système a été utilisé par la suite en milieu non aqueux (149) (150). Plus récemment, BREANT et GEORGES (151) s'affranchissent de l'électrode de référence, en utilisant deux électrodes de verre à remplissage de mercure l'une plongeant dans un compartiment séparé, relié par un pont à la cellule de mesure.

## 2 - ETUDE DE SOLUTIONS D'ACIDE CHLOROSULFURIQUE PAR POTENTIOMETRIE

Toutes les manipulations sont effectuées à 25°C. La référence est constituée par la demi-pile (100) :



L'indicatrice est une électrode de verre à remplissage de mercure. Les potentiels sont exprimés par rapport au potentiel de demi vague du ferrocène pris comme origine.

La base choisie est la pyridine, qui est assimilée à une base forte dans le nitrométhane (100). Nous n'avons pas utilisé de bases de  $pK_{H_2O}$  plus élevé, en raison de réactions lentes de dégradation<sup>2</sup> survenant en milieu basique (103) à (105).

(ces dégradations pouvant modifier la concentration des solutions titrantes).

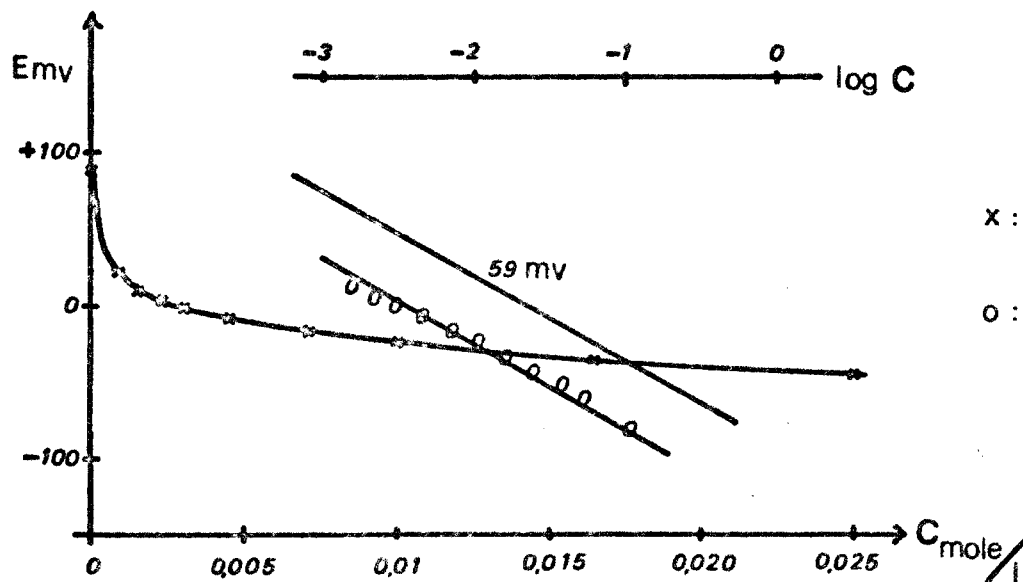


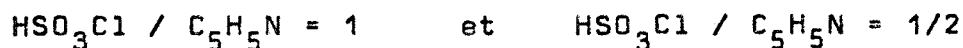
FIG (III-1)

x: Courbe de dilution de la pyridine.  
o: courbe  $E = f \log (C_5H_5N)$

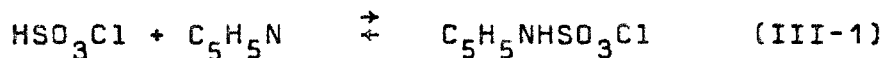
Si l'on étudie (figure III-1) la dilution de  $C_5H_5N$  en présence d'électrolyte (perchlorate de tétraéthylammonium N/10), on obtient en traçant la courbe  $E = f(\log (C_5H_5N))$  une droite de pente très voisine de 59 mV par unité logarithme. La pyridine se comporte donc comme une base forte et l'électrode de verre utilisée obéit bien à la loi de Nernst.

Le titrage d'une solution d'acide chlorosulfurique en milieu perchlorate de tétraéthylammonium N/10 est effectué par la pyridine. La courbe obtenue est donnée sur la figure (III-2).

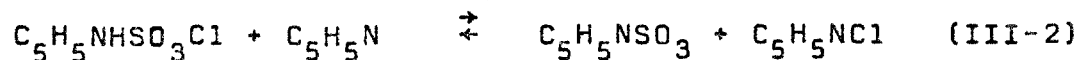
Nous observons deux sauts pour des rapports :

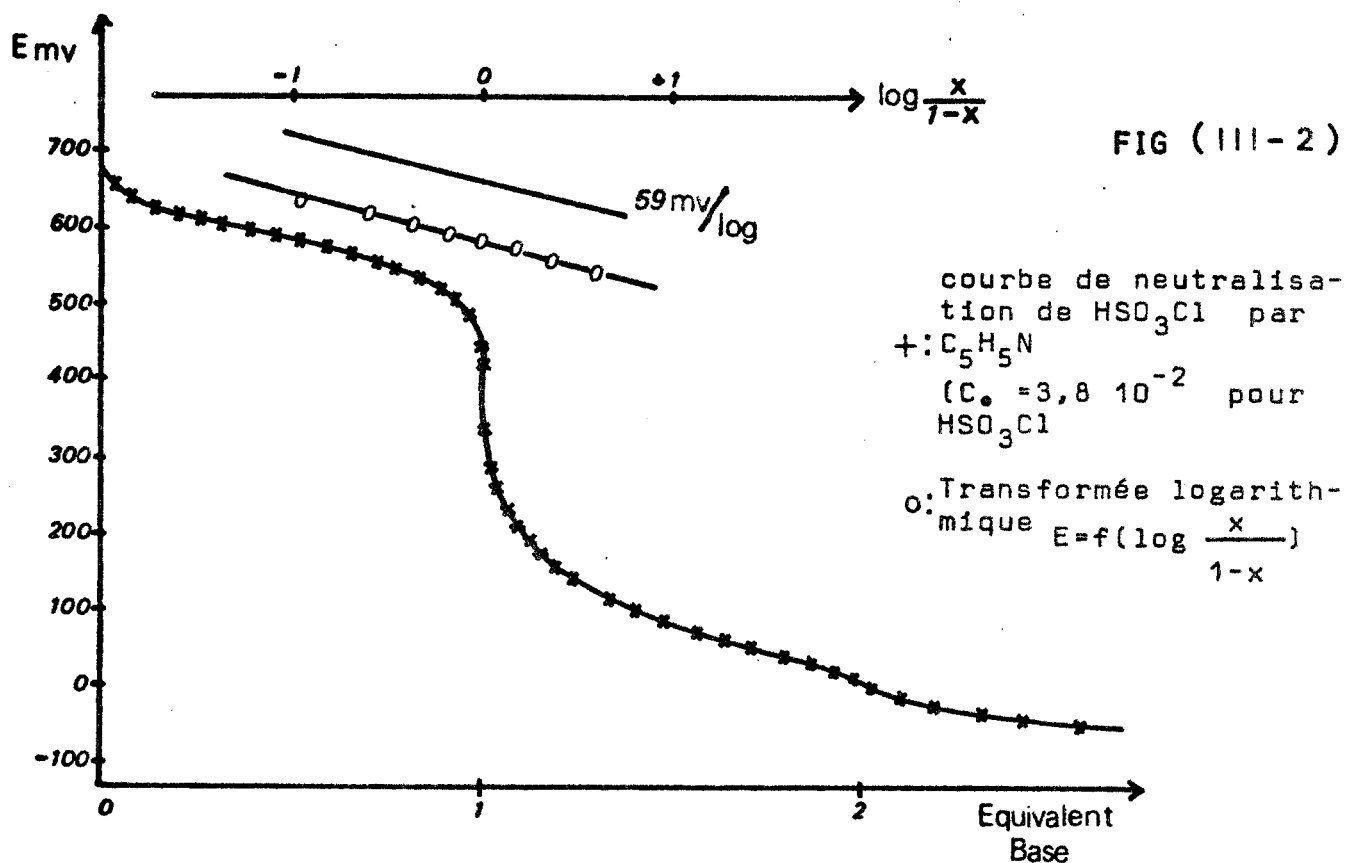


Le premier correspond à la réaction



le second :





L'analyse chimique et l'étude infra-rouge des solides isolés, après addition d'une ou deux molécules de pyridine à une molécule d'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane confirment ces réactions. Tableaux (III-1) et (III-2).

|                                                                                         |                        |               |              |                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|--------------|-----------------------------------|
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHSO}_3\text{Cl}$<br>(1g de solide)                          | $\text{S}^{\text{VI}}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{H}^+$ | $\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}^+$ |
| théorique                                                                               | 5,11                   | 5,11          | 10,22        | 5,11                              |
| trouvé                                                                                  | 5,17                   | 4,85          | 10,20        | 5,18                              |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$<br>(1 g de solide) | $\text{S}^{\text{VI}}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{H}^+$ | $\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}^+$ |
| théorique                                                                               | 3,64                   | 3,64          | 3,64         | 7,28                              |
| trouvé                                                                                  | 3,73                   | 3,40          | 3,69         | 7,30                              |

T A B L E A U (III-2)



En effet, pour  $\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 1$ , nous obtenons bien le chlorosulfate de pyridinium (l'étude infrarouge est faite en annexe). Avec

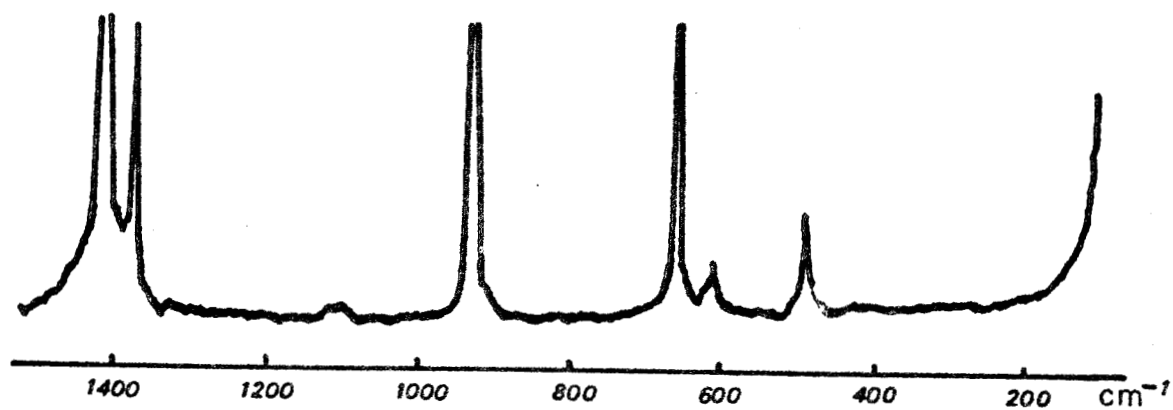
| $C_5H_5N / HSO_3Cl = 2$<br>(nos résultats) ( $cm^{-1}$ ) | $C_5H_5N SO_3$<br>(152) ( $cm^{-1}$ ) | $C_5H_5N HCl$<br>(152) ( $cm^{-1}$ ) |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 567 TF                                                   | 560 TF                                | -                                    |
| { 600 F                                                  | 593 F,1                               | -                                    |
| { 610 F                                                  | 600 F                                 | 608 m                                |
| -                                                        | -                                     | 636 tf                               |
| 646 f                                                    | 642 tf                                | -                                    |
| { 670 TF                                                 | 675 TF                                | -                                    |
| { 682 TF                                                 | 680 TF                                | -                                    |
| { 700                                                    | 687 TF                                | 687 Tf                               |
| 725 tf                                                   | 722 tf                                | -                                    |
| { 752 m                                                  | 748 tf                                | -                                    |
| { 765 m                                                  | -                                     | 760 TF                               |
| 781 TF                                                   | 781 TF                                | -                                    |
| -                                                        | 853 tf                                | -                                    |
| 880 f                                                    | 880 f                                 | 880 f                                |
| -                                                        | -                                     | 915 ml                               |
| 950 tf                                                   | -                                     | -                                    |
| 960 f                                                    | 958 f                                 | -                                    |
| 998 f                                                    | -                                     | 998 m                                |
| 1007 f                                                   | -                                     | -                                    |
| 1020 F                                                   | 1018 F                                | 1017 tf                              |
| 1032 f                                                   | 1032 m                                | 1031 tf                              |
| 1047 F                                                   | 1044 F                                | -                                    |
| 1055 f                                                   | -                                     | 1056 F                               |
| 1062 F                                                   | 1063 F                                | -                                    |
| 1075 TF                                                  | 1073 TF                               | -                                    |
| 1080 TF                                                  | 1080 TF                               | -                                    |
| 1102 F                                                   | 1103 m                                | -                                    |
| 1160 TF                                                  | 1158 m                                | 1155 f                               |
| 1200 m                                                   | -                                     | 1190 TF,1                            |
| 1210 m                                                   | 1210 m                                | 1193 m                               |
| { 1230                                                   | -                                     | 1240 m                               |
| { 1270                                                   | 1270 F                                | 1249 F                               |
| { 1305 F                                                 | 1280 F,1                              | 1336 m                               |
| { 1350                                                   | 1308 F,1                              | -                                    |
| 1370                                                     | -                                     | 1385 F                               |
| -                                                        | -                                     | 1437 tf                              |
| 1465 TF                                                  | 1465 TF                               | 1482 T.F                             |
| { 1525 f                                                 | -                                     | -                                    |
| { 1535 F                                                 | 1540 tf                               | 1530 T.F                             |
| 1580 m                                                   | 1578 f                                | -                                    |
| 1600 F                                                   | -                                     | 1604 T.F                             |
| 1625                                                     | 1618 m                                | -                                    |
| 1632                                                     | -                                     | 1632 F                               |
| -                                                        | 1640 tf                               | -                                    |
| 1952                                                     | 1950 tf                               | -                                    |
| { 3065                                                   | 3060 m                                | -                                    |
| { 3080                                                   | 3080 m                                | -                                    |
| -                                                        | 3100 m                                | -                                    |
| 3122                                                     | 3120 m                                | -                                    |



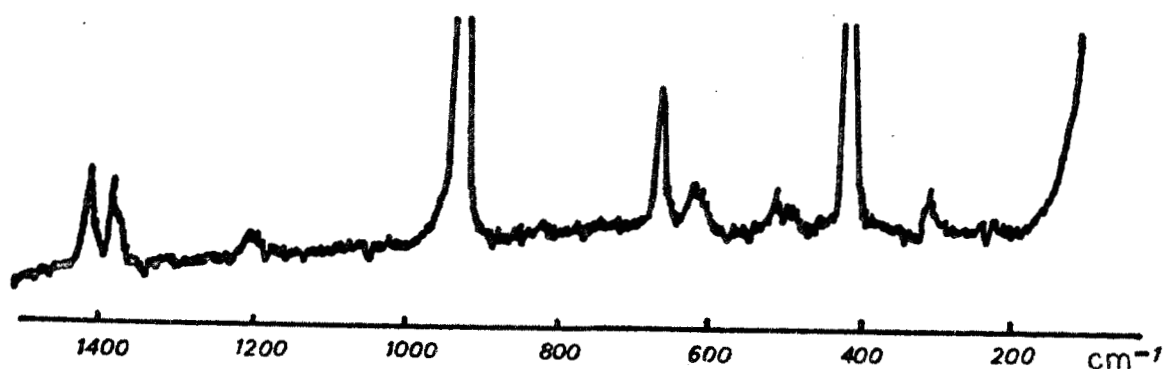
BLEAU (III-1): SPECTRE I.R DU SOLIDE ISSU DE LA REACTION  $HSO_3Cl + 2C_5H_5N$ .

TF. très forte. F. forte, m. moyenne, f. faible, t.f. très faible,  
1. bande large.

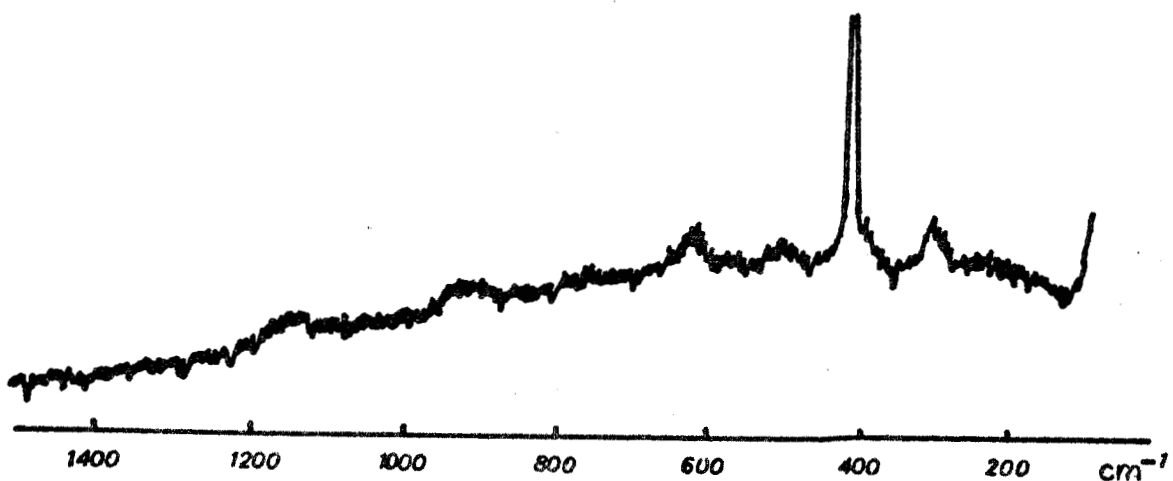
Les bandes très larges sont réunies par une accolade.



①



②



③

FIGURE (III-3) : SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN DE

①  $\text{CH}_3\text{NO}_2$

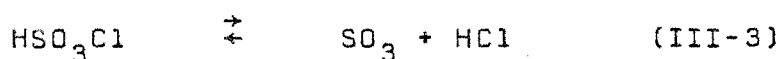
②  $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HSO}_3\text{Cl}$  et

③  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  pur.



$\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 1/2$  , la solide récupéré est un mélange de chlorure de pyridinium et du composé pyridine - anhydride sulfurique 1,1.

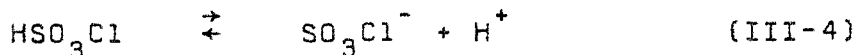
Ainsi l'action de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  sur  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  permet d'une part de mettre en évidence la formation de chlorosulfate de pyridinium et d'autre part de montrer que  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO}_3$  est moins donneur de  $\text{SO}_3$  que l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . BAUMGARTEN (153) a obtenu le mélange  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$  par action directe de la pyridine sur l'acide chlorosulfurique, sans mettre en évidence la formation intermédiaire d'un chlorosulfate. Cette dernière, serait en faveur d'une faible dissociation de l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane selon :



Nous le confirmerons par des mesures quantitatives dans le chapitre suivant. (Pour l'acide pur la constante  $K_D$  de dissociation est égale à  $10^{-5,3}$  (30)).

Nous avons réalisé les spectres Raman de solutions de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans le nitrométhane afin de connaître la nature des entités chimiques présentes. GERDING et MAARSEN (154) ont signalé que lors du passage du spectre d'un acide  $\text{RSO}_3\text{H}$  à celui de l'ion  $\text{RSO}_3^-$ , il apparaît deux raies vers  $1050$  et  $1225 \text{ cm}^{-1}$  (la première étant très intense, et polarisée) caractéristiques respectivement du mouvement symétrique et antisymétrique des liaisons S - O de l'ion  $\text{RSO}_3^-$ . (Ce phénomène a été observé au laboratoire lors de l'étude de solutions d'acide chlorosulfurique dans l'acide acétique (155)). Nous n'observons pas ces raies caractéristiques sur les spectres Raman des solutions d'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans le nitrométhane (fig. III-3).

L'acide chlorosulfurique est donc peu ionisé dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  selon :



et peut être considéré comme un acide faible dans ce solvant.

Ainsi, si l'on assimile le solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10 à un milieu dissociant (les paires d'ions autres que celles formées à partir des espèces issues de l'électrolyte indifférent, étant



supposées totalement dissociées), la transformée logarithmique

$E = f \left( \log \frac{\text{(base)}}{\text{(acide)}} \right)$  relative à la neutralisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par

la pyridine, doit être une droite de pente égale à 59 mV par unité de logarithme, si l'électrode de verre utilisée obéit bien à la loi de NERNST.

La figure (III-2) représente la fonction  $E = f \left( \log \frac{x}{1-x} \right)$ . C'est bien une droite, de pente 62 mV par unité de logarithme. Ce résultat confirme d'une part que l'acide chlorosulfurique est faible dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , comme nous le laissait supposer l'étude par spectrométrie Raman, et d'autre part, que l'électrode de verre à remplissage de mercure peut être utilisée pour étudier des solutions d'acide dans le nitrométhane. De plus, la pente obtenue indique que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  n'est pas associé dans la gamme de concentrations utilisée.

### 3 - ETUDE DE SOLUTIONS D'ACIDE DISULFURIQUE, TRIFLUOROMETHANE-SULFURIQUE ET PERCHLORIQUE.

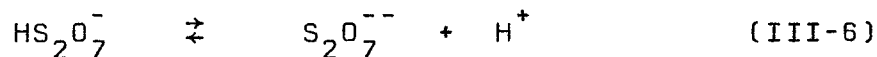
#### a) Acide disulfurique

La courbe obtenue lors du titrage d'une solution d'acide disulfurique par la pyridine en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10 est représentée sur la fig (III-4).

Les sauts observés correspondent à :

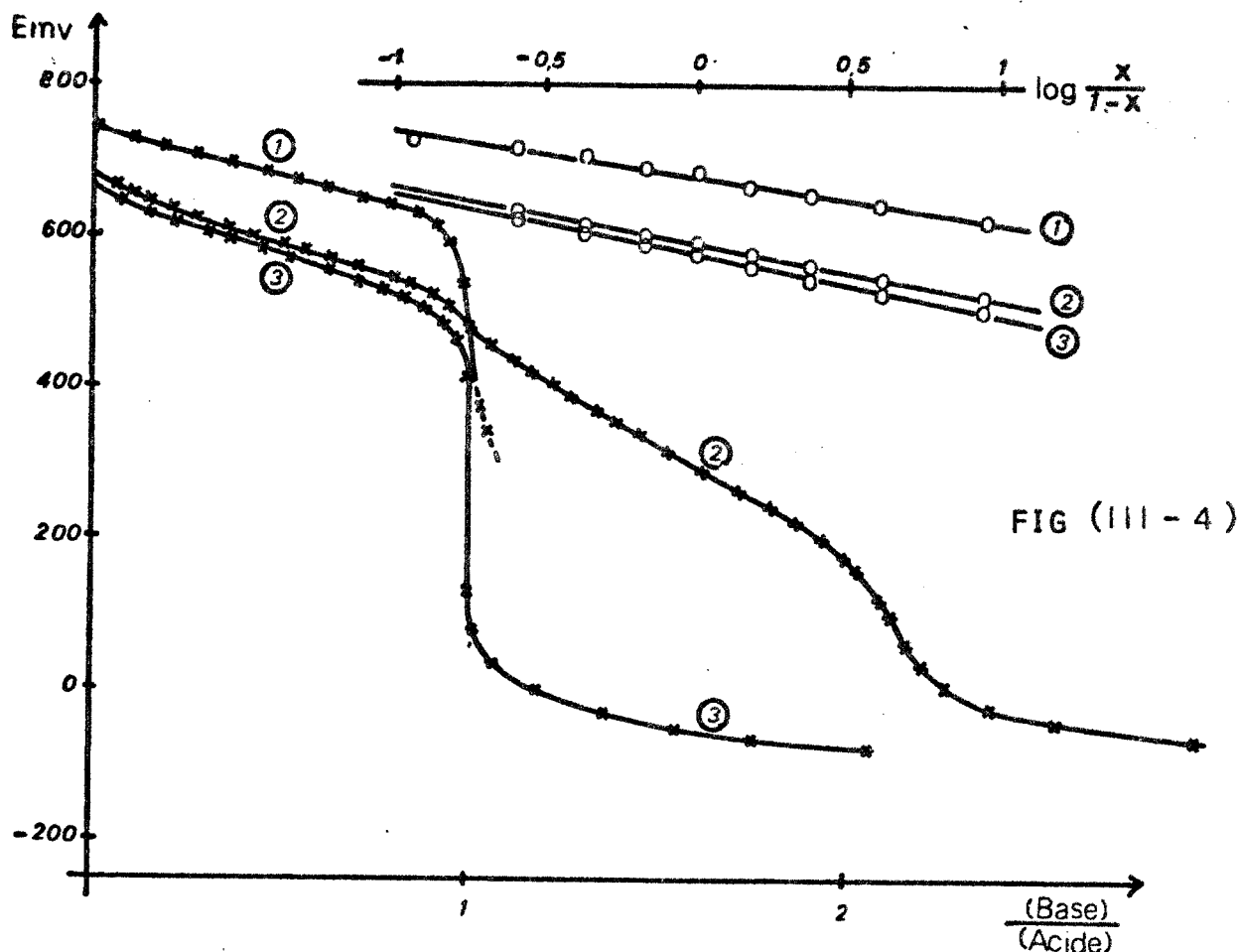


et



Cet acide n'est pas associé comme nous l'avons vu au chapitre précédent et la courbe  $E = f \left( \log \frac{x}{1-x} \right)$  est une droite de pente égale à 64 mV pour la première neutralisation (fig. III-4).

La présence d'acide sulfurique due à l'hydrolyse par l'eau résiduelle du solvant, (20 ppm suffisent) déforme la deuxième



COURBES DE NEUTRALISATION ET TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES

RELATIVES AUX ACIDES :  $\text{HClO}_4$  ( $C_0 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) ①

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ( $C_0 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) ② et  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  ( $C_0 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) ③

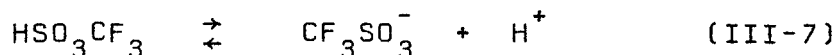
Lors de la neutralisation de la deuxième fonction acide de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  l'écart observé sur la figure par rapport à la neutralisation théorique est dû à la présence d'acide sulfurique.

partie de la courbe et rend difficile l'appréciation du potentiel de demi-neutralisation correspondant à l'équilibre (III-6), les acidités de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  devant être voisines.

Les deux acidités faibles de l'acide disulfurique sont nettement séparées dans le nitrométhane (nous avons pris pour valeur du deuxième potentiel de demi-neutralisation une moyenne de plusieurs essais, cette valeur est approximative)  $\Delta pK \neq 4,5$  valeur un peu plus élevée que dans l'acide sulfurique où  $\Delta pK_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5$  (29)).

b) Acide trifluorométhanesulfurique

Sur la figure (III-4) nous avons reporté la courbe de neutralisation de  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  par la pyridine. Le saut observé correspond à la réaction :

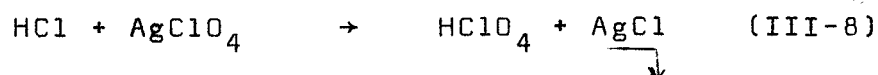


mais la droite obtenue en traçant  $E = f(\log \frac{x}{1-x})$  a une pente égale à 75 mV, valeur supérieure à celles obtenues dans l'étude des autres acides. Nous n'avons pas pour l'instant trouvé d'explication à ce comportement.

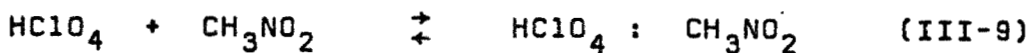
### c) Acide perchlorique

L'acide perchlorique, souvent utilisé comme agent titrant pour le dosage de bases dans le nitrométhane, a été étudié dans le but d'avoir un acide de comparaison lors de l'établissement de l'échelle d'acidité.

Les solutions d'acide perchlorique anhydre sont préparées par la réaction :



Nous avons opéré avec un léger excès de HCl afin de diminuer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  en solution. Ces ions pouvant interférer sur les mesures de potentiels à l'électrode de verre à remplissage de mercure. La neutralisation est effectuée par la pyridine, sans électrolyte support, le perchlorate étant la base conjuguée de l'acide étudié. La courbe obtenue lors du titrage est donnée sur la figure (III-4). Contrairement aux autres acides, on observe quelques fluctuations de potentiel dues sûrement à une plus grande résistance de la solution que lors des neutralisations précédentes. Néanmoins, l'étude mathématique de cette courbe montre que la fonction  $E = f(\log \frac{x}{1-x})$  est représentée par une droite de pente égale à 59 mV. L'acide perchlorique n'est donc pas un acide fort dans le nitrométhane. Notons que BELIN et POTIER (117) ont montré, par spectrométrie qu'il n'existait pas de réaction de protonation entre  $\text{HClO}_4$  et  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , mais une liaison hydrogène suivant :



4 - ETUDE DE SOLUTIONS D'ACIDES SULFURIQUE, METHANESULFURIQUE ET CHLORHYDRIQUE DANS LE NITROMETHANE.

a) Solutions d'acide sulfurique

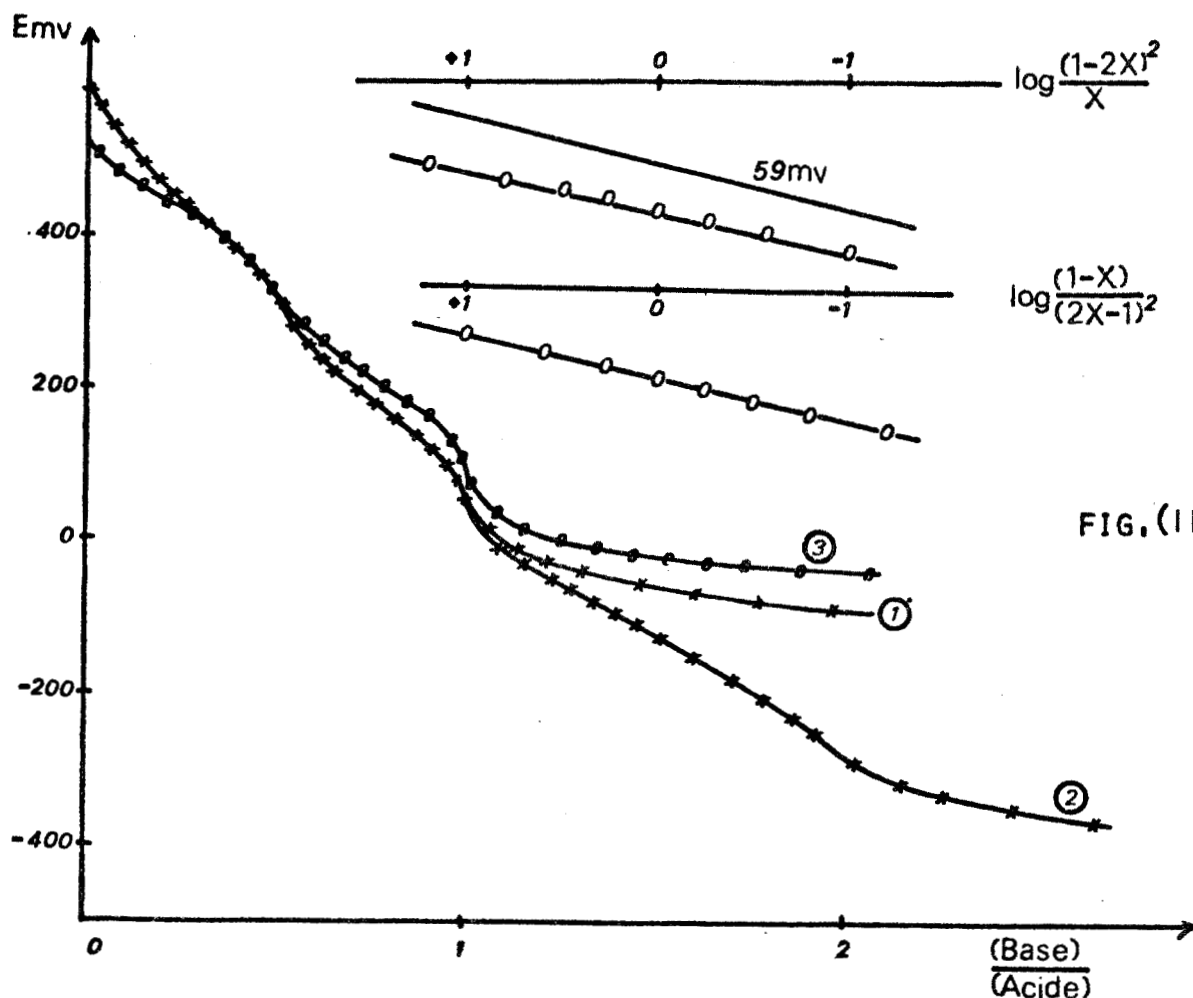


FIG. (III - 5)

NEUTRALISATION DE  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $3,89 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); ① par la pyridine, ② par la pipéridine, ③  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3} \text{M}$ ) par la pyridine Transformées logarithmiques relatives à la courbe 3.

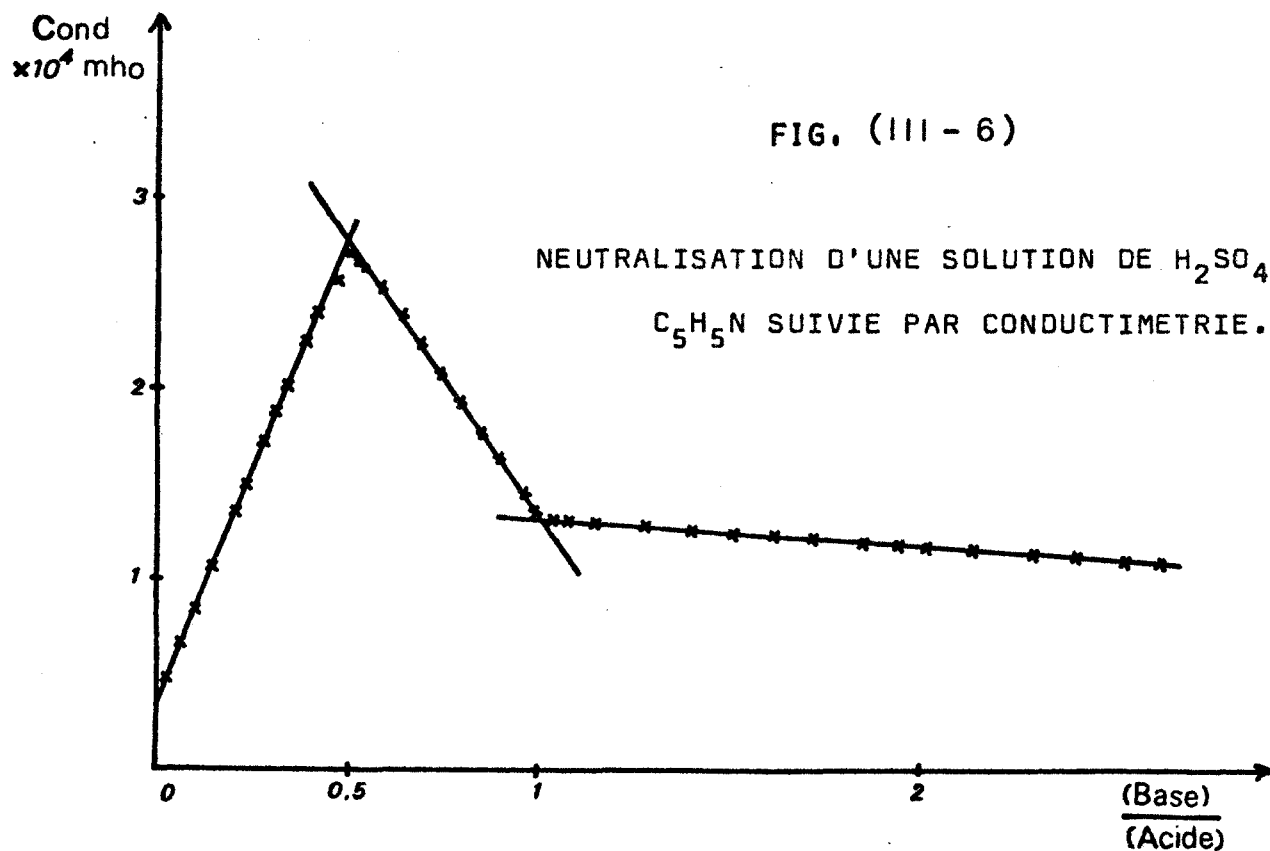
La figure (III-5) représente la courbe obtenue lors du titrage d'une solution d'acide sulfurique  $3 \cdot 10^{-2} \text{M}$  par la pyridine en milieu perchlorate de tétraéthylammonium N/10. Cette courbe présente deux sauts correspondant aux rapports :

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} / \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \text{C}_5\text{H}_5\text{N} / \text{H}_2\text{SO}_4 = 1$$

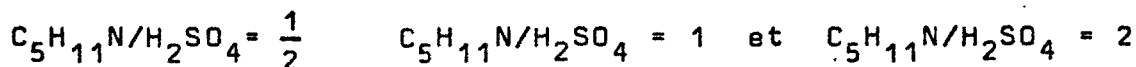
la première neutralisation étant plus difficile à apprécier que la

seconde.

Contrairement aux résultats de PAUL et Collaborateurs (50) l'hydrogénosulfate n'est pas un acide assez fort dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  pour être dosé par la pyridine. Ceci est confirmé par conductimétrie fig. (III-6), où l'on n'observe sur la courbe que deux cassures correspondant aux rapports précédents. Le maximum apparaissant à la demi neutralisation est caractéristique de l'association entre anion et molécule d'un même acide (156).



En utilisant une base plus forte, comme la pipéridine, la courbe potentiométrique obtenue (fig. (III-5) courbe (2)) présente trois sauts pour les rapports :



Le dernier saut observé à des potentiels inférieurs à ceux obtenus lors de la neutralisation par la pyridine, correspond à la réaction :



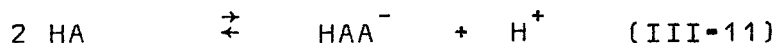
Ainsi, dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , la pyridine contrairement à la pipéridine

ne permet de doser qu'une seule acidité de l'acide sulfurique.

Le premier saut observé ainsi que la pente des courbes potentiométriques, peuvent être interprétés par l'homoconjugaison décrite au chapitre précédent dans le cas de l'acide sulfurique. Mais la difficulté d'apprécier le point d'équivalence ne permet pas de trancher quant au degré d'association de  $H_2SO_4$ . Ceci nous a conduit à travailler en solution plus diluée ( $10^{-3}$  M) figure (III-5) courbe (3).

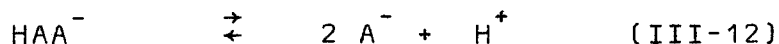
La courbe obtenue présente toujours deux sauts, mais la pente est moins forte et le premier saut est beaucoup plus facile à distinguer. Nous observons également une évolution des potentiels de demi-neutralisation en fonction de la concentration. Ces résultats nous ont conduits à penser que l'espèce  $(H_2SO_4)_2 HSO_4^-$  prépondérante aux très fortes concentrations ne se forme plus et que seule l'espèce  $HSO_4^-$ ,  $H_2SO_4$  est présente.

L'acide sulfurique est symbolisé par HA (la 2ème acidité étant trop faible dans  $CH_3NO_2$  pour être dosée par la pyridine). Les différents équilibres mis en jeu dans le solvant  $CH_3NO_2$ ,  $(C_2H_5)_4NClO_4$  N/10, où l'on suppose que toutes les paires d'ions sont totalement dissociées, sont :



avec :

$$K_2 = \frac{(HAA^-) (H^+)}{(HA)^2}$$



avec :

$$k_2 = \frac{(A^-)^2 (H^+)}{(HAA^-)}$$

et l'équilibre d'homoconjugaison :



avec :

$$K_{HAA^-} = \frac{(HA) (A^-)}{(HAA^-)}$$

La loi de Nernst, appliquée aux deux premiers équilibres, montre que le potentiel pris par l'électrode de verre à remplissage de mercure lors du titrage de solutions de  $H_2SO_4$  par la pyridine est de la forme :

$$E = E'_{1/2} + 0,059 \log \frac{(1 - 2x)^2}{x}$$

avec

$$E'_{1/2} = E_0 + 0,059 \log K_2 + 0,059 \log C_0$$

pour la partie de la courbe relative à l'équilibre (III-11) et

$$E = E''_{1/2} + 0,059 \log \frac{(1 - x)}{(2x - 1)^2}$$

avec

$$E''_{1/2} = E_0 + 0,059 \log k_2 - 0,059 \log C_0$$

pour la partie de la courbe relative à l'équilibre (III-12)

- .  $E_0$  constante de l'électrode
- .  $C_0$  est la concentration initiale en acide
- .  $x$  base ajoutée / acide initial
- .  $K_2$  la constante de l'équilibre (III-11)
- .  $k_2$  la constante de l'équilibre (III-12)

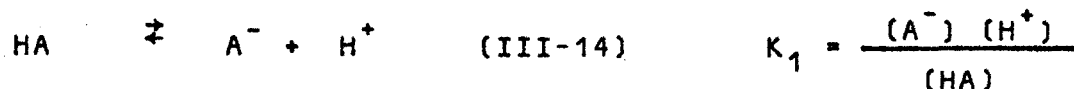
La courbe de neutralisation de  $H_2SO_4$  en solution  $10^{-3} M$ , obtenue, est en accord avec ces équations, nous observons en effet, une évolution des potentiels de demi neutralisation en fonction de  $C_0$ . d'une part et d'autre part, les courbes obtenues en traçant  $E = f(\log \frac{(1 - 2x)^2}{x})$  et  $E = f(\log \frac{(1 - x)}{(2x - 1)^2})$  sont des droites de pente respectivement égales à 56 mV et 58 mV.

A partir des expressions des potentiels de demi-neutralisation, nous pouvons tirer :

$$\log \frac{K_2}{k_2} = \frac{E'_{1/2} - E''_{1/2}}{0,059} - 2 \log C_0$$

or : 
$$\frac{K_2}{k_2} = \left( \frac{1}{K_{HAA^-}} \right)^2 = \left( \frac{K_2}{k_1} \right)^2$$

$K_1$  étant la constante de l'équilibre :



et  $K_{HAA^-}$  la constante de l'équilibre d'homoconjugaison (III-13)

L'étude des potentiels  $E'_{1/2}$  et  $E''_{1/2}$  permet donc d'une part de calculer la constante  $K_{HAA^-}$  et le rapport des constantes d'acidité  $K_2/K_1$  d'autre part.

b) Solutions d'acide méthanesulfurique

Cet acide est associé dans le nitrométhane aux concentrations étudiées. La courbe obtenue est donnée sur la figure (III-7).

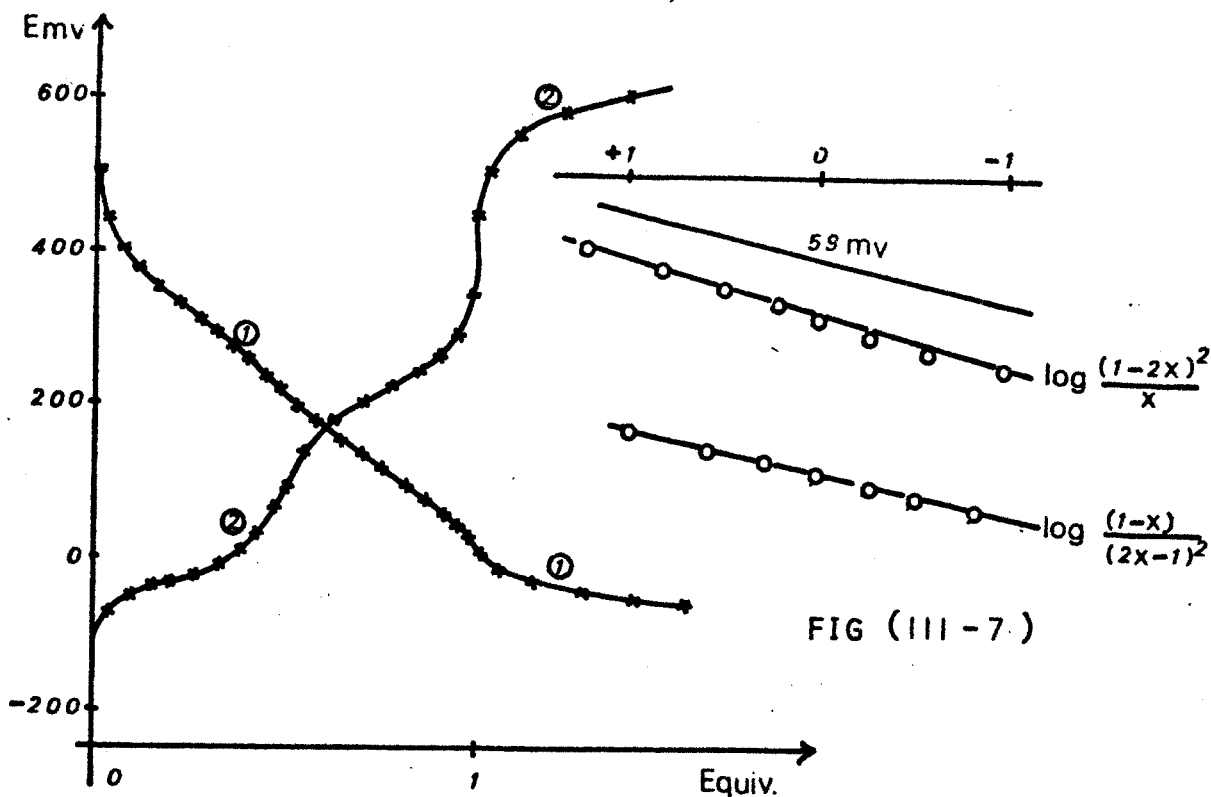
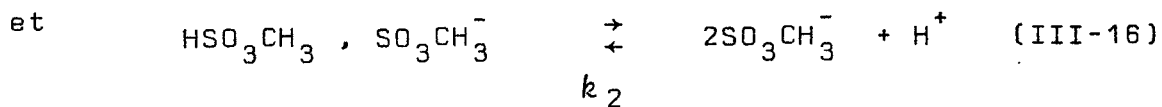
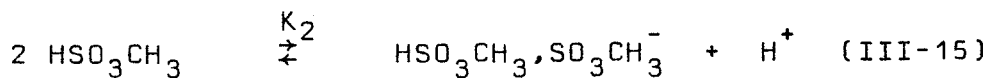


FIG (III - 7)

- ① COURBE DE NEUTRALISATION DE  $HSO_3CH_3$  ( $C_0 = 3,9 \cdot 10^{-2}$  M) par la PYRIDINE
- ② REACTION  $(C_2H_5)_4NCl + HSO_3Cl$  ( $C_0 = 3,11 \cdot 10^{-2}$  M pour  $Cl^-$ )  
TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES RELATIVES A LA COURBE 1



Les équilibres mis en jeu sont les suivants :



Les courbes  $E = f(\log \frac{(1-2x)^2}{x})$  et  $E = f(\log \frac{(1-x)}{(2x-1)^2})$

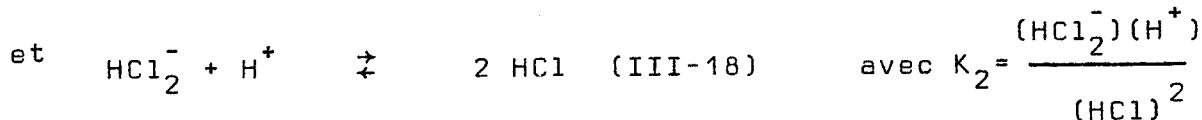
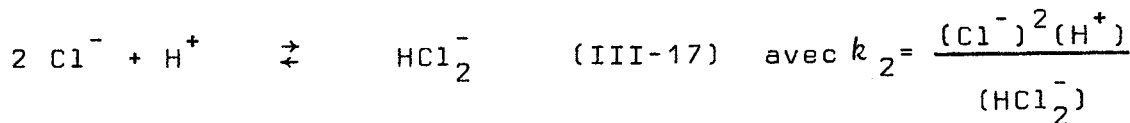
sont données figure (III-7) les pentes respectives sont : 69 mV et 60 mV.

### c) Solutions d'acide chlorhydrique

La courbe obtenue lors de la neutralisation d'une solution d'acide chlorhydrique par la pyridine est très déformée en raison des associations formées entre les molécules d'acide et les anions  $\text{Cl}^-$ . Son interprétation à l'aide des équations décrites plus haut est délicate, les sauts étant peu distincts. Ceci nous a conduit à choisir une autre méthode.

Nous avons préféré suivre par potentiométrie la protonation du chlorure de tétraéthylammonium par l'acide chlorosulfurique. La courbe obtenue est donnée sur la figure (III-7).

Les équilibres observés sont les suivants :



Les expressions du potentiel pris par l'électrode indicatrice sont les suivantes :

$$E = E_0 + 0,059 \log k_2 - 0,059 \log C_0 + 0,059 \log \frac{x}{(1-2x)^2}$$

pour l'équilibre (III-17) et

$$E = E_0 + 0,059 \log K_2 + 0,059 \log C_0 + 0,059 \log \frac{(2x - 1)^2}{(1 - x)}$$

pour l'équilibre (III-18)

Les fonctions  $E = f\left(\log \frac{x}{(1-2x)^2}\right)$  et  $E = f\left(\log \frac{(2x - 1)^2}{(1 - x)}\right)$  re-

présentées sur la figure (III-8) sont des droites de pentes respectivement égales à 53 mV et 57 mV.

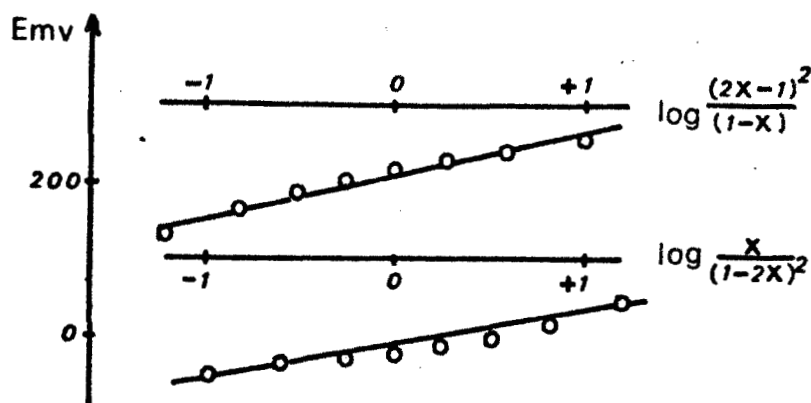


FIG. (III - 8)

TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES  
RELATIVES A LA COURBE 2  
de la fig. (III-8)  
REACTION  $Cl^- + HSO_3Cl$

## 5 - RESULTATS - ETABLISSEMENT D'UNE ECHELLE D'ACIDITE

L'étalonnage de l'électrode de verre a été fait en étudiant la dilution de la pyridine. Cette électrode à remplissage de mercure s'est révélée être très stable au cours du temps (nous l'avons utilisée régulièrement pendant plus de six mois), mais néanmoins, les courbes potentiométriques utilisées pour l'établissement de l'échelle d'acidité ont été réalisées pendant un laps de temps très court, avec un même échantillon de solvant.

Nous supposons, lors des calculs de  $\Delta pK$  que pour les espèces non chargées, l'activité est égale à la concentration. Dans le cas des ions, l'activité est calculée à partir de l'équation de DEBYE et HUCKEL (157), c'est à dire :

$$-\log f_{\pm} = \frac{e^2 (z^+ z^-) X}{2 D k T (1 + X a)}$$

avec  $\frac{1}{X} = \left( \frac{1000 k DT}{4\pi N e^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{I}}$

- $e$  : valeur absolue de la charge de l'électron =  $4,80223 \cdot 10^{-10}$  u, e, s  
 $z^+, z^-$  : valence des ions  
 $D$  : constante diélectrique du solvant  
 $k$  : constante de Boltzmann =  $1,380257 \cdot 10^{-16}$  erg deg $^{-1}$  mole $^{-1}$   
 $T$  : température absolue  
 $N$  : nombre d'Avogadro =  $6,0238 \cdot 10^{23}$   
 $I$  : force ionique =  $1/2 \sum C_i z_i^2$   
 $a$  : distance minimum d'approche moyenne

Dans le cas du nitrométhane, en prenant pour (a) la valeur de 4 Å nous obtenons à 25°C pour des ions monovalents :

$$-\log f_{\pm} = \frac{1,575 \sqrt{I}}{1 + 1,916 \sqrt{I}}$$

Nous donnons tableau (III-3) pour les différents acides étudiés donnant lieu au phénomène d'homocanjugaison, les valeurs des  $\Delta pK$  obtenus.

| Equilibres                                   | Acides      | $pK_2 - pK_1$ | $pK_1 - pK_2$ |
|----------------------------------------------|-------------|---------------|---------------|
| $2HA \xrightleftharpoons{K_2} HA_2^- + H^+$  | $H_2SO_4$   | 7,4           | 3,7           |
| $HA_2^- \xrightleftharpoons{K_2} 2A^- + H^+$ | $HSO_3CH_3$ | 6,2           | 3,1           |
| $HA \xrightleftharpoons{K_1} A^- + H^+$      | HCl         | 7,0           | 3,5           |

TABEAU (III-3) : VALEURS DE pK OBTENUES PAR POTENTIOMETRIE A L'ELECTRODE DE VERRE A REMPLISSAGE DE MERCURE.

Le tableau (III-4) regroupe les constantes d'homocanjugaison déterminées par potentiométrie dans le nitrométhane; en regard figurent les constantes analogues déjà obtenues dans les solvants acétonitrile et sulfolane. On était en droit de penser, que la comparaison directe des valeurs obtenues dans les différents solvants, permettrait d'atteindre, tout au moins de façon qualitative,

à un classement du pouvoir de solvatation de ces trois solvants. Mais il est nécessaire de tenir compte de la grosseur des ions et des valeurs relatives des coefficients de solvatation des espèces  $HA_2^-$  et  $HA$ .

| EQUILIBRES                                           | ACIDES      | $pK_{HA_2^-}$ |                   |                    |
|------------------------------------------------------|-------------|---------------|-------------------|--------------------|
|                                                      |             | $CH_3NO_2$    | $CH_3CN$<br>(158) | SULFOLANE<br>(159) |
| $HA_2^- \rightleftharpoons HA + A^-$<br>$K_{HA_2^-}$ | $H_2SO_4$   | 3,7           | 3,1               | 3,5                |
|                                                      | $HSO_3CH_3$ | 3,1           | -                 | -                  |
|                                                      | $HCl$       | 3,5           | 2,3               | 3,1                |

TABLEAU (III-4) : VALEURS DES CONSTANTES D'HOMOCONJUGAISON DE-TERMINEES PAR POTENTIOMETRIE.

En effet, dans le cas particulier de  $HCl$ , si l'on compare directement le pouvoir de solvatation des anions de ces solvants, d'après la valeur du coefficient de solvatation de  $Cl^-$  (le solvant de référence étant l'eau) tableau (III-5) nous obtenons un classement contraire aux valeurs des constantes d'homoconjugaison.

| SOLVANT             | $\log \frac{H_2O}{Cl^-} S$ | $\log \frac{H_2O}{I^-} S$ | $\log \frac{H_2O}{ClO_4^-} S$ |
|---------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $CH_3NO_2$          | 8,2 (100)                  | 5,3 (100)                 | 0,2 (100)                     |
| $CH_3CN$            | 9,5 (160)                  | 4,6 (160)                 | 0,3 (160)                     |
| sulfolane<br>(30°C) | 9,2 (160)                  | 3,6 (160)                 | -0,1 (160)                    |

TABLEAU (III-5) : VALEUR DU LOGARITHME DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DE SOLVATATION (Hypothèse de STREHLOW).

Cependant, les valeurs des coefficients de solvatation d'ions plus gros tels que  $I^-$  et  $ClO_4^-$  (tableau (III-5)) montrent que la solvatation augmente avec la grosseur de l'anion, mais que cette augmentation est moins rapide dans le cas du nitrométhane que

dans le cas des autres solvants. Ainsi, l'ion  $\text{HSO}_4^-$  étant plus gros que  $\text{Cl}^-$ , les constantes d'homoconjugaison relatives à l'acide sulfurique dans les trois solvants sont plus proches. Ces résultats associés aux valeurs des constantes d'homoconjugaison seraient en faveur d'une solvatation plus faible des espèces  $\text{HA}_2^-$  par  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  que par les autres solvants. Ceci pourrait expliquer l'existence des espèces  $(\text{HA})_2 \text{A}^-$  dans le nitrométhane (cas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$ ) aux fortes concentrations, alors que dans le sulfolane par exemple, seule l'espèce  $\text{HA}_2^-$  est présente à ces concentrations. Dans le cas de  $\text{HCl}$ , il n'a pas été observé d'associations du type  $(\text{HCl})_2 \text{Cl}^-$  en raison de la solubilité insuffisante de  $\text{HCl}$  dans ces solvants.

Les anions semblent donc de façon générale être moins solvatés par  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  que par l'acétonitrile ou le sulfolane. BARDIN (100) arrive au même résultat en classant les solvants aprotaniques suivant la valeur de la différence :

$$\log \frac{\text{H}_2\text{O}}{\left[ \text{Cl}^- \right] \text{S}} - \log \frac{\text{H}_2\text{O}}{\left[ \text{I}^- \right] \text{S}}$$

$\text{CH}_3\text{NO}_2$  étant le solvant aprotanique ayant le plus faible pouvoir de solvatation des anions.

Le tableau (III-6) représente l'échelle d'acidité obtenue à l'électrode de verre à remplissage de mercure. Sur ce tableau figurent les potentiels de demi-neutralisation directement lus sur les courbes de neutralisation, les pentes des transformées logarithmiques ainsi que les  $\Delta pK$  ( $\text{HClO}_4$  étant pris comme origine).

Pour le calcul des  $\Delta pK$  nous avons tenu compte des concentrations des acides étudiés ainsi que de la force ionique pour l'évaluation de l'activité des ions. Dans le cas de l'acide perchlorique où nous n'avons pas utilisé d'électrolyte support, la force ionique a été prise à la demi-neutralisation, égale à  $C_0/2$ .

| Acides                                              | $E \frac{1}{2} \text{ lu mV}$ | $C_0$<br>mole/l      | Pente<br>Expérimentale<br>mV/log. | pK<br>(réf. $\text{HClO}_4$ ) |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $\text{HClO}_4$                                     | 680                           | $3,8 \cdot 10^{-2}$  | 59                                | 0                             |
| $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$                    | 587                           | $3,8 \cdot 10^{-2}$  | 64                                | 1,7                           |
| $\text{HSO}_3\text{Cl}$                             | 582                           | $3,8 \cdot 10^{-2}$  | 62                                | 1,7                           |
| $\text{HSO}_3\text{CF}_3$                           | 563                           | $3,8 \cdot 10^{-2}$  | 75                                | 2,1                           |
| $2\text{H}_2\text{SO}_4$                            | 441                           | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | 56                                | 2,8                           |
| $2\text{HSO}_3\text{CH}_3$                          | 315                           | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | 69                                | 4,9                           |
| $\text{HS}_2\text{O}_7^-$                           | 320                           | -                    | -                                 | 6,2                           |
| $2\text{HCl}$                                       | 216                           | $3,11 \cdot 10^{-2}$ | 57                                | 6,5                           |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                             | -                             | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | -                                 | 6,5                           |
| $\text{HSO}_3\text{CH}_3$                           | -                             | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | -                                 | 8,0                           |
| $\text{HCl}$                                        | -                             | $3,11 \cdot 10^{-2}$ | -                                 | 10,0                          |
| $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HSO}_4^-$             | 172                           | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | 58                                | 10,2                          |
| $\text{HSO}_3\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ | 111                           | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | 60                                | 11,2                          |
| $\text{HCl}_2^-$                                    | -23                           | $3,11 \cdot 10^{-2}$ | 53                                | 13,5                          |

TABLEAU (III-6) : ECHELLE ACIDE-BASE DETERMINEE PAR POTENTIOMETRIE  
A L'ELECTRODE DE VERRE A REMPLISSAGE DE MERCURE DANS LE  
solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$

Pour les calculs de pK, le coefficient de la loi de Nernst a été pris égal à 59 mV/log pour tous les acides étudiés.

Les échelles d'acidité obtenues par potentiométrie et colorimétrie sont regroupées sur la figure (III-9). Pour les comparer, nous avons choisi  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  comme acide de référence ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  seul acide étudié par les deux méthodes qui ne donne pas lieu au phénomène d'homom-conjugaison). Les résultats sont assez concordants pour les acides non associés, en particulier pour HCl, exception faite des acides  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  et  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Les "acides associés" apparaissent plus forts dans le solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  que dans le nitrométhane seul, la présence d'électrolyte "indifférent" devant avoir pour effet de rendre

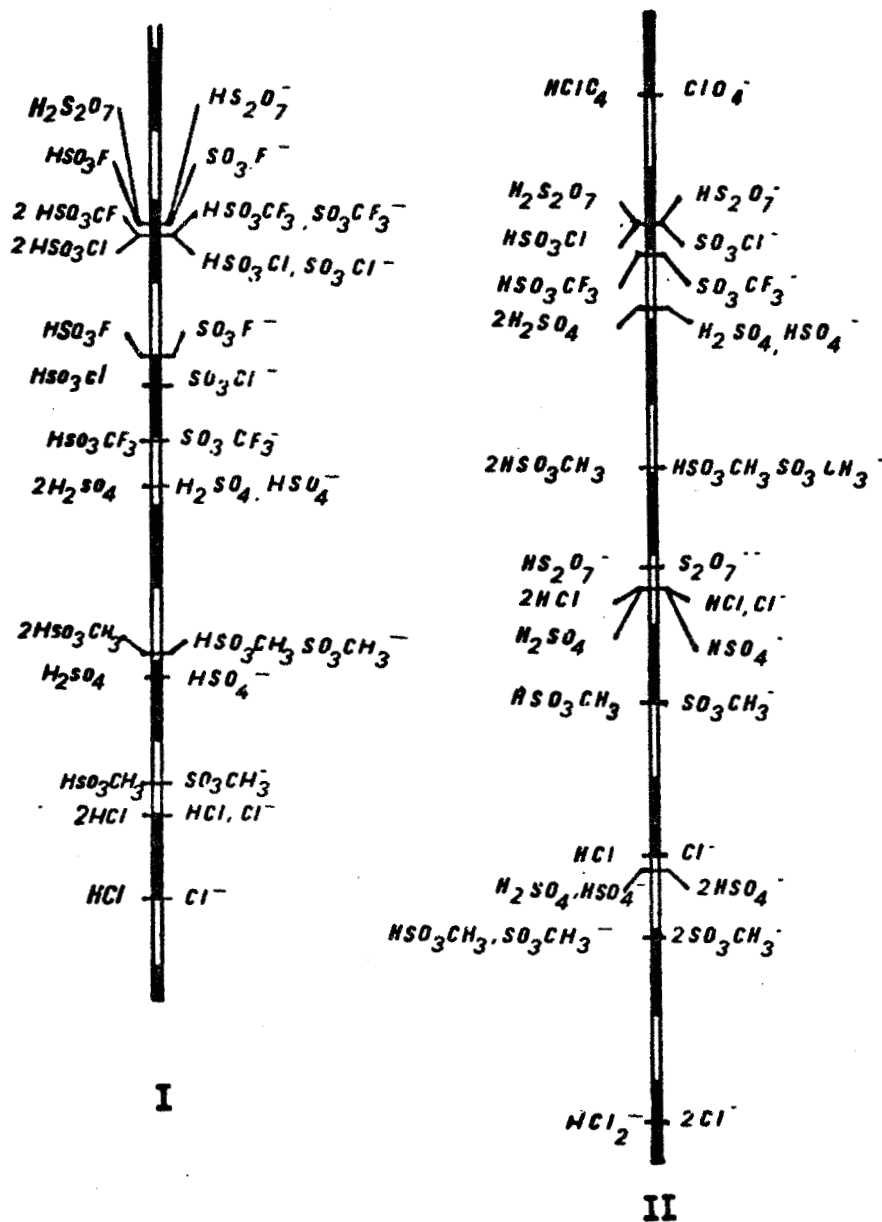
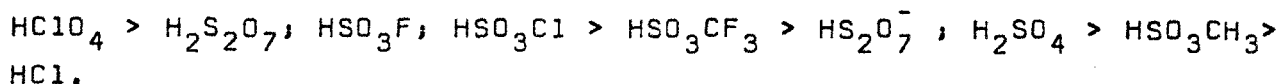


FIGURE III-9 ; COMPARAISON DES ECHELLES D'ACIDITES  
OBTENUES PAR COLORIMETRIE (I) et POTENTIOMETRIE (II)



le milieu plus solvantant pour les gros ions.

En conclusion, les deux méthodes de détermination d'acidité nous permettent de déduire le classement suivant :



(Nous n'avons pu dans le cas de l'acide fluorosulfurique obtenir de valeurs de potentiels stables et reproductibles. Cet acide a été classé d'après les résultats obtenus par colorimétrie).

Ce classement est comparable, tout au moins en ce qui concerne les acides  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$  et  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , à ceux obtenus dans les solvants  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (29),  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$  (39) et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (48). Par contre dans le sulfolane, solvant par ailleurs très proche du nitrométhane, l'acide disulfurique est plus faible que  $\text{HSO}_3\text{F}$  et que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (159), la stabilisation relative de l'ion volumineux  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  devant être plus faible dans le sulfolane que dans le nitrométhane.

Ainsi, dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , aucun des acides étudiés n'est entièrement dissocié, et seul  $\text{HClO}_4$  est nettement plus fort que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à une autre propriété de l'acide chlorosulfurique : le pouvoir sulfonant.

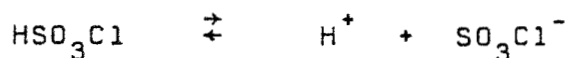


# CHAPITRE IV

## ETUDE DU POUVOIR SULFONANT DE L'ACIDE

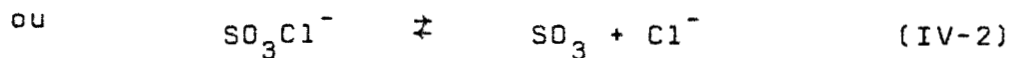
### CHLOROSULFURIQUE ET DE SES SELS

Après l'étude de la dissociation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  suivant :



nous avons entrepris celle propre à l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

Dans le premier chapitre, il a été montré que l'acide chlorosulfurique ou ses sels pouvaient être utilisés comme agent de sulfonation, c'est à dire comme donneur de  $\text{SO}_3$  selon :



Pour étudier l'équilibre (IV-2) il fallait utiliser soit un accepteur de  $\text{Cl}^-$  plus fort que  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_3$ , soit un complexant de  $\text{SO}_3$ . Dans cette optique  $\text{H}_2\text{O}$  pouvait être utilisé mais, le produit résultant étant un mélange d'acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ) susceptibles de donner de plus des associations, l'évaluation de chacun des composés formés devenait trop délicate. Il était plus simple de trouver un accepteur de  $\text{Cl}^-$  plus fort que  $\text{SO}_3$ . Nous avons choisi  $\text{Ag}^+$ , la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Ag}^+$  pouvant être suivie facilement à l'é-

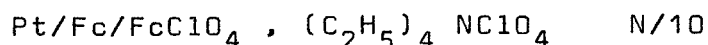
lectrode d'argent par une méthode voltammétrique.

Avant d'aborder l'étude de l'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , il nous a paru important de nous intéresser en premier lieu aux systèmes :  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  et  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . En effet BARDIN (100) signale que dans le nitrométhane qu'il utilise la présence de l'impureté propionitrile de concentration variable suivant l'origine du solvant, ne lui permet d'accéder qu'à des "potentiels normaux apparents" en raison de la formation de complexes entre  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  et  $\text{Ag}^+$ . De plus, il trouve le coefficient de proportionnalité de la loi de Nernst égal à 0,067 au lieu de 0,059. Or, la chromatographie ne révèle pas la présence de propionitrile dans notre solvant purifié (annexe expérimentale) et la pente trouvée est égale à la valeur théorique ce qui nous permet d'utiliser les mesures voltammétriques comme critère de pureté.

#### 1 - OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE CHLORURE DANS $\text{CH}_3\text{NO}_2$

L'appareillage utilisé, le mode opératoire sont décrits en annexe, ainsi que le domaine d'électroactivité du solvant et l'étude du système Ferrocène/ferricinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Le potentiel de demi vague d'oxydation du ferrocène sera pris comme origine des potentiels. La stabilité de l'électrode de référence, constituée par la demi pile :



est contrôlée après chaque expérience.

##### a) Etude du système $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

L'électrode d'argent est indicatrice de l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  dans le nitrométhane (100). La figure (IV-1) représente la droite obtenue lors de l'analyse mathématique de la courbe de dilution du perchlorate d'argent en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10, droite dont la pente est égale à 59 mV par unité de logarithme.

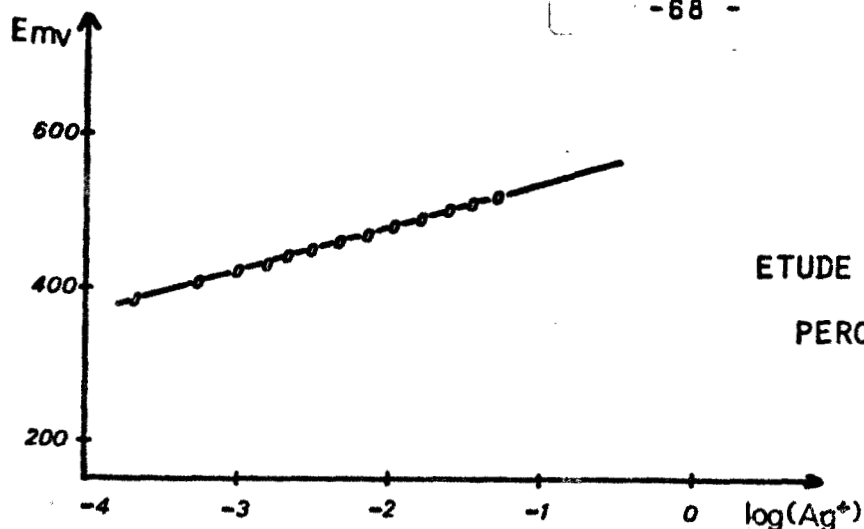


FIG. (IV-1)

ETUDE DE LA DILUTION DU  
PERCHLORATE D'ARGENT

$\text{AgClO}_4$  étant supposé totalement dissocié (91), nous obtenons compte tenu de la force ionique :

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = 0,611 \pm 0,010 \text{ v}$$

valeur très proche du potentiel normal donné dans la bibliographie ( $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = 0,59 \text{ v}$  (100)).

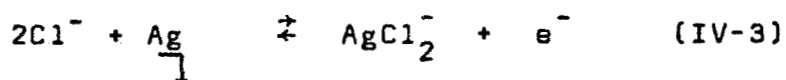
Le potentiel pris par l'électrode d'argent indicatrice est donc de la forme :

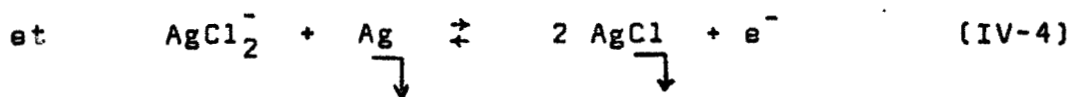
$$E = 0,611 + 0,059 \log (\text{Ag}^+)$$

Les valeurs obtenues du potentiel normal du couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  et du coefficient de proportionnalité de la loi de Nernst, montrent bien que notre solvant ne contient pas d'espèce pouvant complexer les ions  $\text{Ag}^+$ , telle que le propionitrile.

b) Etude du système  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

Nous avons, en premier lieu, tracé les courbes  $i=f(E)$  de solutions de chlorure de tétraéthylammonium (que l'on suppose totalement dissocié (94)), à l'aide du montage classique à trois électrodes. L'électrode indicatrice est une microélectrode d'argent adaptée à un joint tournant mis au point spécialement au laboratoire (annexe expérimentale). La figure (IV-2) représente les résultats obtenus. Nous observons deux vagues successives correspondant aux équilibres :





- 1  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} = 5 \cdot 10^{-5}$  mole/l
- 2  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} = 1,44 \cdot 10^{-4}$  mole/l
- 3  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} = 2,52 \cdot 10^{-4}$  mole/l
- 4  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} = 4,06 \cdot 10^{-4}$  mole/l
- 5  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} = 5,01 \cdot 10^{-4}$  mole/l

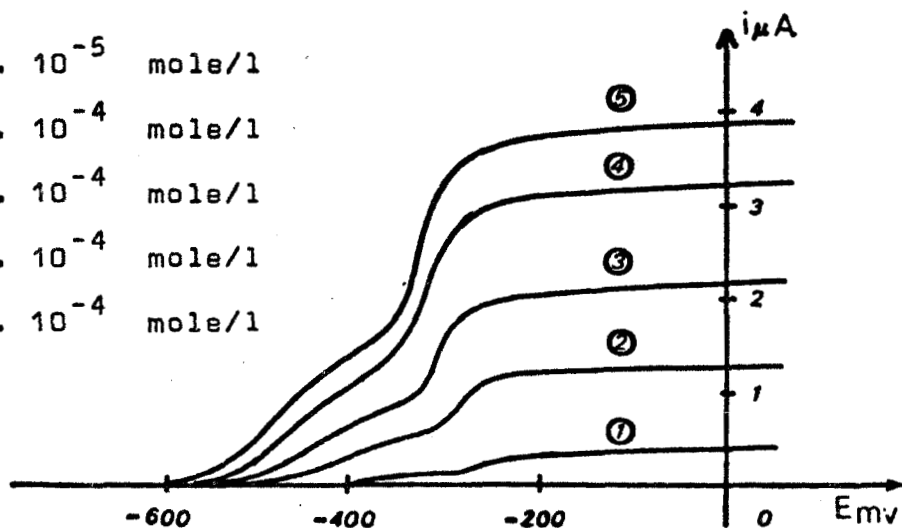


FIG. (IV-2)

### OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$

Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de chlorure, mais les hauteurs des vagues ne sont pas égales. En effet, le complexe  $\text{AgCl}_2^-$  étant peu stable, le chlorure d'argent précipite prématurément. Les courbes précédentes ont été tracées dans le sens de polarisation : cathodique anodique ; les courbes en retour identiques à celles obtenues par CAUQUIS et SERVE (90), correspondent à la réduction du chlorure d'argent déposé sur l'électrode et traversent l'axe des potentiels sans point d'inflexion. L'oxydation de l'argent en présence de chlorure est un phénomène rapide, comme le confirment les transformées logarithmiques des courbes  $i = f(E)$ .

Les potentiels à courant nul étant bien définis, nous avons préféré pour le calcul des potentiels normaux et des constantes d'équilibres utiliser la courbe du dosage potentiométrique à courant nul d'une solution de chlorure par le perchlorate d'argent en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10

La courbe est donnée figure (IV-3).

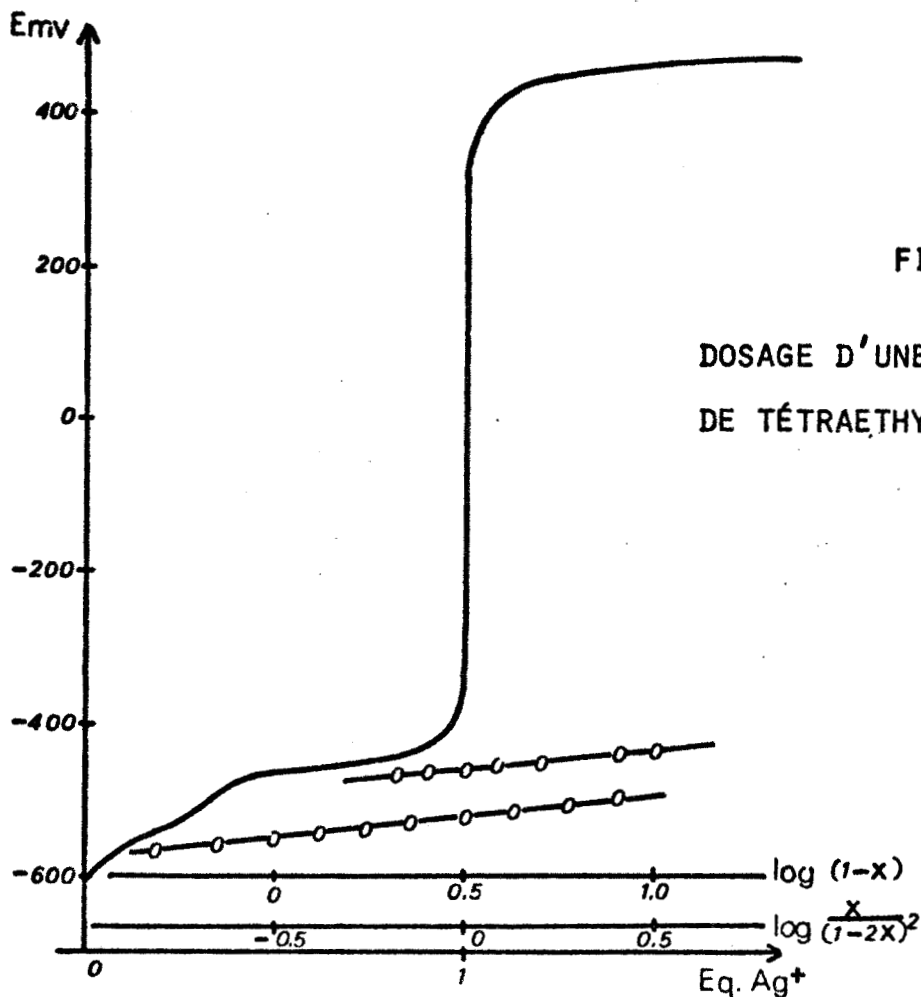
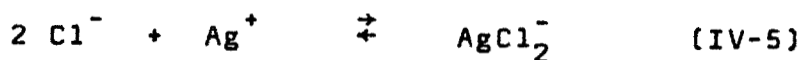


FIG. (IV - 3)

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE TÉTRAETHYLAMMONIUM ( $10^{-2}$  M) PAR  $\text{AgClO}_4$

Les réactions sont les suivantes :



la constante de dissociation étant :  $K_{(\text{IV-5})} = \frac{(\text{Cl}^-)^2 (\text{Ag}^+)}{(\text{AgCl}_2^-)}$



avec  $P_2 = (\text{AgCl}_2^-) (\text{Ag}^+)$

Lorsque le précipité de  $\text{AgCl}$  apparaît on a donc :

$$P_1 = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-) = \sqrt{K_{(\text{IV-5})} P_2}$$

L'étude du potentiel pris par l'électrode d'argent au cours de

la réaction, permet d'atteindre les valeurs des constantes définies précédemment. En effet, au cours de la réaction (IV-5), le potentiel de l'électrode d'argent est :

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log \frac{(\text{AgCl}_2^-)}{(\text{Cl}^-)^2}$$

avec  $E_1^\circ = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ + 0,059 \log K_{(\text{IV-5})}$

le potentiel  $E_1^\circ$  est déterminé par l'étude de la fonction :

$$E = f\left(\log \frac{x}{(1 - 2x)^2}\right) \quad \text{avec } x = \text{fraction de } \text{AgCl}_2^- \text{ formé.}$$

Au cours de la réaction (IV-6) le potentiel de l'électrode indicatrice est de la forme :

$$E = E_2^\circ + 0,059 \log \frac{1}{(\text{AgCl}_2^-)}$$

avec  $E_2^\circ = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ + 0,059 \log P_2$

En posant  $X' = \text{fraction de } \text{AgCl}_2^- \text{ transformée en } \text{AgCl}$ , la droite obtenue en traçant  $E = f(\log (1-X'))$  permet d'accéder au potentiel  $E_2^\circ$ .

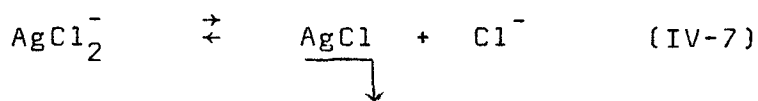
Le tableau (IV-1) résume nos résultats compte tenu de la concentration ( $10^{-2} \text{M}$ ) et de la force ionique utilisées.

| $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ$<br>mv | $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ$<br>mv | $E_1^\circ$ mv | $E_2^\circ$ mv | $pK_{(\text{IV-5})}$ | $pP_1$ | $pP_2$ | $pK_{\text{AgCl}_2^-}$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|----------------------|--------|--------|------------------------|
| 611                                     | -642                                    | -662           | -622           | 21,6                 | 21,2   | 20,9   | 0,3                    |
|                                         |                                         |                |                | 21,5                 | 21,2   | 20,9   | 0,3                    |
|                                         |                                         |                |                | (100)                | (100)  | (100)  | (100)                  |

T A B L E A U (IV-1)

VALEURS DES CONSTANTES DETERMINEES AU COURS DE NOTRE TRAVAIL. ORIGINE DES POTENTIELS  $E_{1/2} \text{Fc}/\text{Fc}^+$

le rapport  $P_1/P_2$  donne directement la constante de dissociation du complexe  $\text{AgCl}_2^-$  suivant :



soit :

$$K_{\text{AgCl}_2^-} = \frac{(\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl}_2^-)} = 10^{-0,3}$$

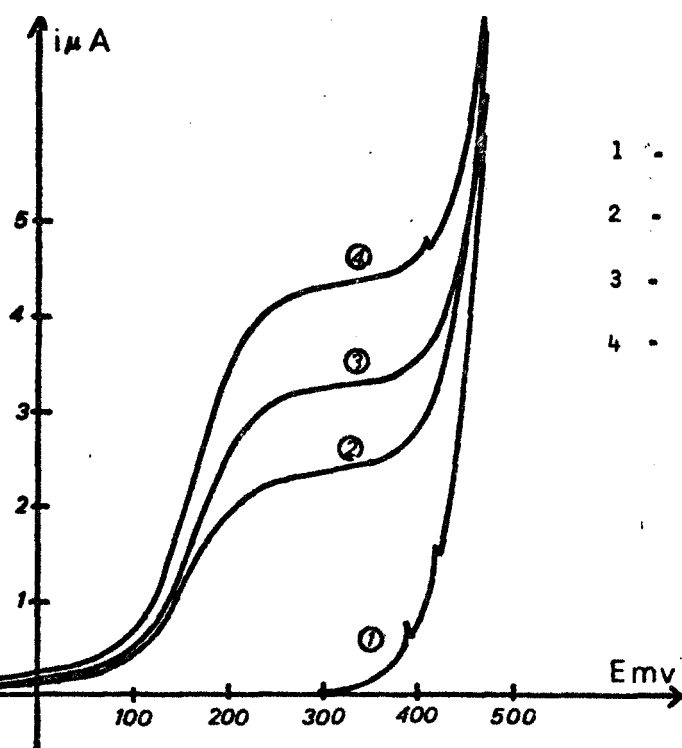
$\text{AgCl}_2^-$  est donc peu stable comme le montrent les courbes  $i = f(E)$  et la potentiométrie à courant nul vues précédemment.

Nous obtenons un très bon accord avec les valeurs données par BARDIN (100). Il faut signaler qu'en raison de la présence de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  dans son solvant, il prend pour potentiel normal du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,59 V (valeur relevée dans la bibliographie) au lieu de 0,47 déterminé expérimentalement. Nos résultats montrent que ce choix était judicieux.

## 2 - OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE CHLOROSULFATE DANS LE NITROMETHANE.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé, le chlorosulfate de tétraéthylammonium préparé par la méthode décrite au dernier chapitre. Ce sel sera supposé totalement dissocié dans la suite du travail. Une étude conductimétrique, en cours, montre que  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$  a une constante de dissociation très voisine de celle du perchlorate de tétraéthylammonium considéré comme un électrolyte fort par de nombreux auteurs. Les courbes conductimétriques sont données en annexe.

Les courbes  $i = f(E)$  des solutions de chlorosulfate de tétraéthylammonium en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10 sont représentées sur la figure (IV-4). Les solutions de concentration inférieure à  $10^{-3}$  mole/l en  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$ , donnent lieu à une vague d'oxydation reproductible et très bien définie, dans le cas d'échantillons de solvant de teneur en eau très faible.



- 1 - solvant seul
- 2 -  $(C_2H_5)_4 NCl = 4,5 \cdot 10^{-4}$  mole/l
- 3 -  $(C_2H_5)_4 NCl = 6,3 \cdot 10^{-4}$  mole/l
- 4 -  $(C_2H_5)_4 NCl = 8,4 \cdot 10^{-4}$  mole/l

FIG. (IV-4)

#### OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE CHLOROSULFATE DE TETRAETHYLAMMONIUM.

On remarque lors du tracé des courbes  $i = f(E)$  que

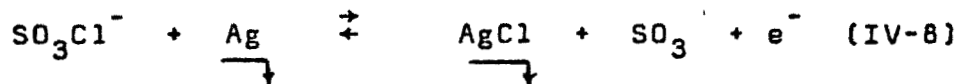
- . le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration en chlorosulfate
- . le potentiel de demi-vague ne varie pas avec la concentration ( $E_{1/2} = 165$  mv).

Cependant après quelques heures, les courbes se déplacent vers des potentiels plus faibles et se déforment en raison d'une hydrolyse lente due à l'eau résiduelle du solvant, comme nous le verrons par la suite.

Sur les courbes tracées en retour, dans le sens anodique-cathodique on observe la réduction d'un solide déposé sur l'électrode, à des potentiels équivalents à ceux de la réduction de  $AgCl$ . Une coulométrie faite pendant l'électrolyse, avec anode d'argent d'une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium montre que la réaction électrochimique consomme un électron par molécule de chlorosulfate. De plus, la pesée du solide recueilli confirme la formation d'une molécule de chlorure d'argent par ion  $SO_3Cl^-$  disparu.



Si l'on suppose, par analogie avec son comportement dans le sulfolane où il est entièrement dissocié ( 161) en  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , que le chlorodisulfate l'est aussi dans le nitrométhane (bien qu' on ne puisse le prouver directement: en raison de sa trop faible solubilité) les résultats précédents montrent que l'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate s'effectue suivant :



L'écriture de l'équilibre (IV-8) est confirmée par l'étude de la transformée logarithmique des courbes  $i=f(E)$  obtenues figure (IV-5).

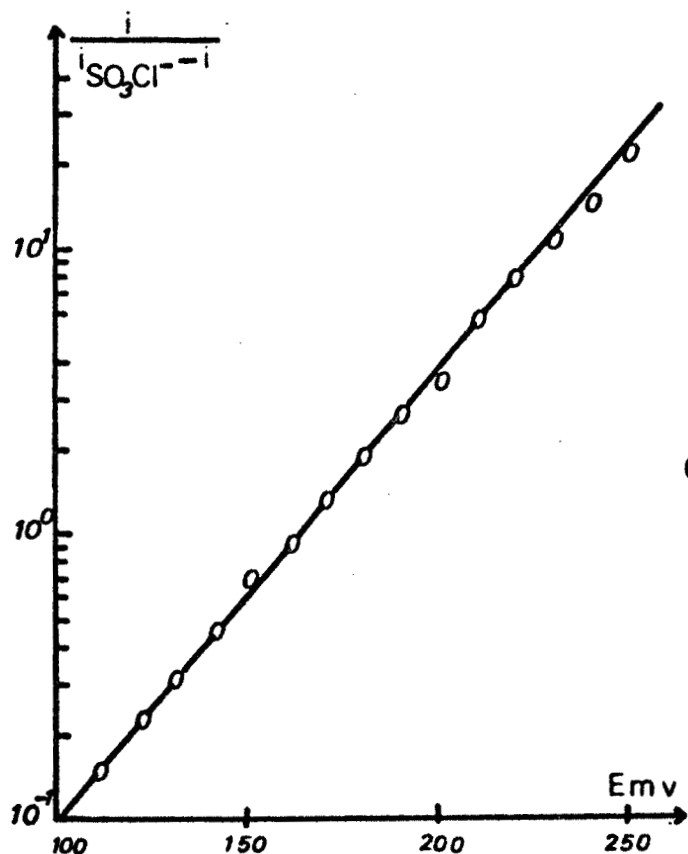


FIG. (IV - 5)

ANALYSE MATHÉMATIQUE DE LA  
COURBE 4 DE LA FIGURE (IV-4)

En effet, l'analyse mathématique révèle que la fonction  $\log \frac{i}{i_{\text{SO}_3\text{Cl}^{-1}}}$

où  $i_{\text{SO}_3\text{Cl}^{-1}}$  représente l'intensité du courant limite de diffusion de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , varie linéairement en fonction du potentiel. La pente de la droite, égale à 0,059 v par unité de logarithme montre que le transfert électronique est rapide.

Dans le nitrométhane, le chlorosulfate se comporte donc comme un donneur faible de chlorure.

Comme dans le cas de l'étude du système Ag/AgCl, nous avons préféré effectuer les calculs des constantes (potentiel normal et constante d'équilibre) à partir des résultats obtenus par potentiométrie à courant nul.

La courbe potentiométrique de dosage d'une solution de chlorosulfate en milieu  $(C_2H_5)_4 NClO_4$  N/10 par une solution de perchlorate d'argent est représentée sur la figure (IV-6).

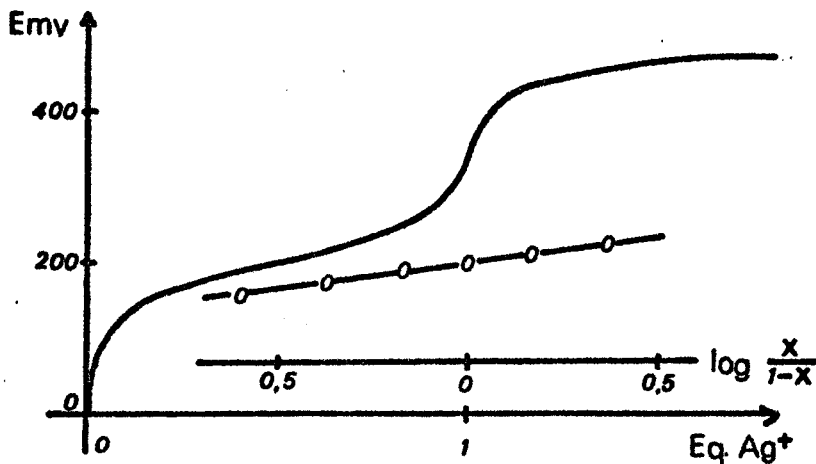


FIG. (IV - 6)

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE  
CHLOROSULFATE DE TÉTRAÉ-  
THYLAMMONIUM ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) PAR  
AgClO<sub>4</sub>

La réaction est la suivante :



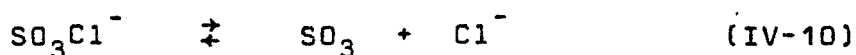
Le potentiel pris par l'électrode indicatrice au cours de la réaction (IV-9) est de la forme :

$$E = E_3^{\circ} + 0,059 \log \frac{(SO_3)}{(SO_3Cl^-)}$$

avec

$$E_3^{\circ} = E_{Ag/Ag^+}^{\circ} + 0,059 \log \frac{P_1}{K_{SO_3}^{SO_3} \cdot SO_3Cl^-}$$

$P_1$  étant le produit de solubilité du chlorure d'argent et  $K_{SO_3}^{SO_3}$  la constante de l'équilibre :



$$K_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = \frac{(\text{SO}_3) (\text{Cl}^-)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

Le potentiel normal  $E_3^\circ$  déterminé par l'étude de la fonction

$$E = f \log \frac{x}{(1-x)} \quad \text{avec } x = \text{fraction de } \text{SO}_3 \text{ formé, figure}$$

(IV-6) est égal à  $E_3^\circ = 0,186 \text{ v}$  (ramené à une force ionique nulle).

La constante de l'équilibre (IV-10) est ainsi trouvée égale à :

$$K_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = 10^{-14,0 \pm 0,2}$$

Cette constante est supérieure à la valeur du produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ , on ne peut donc espérer préparer le chlorosulfate d'argent dans ce solvant.

Les résultats obtenus à partir des courbes  $i = f(E)$  et par potentiométrie à courant nul sont assez concordants. Nous trouvons en effet :

$$E_{1/2} = 0,165 \text{ v} \quad \text{et} \quad E_3^\circ = 0,186 \text{ v}$$

l'écart observé pouvant être expliqué par le fait que les constantes de diffusion des espèces  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  ne sont probablement pas égales et que de plus les courbes  $i = f(E)$  peuvent être déplacées par une légère hydrolyse. C'est dans le but de différencier nettement le comportement de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  de celui de ses produits d'hydrolyse ( $\text{HCl}$  et  $\text{HSO}_4^-$ ) que nous avons entrepris l'étude des solutions de  $\text{HCl}$ .

### 3 - OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE CHLORURE D'HYDROGENE DANS LE NITROMETHANE - ECHELLE DE $p\text{Cl}$ .

Les courbes  $i = f(E)$  des solutions de chlorure d'hydrogène en

milieu  $(C_2H_5)_4 NClO_4$  N/10 données sur la figure (IV-7) sont très bien définies et le potentiel de demi vague ne varie pas avec la concentration.

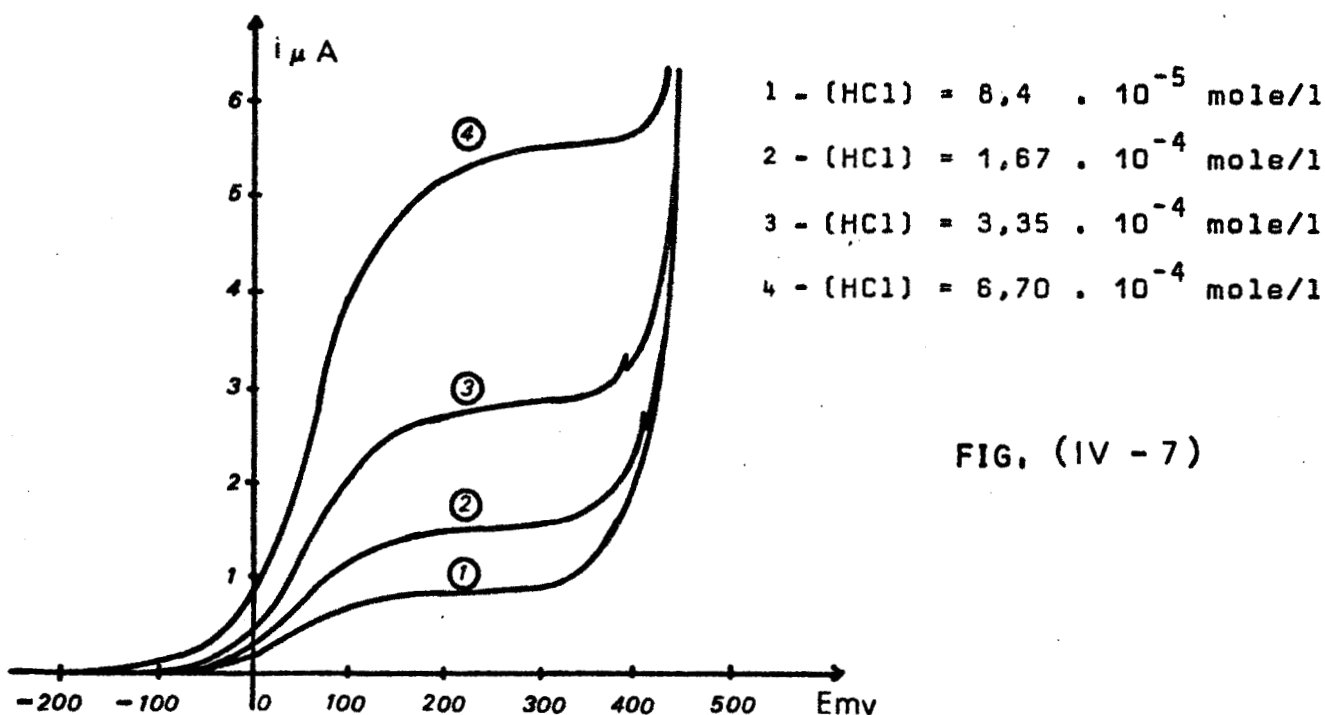
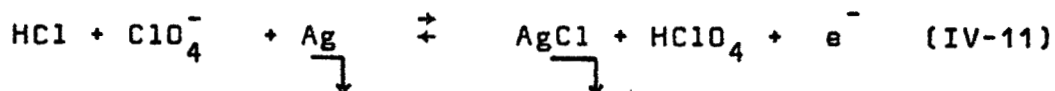


FIG. (IV - 7)

### OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE CHLORURE D'HYDROGENE.

Les courants limites de diffusion sont proportionnels à la concentration, si le tracé de deux courbes successives n'est pas trop éloigné dans le temps en raison de la volatilité du chlorure d'hydrogène. La réaction électrochimique, qui se produit à l'électrode indicatrice, libère des protons qui sont complexés par la base faible  $ClO_4^-$ . Le potentiel est donc fonction du  $\Delta pK_A$  entre  $HClO_4$  et  $HCl$ .

L'équilibre mis en jeu est donc :



( $HClO_4$  est supposé très peu dissocié surtout en présence d'un excès de  $ClO_4^-$ ).

La courbe obtenue en potentiométrie à courant nul est donnée sur la figure (IV-8).

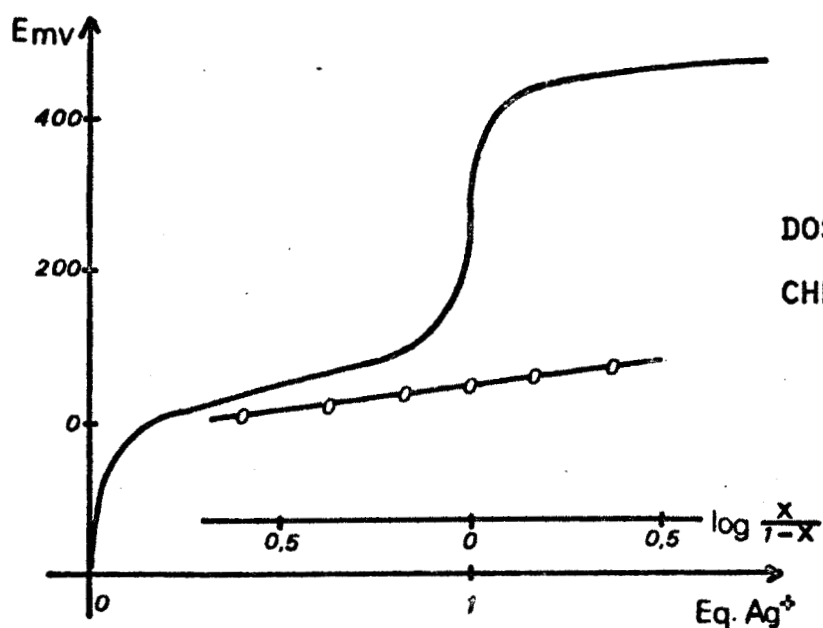


FIG. (IV - 8)

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE  
CHLORURE D'HYDROGENE ( $2 \cdot 10^{-2}$  M)  
PAR  $\text{AgClO}_4$

Le potentiel de l'électrode d'argent est de la forme

$$E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{(\text{HClO}_4)}{(\text{HCl})(\text{ClO}_4^-)}$$

avec

$$E_4^\circ = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ + 0,059 \log \frac{K_{\text{HClO}_4}}{K_{\text{HCl}}} P_1$$

$P_1$  étant le produit de solubilité du chlorure d'argent

$K_{\text{HClO}_4}$  la constante d'acidité de l'acide perchlorique

$K_{\text{HCl}}$  la constante d'acidité de l'acide chlorhydrique

L'étude de la courbe (fig. (IV-8)) conduit, en tenant compte de la concentration en perchlorate et en ramenant à force ionique nulle, à :

$$E_4^\circ = - 0,032 \text{ v}$$

et

$$\log \frac{K_{\text{HClO}_4}}{K_{\text{HCl}}} = 10,3 \pm 0,2$$

Ce dernier résultat est en parfait accord avec le  $\Delta pK$  entre  $HCl$  et  $HClO_4$  déjà obtenu au chapitre III ( $\Delta pK = 10,0$ ).

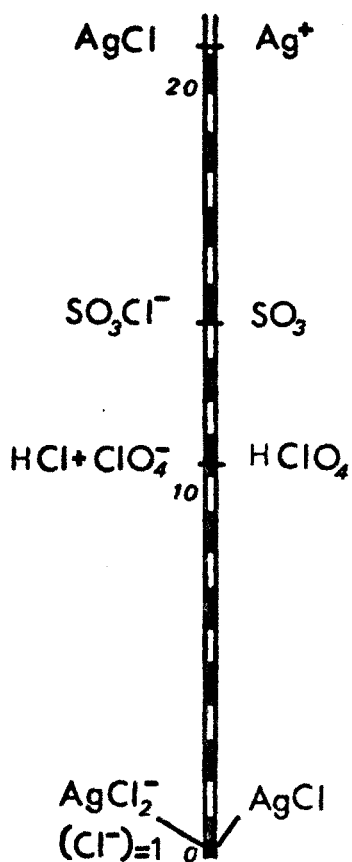


FIG (IV - 9)

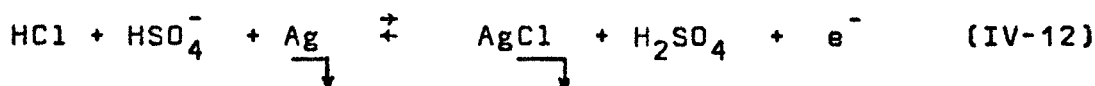
ECHELLE PCI

L'étude de l'oxydation de l'argent en présence de différents "complexes du chlorure" nous permet d'établir une échelle de  $pCl$  dans le nitrométhane (fig. IV-9). Le chlorure d'hydrogène est un donneur de  $Cl^-$  plus fort que  $SO_3Cl^-$  (dans nos conditions opératoires, c'est à dire en présence de perchlorate), ce qui revient à dire que  $Cl^-$  est plus complexé par  $SO_3$  que par  $H^+$  dans le milieu. La faible dissociation de l'ion  $SO_3Cl^-$  en  $SO_3$  et  $Cl^-$  a permis la mise au point, au laboratoire, d'une méthode de dosage d'oléums sulfuriques à l'aide d'une solution de chlorure (52).

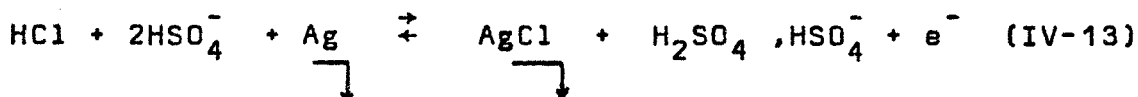
La comparaison des forces intrinsèques des acides de Lewis  $H^+$  et  $SO_3$  exigerait l'utilisation d'un électrolyte ne possédant pas de propriété basique. En effet, le pouvoir donneur de chlorure de  $HCl$  est lié au caractère basique des espèces présentes.

Ainsi si l'on trace la courbe intensité-potentiel de l'oxydation de l'argent en présence de  $HCl$  dans un milieu contenant une base plus forte que  $ClO_4^-$  telle que  $HSO_4^-$  on observe un déplacement très net de la vague d'oxydation vers les potentiels négatifs (fig. IV-10).

L'équilibre mis en jeu est alors, dans le cas ou  $HSO_4^-$  n'est pas en excès :



et dans le cas d'un excès de sulfate acide :

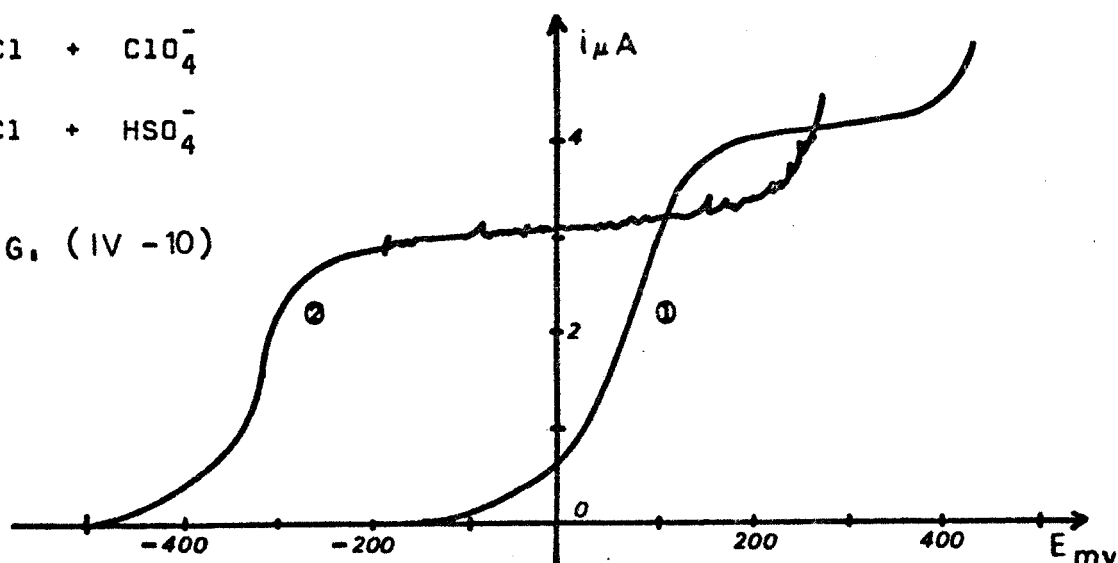


en supposant l'absence d'hétéroconjugaison.

1 - HCl + ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

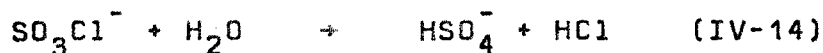
2 - HCl + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

FIG. (IV - 10)



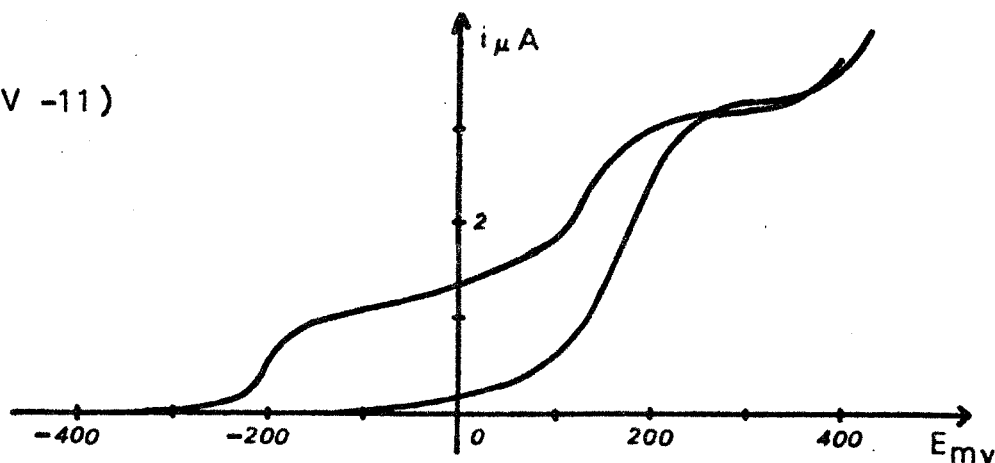
### DEPLACEMENT DES COURBES D'OXYDATION DE L'ARGENT EN PRESENCE DE HCl

Un tel déplacement dû à HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> est également observé lors de l'hydrolyse partielle du chlorosulfate fig. (IV-11) , l'hydrolyse s'effectuant selon :



et justifie donc la déformation des courbes  $i = f(E)$  si ces dernières sont tracées après quelques heures d'attente.

FIG. (IV - 11)

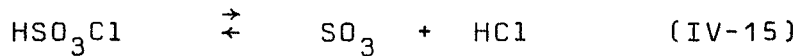


HYDROLYSE PARTIELLE DU CHLOROSULFATE.



4 - DETERMINATION DU POUVOIR SULFONANT DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS LE NITROMETHANE.

Le pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique peut être déterminé indirectement à partir de la constante de dissociation de l'ion chlorosulfate et du  $\Delta pK$  entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$ . En effet, la constante de l'équilibre



peut s'écrire :

$$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = \frac{(\text{SO}_3) (\text{HCl})}{(\text{HSO}_3\text{Cl})} = K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} \cdot \frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}}{K_{\text{HCl}}}$$

$K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$  étant la constante de dissociation du chlorosulfate et

$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}$ ,  $K_{\text{HCl}}$  les constantes d'acidités respectives de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et de  $\text{HCl}$ .

Les résultats obtenus précédemment conduisent à

$$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = 10^{-5,7 \pm 0,5} \text{ mole/l}$$

L'acide chlorosulfurique, a donc un pouvoir sulfonant beaucoup plus fort que celui de ses sels. Nous trouvons une valeur de  $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$  très proche de celle déterminée par RICHARDS et WOOLF

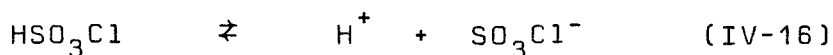
(30) qui obtiennent par des mesures calorimétriques, la valeur  $10^{-5,3}$  pour l'acide pur.

Le nitrométhane intervient donc très peu sur l'équilibre de dissociation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et se révèle être un très bon solvant pour l'étude des sulfonations spécifiques de l'acide chlorosulfurique.





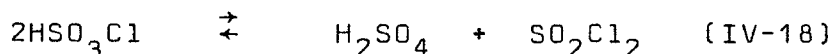
Le comportement de l'acide chlorosulfurique s'explique en partie par les équilibres étudiés précédemment, c'est à dire :



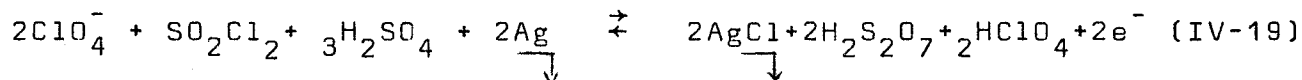
et



Mais un autre équilibre, rendant compte en particulier de l'impossibilité de purifier l'acide chlorosulfurique par distillation intervient :



La constante de cet équilibre, dans le cas de l'acide pur, est connue  $K_{(\text{IV-18})} = 10^{-2,8 \pm 1,7}$  (30). Ce serait donc, d'un point de vue purement thermodynamique, l'équilibre prépondérant de dissociation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Mais en fait, la cinétique est très lente (34') et il n'intervient pratiquement pas à température ordinaire. Nous avons voulu vérifier qu'il en était de même au sein du nitrométhane. Nous avons, dans ce but, étudié l'action du perchlorate d'argent sur le mélange :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$  - l'acide sulfurique étant en excès - en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10. Le système électrochimique mis en jeu serait donc le suivant :



équilibre à partir duquel nous pouvions espérer obtenir la valeur de la constante  $K_{(\text{IV-18})}$ . En effet, le potentiel pris par l'électrode d'argent est de la forme :

$$E = E_5^0 + 0,029 \log \frac{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)^2 (\text{HClO}_4)^2}{(\text{ClO}_4^-)^2 (\text{SO}_2\text{Cl}_2) (\text{H}_2\text{SO}_4)^3}$$

d'où l'on peut tirer :

$$\log K_{(IV-18)} = \frac{E_5^\circ - E_{Ag/Ag^+}^\circ}{0,029} + 2 \log \frac{K_{HSO_3Cl} K_{SO_3Cl^-}^{SO_3}}{K_{HClO_4} K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} P_1}$$

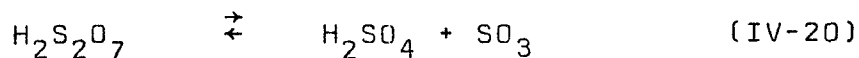
(la constante  $K_{H_2S_2O_7}^{SO_3}$  relative au pouvoir sulfonant de l'acide disulfurique est déterminée plus loin).

Mais cet équilibre s'est révélé être très lent, nous n'avons pu, même après plus de deux jours d'attente, obtenir de valeurs stables de potentiel. Ainsi, comme dans le cas de l'acide pur, l'équilibre (IV-18) n'intervient pratiquement pas dans  $CH_3NO_2$  dans les conditions où nous avons travaillé et ne gêne donc pas la détermination des pouvoirs acide et sulfonant de  $HSO_3Cl$ .

#### 6 - DETERMINATION DU POUVOIR SULFONANT DE L'ACIDE DISULFURIQUE DANS LE NITROMETHANE - ECHELLE DE $pSO_3$ .

Il était intéressant de comparer le pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique et de ses sels, à celui d'un autre agent de sulfonation utilisé couramment, l'acide disulfurique qui est l'oléum à 44,9 % en poids de  $SO_3$ .

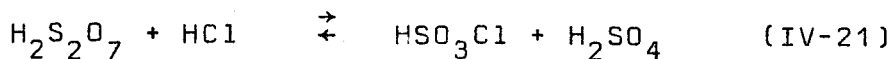
L'équilibre à envisager est :



avec

$$K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = \frac{(H_2SO_4) (SO_3)}{(H_2S_2O_7)}$$

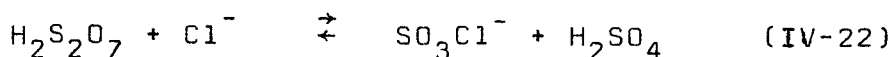
L'acide chlorosulfurique pouvant être préparé par la réaction :



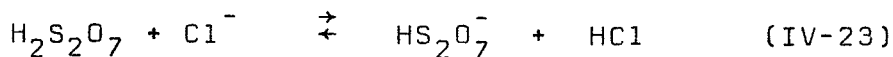
ce qui indique que  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  est un meilleur donneur de  $\text{SO}_3$  que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , nous pouvons accéder à la constante

$$K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}$$

par le même type de réaction transposée au chlorure :



cette réaction du chlorure sur  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ne pouvant être qu'une réaction d'échange de  $\text{SO}_3$  et non la réaction acide base



En effet la constante de cette dernière réaction est égale à :

$$K_{(\text{IV-23})} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}}{K_{\text{HCl}}} = 10^{8,3}$$

Si l'on calcule le rapport :  $\frac{K_{(\text{IV-22})}}{K_{(\text{IV-21})}}$  il vient :

$$\frac{K_{(\text{IV-22})}}{K_{(\text{IV-21})}} = \frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}} = 10^{8,3} \quad (\text{l'égalité avec } K_{(\text{IV-23})} \text{ est for-}$$

tuite), ce qui revient à dire que la constante de la réaction (IV-22) est très supérieure à  $10^{8,3}$  puisque la réaction (IV-21) est très fortement déplacée vers la droite. Ainsi, la réaction du chlorure sur  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  doit conduire au chlorosulfate.

Nous avons donc étudié l'action du chlorure de tétraéthylammonium sur l'acide disulfurique. La courbe potentiométrique à courant nul, obtenue à l'électrode d'argent est reportée sur la figure (IV-12)

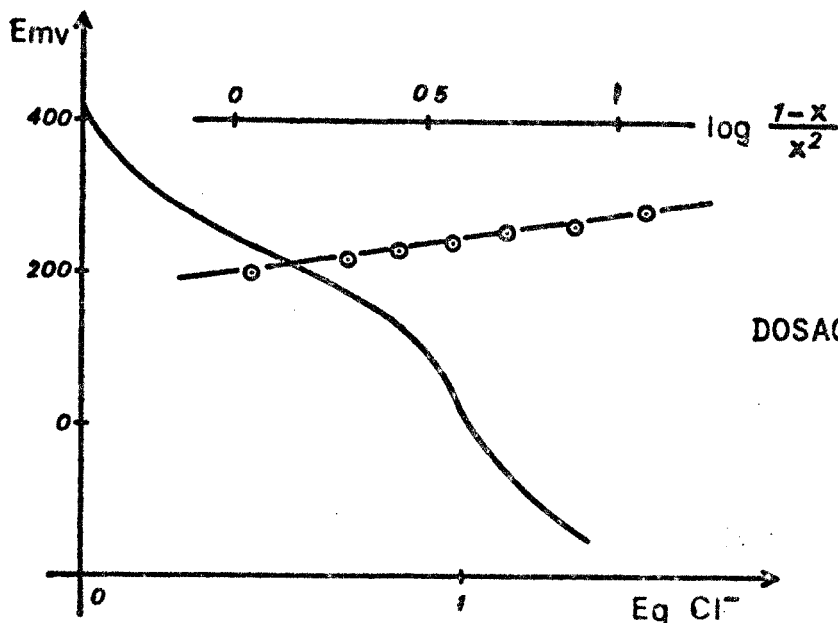


FIG. (IV - 12)

DOSAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE  
DISULFURIQUE ( $1.3 \cdot 10^{-2}$  M)  
PAR  $(C_2H_5)_4NCl$

Nous observons bien un saut de potentiel pour le rapport  $(H_2S_2O_7)/(Cl^-) = 1$  et les potentiels obtenus après l'équivalence correspondent à la réaction du chlorure sur l'acide sulfurique. Le système électrochimique mis en jeu est :



la loi de Nernst appliquée à cet équilibre s'écrit :

$$E = E_6^\circ + 0,059 \log \frac{(H_2S_2O_7)}{(SO_3Cl^-) (H_2SO_4)}$$

Le potentiel normal  $E_6^\circ$  pouvant être mis sous la forme :

$$E_6^\circ = E_{Ag/Ag^+}^\circ + 0,059 \log \frac{K_{H_2S_2O_7}^{SO_3}}{K_{SO_3}^{SO_3Cl^-}} \quad P_1$$

Les calculs conduisent à :

$$E_6^\circ = 0,069 \text{ v} \quad \text{et} \quad K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-2} \pm 0,7 \text{ mole/l}$$

L'acide disulfurique est donc bien un meilleur agent sulfonant que l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane. La valeur

$K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-2}$  est très proche de celle obtenue par CERFONTAIN

( 32) dans l'acide sulfurique (  $K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} \leq 10^{-0,7}$  )

Les différents donneurs de  $SO_3$  étudiés dans le nitrométhane peuvent être classés sur une échelle de  $pSO_3$  dont l'origine est  $(SO_3)=1$  (figure IV-13).

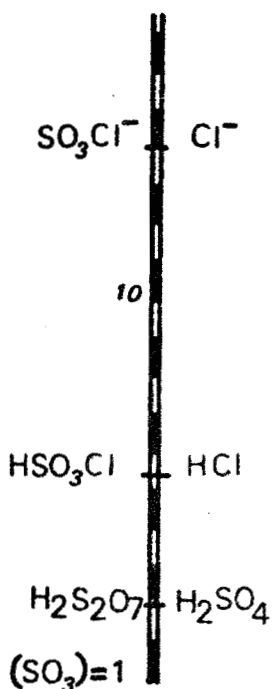


FIG. (IV - 13)  
ECHELLE DE  $pSO_3$

Le nitrométhane solvatant peu les espèces mises en solution n'interviennent pratiquement pas sur les équilibres de dissociation. Les valeurs des constantes

$K_{HSO_3Cl}^{SO_3}$  et  $K_{H_2S_2O_7}^{SO_3}$  déterminées dans

notre solvant sont très peu différentes de celles trouvées pour les acides purs :

$(K_{HSO_3Cl}^{SO_3} = 10^{-5,3 \pm 1} \quad (30) \quad \text{et}$

$K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-0,7} \quad (32))$  ou en solution

dans le sulfolane.

$(K_{HSO_3Cl}^{SO_3} = 10^{-4,2} \quad \text{et} \quad K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-1,45}$

$(162))$ .

L'échelle obtenue dans le nitrométhane est donc une bonne représentation du pouvoir sulfonant relatif des différentes espèces étudiées. Nous complétons actuellement cette échelle, dans le but d'avoir un outil de travail très intéressant lors de prévisions de réactions de sulfonation.

# CHAPITRE V

## QUELQUES APPLICATIONS DES POUVOIRS ACIDE ET SULFONANT

### DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS LE NITROMETHANE

Nous avons montré par colorimétrie et potentiométrie que l'acide chlorosulfurique est relativement fort dans le nitrométhane. Dans ce solvant, la préparation des chlorosulfates doit être facile, de même que celle des hydrogénédisulfates, des disulfates ... etc.

De plus, les acides chlorosulfurique et disulfurique sont nettement plus forts que leurs produits d'hydrolyse  $H_2SO_4$ , l'eau peut donc être utilisée comme agent titrant.

Enfin, l'acide chlorosulfurique étant un bon agent sulfonant, nous avons tenté de préparer un tétéropolyanion  $H_2PO_4SO_3^-$ .

#### 1 - PREPARATION DE CHLOROSULFATES ET DE DISULFATES DANS $CH_3NO_2$

Pour l'étude potentiométrique des solutions d'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane, nous avons utilisé principalement la pyri-

dine comme agent titrant. Nous avons montré que la réaction de  $C_5H_5N$  sur  $HSO_3Cl$  s'effectue en deux étapes : l'une correspondant au rapport  $C_5H_5N/HSO_3Cl = 1$  et l'autre au rapport  $C_5H_5N/HSO_3Cl = 2$ . Nous avons donc, dans le but de synthétiser le chlorosulfate de pyridinium préparé une solution très concentrée correspondant au rapport  $C_5H_5N/HSO_3Cl = 1$ . La solution de pyridine est ajoutée à la solution de  $HSO_3Cl$  afin d'éviter la formation du composé  $SO_3C_5H_5N$ . Le solvant étant ensuite éliminé par simple évaporation sous vide, le solide récupéré est redissout dans  $SOCl_2$  afin de transformer les traces d'hydrogénosulfate susceptibles de s'être formées, par hydrolyse, en chlorosulfate (163). Le chlorure de thionyle est éliminé sous vide.

Le solide obtenu, très soluble dans  $CH_3NO_2$  et  $SOCl_2$  a été caractérisé comme étant le chlorosulfate de pyridinium, par analyse chimique et par spectrométries infra rouge et Raman (annexe expérimentale).

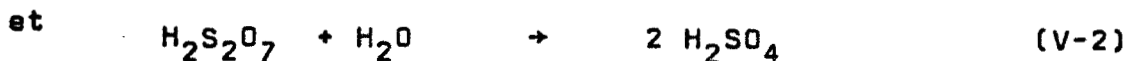
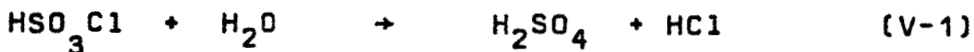
L'utilisation d'une autre base, telle que le chlorure de tétraéthylammonium, nous a permis de préparer le chlorosulfate de tétraéthylammonium dont l'étude est donnée en annexe.

La même méthode de préparation a été utilisée pour obtenir le disulfate neutre de pyridinium et l'hydrogénodisulfate de pyridinium. Le chlorure ne peut dans ce cas être utilisé comme base, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. En effet, le chlorure coupe la molécule d'acide disulfurique, pour donner l'ion chlorosulfate. L'analyse chimique et l'étude infra rouge sont données en annexe.

Cette méthode de préparation, basée sur la relative inertie chimique du nitrométhane vis à vis de sulfonants forts et sur son élimination facile, peut être étendue à la préparation simple d'autres chlorosulfates, disulfates, sulfates ... etc solubles dans  $CH_3NO_2$  et en particulier les dérivés du soufre VI à cation organique

## 2 - HYDROLYSE DES ACIDES CHLOROSULFURIQUE ET DISULFURIQUE -

Les acides chlorosulfurique et disulfurique réagissent quantitativement sur l'eau selon :

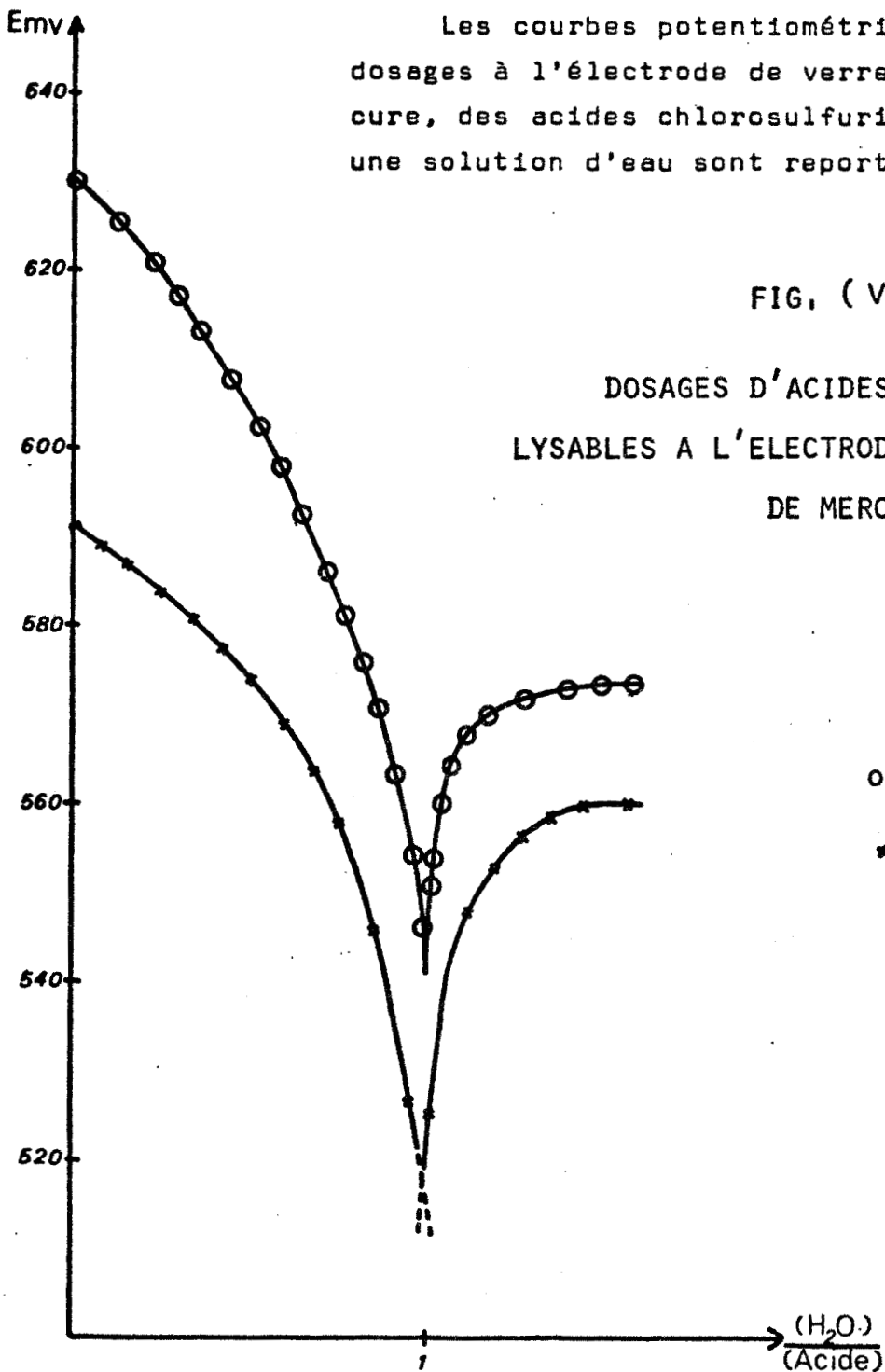


les  $\Delta pK$  entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (l'acidité de  $\text{HCl}$  est négligeable) et entre  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étant égaux à 4,8 rendent possible le dosage par l'eau, si l'on suppose que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne donne pas lieu à des associations, hypothèse vraisemblable puisque  $\text{HSO}_4^-$  n'est pas présent dans la solution.

Les courbes potentiométriques obtenues lors des dosages à l'électrode de verre à remplissage de mercure, des acides chlorosulfurique et disulfurique par une solution d'eau sont reportées sur la figure(V-1).

FIG. (V - 1)

DOSAGES D'ACIDES FACILEMENT HYDRO-  
LYSABLES A L'ELECTRODE DE VERRE A REMPLISSAGE  
DE MERCURE.



o  $\text{HSO}_3\text{Cl}$

\*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

c. H





Nous observons :

. Une décroissance progressive des potentiels correspondant respectivement aux réactions (V-1) et (V-2), c'est à dire au passage à un acide plus faible.

. Une brusque augmentation des potentiels se traduisant par un point de rebroussement lors de la neutralisation théorique de l'acide étudié (compte tenu de l'eau résiduelle du solvant). Ce point de rebroussement correspond au passage du solvant anhydre au solvant contenant des traces d'eau. Le dosage d'acides facilement hydrolysables par une solution d'eau, suivi par potentiométrie à l'électrode de verre met bien en évidence l'importance de la présence d'eau dans la paroi des électrodes, phénomène connu depuis fort longtemps. En effet dès 1909, HABER et KLEMENSIEWICZ (164) remarquent qu'une électrode partiellement deshydratée donne de moins bons résultats ; en 1931, MAC INNES et BELCHER (165) montrent que la résistance de la paroi de verre augmente de 230 % après un séjour de dix jours sur anhydride phosphorique. Mais le rôle de l'eau ou d'un solvant amphiprotique dans le fonctionnement de l'électrode de verre reste encore dans son mécanisme tout au moins, sujet à caution. La brusque augmentation des potentiels observée sur les courbes de titrage peut s'expliquer par une différence de "sélectivité" de l'électrode au voisinage du point d'équivalence ainsi que par une hydratation de la paroi de verre modifiant sensiblement la résistance et le potentiel d'asymétrie.

Ce phénomène est également observé dans le sulfolane et dans l'acide sulfurique, lors de dosages d'acides facilement hydrolysables (fig. (V-2-3)). Dans ce dernier solvant, la variation de potentiel est faible en raison de la valeur peu élevée de  $pK_1$ .

Le comportement de l'électrode de verre permet donc d'apprécier de façon très nette, le passage d'un solvant anhydre à un solvant contenant des traces d'eau. Cette propriété nous a permis de doser des oléums sulfuriques par la réaction :



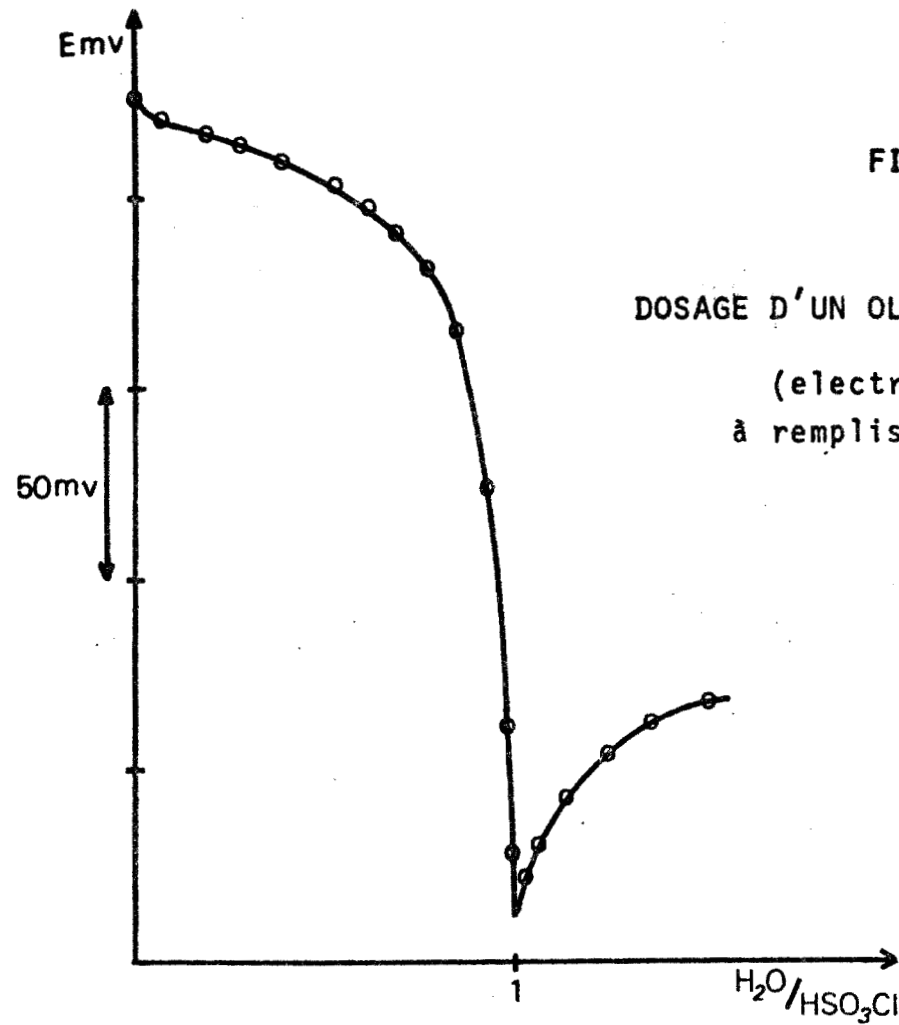


FIG. ( V - 2 )

DOSAGE D'UN OLEUM DANS LE SULFOLANE

(electrode de verre  
à remplissage de mercure).

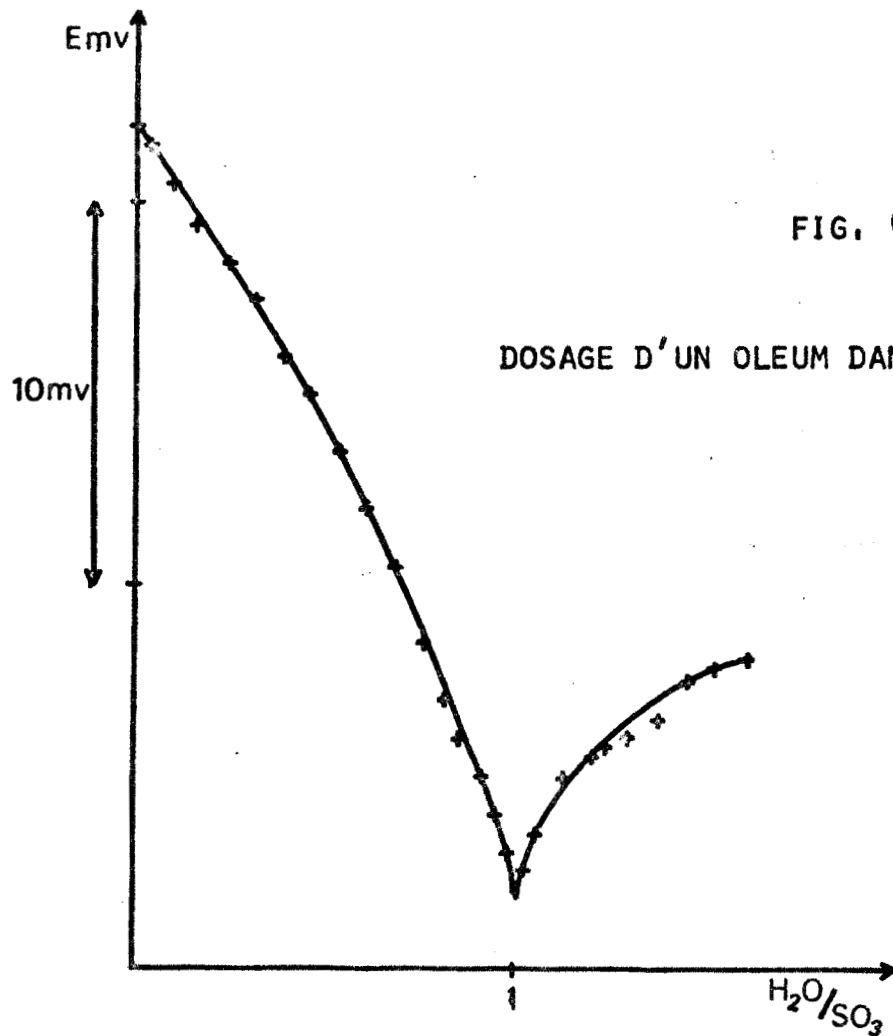


FIG. ( V - 3 )

DOSAGE D'UN OLEUM DANS L'ACIDE SULFURIQUE



cette étude a fait, en partie, l'objet d'un contrat de la D.G.R.S.T ( 166 ).

L'eau contenue dans des solvants, tels que le sulfolane, le nitrométhane, le chloroforme, le carbonate de propylène etc, inertes vis à vis de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ou de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  peut être dosée très facilement par la même méthode.

Des solutions d'acide sulfurique "anhydres" peuvent également être préparées à partir d'oléum sulfurique.

L'acide nitrique étant un acide faible dans le nitrométhane l'électrode de verre peut également être utilisée lors du dosage d'un sulfonitrique par une solution d'eau.

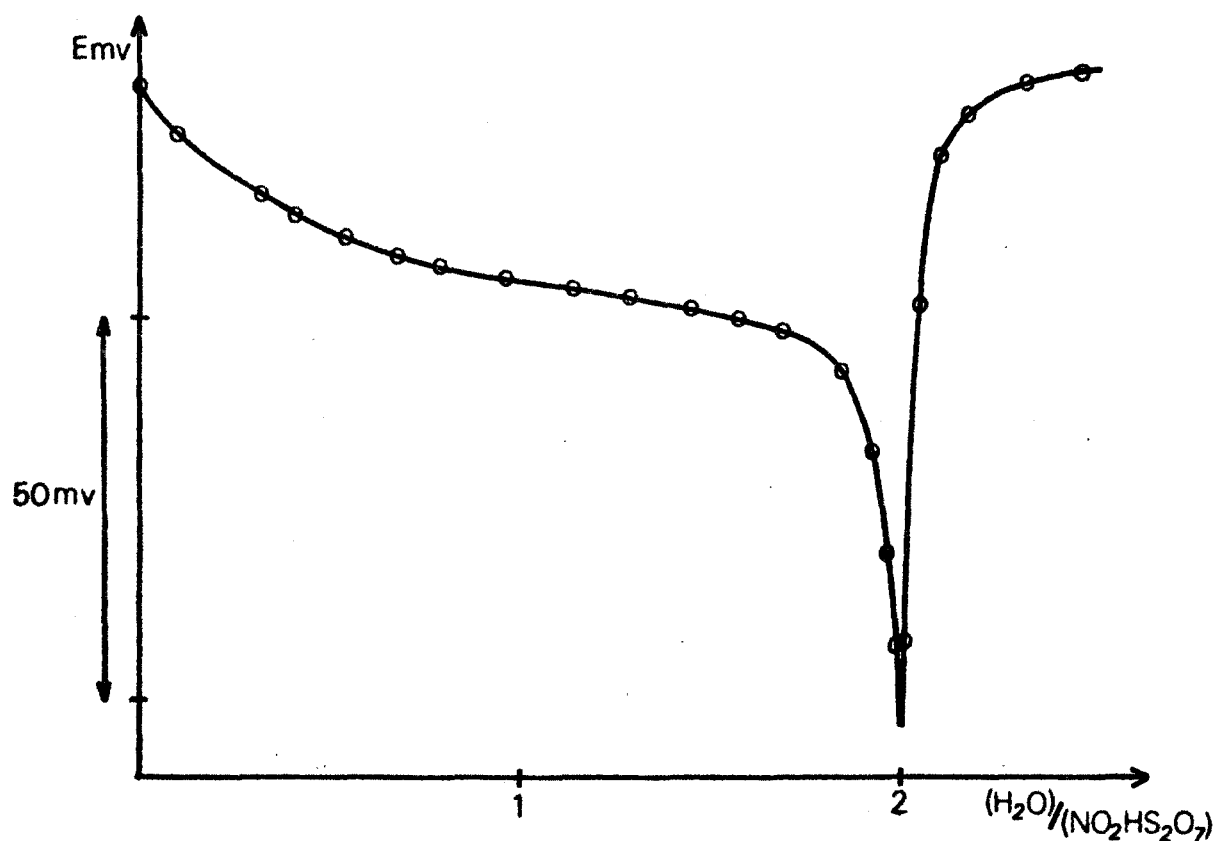


FIG. ( V - 4 ) : HYDROLYSE DE L'HYDROGENODISULFATE DE NITRYLE (suivie à l'électrode de verre) DANS LE SULFOLANE,

La figure (V-4) représente la courbe obtenue lors de l'hydrolyse de

l'hydrogénodisulfate de nitryle dans le sulfolane selon la réaction :



La fin de la réaction est ici aussi très visible. Ces exemples montrent qu'il est possible de doser l'"eau négative". A l'inverse l'eau en excès peut l'être aussi par un donneur de  $\text{SO}_3$ .

Ainsi, l'étude potentiométrique des milieux non aqueux à l'aide de l'électrode de verre, nous a permis de mettre en évidence le comportement particulier de la paroi de l'électrode lors du passage d'un milieu anhydre à un milieu contenant des traces d'eau. Nous en avons déduit un dosage simple de composés facilement hydrolysables tels que les oléums sulfuriques ou nitriques. A l'inverse, le dosage peut être étendu à la détermination de l'eau dans des solvants à condition qu'ils soient inertes vis à vis de l'agent titrant ( par exemple  $\text{SO}_3$  ). Nous pouvons nous affranchir de l'électrode de référence en utilisant deux électrodes de verre ; (l'électrode utilisée comme référence étant placée dans un compartiment séparé (151)). Lors de tous nos essais dans différents solvants, la durée de vie des électrodes de verre utilisées ne semble pas très affectée par les deshydratations répétées.

En résumé, le caractère acide de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans le nitrométhane nous a donc permis de tirer deux applications essentielles :

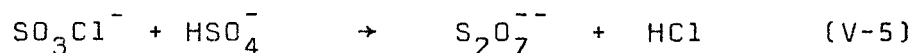
. Préparation de chlorosulfates très solubles dans le nitrométhane et le sulfolane en particulier.

. Dosage rapide de l'eau ou de composés facilement hydrolysables dans différents solvants.

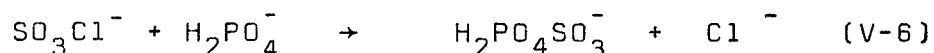
### 3 - POUVOIR SULFONANT DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS LE NITROMETHANE - APPLICATIONS.

Le pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique déterminé quantitativement dans l'échelle  $p\text{SO}_3$  a été utilisé dans le but d'obtenir un hétéropolyanion du type  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{SO}_3^-$ .

Lors de notre thèse de 3ème cycle (167), nous avons voulu, par analogie avec la réaction de condensation des hydrogénosulfates (168)

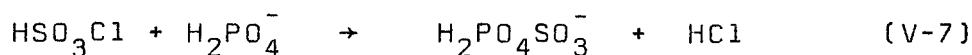


préparer des sulfatophosphates suivant le schéma réactionnel :



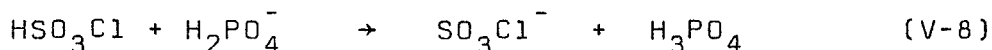
De tels composés, à liaison P-O-S ont déjà été signalés par JACQUELIN (169) , PRINVAULT (170) et FREIDHEIM (171) qui les ont obtenus par dissolution de sulfates dans une solution d'acide phosphorique. Mais certains résultats, en particulier ceux de MARG et Coll (172) qui ont préparé les sels neutres  $\text{Na}_2\text{KPSO}_7$  et  $\text{Na}_3\text{PSO}_7$  sont mis en doute par AUDRIETH, MILLS et NETHERTON (173) Plus récemment, THILO (174), LAMPE (175) puis BEKTUROV et Collaborateurs (176) en particulier donnent une préparation de composés à liaisons P-O-S à longue chaîne. Le composé, sur la préparation duquel, nous nous sommes penchés, serait donc le terme le moins condensé de la série des sulfatophosphates.

La condensation par voie sèche à partir d'un chlorosulfate et d'un hydrogénophosphate n'étant pas observable, le principal obstacle que nous avons rencontré dans l'étude de la réaction (V-6) transposée à l'acide chlorosulfurique, c'est à dire :



a été le choix du milieu réactionnel.

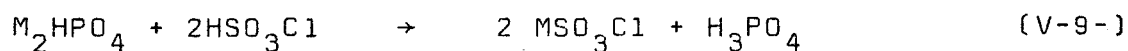
En effet, lors de l'action directe de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  en excès sur les dihydrogénophosphates, la réaction de condensation attendue a été en majeure partie masquée par la réaction acide base :



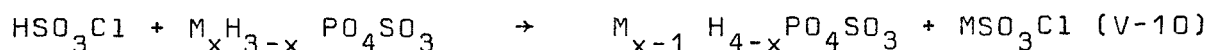
en raison certainement d'une grande différence de solubilité dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  entre le chlorosulfate et le composé hypothétique  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3$ . Ce résultat nous a conduit à réaliser la réaction dans un solvant de façon à la modérer et à rendre possible la variation du rapport initial acide/phosphate. Le premier solvant inerte choisi a été le dioxyde de soufre dans lequel l'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est très soluble,  $\text{SO}_2$  servant uniquement de support pour le phosphate. La réaction s'est révélée très complexe. En effet, si la valeur du rapport acide/phosphate dépasse la valeur 2, la phase solide recueillie est exclusivement constituée de chlorosulfate, par contre, si la valeur de ce rapport diminue, il apparaît un composé comportant du phosphore V mais surtout, du chlorure. Il se produit donc plusieurs réactions simultanées que l'on a pu résumer par les schémas suivants :

. Une réaction de condensation rapide, suggérée par le dégagement de  $\text{HCl}$ , du type (V-7)

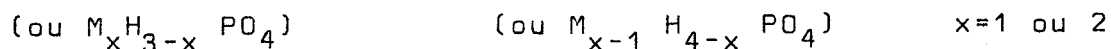
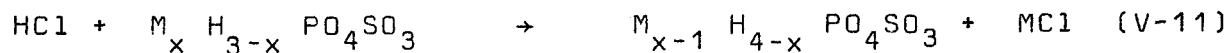
. Plusieurs réactions acide base dues à l'excès (éventuel) de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et à  $\text{HCl}$  produit :



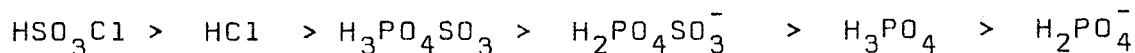
ou



et

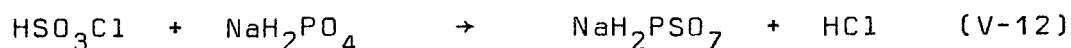


Cette dernière s'explique par le fait que  $\text{HCl}$  est relativement fort dans  $\text{SO}_2$  (177) où nous admettons le classement :



C'est la réaction parasite (V-11) que nous avons tout d'abord cherché à éliminer par utilisation d'un solvant dans lequel HCl devenait très faible par rapport à  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Notre choix s'est donc porté sur le nitrométhane.

Dans ce cas, la réaction de l'acide chlorosulfurique sur le dihydrogénophosphate de sodium, (ce dernier n'étant que très peu soluble dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) permet d'isoler un solide, exempt de chlorure, répondant à la formule brute  $\text{NaH}_2\text{PSO}_7$ .



La réaction parasite due à HCl est bien éliminée, résultat en accord avec le grand  $\Delta$  pK observé entre HCl et  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (chapitre II et III). Notons que la réaction du chlorosulfate de sodium sur l'acide orthophosphorique conduit également au solide de formule brute  $\text{NaH}_2\text{PSO}_7$  ce qui explique l'absence de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans le produit final. Cette réaction doit être lente ou inexistante dans  $\text{SO}_2$  en raison d'une constante diélectrique et d'une température de réaction trop basses.

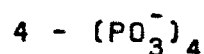
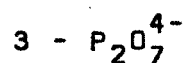
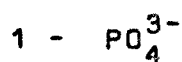
La réaction (V-12) peut donc être le résultat d'une réaction acide-base suivie d'une condensation.

Le solide de formule brute  $\text{NaH}_2\text{PSO}_7$  pouvait être soit un composé défini soit un mélange  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . L'étude permettant de trancher quant à la nature de ce solide a été effectuée dans notre thèse de 3ème cycle. Nous ne donnerons ici que le principal argument en faveur d'un composé défini : l'action du chlorure de thionyle.

En effet, il a été montré au laboratoire que les composés dissymétriques étaient généralement coupés par le chlorure de thionyle (163). On constate effectivement que le mélange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (composés symétriques) ne réagit pas avec  $\text{SOCl}_2$  à température ordinaire, contrairement au produit de la réaction  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Ce dernier donne avec  $\text{SOCl}_2$  un solide ne présentant que des acidités fortes en solutions aqueuses, le dosage étant effectué dès la mise en solution. Les courbes de neutralisation évoluent avec le temps et il apparaît une acidité faible cor-

respondent à la deuxième acidité de  $H_3PO_4$ .

Une étude par chromatographie sur papier (figure (V-5)) révèle la présence des ions  $PO_4^{3-}$ ,  $(PO_3^-)_3$  et une autre espèce ayant un  $R_f$  voisin d'un polyphosphate ( $R_f=0,20$ ). Nous n'avons pu encore identifier cette dernière qui peut être un polyphosphate (ne pouvant provenir que de l'hydrolyse prolongée) ou un composé phosphore soufre relativement stable dans l'eau.



| Ions             | $R_f$ ( ) | $R_f$ (nos résultats) |
|------------------|-----------|-----------------------|
| $PO_4^{3-}$      | 0,33      | 0,34                  |
| $P_2O_7^{4-}$    | 0,24      |                       |
| $P_3P_{10}^{5-}$ | 0,24      |                       |
| $P_4O_{13}^{6-}$ | 0,20      | 0,20                  |
| $P_5O_{16}^{7-}$ | 0,20      |                       |
| $(PO_3^-)_3$     | 0,53      | 0,50                  |
| $(PO_3^-)_4$     | 0,40      |                       |

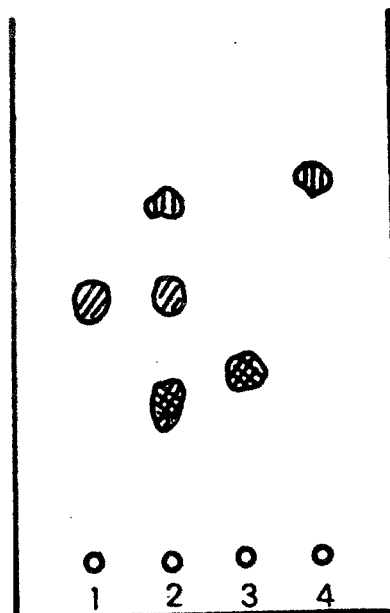


FIG. (V - 5) : CHROMATOGRAMME OBTENU LORS DE L'HYDROLYSE DU COMPOSE OBTENU APRÈS ACTION DE  $SOCl_2$

La réaction de  $SOCl_2$ , bien que très complexe élimine l'hypothèse du mélange  $H_4P_2O_7 + NaS_2O_7$  et est en faveur d'un sulfatophosphate. Nous pensons donc, grâce au pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique, avoir isolé dans le nitrométhane par la réaction  $NaH_2PO_4 + HSO_3Cl$ , un sulfatophosphate correspondant à la formule  $NaH_2PO_4SO_3$ .



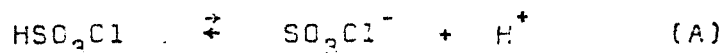
Une étude plus approfondie de ce solide s'avère pour l'instant difficile en raison de sa faible solubilité dans les solvants dont nous disposons. Néanmoins sa préparation à partir de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  nous laisse supposer que cet hétéropolysel est moins donneur de  $\text{SO}_3$  que le chlorosulfate donc un agent sulfonant très faible.

## RESUME et CONCLUSION

Ce travail portant essentiellement sur le comportement de l'acide chlorosulfurique et de ses sels en solution dans le nitrométhane, s'insère dans une étude générale systématique des dérivés de l'anhydride sulfurique. Le nitrométhane a été choisi en raison de ses propriétés très peu basiques et faiblement solvatantes.



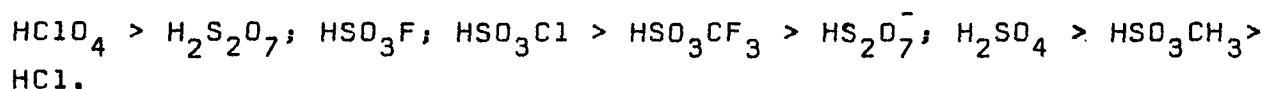
Nous nous sommes intéressés aux deux principales propriétés de l'acide chlorosulfurique : son pouvoir donneur de protons, que nous avons comparé à celui de toute une série d'autres acides rassemblés sur une échelle et son pouvoir donneur de  $\text{SO}_3$  en établissant une relation avec celui de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  d'une part, de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  de l'autre. Dans ce sens, le présent travail représente la première ébauche d'une échelle de  $\text{pSO}_3$  dont le principe a été repris et exploité d'une façon plus étendue dans un autre travail issu de la même équipe. L'équilibre :



a été étudié par deux techniques différentes :

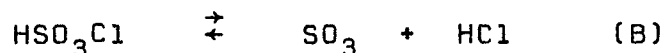
- . Etude de la fonction d'acidité de Hammett (chapitre II)
- . Potentiométrie à l'électrode de verre (chapitre III).

Dans les deux cas, nous avons été amenés à formuler des hypothèses simplificatrices (justifiées par Hammett en colorimétrie) en raison en particulier du phénomène d'homoconjugaison entre les anions formés et les molécules d'acide. Le classement obtenu pour les acides lorsqu'ils ne sont pas associés, est le suivant :



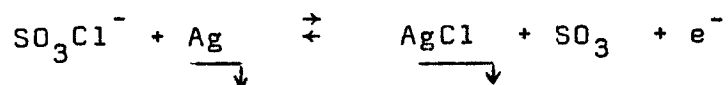
Les agrégats du type  $(\text{AH})_n$ ,  $(\text{AH})_{n-1} \text{A}^- \dots$  qui se forment essentiellement en solution concentrée ont également été classés. Tous les acides étudiés sont associés aux anions correspondants, exception faite de l'acide disulfurique en raison d'une solvata-tion plus grande du gros anion  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et de l'acide perchlorique (du moins en solution diluée). Par contre, lors de l'étude poten-tiométrique, réalisée dans le solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4 \text{ N/10}$ , seuls les acides  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apparaissent comme asso-ciés dans la gamme de concentration utilisée (plus faible que dans le cas de la méthode de Hammett). Les  $\Delta pK$  entre deux types diffé-rents d'agrégats relatifs à un même acide ont pu être déduits des courbes potentiométriques grâce à l'utilisation d'une électrode de verre obéissant à la loi de Nernst. Les constantes d'homoconjugai-son relatives aux acides  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été calculées.

L'équilibre :



qui constitue le deuxième volet de ce travail, a été étudié plus particulièrement au chapitre IV. L'utilisation des techniques volt-ampérométriques appliquées à des composés extrêmement hydrolysa-bles, nous a conduit à concevoir et à réaliser un type original d'électrode tournante assurant une étanchéité presque parfaite sur un large intervalle de temps. Nous avons pu ainsi tracer les cour-bes  $i = f(E)$  de solutions de chlorosulfate.

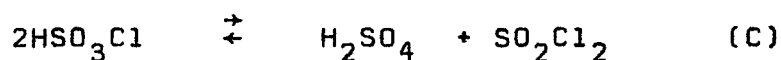
Le système :



est rapide et permet de déterminer la constante de dissociation de l'ion chlorosulfate en  $\text{SO}_3$  et  $\text{Cl}^-$  soit :  $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} = 10^{-14,0}$  mole  $\text{l}^{-1}$ . Ce résultat, ainsi que le  $\Delta pK$  entre  $\text{HCl}$  et  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , déterminé au chapitre III, permettent d'atteindre indirectement la constante de dissociation de l'acide chlorosulfurique suivant l'équilibre (B), les calculs conduisent à la valeur :  $10^{-5,7}$  mole  $\text{l}^{-1}$ . Le pouvoir sulfonant de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  a été comparé à celui d'un autre donneur fort de  $\text{SO}_3$  : l'acide disulfurique.

Une amorce d'échelle de  $p\text{SO}_3$  est donnée.

De plus, nous montrons que l'équilibre :



rendant compte en particulier de l'impossibilité de purifier  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par distillation n'intervient pas dans nos conditions opératoires.

Un aperçu succinct des principales applications que nous avons tirées de notre travail est donné au cinquième chapitre :

. Préparation simple de chlorosulfates, disulfates etc.... à cations organiques.

. Dosage de l'eau dans des solvants tels que le nitrométhane, le sulfolane etc... en raison de la différence importante d'acidité entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ou  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (l'eau est utilisée comme titrant). Le dosage est suivi à l'électrode de verre. Les courbes obtenues présentent un point de rebroussement caractéristique. Cette technique est généralisable aux dosages d'oléums sulfuriques et de sulfonitriques.

. Préparation d'un hétéropolyanion tel que  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{SO}_3^-$  qui est une application directe du pouvoir sulfonant de l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane.

Enfin, bien que n'apparaissant que sous forme d'ébauche dans ce travail, l'établissement d'une échelle de  $p\text{SO}_3$  est à l'origine d'une étude du même type mais bien plus étendue, entreprise dans le solvant sulfolane et à laquelle nous avons contribué. Une telle échelle nous paraît être une des applications les plus fondamentales de notre travail, elle permet de comparer quantitativement le pouvoir donneur de  $\text{SO}_3$  donc la qualité relative de divers agents de sulfonation :

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.W. WILLIAMSON  
J.Chem. Soc. 10, 97 (1857)
- (2) C.R. SANGER et E.R. RIEGEL  
Z. Anorg. allg. Chem. 76, 79 (1912)
- (3) H.BECKURTS et R.OTTO  
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11, 2058 (1878)
- (4) A.SIMON et G. KRATSCH  
Z.Anorg.allg. Chem. 242, 369 (1939)
- (5) MICHAELIS et SCHUMAN  
Ber. 7, 1075 (1874)
- (6) WILLIAMS  
J.Chem.Soc. 22, 304 (1869)
- (7) PRENTISS  
Chemicals In. War. p. 238
- (8) C.R. SANGER et RIEGEL  
Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 47, 673 (1912)
- (9) P. WALDEN  
Z.Anorg. Chem. 29, 371 (1902)
- (10) E.A. ROBINSON et J.A. CIRUNA  
Can. J.Chem. 46, 1719 (1968)
- (11) G.P. LUCHINSKI  
Z. Physik. Chem. Leipzig. 169, 269 (1934)

- (12) R.J. GILLESPIE et R.F. WHITE  
Trans. Faraday. Soc. 54, 1848 (1958)
- (13) A.CLOW , H.M. KIRTON et J.M.C. THOMSON  
Trans . Faraday. Soc. 36 1018 (1840)
- (14) J.OGIER  
Compt. Rend. 96, 646 (1883)
- (15) S.M. CHACKALACKAL et F.E. STAFFORD  
J.Amer.Chem.Soc. 88(21) 4815 (1966)
- (16) Y.AUGER, P.LEGRAND, E.PUSKARIC, F.WALLART et S.NOEL  
Spectrochim. Acta (1971) 27A , 1351
- (17) D.J. STUFKENS et H. GERDING  
Recueil . Trav. Chim. Pays-Bas 89, 417 (1970)
- (18) T.C. WADDINGTON et F. KLANBERG  
J.Chem.Soc. 2339 (1960)
- (19) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON  
Can. J. Chem. 40, 644 (1962)
- (20) E.STEGER, I.C. CIUREA et A. FADINI  
Z.Anorg. Allgem. Chem. 350, 225 (1967)
- (21) J.A. CIRUNA et E.A. ROBINSON  
Can. J.Chem. 46 1715 (1968)
- (22) E.STEGER, I.C. CIUREA et A. FADINI  
Spect. Chim. Acta. 25A, 1649 (1969)
- (23) HOHLE  
Thèse Amsterdam (1969)
- (24) R.C. PAUL, S.H. VASISHT, K.C. MALHOTRA et S.S. PAHIL  
J.Sci. Ind. Res. 21 B, 528 (1962)
- (25) J.HEUBEL, et M.WARTEL  
Bull.Soc.Chim. 11, 4357 (1908)
- (26) V.A. PALM  
Proc.Acad.Sci. U.SSR, Chem. Sect. 249 (1956)
- (27) R.G. GILLESPIE , T.E. PEEL et E.A. ROBINSON  
J.Amer.Chem.Soc. 93 (20) 5083 (1971)
- (28) J.C.D. BRAND, W.C. HORNING et M.Z. THORBY  
J.Chem.Soc. 1374 (1952)
- (29) G.CHARLOT et B. TREMILLON  
"les réactions chimiques dans les solvants' et  
"les sels fondus.  
Gauthier Villars ED. PARIS. (1963)
- (30) G.W. RICHARDS et A.A. WOOLF  
J.Chem.Soc. (A) 1118 (1967)

- (31) J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO  
Chimie Organique Moderne Mc GRAW-HILL (1975)
- (32) H.CERFONTAIN  
Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 80 257 (1961)
- (33) C.R. SANGER et RIGEL  
Z.Anorg . Chem. 76, 75 (1912)
- (34) J.A.C. CIRUNA  
Thèse Toronto Canada (1967)
- (34') I.KHALIL, M. HERLEM et A. THIEBAULT  
Rev.Chimie Minérale 11 460 (1974)
- (35) R.J. GILLESPIE et K.C. MALHOTRA  
J.Chem.Soc. (A) 1994 (1967)
- (36) R.J. GILLESPIE et K.C. MALHOTRA  
J.Chem.Soc. (A) 1933 (1968)
- (37) J.BARR, R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON  
Can.J.Chem. (39) 1266 (1961)
- (38) K.N. BASCOMBE et R.P. BELL  
J.Chem. Soc. 1096 (1959)
- (39) R.C. PAUL, K.K. PAUL et K. C MALHOTRA  
J.Chem.Soc (A) 2712 (1970)
- (40) M.KILPATRICK et H.H. HYMAN  
J.Am.Chem.Soc (80) 77 (1958)
- (41) J.BESSIERE  
Bull.Soc.Chim. (9) 3356 (1969)
- (42) J.BESSIERE  
Anal.Chim.Acta. 52 (1) 55 (1970)
- (43) T.C. WADDINGTON et F. KLANBERG  
J.Chem.Soc. 2332 (1960)
- (44) R.C. PAUL, J. SINGH, S.C. AHLUWALIA et S.S. PAHIL  
Indian J. Chem. (2) 134 (1964)
- (45) B. BRASME, J.OGIL, J.C. FISCHER et M.WARTEL  
Rev.Chimie Minérale 12, 175 (1975)
- (46) H.SMAGOWSKI  
Rocz. Chem. 46(9) 1599 (1972)
- (47) M.RUMEAU  
Ann.Chim. 8 , 131 (1973)
- (48) R.C. PAUL, S.C. AHLUWALIA et R. PARKASH  
Indian J.Chem. 7(8) 815 (1969)

- (49) R.C. PAUL, R.KAUSHAL et S.S. PAHIL  
J.Indian.Chem. Soc. 42 (7) 483 (1965)
- (50) R.C. PAUL, R.KAUSHAL et S.S. PAHIL  
J.Indian.Chem.Soc. 44 (11) 920 (1967)
- (51) R.L. BENOIT, C. BUISSON et G. CHOUX  
Can.J.Chem. 48 , 2353 (1970)
- (52) P. PIERENS  
Thèse 3ème cycle LILLE (1975)
- (53) J. HINZE  
Fortschr. Chem. Forsch 9 (3) 448 (1968)
- (54) K.C. MOHAN RAD et P.R. NAIDU  
J.Electroanal.Chem. 35, 429 (1972)
- (55) R. DE JAEGER  
Thèse Lille (1973)
- (56) Y.AUGER, M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL  
C.R. Acad.Sc.Paris (265) 997 (1967)
- (57) Y.AUGER, P.LEGRAND, et J.HEUBEL  
C.R.Acad.Sc.Paris (269) 493 (1969)
- (58) Y.AUGER, M.WARTEL, et J.HEUBEL  
Bull.Soc.Chim. (10) 3455 (1970)
- (59) Y.AUGER, M.WARTEL et J.HEUBEL  
Bull.Soc. Chim. (10) 3461 (1970)
- (60) M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL  
C.R. Acad.Sciences (262) 921 (1966)
- (61) M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL  
Rev.Chim.Minérale (4) 181 (1967)
- (62) S.NOEL, Y.AUGER et M.WARTEL  
C.R.Acad.Sciences (270) 1018 (1970)
- (63) J.C. FISCHER, G.PALAVIT , M.WARTEL et J.HEUBEL  
C.R. Acad.Sciences (274) 867 (1972)
- (64) M. BREANT et G. DEMANGE - GUERIN  
Bull.Soc. Chim. (1-2) 163 (1975)
- (65) V.MEYER  
Annalen 171, 28 et 48 (1881)
- (66) V LEEUWEN  
Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, (87) 396 (1968)
- (67) E.E. TOOPS  
J.Phys.Chem. 60, 304 (1956)



- (68) G.E. BOYD et L.E. COPELAND  
J. Am. Chem. Soc. 64, 2540 (1942)
- (69) C.R. SMYTH et W.S. WALLS  
J. Chem. Phys. 3, 557 (1935)
- (70) R.H. WISWALL et C.P. SMYTH  
J. Chem. Phys. 9, 356 (1941)
- (71) D.E. HOLCOMK et C.L. DIRSEY  
Ind. Eng. Chem. 41, 2788 (1949)
- (72) R.R. DREISBACH et R.A. MARTIN  
Ind. Eng. Chem. 41, 2875 (1949)
- (73) L. ELIAS et H.I. SCHIFF  
J. Phys. Chem. 60, 595 (1956)
- (74) G.C. DANIELSON et K. LARK-HOROVITZ  
Phys. Rev. 59, 110 (1941)
- (75) M.J. ARONEY, L.R. FISCHER et R.W. LEFEVRE  
J. Chem. Soc. 4450 (1963)
- (76) D.H. NORMAN et G.A. HARLOW  
Anal. Chem. 39(4) 1869 (1967)
- (77) F. FAIRBROTHER  
J. Chem. Soc. 1846 (1934)
- (78) G.L. LEWIS et C.P. SMYTH  
J. Chem. Phys. 7, 1085 (1939)
- (79) S.C. AHLUWALIA  
Thèse Chandigarh Inde (1966)
- (80) G.R. LEADER et J.F. GORMLEY  
J. Am. Chem. Soc. 73, 5731 (1951)
- (81) H.L. SCHLAFER et W. SCHAFFERNICHT  
Angew. Chem. 72, 618 (1960)
- (82) N.F. LLOYD  
"Text Book of organic chemistry (1963)"  
New Jersey (cité par ( 99 ))
- (83) J.A. WELLS et E.B. WILSON  
J. Chem. Phys. 9, 314 (1941)
- (84) A.V. IOGANSEN et G.D. LITOVCHENKO  
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 153, 1367 (1963)
- (85) M.Y. TSENER et Y.S. BOBOVITCH  
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 146, 333 (1962)
- (86) E.M. POPOV et V.A. SHLYAPOCHNIKOV  
Optika i spektroskopiya 15, 325 (1963)  
d'après C.A. 60 1234 f

- (87) D. TURNBULL et S.H. MARON  
J. Am. Chem. Soc. 65, 212 (1943)
- (88) R.G. PEARSON et R.L. DILLON  
J. Am. Chem. Soc. 75, 2439 (1953)
- (89) H. FEUER, C. SAVIDES et C.N.R. RAO  
Spectrochim. Acta. 19, 431 (1963)
- (90) G. CAUQUIS et D. SERVE  
Bull. Soc. Chim. (1) 302 (1966)
- (91) C.P. WRIGHT, D.M. MURRAY-RUST et H. HARTLEY  
J. Chem. Soc. 199 (1931)
- (92) P. WALDEN et E.J. BIRR  
Z. Physik. Chem. A 163, 263, 321 (1932)
- (93) P. VAN RYSSELBERGHE et R.M. FRISTOM  
J. Amer. Chem. Soc. 67 680 (1945)
- (94) S. BLUM et H.I. SCHIFF  
J. Phys. Chem. 67 1220 (1963)
- (95) J.F. COETZEE et G.P. CUNNINGHAM  
J. Amer. Chem. Soc. 87 2529 (1965)
- (96) R.L. KAY, S.C. BHU et H.I. SCHIFF  
J. Phys. Chem. 67, 1223 (1963)
- (97) H.M. BUCK  
Tétrahedron Letters 5, (1960)
- (98) R.C. PAUL, R. KAUSHAL, S.S. PAHIL  
J. Ind. Chem. Soc 44, 996 (1967)
- (99) R.C. PAUL et R. PARKASH  
Research Bulletin (N.S.) of the Panjab University vol 22 part I - II 193 (1971)
- (100) J. C BARDIN  
Thèse Paris (1972)
- (101) R.J. GILLESPIE et C. SOLOMONS  
J. Chem. Soc. 1796 (1957)
- (102) J.D'ANS et H. GOLD  
Brevet Ger. 1099, 537 (C.A. 55, 27005 b) (1961)
- (103) L.G. CHATTEN et L.E. HARRIS  
Anal. Chem. 34. 1495 (1962)
- (104) E.W. MILLER, A.P. ARNOLD et M.J. ASTLE  
J. Amer. Chem. Soc. 70, 3971 (1948)
- (105) P.J. ELVING et J. LAKRITZ  
J. AMER Chem. Soc. 77, 3217 (1955)

- (106) V. PLICHON  
Bull.Soc.Chim. 7, 2382 (1967)
- (107) W. HUBER  
Z. Anal. Chem. 181, 158 (1961)
- (108) H.K. HALL  
J. Phys. Chem. 60-63 (1956)
- (109) C.A. STREULI  
Anal. Chem. 31, 1652 (1959)
- (110) R.C. PAUL, R. KAUSHAL et S.S. PAHIL  
J. Ind.Chem. Soc. 46 , 26 (1969)
- (111) J.S. FRITZ et M.O. FULDA  
Anal. Chem. 25, 1837 (1953)
- (112) O. W. KOLLING et J.L. LAMBERT  
Inorg. Chem. 4, 170 (1965)
- (113) H. VAN LOOY et L.P. HAMMETT  
J. Am. Chem. Soc. 81, 3872 (1959)
- (124) L.C. SMITH et L.P. HAMMETT  
J. Am. Chem. Soc. 67, 23 (1945)
- (115) Y. POCKER  
J.Chem. Soc. 1292 (1960)
- (116) M. HLASKO et E. MICHALSKI  
Roczniki. Chem. 6, 534 (1926)
- (117) C. BELIN et J. POTIER  
J.Chim. Phys. 69, 1222 (1972)
- (118) D. BAUER et A. FOUCAULT  
J. Electroanal. Chem. 39, 385 (1972)
- (119) R.C. LARSON  
Thèse Université Kansas (1961)  
Dissert. Abstr U.S.A 1962, 22, 3846
- (120) J.D. VOORHIES et E.J. SCHURDAK  
Anal. Chem. 34, 939 (1962)
- (121) I.V. NELSON, R.T. IWAMOTO  
J. Electroanal. Chem. 7, 218 (1964)
- (122) J.C. MARCHON et J. BADOZ-LAMBLING  
Bull. Soc. Chim. 12, 4660 (1967)
- (123) J.C. MARCHON  
C.R. Acad. Sc. 267, 1123 (1968)
- (124) G. CAUQUIS et D. SERVE  
C.R. Acad. Sc. 262, 1516 (1966)

- (125) I.V. NELSON, R.C. LARSON, R.T. IWAMOTO  
J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 279 (1961)
- (126) J.C. BARDIN  
Analisis 1. 140 (1972)
- (127) D. PLETCHER  
Conf. In Org. Electrochem. Euchem. (1971)  
(Suède) cité par BARDIN (100)
- (128) M. LIBERT et C. CAULLET  
Bull. Soc. Chim. 5, 1947 (1971)
- (129) D. DELAHAYE , G. BARBEY et C. CAULLET  
Bull. Soc. Chim. 8, 3082 (1971)
- (130) G. BARBEY , D. DELAHAYE et C. CAULLET  
Bull. Soc. Chim. 9, 3377 (1971)
- (131) L.P. HAMMETT et A.I. DEYRUP  
J. Amer. Chem. Soc. 54, 2731 (1932)
- (132) M.A. PAUL et F.A. LONG  
Chem. Rev. 57,1 (1957)
- (133) J.J. LAGOWSKI  
The chemistry of non aqueous solvents (1966)  
Academic Press New York Chap. 3.
- (134) L.P. HAMMETT  
Physical Organic Chemistry (1970)  
Mc GRAW-HILL Book company Chap. 9
- (135) S. BRUCKENSTEIN  
J. Am. Chem. Soc. 82, 307, (1960)
- (136) R. W. ALDER , G.R. CHALKLEY et MC. WHITING  
Chem. Comm. 13, 405 (1966)
- (137) J.C. FISCHER et M. WARTEL  
Bull. Soc. Chim. 8, 3302 (1972)
- (138) M.J. JORGENSON et D.R. HARTTER  
J. Amer. Chem. Soc. 85, 878 (1963)
- (139) K. YATES et H. WAI  
J. Amer. Chem. Soc 86, 5408 (1964)
- (140) I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE et W. D LARSON  
J. Am. Chem. Soc. 60, 2512 (1938)
- (141) J.F. COETZEE et C.D. RITCHIE  
Solute- Solvent Interactions (1969)  
Marcel Dekker New York
- (142) J. VEDEL  
Ann. Chim. 2, 336 (1967)

- (143) H.A. LEHMANN, G. KEMPE et M. RUPPERT  
Z. Anorg. Allgem. Chem. 297, 311 (1958)
- (144) H. CERFONTAIN et A. KOEBERG-TELDER  
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 89 (6) 569 (1970)
- (145) J. BESSIERE  
Thèse Paris (1969)
- (146) C.A. STREULI  
Anal. Chem. 32, 985 (1960)
- (147) J.C. FISCHER, Y.AUGER et M. WARTEL  
C.R. Acad. Sc. 274 1446 (1972)
- (148) M.R. THOMPSON  
Bur. Std. J. Res. 9,833 (1932) cité par  
(151)
- (149) C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD  
J. Am. Chem. Soc. 89 , 1721 (1967)
- (150) A.E. BOTTOM et A.K COVINGTON  
J.Electroanal. Chem. 24, 251 (1970)
- (151) M. BREANT et J. GEORGES  
Talanta 20, 916 (1973)
- (152) M. CAMELOT  
Rev. Chim. Min . 5, 853 (1969)  
et thèse Besançon (1968)
- (153) P. BAUMGARTEN  
Chem. Ber. 59, 1166 (1926)  
Chem. Ber. 60, 1174 (1927)
- (154) H. GERDING et J.W. MAARSEN  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77,374 (1972)
- (155) B.BRASME  
Résultats non publiés.
- (156) I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI  
J.Am . Chem. Soc. 85, 426 (1963)
- (157) M. QUINTIN  
Electrochimie Presse Universitaire de France  
(1970)
- (158) I.M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN et M.K CHANTOONI  
J.Am. Chem. Soc. 83, 3927 (1961)
- (159) P.PIERENS  
Résultats non publiés.
- (160) R.ALEXANDER, A.J. PARKER, J.H. SHARP et W.E. WAGHORME  
J.Am. Chem. Soc. 94 , 1148 (1972)

- (161) Y.AUGER  
Résultats non publiés
- (162) P.PIERENS, Y.AUGER, J.C. FISCHER et M.WARTEL  
Can. J. Chem. 53, 20 à paraître.
- (163) Y.AUGER  
Thèse Docteur Ingénieur Lille (1970)
- (164) F. HABER et Z. KLEMENSIEWICZ  
Z.Physik.Chem. 67, 385 (1909)
- (165) D.A. MAC INNES et D. BELCHER  
J. Am. Chem. Soc. 53, 3315 (1931)
- (166) CONTRAT D.G.R.S.T n° 731827
- (167) J.C. FISCHER  
Thèse 3ème cycle Lille (1972)
- (168) E. PUSKARIC  
Thèse 3ème cycle Lille (1969)
- (169) M. JACQUELIN  
Ann. Chim et Phys. 70, 317 (1839)
- (170) PRINVAULT  
Chem. Ber. 5, 435 (1872)
- (171) FREIDHEIM et MOTZKIN  
Z.Anorg. Chem. 6, 292 (1894)
- (172) MARG, M.P. PONI et R. CERNATESCU  
Ann. Sc. Univ. Jassy 28(1), 1 (1942)
- (173) L.F. AUDRIETH, J.R. MILLS et L.E. NETHERTON  
J.Phys.Chem. 58, 482 (1954)
- (174) E. THILO et G. BLUMENTHAL  
Z.Anorg. allgem. Chem. 77, 348 (1966)
- (175) F. LAMPE  
Z. Anorg. allgem. Chem. 367, 188 (1969)  
et Z. Anorg. allgem. chem. 368, 101 (1969)
- (176) A.B. BEKTUROV, R.S. ERZHANOVA, V.S. GORINSKAYA et  
V.I. LITVINENKO  
Izv. Akad. Nauk Kaz SSR, Ser Khim (25(2),1  
(1975) - d'après C.A. 36996 g 83 (2) 1975.
- (177) K. CRUSE  
Z. Elektrochem. 46, 571 (1940)
- (178) J. BIZOT  
Bull. Soc. Chim. 1, 151, (1967)

- (179) J.KUCHARSKY et L. SAFARIK  
Titration in non aqueous solvents (1965)  
Elsevier Publishing Company - London -
- (180) CJ THOMSON, H.J. COLEMAN et R. VERNON HELM  
J.Am.Chem.Soc. 76, 3445 (1954)
- (181) R.C. LARSON  
Thèse Université du Kansas (1961)  
Disser. Abstr. U.S.A 22, 3846 (1962)
- (182) B.A. KOROLEV, B.I STEPANOV  
Izo. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim 11(10)  
1193 (1968) d'après C.A. 70.74125 m  
(1969)
- (183) M.J. COLLIS, F.P. GINTZ, D.R. GODDARD, E.A. HEBDON  
et G.J. MINKOFF  
J.Chem.Soc 438 (1958)
- (184) I. SMITH et J.G. FEINBERG  
Paper and thin layer chromatographie  
and Electrophoresis.  
Ed. Shandon, London ( 1965)

ANNEXE EXPERIMENTALE



CHAPITRE I - COMPLEMENTS

Le domaine acide-base utilisable dans le nitrométhane est étendu, comme le montre le tableau suivant qui rassemble les potentiels de demi-neutralisation de quelques bases par l'acide perchlorique (valeurs relevées dans la bibliographie). Le potentiel de demi-vague de la pyridine est pris pour origine.

| B A S E S             | $E_{1/2}$ mV | Référence.      |
|-----------------------|--------------|-----------------|
| Acétanilide           | 471          | (109)           |
| Diphénylamine         | 415          | (109)           |
| Acétamide             | 405          | (109)           |
| p.nitroaniline        | 401          | (182)           |
| m.nitroaniline        | 318          | (182)           |
| Caféine               | 314          | (109)           |
| p.carbométhoxyaniline | 312          | (182)           |
| Urée                  | 304          | (109)           |
| Méthylurée            | 290          | (109)           |
| m.chloroaniline       | 254          | (182)           |
| m.bromoaniline        | 247          | (108)           |
| p.bromoaniline        | 241          | (182)           |
| p.chloroaniline       | 240          | (182)           |
| Aniline               | 178          | (182)           |
| N.N.diméthylaniline   | 88           | (109)           |
| Quinoléine            | 19           | (109)           |
| N.N.diéthylaniline    | 0            | (109)           |
| Pyridine              | 0            | (109)(182)(108) |
| Triéthylphosphine     | - 175        | (146)           |
| Ammoniac              | - 220        | (108)           |
| Triméthylamine        | - 263        | (108)           |
| Diméthylamine         | - 312        | (108)           |
| Pipéridine            | - 333        | (109) (108)     |
| Triéthylamine         | - 355        | (109)           |



## CHAPITRE II - COMPLEMENTS

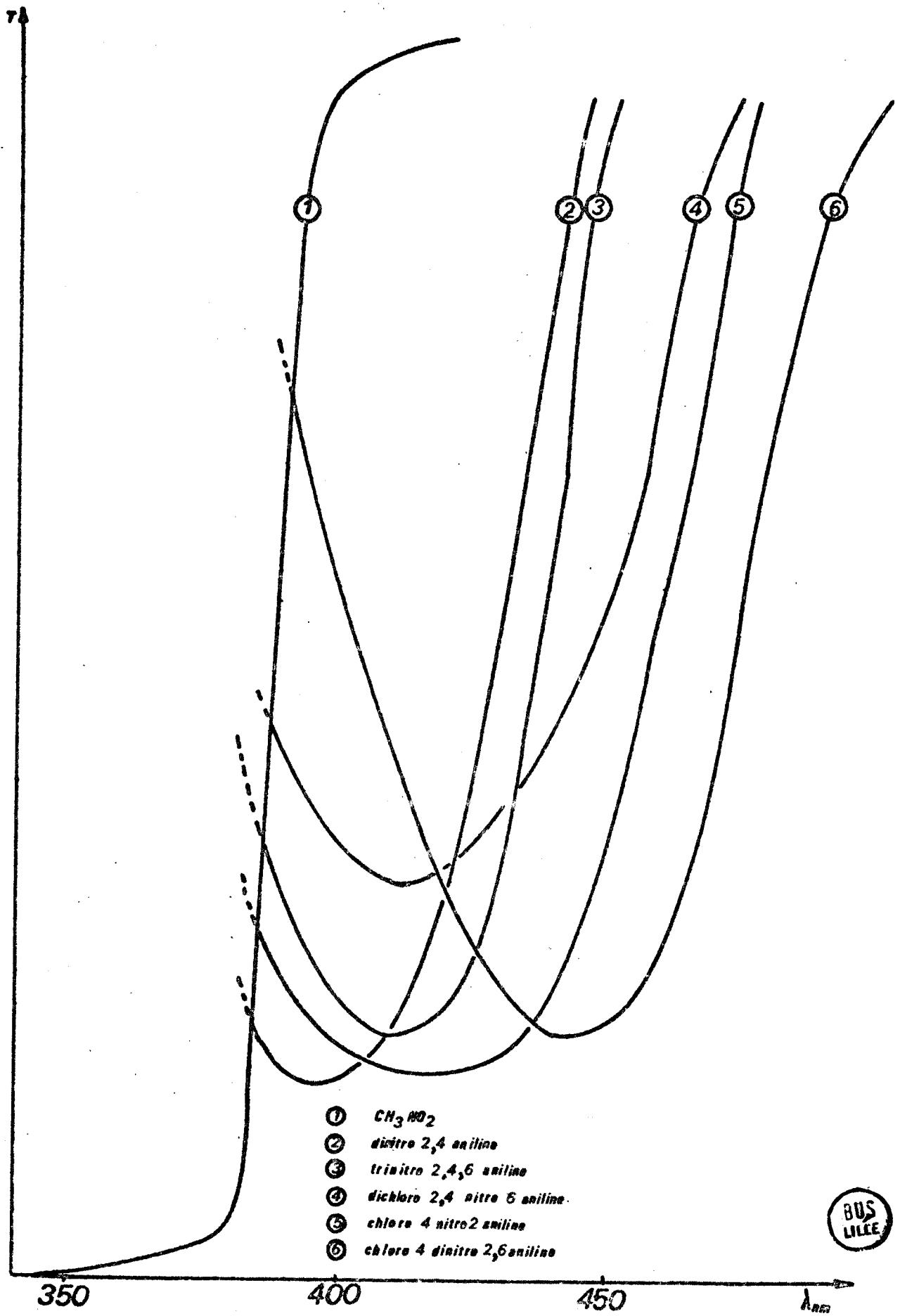
### 1) PRODUITS UTILISES - APPAREILLAGE

- Le nitrométhane est un produit FLUKA purifié par la méthode décrite plus loin. Les traces d'eau résiduelle sont dosées par une méthode coulométrique dérivée de celle de KARL FISCHER (178) . L'absence d'espèces basiques a été vérifiée selon la technique préconisée par KUCHARSKY et SAFARIK (179) .
- Les indicateurs utilisés sont des produits FLUKA, MERCK ou ALDRICH.
- L'acide chlorosulfurique CARLO ERBA R pour analyses est employé sans purification, car la distillation apporte plus d'impuretés ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ... ) qu'elle n'en élimine ( 2 ) et (10 ) .
- L'acide sulfurique est rectifié par addition de  $\text{SO}_3$
- L'acide disulfurique est préparé par addition d'anhydride sulfurique à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en quantité stoechiométrique, la réaction étant suivie par conductimétrie.
- L'acide chlorhydrique est préparé par chauffage du mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl}$  .
- Les acides  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$  et  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  sont des produits SCHUCHARDT BDH purifiés par distillation.

Pour les mesures colorimétriques, nous avons utilisé un spectrophotomètre SAFAS 1800 monofaisceau. Les cuves en quartz fermées par des bouchons rodés sont remplies en boîte sèche avec une microburette GILMONT.

Nous donnons sur la figure I les spectres des indicateurs utilisés ainsi que celui du nitrométhane.

### 2) RESULTATS -



- FIGURE I -

a) Acide sulfurique.

| INDICATEUR                                                 | $C_I$<br>mole/l      | $C_a$<br>mole/ l     | $\log \frac{I}{IH^+}$ |
|------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| chloro-4 nitro-<br>2 aniline<br>( $\lambda = 415$ nm)      | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $1,45 \cdot 10^{-3}$ | - 0,12                |
|                                                            |                      | $2,87 \cdot 10^{-3}$ | - 0,62                |
|                                                            |                      | $4,27 \cdot 10^{-3}$ | - 0,85                |
|                                                            |                      | $5,64 \cdot 10^{-3}$ | - 0,97                |
| dichloro-2,4 nitro-<br>6 aniline<br>( $\lambda = 415$ nm)  | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $7,04 \cdot 10^{-3}$ | 0,94                  |
|                                                            |                      | $1,40 \cdot 10^{-2}$ | 0,50                  |
|                                                            |                      | $2,09 \cdot 10^{-2}$ | 0,13                  |
|                                                            |                      | $2,77 \cdot 10^{-2}$ | - 0,09                |
|                                                            |                      | $3,45 \cdot 10^{-2}$ | - 0,38                |
|                                                            |                      | $4,12 \cdot 10^{-2}$ | - 0,52                |
|                                                            |                      | $4,78 \cdot 10^{-2}$ | - 0,73                |
| dinitro- 2,4<br>aniline<br>( $\lambda = 400$ nm)           | $1 \cdot 10^{-4}$    | $4,12 \cdot 10^{-2}$ | 0,18                  |
|                                                            |                      | $5,44 \cdot 10^{-2}$ | - 0,13                |
|                                                            |                      | $6,72 \cdot 10^{-2}$ | - 0,30                |
|                                                            |                      | $7,99 \cdot 10^{-2}$ | - 0,48                |
|                                                            |                      | $9,23 \cdot 10^{-2}$ | - 0,64                |
| bromo- 2 dini-<br>tro-4,6 aniline<br>( $\lambda = 400$ nm) | $1 \cdot 10^{-4}$    | $1,84 \cdot 10^{-1}$ | 0,75                  |
|                                                            |                      | $2,29 \cdot 10^{-1}$ | 0,49                  |
|                                                            |                      | $2,74 \cdot 10^{-1}$ | 0,22                  |
|                                                            |                      | $3,19 \cdot 10^{-1}$ | 0,06                  |
|                                                            |                      | $3,64 \cdot 10^{-1}$ | - 0,12                |
|                                                            |                      | $4,03 \cdot 10^{-1}$ | - 0,26                |

$$H_2SO_4 : \log I/IH^+ = f(\log C_a)$$

$C_I$  : concentration de l'indicateur en mole/l

$C_a$  : concentration de l'acide en mole/l



dans tous les cas, la loi de BEER LAMBERT est vérifiée.

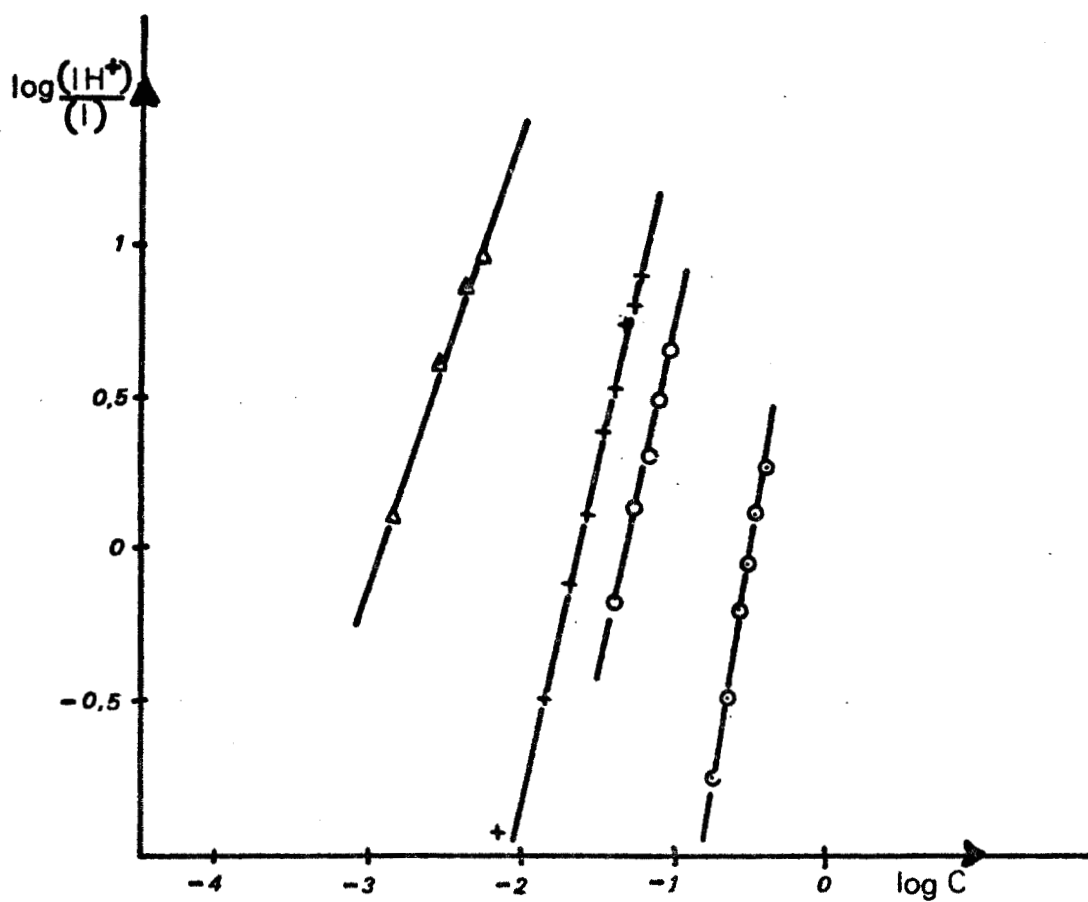


FIGURE 2 : courbes  $\log \frac{IH^+}{I} = f(\log C_a)$  relatives à  $H_2SO_4$

- Δ : chloro- 4 nitro- 2 aniline
- + : dichloro- 2,4 - nitro- 6 aniline
- : dinitro- 2,4 aniline
- ⊙ : bromo- 2 dinitro- 4,6 aniline



b) Acide chlorosulfurique.

| INDICATEUR                                    | $C_i$                | $C'_a - (IH^+)$              |           | $\log \frac{I}{IH^+}$ |           |           |       |
|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------|-------|
| Chloro- 4 nitro- 2<br>aniline<br>(415 nm)     | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 3,76                         | $10^{-4}$ | 0,49                  |           |           |       |
|                                               |                      | 6,00                         | "         | 0,34                  |           |           |       |
|                                               |                      | 7,50                         | "         | 0,12                  |           |           |       |
|                                               |                      | 1,12                         | $10^{-3}$ | -0,04                 |           |           |       |
| dinitro-2,4 ani-<br>line<br>(400 nm)          | $1 \cdot 10^{-4}$    | $C'_a - (IH^+)$              |           |                       |           |           |       |
|                                               |                      | $C'_a - (IH^+)$<br>corrigée. |           |                       |           |           |       |
|                                               |                      | 1,49                         | $10^{-3}$ |                       | 0,08      | $10^{-3}$ | 0,56  |
|                                               |                      | 1,86                         | "         |                       | 0,45      | "         | -0,33 |
|                                               |                      | 2,23                         | "         |                       | 0,82      | "         | -0,70 |
|                                               |                      | 2,59                         | "         |                       | 1,18      | "         | -0,84 |
| 2,95                                          | "                    | 1,54                         | "         | -1,06                 |           |           |       |
| chloro- 4 dinitro-<br>2,6 aniline<br>(440 nm) | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 3,51                         | $10^{-3}$ | 2,10                  | $10^{-3}$ | 0,37      |       |
|                                               |                      | 5,20                         | "         | 3,70                  | "         | 0,05      |       |
|                                               |                      | 6,85                         | "         | 5,44                  | "         | -0,16     |       |
|                                               |                      | 1,00                         | $10^{-2}$ | 8,63                  | "         | -0,42     |       |
|                                               |                      | 1,06                         | "         | 9,19                  | "         | -0,49     |       |
|                                               |                      | 1,30                         | "         | 1,17                  | $10^{-2}$ | -0,65     |       |
|                                               |                      | 1,40                         | "         | 1,26                  | "         | -0,73     |       |
|                                               |                      | 2,05                         | "         | 1,91                  | "         | -0,98     |       |
|                                               |                      | 2,37                         | "         | 2,23                  | "         | -1,09     |       |
|                                               |                      | 2,67                         | "         | 2,53                  | "         | -1,23     |       |
| bromo- 2 dinitro-<br>4,6 aniline<br>(400 nm)  | $1 \cdot 10^{-4}$    | 8,9                          | $10^{-3}$ |                       | 0,02      |           |       |
|                                               |                      | 1,78                         | $10^{-2}$ |                       | -0,45     |           |       |
|                                               |                      | 2,19                         | "         |                       | -0,67     |           |       |
|                                               |                      | 3,07                         | "         |                       | -0,80     |           |       |
| trinitro-2,4,6<br>aniline<br>(420 nm)         | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 1,12                         | $10^{-1}$ |                       | 0,96      |           |       |
|                                               |                      | 1,50                         | "         |                       | 0,80      |           |       |
|                                               |                      | 2,22                         | "         |                       | 0,44      |           |       |
|                                               |                      | 2,94                         | "         |                       | 0,22      |           |       |
|                                               |                      | 5,08                         | "         |                       | -0,21     |           |       |
|                                               |                      | 5,78                         | "         |                       | -0,30     |           |       |
|                                               |                      | 7,15                         | "         |                       | -0,46     |           |       |
|                                               |                      | 8,51                         | "         |                       | -0,60     |           |       |
|                                               |                      | 10,40                        | "         |                       | -0,76     |           |       |



$$\log \frac{(I)}{(IH^+)} = f(\log C_a) \text{ pour des solutions de } HSO_3Cl$$

c) Acides  $H_2S_2O_7$ ,  $HSO_3F$ ,  $HSO_3CF_3$ ,  $HSO_3CH_3$  et  $HCl$

| INDICATEUR                               | $C_i$                | $C_a - (HI)^+$       | $\log \frac{I}{IH^+}$ |
|------------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Chloro-4 nitro-2 aniline<br>(415 nm)     | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $4,42 \cdot 10^{-4}$ | - 0,01                |
|                                          |                      | 8,80 "               | - 0,47                |
|                                          |                      | $3,00 \cdot 10^{-3}$ | - 1,34                |
| dinitro-2,4 aniline<br>(400 nm)          | $1 \cdot 10^{-4}$    | $2,04 \cdot 10^{-3}$ | - 1,39                |
| Chloro-4 dinitro-2,6 aniline<br>(440 nm) | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $2,04 \cdot 10^{-3}$ | + 0,48                |
|                                          |                      | 3,05 "               | - 0,76                |
|                                          |                      | 5,03 "               | - 1,27                |
| Trinitro-2,4,6 aniline<br>(420 nm)       | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $5,42 \cdot 10^{-2}$ | + 0,44                |
|                                          |                      | 7,98 "               | + 0,29                |
|                                          |                      | $1,04 \cdot 10^{-1}$ | + 0,17                |
|                                          |                      | 1,27 "               | + 0,08                |
|                                          |                      | 1,49 "               | - 0,02                |

Valeur  $\log \frac{[I]}{[IH^+]}$  = f(log  $C_a$ ) relatives à  $H_2 S_2 O_7$  .



| HSO <sub>3</sub> F               |                       |                          | HSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>             |                       |                          |
|----------------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| INDICATEUR                       | C <sub>a</sub>        | log $\frac{(I)}{(IH^+)}$ | INDICATEUR                                   | C <sub>a</sub>        | log $\frac{(I)}{(IH^+)}$ |
| Chloro-4 dinitro-2,6 aniline.    | 1,97 10 <sup>-3</sup> | 0,24                     | Chloro-4 dinitro-2,6 aniline.                | 2,95 10 <sup>-3</sup> | 0,74                     |
|                                  | 3,92 "                | -0,31                    |                                              | 5,77 "                | 0,16                     |
|                                  | 5,86 "                | -0,57                    |                                              | 8,45 "                | -0,08                    |
|                                  | 7,77 "                | -0,77                    |                                              | 1,10 10 <sup>-2</sup> | -0,26                    |
|                                  | 9,67 "                | -0,93                    |                                              | 1,35 "                | -0,47                    |
| Trinitro-2,4,6- aniline.         | 8,61 10 <sup>-2</sup> | 0,82                     | Bromo-2 dinitro-4,6 aniline.                 | 6,71 10 <sup>-3</sup> | 0,64                     |
|                                  | 1,72 10 <sup>-1</sup> | 0,37                     |                                              | 1,00 10 <sup>-2</sup> | 0,34                     |
|                                  | 2,56 "                | 0,13                     |                                              | 1,34 "                | 0,11                     |
|                                  | 3,40 "                | -0,03                    |                                              | 2,00 "                | -0,16                    |
|                                  | 4,22 "                | -0,21                    | 2,64 "                                       | -0,33                 |                          |
| Trinitro-2,4,6 aniline.          | 1,66 10 <sup>-1</sup> | 0,84                     | Trinitro-2,4,6 aniline.                      | 2,74 "                | 0,40                     |
|                                  | 2,74 "                | 0,40                     |                                              | 3,80 "                | 0,14                     |
|                                  | 3,80 "                | -0,15                    |                                              | 5,35 "                | -0,15                    |
|                                  | 5,35 "                | -0,42                    |                                              | 7,35 "                | -0,42                    |
|                                  | 7,35 "                | -0,42                    |                                              |                       |                          |
| HSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> |                       |                          | H C l (124)                                  |                       |                          |
| INDICATEUR                       | C <sub>a</sub>        | log $\frac{(I)}{(IH^+)}$ | INDICATEUR                                   | C <sub>a</sub>        | log $\frac{(I)}{(IH^+)}$ |
| Chloro-4 nitro 2 aniline.        | 4,13 10 <sup>-3</sup> | 1,24                     | O-nitroaniline.<br>pK <sub>I,e</sub> = -0,10 | 2,24 10 <sup>-2</sup> | 0,94                     |
|                                  | 8,17 "                | 0,95                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 1,00 10 <sup>-2</sup> | 0,69                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 1,47 "                | 0,47                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 1,91 "                | 0,29                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 2,01 "                | 0,28                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 2,34 "                | 0,08                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 2,79 "                | 0,03                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 3,93 "                | -0,23                    |                                              |                       |                          |
| 4,67 "                           | -0,37                 |                          |                                              |                       |                          |
| dichloro-2,4 nitro-6 aniline.    | 7,64 10 <sup>-2</sup> | 1,23                     | 1,05 10 <sup>-1</sup>                        | -0,28                 |                          |
|                                  | 1,14 10 <sup>-1</sup> | 0,82                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 1,52 "                | 0,52                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 1,90 "                | 0,32                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 2,27 "                | 0,15                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 2,64 "                | -0,15                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 3,01 "                | -0,18                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 3,75 "                | -0,47                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 4,47 "                | -0,74                    |                                              |                       |                          |
| 5,20 "                           | -0,80                 |                          |                                              |                       |                          |
| dinitro-2,4 aniline.             | 2,27 10 <sup>-1</sup> | 1,12                     | 1,20 "                                       | -0,39                 |                          |
|                                  | 3,75 "                | 0,42                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 4,47 "                | 0,40                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 5,91 "                | -0,15                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 7,31 "                | -0,38                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 8,70 "                | -0,56                    |                                              |                       |                          |
| dinitro-2,4 aniline.             | 2,27 10 <sup>-1</sup> | 1,12                     | 1,49                                         | -0,54                 |                          |
|                                  | 3,75 "                | 0,42                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 4,47 "                | 0,40                     |                                              |                       |                          |
|                                  | 5,91 "                | -0,15                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 7,31 "                | -0,38                    |                                              |                       |                          |
|                                  | 8,70 "                | -0,56                    |                                              |                       |                          |

BUS  
VILLE

valeurs de log  $\frac{(I)}{(IH^+)}$  = f(log C<sub>a</sub>) pour les acides HSO<sub>3</sub>F, HSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et HCl



CHAPITRE III - COMPLEMENTS -

1) APPAREILLAGE UTILISE - MODE OPERATOIRE

Nous utilisons un potentiomètre TACUSSEL ISIS 4000 ou 20 000. L'électrode de référence est constituée par un fil de platine plongeant dans une solution 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium saturée en ferrocène et en perchlorate de ferricinium. Deux pastilles de verre fritté n° 3 séparent cette électrode de la solution à titrer. Le tableau suivant rassemble les valeurs de potentiel de quelques systèmes de référence utilisés dans le nitrométhane (le potentiel de demi-vague du ferrocène est pris comme origine).

| Electrode de référence                                                                          | $E_{mV}$      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Pt/Fc/FcClO <sub>4</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NC10 <sub>4</sub> N/10 | - 0,078 (100) |
| Electrode au calomel saturé<br>(aqueuse)                                                        | - 0,325 ( 90) |
| Electrode de Ag/AgCl                                                                            | - 0,670 ( 90) |

L'électrode indicatrice est l'électrode TACUSSEL Hg B 10 à remplissage de mercure.

Toutes les manipulations sont effectuées à 25°C dans une cellule comportant trois ouvertures destinées aux électrodes et à la microburette GILMONT de 2 cm<sup>3</sup> contenant la solution titrante. Le solvant est purifié juste avant la préparation des solutions par passage sur une colonne d'alumine neutre adaptée directement à la cellule de mesure (la purification est décrite plus loin).

La stabilité des mesures de potentiel est contrôlée sur enregistreur TACUSSEL EPL1 ou EPL 2.

## CHAPITRE IV - COMPLEMENTS

### 1) PURIFICATION DU SOLVANT - CHROMATOGRAPHIE.

La purification de ce solvant est difficile. Si de nombreuses méthodes ont été décrites (100) (180) (183), peu permettent d'obtenir un solvant contenant moins de 100 ppm environ d'eau. Après plusieurs essais, notre choix s'est porté sur la méthode suivante (181) :

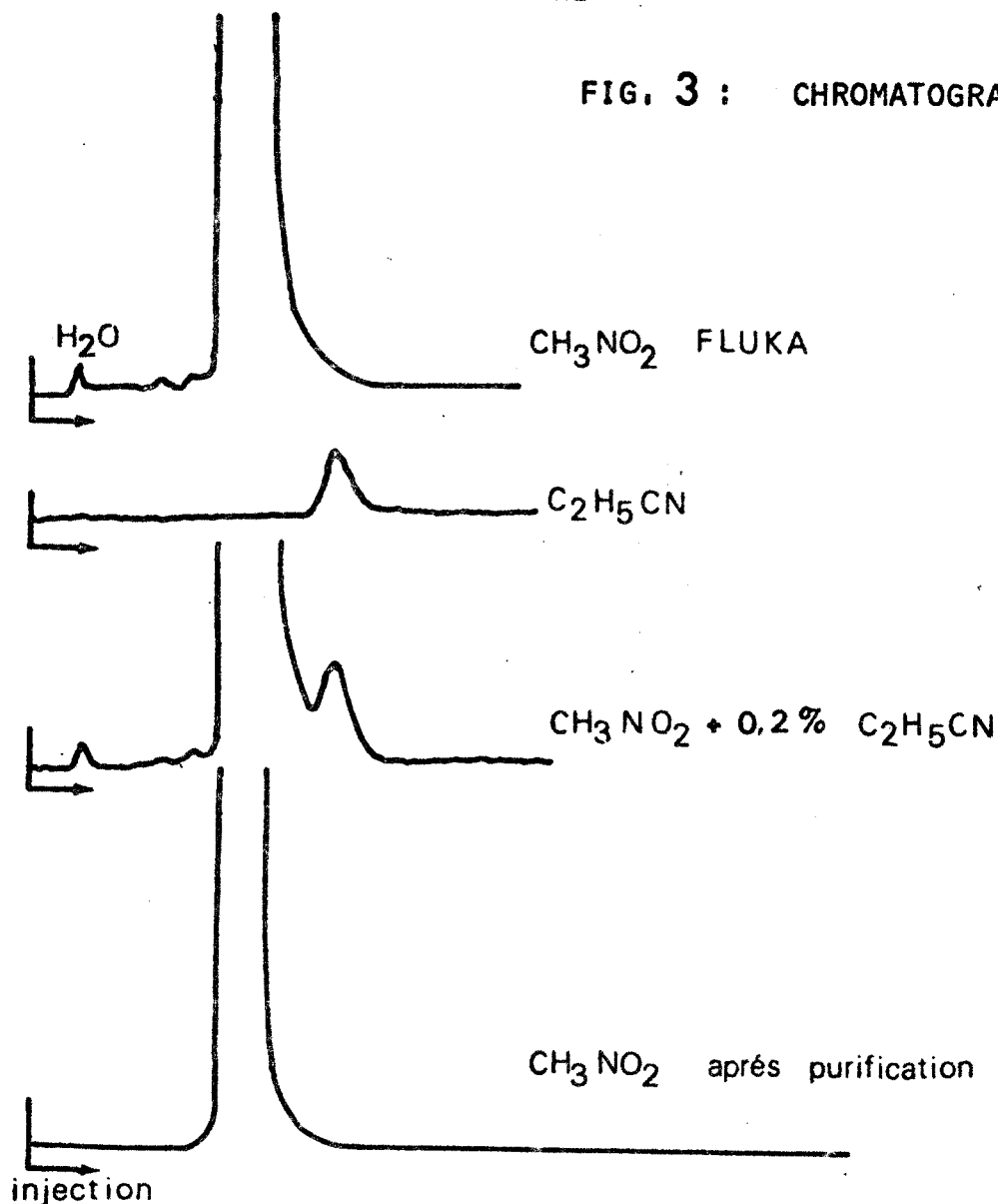
- Le nitrométhane FLUKA est placé sur sulfate de magnésium anhydre pendant un mois.
- Cette opération est suivie d'une distillation à pression atmosphérique sur une colonne de 1 m remplie de spirales de verre.
- La partie distillant à 101°C, subit trois passages sur colonne d'alumine neutre d'activité 1 (produit MERCK séché sous vide à 350°C). Le dernier passage est effectué avant utilisation grâce à une colonne d'alumine adaptée directement à la cellule de mesure.

Le solvant ainsi obtenu renferme moins de 10 ppm d'eau. BARDIN (100) signale lors de la purification du nitrométhane, la présence de propionitrile en quantité non négligeable. Cette impureté se retrouve dans tous les échantillons qu'il a étudiés. Il n'a pas utilisé de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  d'origine FLUKA. L'étude du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  vue au chapitre IV, montre que notre solvant ne contient pas d'espèce complexante telle que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ . Ce résultat est confirmé par chromatographie. Cette étude a été faite sur AEROGRAF 1200. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- colonne PORAPAK Q de 1 m
- gaz porteur  $\text{N}_2$  débit 2,4 pression 3 bars.
- analyse isotherme : températures :
  - injection 230°C
  - détecteur 220°C
  - colonne 140°C
- débit hydrogène 25 ml/ mn.

Les chromatogrammes obtenus sont donnés sur la figure 3. Notre solvant ne contient pas de propionitrile mais quelques traces de dérivés plus lourds tels que nitroéthane et nitropropane dont l'inertie chimique est au moins égale à celle du nitrométhane.

FIG. 3 : CHROMATOGRAMMES.



## 2) APPAREILLAGE UTILISE :

Les courbes  $i = f(E)$  sont tracées à l'aide d'un ensemble TACUSSEL comprenant :

- un potentiostat P.R.T 20 - 2X
- un pilote SERVOVIT 2A ou un G.S.T.P. 3
- un millivoltmètre S 60 AS/R
- un enregistreur X.Y LUXYTRACE - SEFRAM



Les coulométries ont été réalisées à l'aide d'un CHRONO-AMPE-ROSTAT TACUSSEL CEAMD - 6.

L'indicatrice est une microélectrode d'argent de  $1 \text{ mm}^2$  de surface, tournant à la vitesse de 600 tours/mn. Elle est adaptée à la cellule à l'aide d'un joint tournant étanche mis au point spécialement au laboratoire (figure 4). Cet appareil comporte essentiellement deux parties, l'une fixe, l'autre mobile.

- La partie fixe est constituée d'un bloc d'aluminium comportant à sa partie inférieure un rodage normalisé. Elle est percée d'un trou de diamètre convenable parfaitement alésé, destiné à recevoir la partie mobile.

- La partie mobile est constituée d'un cylindre métallique dont l'extérieur a été rectifié de façon à pouvoir tourner librement dans la partie fixe (la tolérance est de  $4/100$  de mm) et de plus, comporte des gorges de  $5/10$  de mm de profondeur et de 1,5 mm de large destinées à assurer l'étanchéité du système aussi bien en rotation qu'en repos. Un roulement à billes dont la bande de roulement extérieure est rendue solidaire de la partie fixe permet de maintenir le rotor dans une position bien déterminée.

### 3) DOMAINE D'ELECTROACTIVITE - SYSTEME $\text{Fc}/\text{Fc}^+$

Le domaine d'électroactivité sur argent est donné sur la figure 5. Le potentiel de demi-vague du ferrocène est pris comme origine. Les courants résiduels sont négligeables. Ce domaine s'étend sur près de 2 volts (après dégazage). La vague observée en réduction est due à l'oxygène dissous. Notre méthode de purification est intéressante pour l'étude du solvant sur argent, mais elle n'élimine pas totalement les espèces électroactives sur platine où l'on observe un courant résiduel plus important (figure 6).

La figure 7 représente la vague d'oxydation du ferrocène et la transformée logarithmique de la courbe.

### 4) ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

La figure 8 regroupe les courbes conductimétriques obtenues pour quelques sels dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et en particulier celles des chlorosulfates de pyridinium et de tétraéthylammonium.

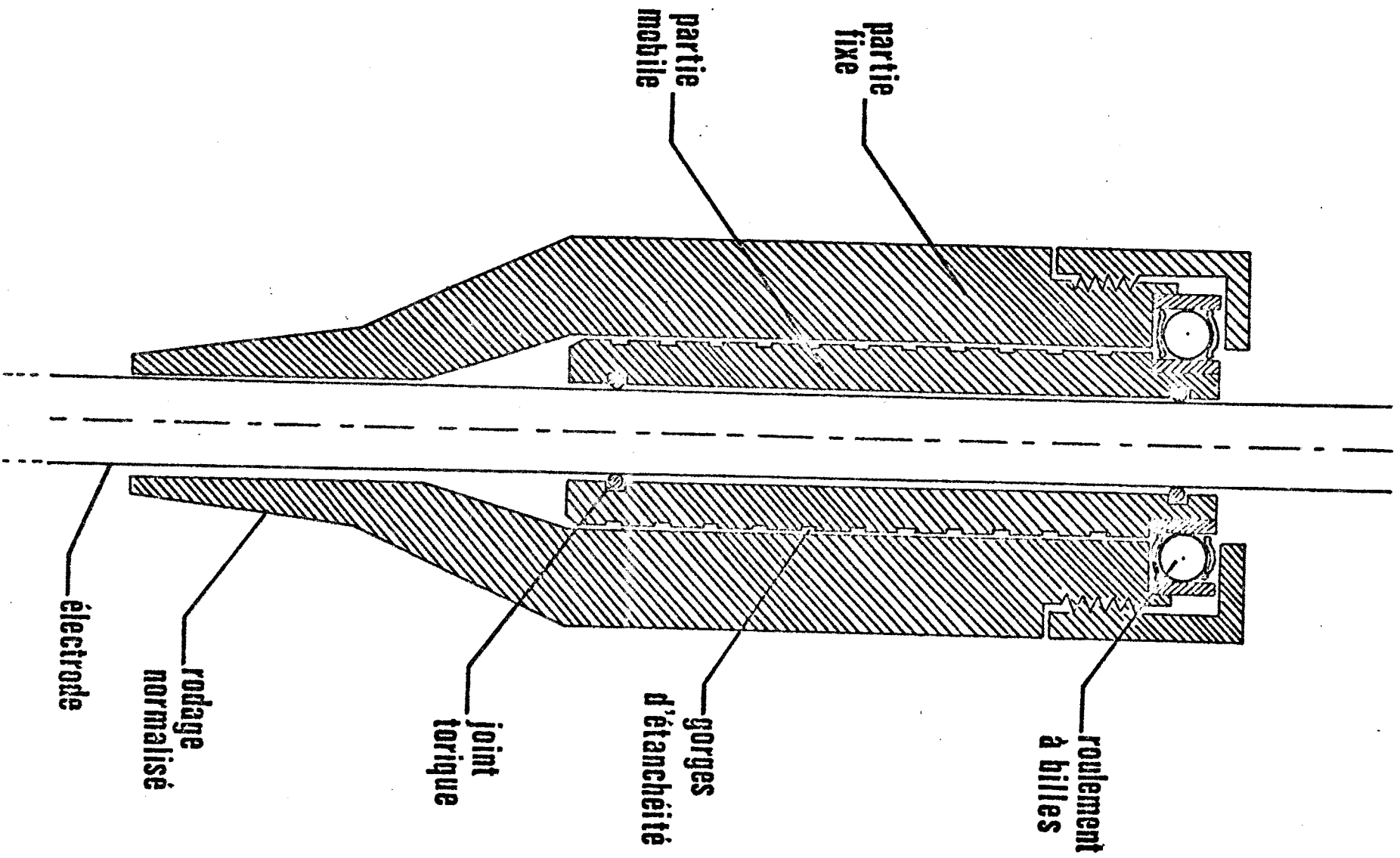


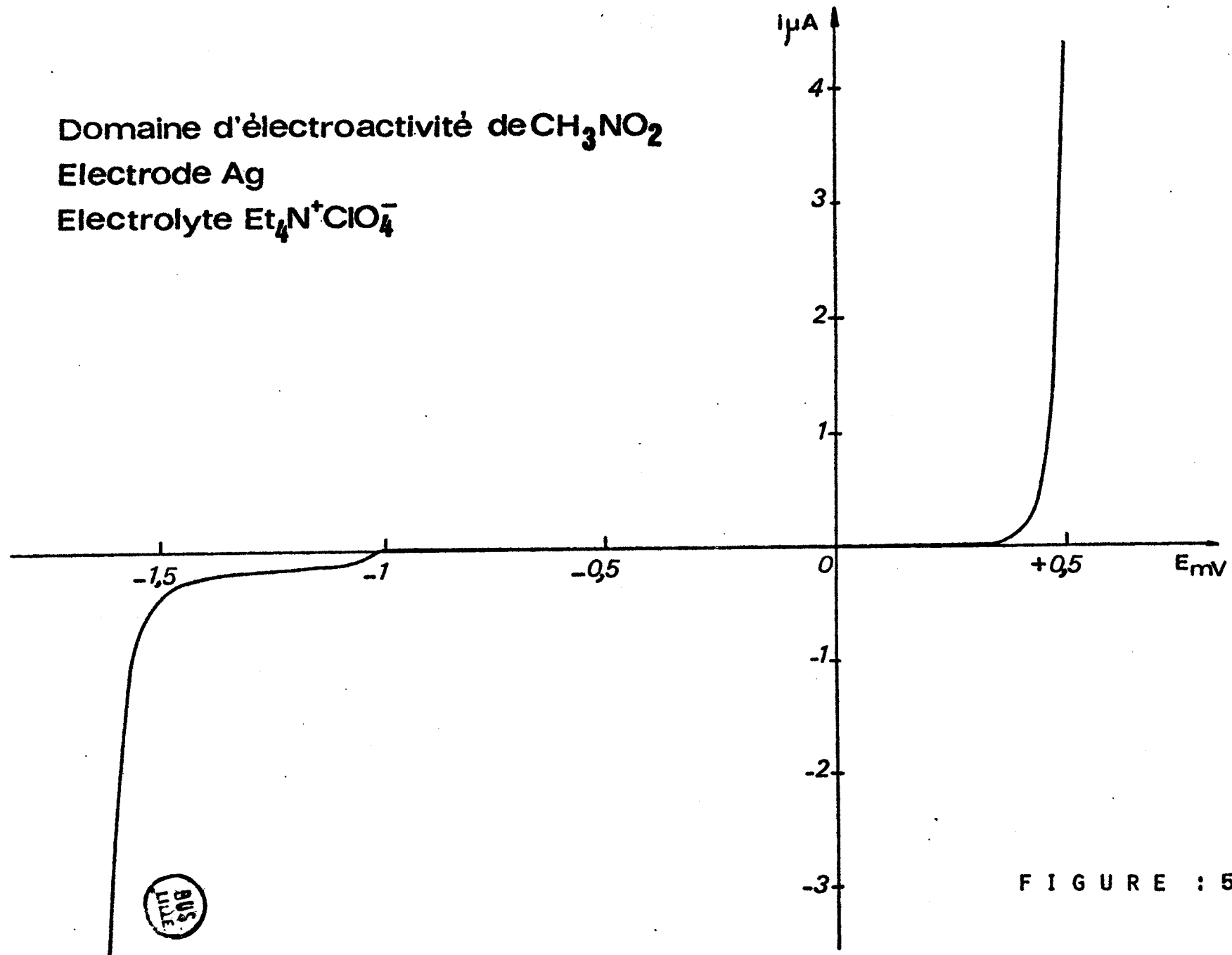
FIGURE : 4



Domaine d'électroactivité de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$

Electrode Ag

Electrolyte  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$



BUS  
LITE

FIGURE : 5

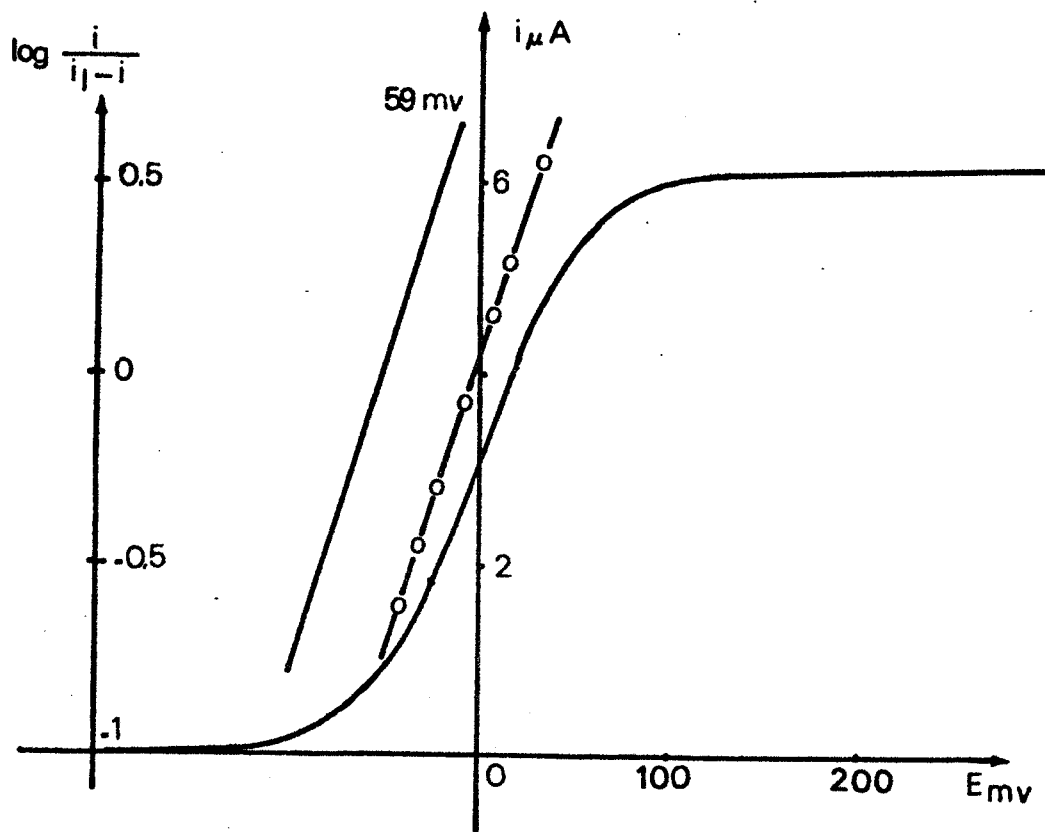


FIGURE 7 : ETUDE DU SYSTEME  $Fc/Fc^+$



Domaine d'électroactivité de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  sur  
Pt poli

- ① Nitrométhane FLUKA
- ② Après passage sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutre
- ③ Distillé +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutre

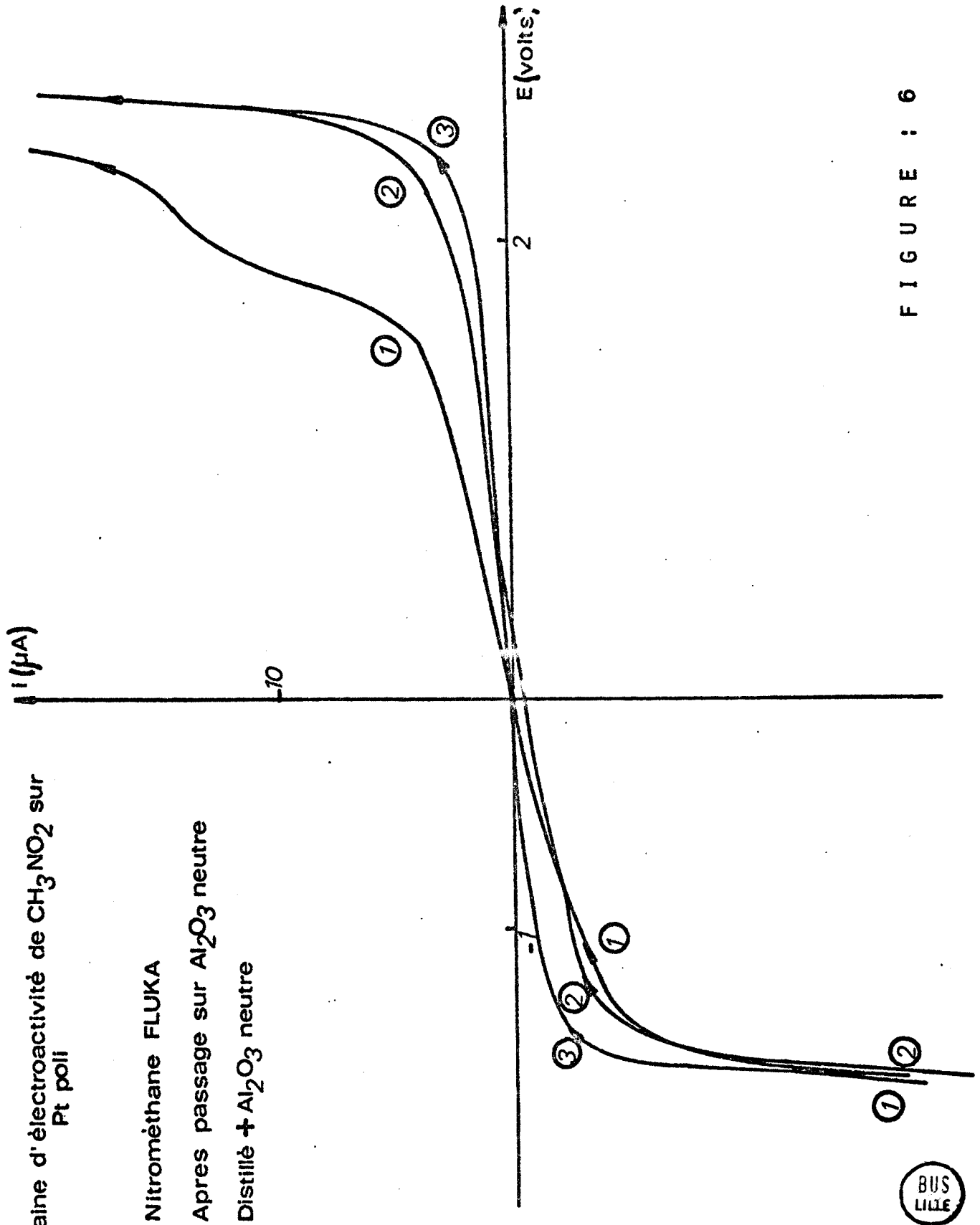


FIGURE : 6

BUS  
LILLE



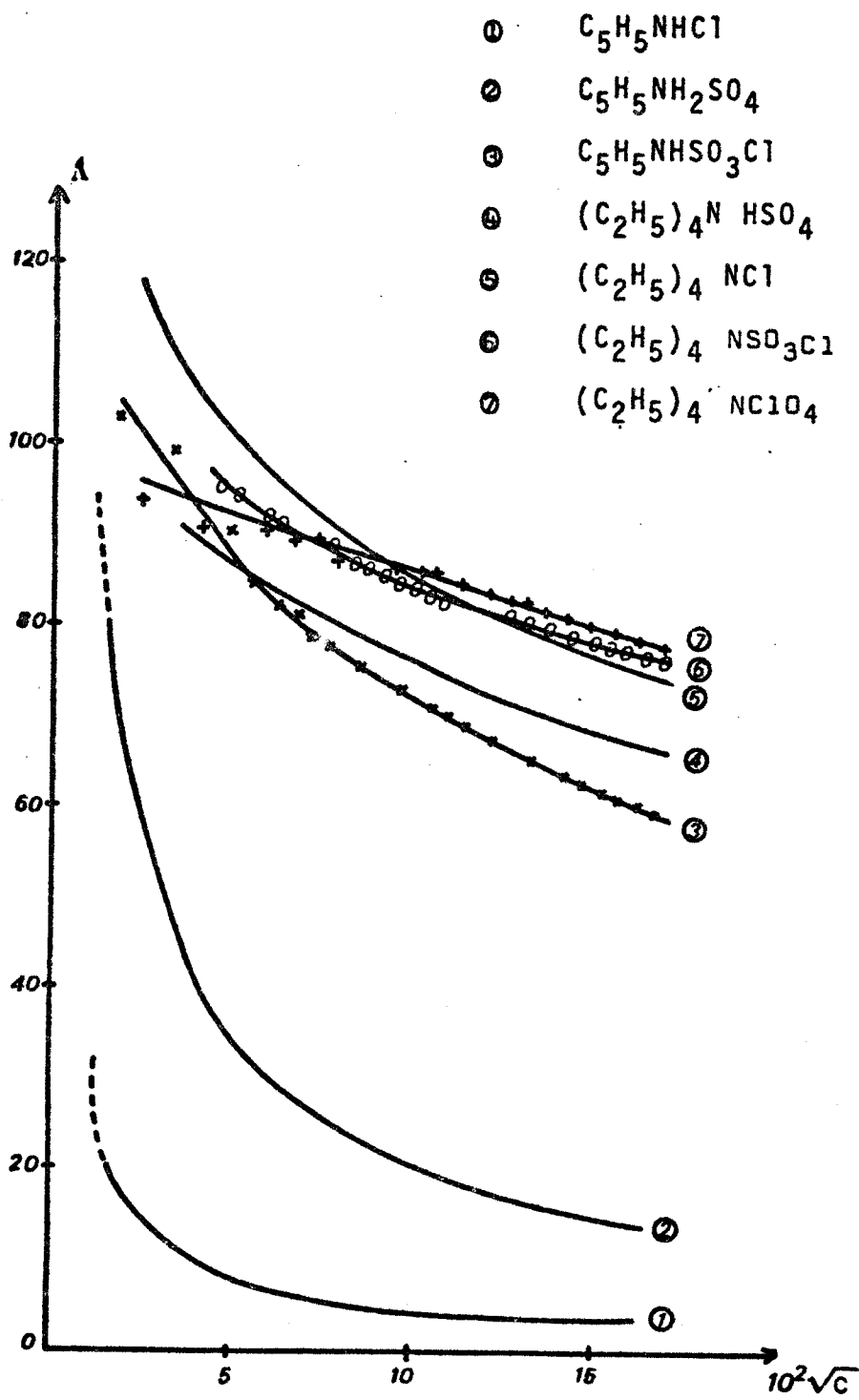


FIGURE : 8 - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DANS  $CH_3NO_2$



CHAPITRE V - COMPLEMENTS

1) Les chlorosulfates de tétraéthylammonium et de pyridinium

Les analyses chimiques sont données dans le tableau suivant

| $(C_2H_5)_4N SO_3Cl$<br>1 g de solide. | S <sup>VI</sup> | Cl <sup>-</sup> | H <sup>+</sup> |
|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Théorique                              | 4,07            | 4,07            | 8,14           |
| Trouvé                                 | 4,18            | 4,09            | 8,23           |

| $C_5H_5NH SO_3Cl$<br>1 g de solide | S <sup>VI</sup> | Cl <sup>-</sup> | H <sup>+</sup> | HC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup> |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------------------------------------|
| théorique                          | 5,12            | 5,12            | 10,24          | 5,12                                          |
| trouvé                             | 5,17            | 4,85            | 10,20          | 5,18                                          |

Les spectres Infra-rouge et Raman sont donnés sur la figure 9 et les tableaux V-1 ; V-2 .

2) Les disulfates et hydrogénodisulfates de pyridinium

Le tableau suivant donne l'analyse chimique de 1 g de solide.

| $(C_5H_5NH)_2S_2O_7$<br>1g de solide. | S <sup>VI</sup> | H <sup>+</sup> | HPy <sup>+</sup> |
|---------------------------------------|-----------------|----------------|------------------|
| théorique                             | 5,95            | 5,95           | 5,95             |
| trouvé                                | 5,95            | 5,75           | 5,80             |

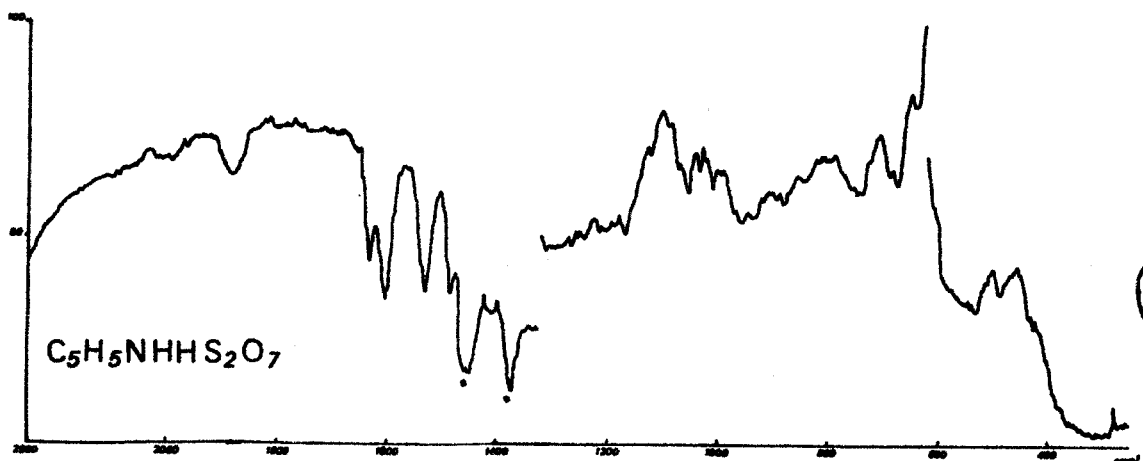
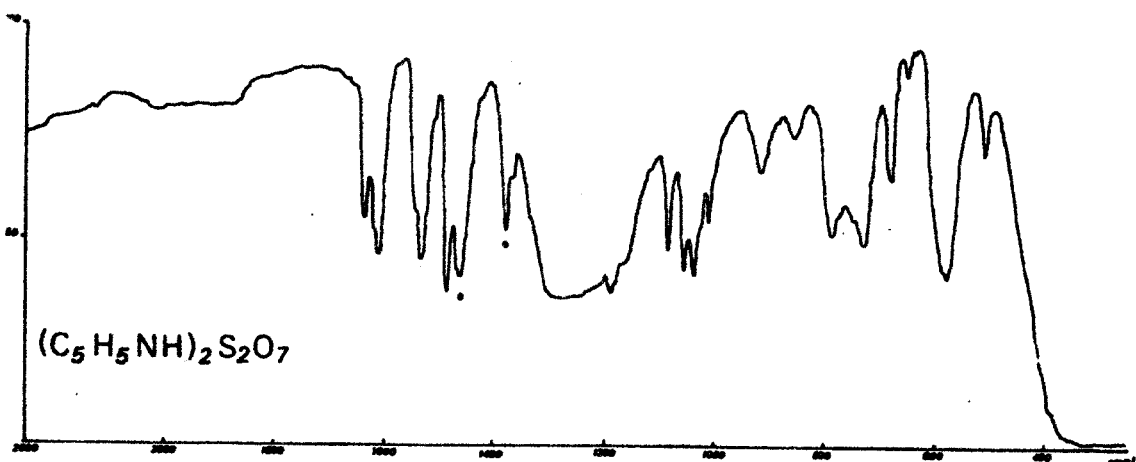
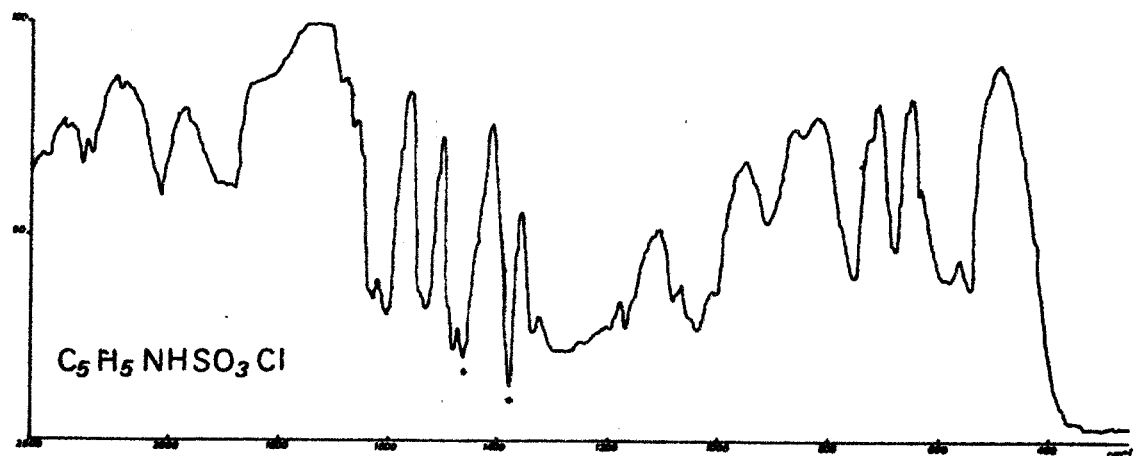
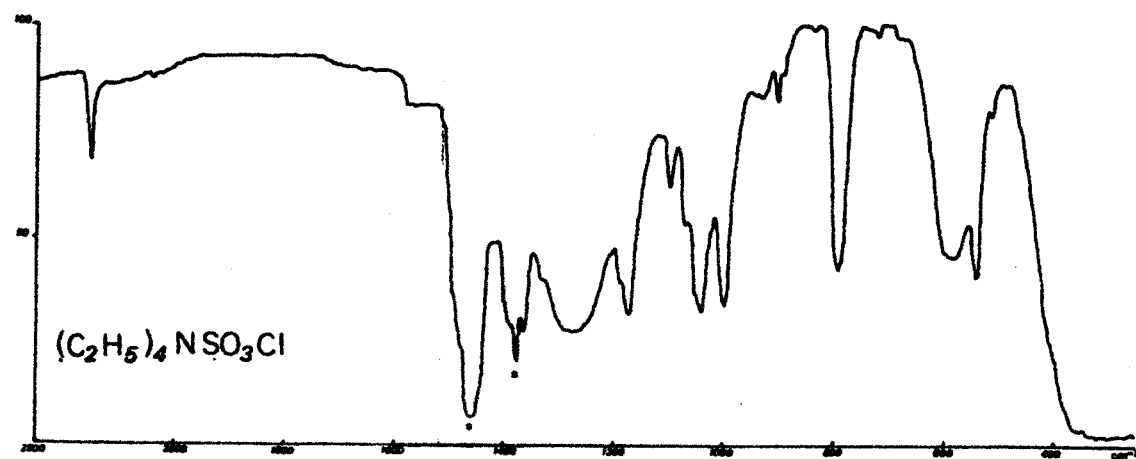


| $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{NH}_4^+$ | $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{Et}_4\text{N}^+$ | $\text{Cl}^- \text{Et}_4\text{N}^+$ | $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{HPy}^+$ | $\text{HPy}^+$     |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
|                                        |                                                |                                     |                                       | 403                |
| 536                                    | 512                                            | -                                   | -                                     |                    |
| 552                                    | 540                                            | 540                                 | 542                                   | -                  |
|                                        | 565                                            |                                     | 565                                   | -                  |
| 608                                    | 640                                            | 625                                 | 640                                   |                    |
|                                        |                                                |                                     | 680                                   | 680                |
| 625                                    |                                                |                                     | 720                                   | -                  |
| 719                                    | 720                                            | 721                                 | 752                                   | -                  |
| 735                                    | -                                              |                                     |                                       |                    |
| -                                      | 790                                            | 790                                 |                                       |                    |
|                                        |                                                |                                     |                                       |                    |
| -                                      | 995                                            | 1008                                | 1005                                  | -                  |
| -                                      | 1034                                           | 1035                                |                                       |                    |
| 1035                                   | 1040                                           | -                                   | 1040                                  | -                  |
| -                                      | 1070                                           | 1075                                |                                       |                    |
|                                        |                                                |                                     | 1085                                  |                    |
|                                        |                                                |                                     |                                       | 1096               |
| -                                      | 1171                                           | 1175                                | 1170                                  |                    |
| -                                      | 1190                                           | 1191                                |                                       |                    |
| 1212                                   | 1220                                           |                                     | 1200                                  | 1237               |
| 1238                                   |                                                | -                                   |                                       | 1250               |
| 1272                                   | 1330                                           |                                     | 1325                                  |                    |
| -                                      | 1365                                           | 1365                                | 1340                                  | -                  |
| -                                      | 1400                                           | 1400                                | 1440                                  | -                  |
|                                        |                                                |                                     | 1535                                  | 1530               |
|                                        |                                                |                                     | 1608                                  | -                  |
|                                        |                                                |                                     | 1632                                  | 1640               |
|                                        |                                                |                                     | 1885                                  |                    |
|                                        |                                                |                                     | 1910                                  |                    |
| 2066                                   | -                                              |                                     | 2030                                  | massifs au delà de |
| 2275                                   | 2305                                           | -                                   | 2280                                  | 2800               |
|                                        |                                                |                                     | 2320                                  |                    |



S P E C T R E S Infra-rouge

Tableau V-1



BUS  
LILLE

FIG.9: Spectres—Infra rouge \*Nujol

| $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{NH}_4^+$ | $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{Et}_4\text{N}^+$ | $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{HPy}^+$ |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 298                                    | 300                                            | 303                                   |
| 320                                    | -                                              | -                                     |
| 381                                    | 342                                            | 366                                   |
| -                                      | 417                                            | -                                     |
| 542                                    | -                                              | 544                                   |
| 561                                    | -                                              | -                                     |
|                                        |                                                | 611                                   |
| 627                                    | 675                                            | 639                                   |
| -                                      |                                                |                                       |
|                                        |                                                | 1008                                  |
| 1057                                   | 1045                                           | 1045                                  |
| -                                      | -                                              | 1061                                  |
| 1244                                   | -                                              | 1203                                  |

S P E C T R E S      R A M A N

Tableau V-2

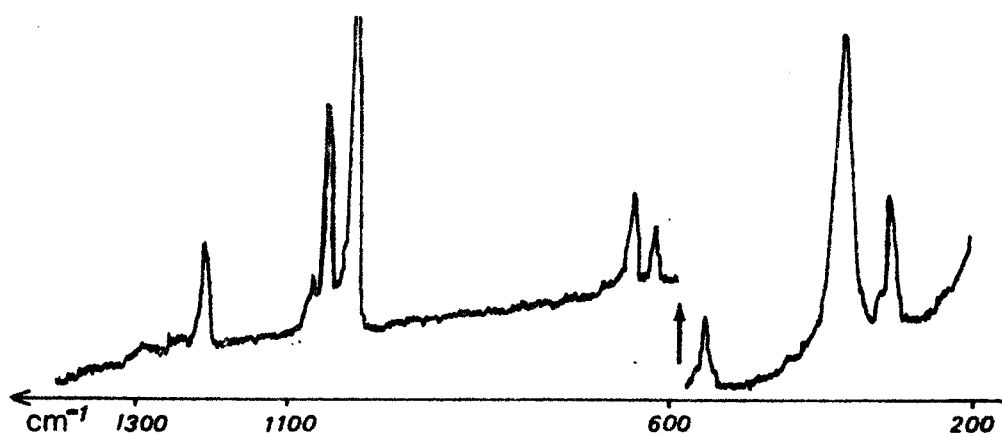


FIG 10 :      SPECTRE RAMAN DE  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH SO}_3\text{Cl}$

Les spectres Infra-rouge de l'hydrogénodisulfate et du disulfate de pyridinium sont donnés sur la figure (9).

La figure 11 représente l'hydrolyse ménagée du disulfate de pyridinium.

- 1 Disulfate de pyridinium
- 6 Hydrogénosulfate de pyridinium

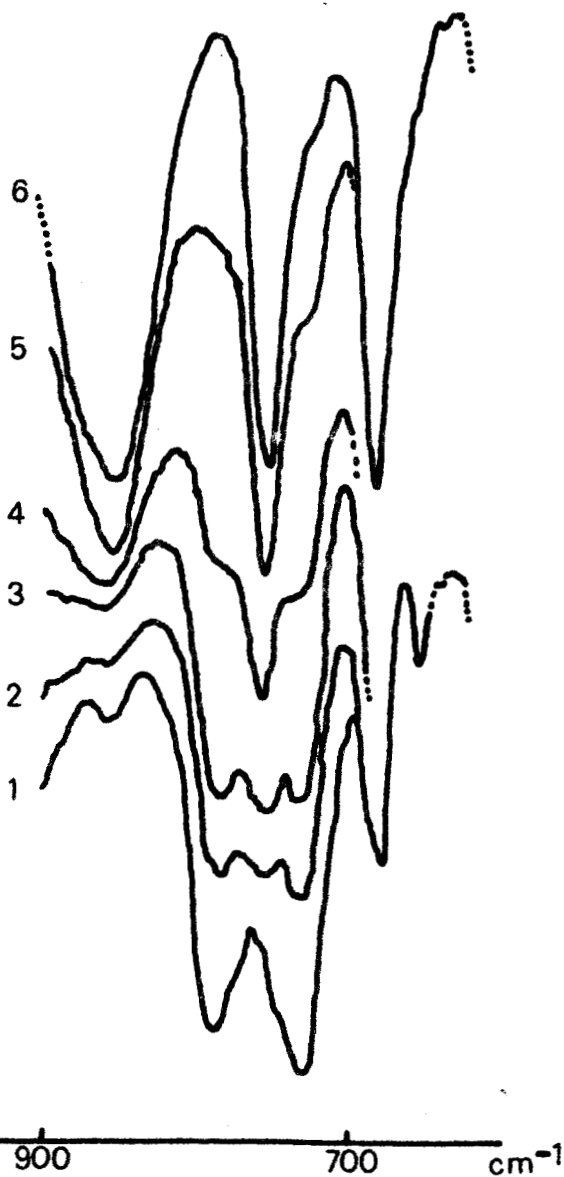


FIG . 11



Hydrolyse ménagée du disulfate de pyridinium

3) Chromatographie sur papier (184)

Le papier utilisé est le papier WATMAN n° 1

Le solvant est constitué du mélange :

- . isobutanol 26%
- . éthanol 34 %
- . eau 40%
- . ammoniacque 0,35%

Le révélateur est préparé suivant :

- . molybdate d'ammonium 1g
- .  $\text{HClO}_4$  60% 5cc
- . HCl N 10cc
- .  $\text{H}_2\text{O}$  85cc

Les tâches sont révélées par exposition à la lumière U.V.

