

50376  
1976  
56

50376  
1976  
56

# THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

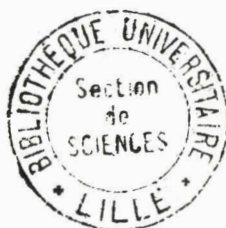
DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(chimie structurale)

par

**Bernard BRASME**

**L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS UN SOLVANT  
PEU DISSOCIANT : L'ACIDE ACETIQUE**



Soutenue le 28 Mai, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. HEUBEL

Président

LUCQUIN  
BRIDOUX  
WARTEL

} Examineurs

NOWOGROCKI  
GAUTIER

} Invités

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, DEHEUVE  
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET,  
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARD  
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.	TRIDOT 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.	ROUSSEAU 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  
M. CORDONNIER Vincent  
M. COQUERY Jean-Marie  
Mlle DACHARRY Monique  
M. DEBENEST Jean  
M. DEBRABANT Pierre  
M. DE PARIS Jean-Claude  
M. DHAINAUT André  
M. DELAUNAY Jean-Claude  
M. DERIEUX Jean-Claude  
M. DOUKHAN Jean-Claude  
M. DUPOIS Henri  
M. DYMENT Arthur  
M. ESCAIG Bertrand  
Mme EVRARD Micheline  
M. FONTAINE Jacques-Marie  
M. FOURNET Bernard  
M. FROELICH Daniel  
M. GAMBLIN André  
M. GOBLOT Rémi  
M. GOSSELIN Gabriel  
M. GRANELLE Jean-Jacques  
M. GUILLAUME Henri  
M. HECTOR Joseph  
M. HERMAN Maurice  
M. JOURNAL Gérard  
Mlle KOSMAN Yvette  
M. KREMBEL Jean  
M. LAURENT François  
Mlle LEGRAND Denise  
Mlle LEGRAND Solange  
M. LEROY Jean-Marie  
M. LEROY Yves  
M. LHENAFF René  
M. LOCQUENEUX Robert  
M. LOUCHET Pierre  
M. MACKÉ Bruno  
M. MAHIEU Jean-Marie  
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine  
M. MAIZIERES Christian  
M. MALAUSSENA Jean-Louis  
M. MESSELYN Jean  
M. MONTUELLE Bernard  
M. NICOLE Jacques  
M. PAQUET Jacques  
M. PARSY Fernand  
M. PECQUE Marcel  
M. PERROT Pierre  
M. PERTUZON Emile  
M. PONSOLLE Louis  
M. POVY Lucien  
M. RICHARD Alain  
M. ROGALSKI Marc  
M. ROY Jean-Claude  
M. SIMON Michel  
M. SOMME Jean  
Mlle SPIK Geneviève  
M. STANKIEWICZ François  
M. STEEN Jean-Pierre

Informatique  
Informatique  
Psycho-Physiologie  
Géographie  
Sciences Economiques  
Géologie Appliquée  
Mathématiques  
Biologie Animale  
Sciences Economiques  
Microbiologie  
Physique du Solide  
Physique  
Mécanique  
Physique du Solide  
Chimie Appliquée  
Electronique  
Biochimie  
Chimie Physique  
Géographie  
Algèbre  
Sociologie  
Sciences Economiques  
Sciences Economiques  
Géométrie  
Physique Spatiale  
Physique Atomique et Moléculaire  
Géométrie  
Biochimie  
Automatique  
Algèbre  
Algèbre  
Chimie Appliquée  
Electronique  
Géographie  
Physique Théorique  
Sciences de l'Education  
Physique  
Physique Atomique et Moléculaire  
Géographie  
Automatique  
Sciences Economiques  
Physique Atomique et Moléculaire  
Biologie Appliquée  
Chimie Appliquée  
Géologie Générale  
Mécanique  
Chimie Physique  
Chimie Appliquée  
Physiologie Animale  
Chimie Physique  
Automatique  
Biologie  
Analyse  
Psycho-Physiologie  
Sociologie  
Géographie  
Biochimie  
Sciences Economiques  
Informatique

M. THERY Pierre  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNIER Georges  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Géologie Générale  
Algèbre



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

A ma Femme

A ma Famille.

Les recherches qui ont abouti à l'élaboration du présent mémoire ont été effectuées au sein du groupe de recherches de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et techniques de Lille.

Que son Directeur, Monsieur le Professeur J. HEUBEL, Directeur de l'Ecole Supérieure de chimie de Lille, soit assuré de mon profond respect et de ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé.

Messieurs les Professeurs LUCQUIN de l'Université de Lille, BRIDOUX, Directeur de l'I.U.T de Béthune et NOWOGROCKI de l'Université de Picardie ainsi que Monsieur GAUTIER, Ingénieur en Chef (Ugine-Kuhlmann, La Madeleine) m'ont fait l'honneur de participer à mon Jury de thèse. Je les en remercie vivement.

Je tiens à remercier Monsieur WARTEL, Docteur ès Sciences qui a bien voulu me guider dans mes travaux, me prodiguant sans compter, de multiples encouragements et un soutien constant. Il a su me faire partager son goût profond pour la recherche. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude ainsi que mes sentiments de loyale amitié.

.../...



Je suis reconnaissant envers Messieurs les Professeurs DELHAYE et DEVRAINNE pour la bienveillance avec laquelle ils ont bien voulu mettre leur appareillage à ma disposition. Messieurs OGIL, PAYEN, et MERLIN ont réalisé les spectres Raman de mes échantillons et m'ont fait profiter pleinement de leur expérience, qu'ils en soient remerciés. Que Messieurs AUGER, DELESALLE, FISCHER et PIERENS trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur esprit d'équipe et pour les enrichissantes discussions échangées.

Je n'aurais garde d'oublier mes camarades techniciens et chercheurs dont l'amicale sympathie m'a rendu ce travail encore plus agréable.

Que Madame GORREX soit remerciée pour le soin qu'elle a apporté à l'impression de ce mémoire.

Enfin, je remercie la D.G.R.S.T pour l'aide financière apportée pendant une partie de ce travail.

# S O M M A I R E

Introduction .....	1
Chapitre I : ETUDE SPECTRALE DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORO-SULFURIQUE DANS AcOH ET DES MELANGES $\text{HSO}_3\text{Cl}$ - PYRIDINE	
Introduction.....	3
I Etude spectroscopique des solutions de $\text{HSO}_3\text{Cl}$ dans AcOH .....	4
II Discussion de la nature de la réaction de formation de $\text{AcOH}_2^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .....	8
III Etude des solutions $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{Py}$ dans AcOH....	9
IV Attribution des fréquences des raies de vibration de $\text{AcOSO}_3^-$ .....	19
V Déplacement de l'équilibre : $\text{AcOH}_2^+\text{SO}_3\text{Cl}^- + \text{AcOH} \rightleftharpoons \text{AcOH}_2^+\text{AcOSO}_3^- + \text{HCl}$ .....	21
Bibliographie.....	26
Chapitre II : DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE $K^{\text{H}^+}$ DE $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HSO}_3\text{Cl}$ et $\text{HAcOSO}_3$	
I Généralités.....	28
II Résultats expérimentaux	
1) Pente de l'électrode .....	33
2) $\text{pK}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+}$ .....	34
3) $\text{pK}_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}$ et $\text{pK}_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{H}^+}$ .....	35
4) Courbes de neutralisation : $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HSO}_3\text{Cl}$ et $\text{HAcOSO}_3$ .....	42
Bibliographie.....	49
Chapitre III: ETUDE POTENTIOMETRIQUE A ELECTRODE D'ARGENT	
Introduction.....	51

II	Dosage $\text{PyHCl}/\text{AgClO}_4$ .....	57
III	Dosage $\text{PyHSO}_3\text{Cl} / \text{AgClO}_4$ .....	59
IV	Dosages $(\text{HCl} + \text{MX}) / \text{AgClO}_4$	
	1) Introduction .....	63
	2) $\text{X} = \text{AcOSO}_3$ .....	64
	3) $\text{X} = \text{ClO}_4$ .....	66
	4) $\text{X} = \text{HSO}_4$ .....	71
	5) $\text{X} = \text{SO}_3\text{Cl}$ .....	73
V	Exploitation des résultats .....	75
VI	Conclusion .....	78
	Bibliographie .....	82
Conclusion .....		83
Annexe Expérimentale .....		I



## introduction

L'acide chlorosulfurique dont les propriétés acides et sulfonantes ont été étudiées dans de nombreux solvants, se comporte comme un diacide dans l'acide acétique. Ram Chand Paul (1) pour expliquer ce phénomène, suppose que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est dissocié dans ce solvant ( $\text{AcOH}$ ) selon :



les deux espèces formées  $\text{SO}_3$  et  $\text{HCl}$  jouant le rôle de monoacides de force très voisine. En fait cette hypothèse est en contradiction avec les résultats de Gerding et Stufkens (2) qui observent dans le spectre Raman d'un mélange équimoléculaire  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ - $\text{AcOH}$  plusieurs raies caractéristiques de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

Partant de ces deux travaux il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans l'acide acétique par voie chimique, spectroscopique et électrochimique. Cette étude nous a permis en outre de nous intéresser à l'échange de  $\text{SO}_3$  et de classer un certain nombre d'agents sulfonants sur une échelle de  $\text{pSO}_3$ .

Avant d'entreprendre une étude électrochimique, nous avons tenté de caractériser par spectrométries Raman et Infra-rouge les différentes espèces présentes dans les solutions d'acide chlorosulfurique dans  $\text{AcOH}$  ainsi que les espèces formées lors de la neutralisation de ces solutions par une solution de pyridine. Cette étude est présentée dans le chapitre 1 ; nous y montrons que la neutralisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  conduit dans une première phase à l'obtention de chlorosulfate (réaction acide-base) :



et dans un second temps par un échange de la particule  $\text{SO}_3$  à la formation d'acétosulfate :



A cette dernière réaction correspond l'équilibre :



Un échange de la particule  $\text{SO}_3$  doit également exister (peu important d'après les résultats spectrométriques) entre  $\text{HCl}$  et  $\text{AcOH}$  selon :



Pour déterminer la constante de cet équilibre nous avons déterminé l'écart d'acidité entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HAcOSO}_3$  ; le deuxième chapitre est consacré à cette détermination. Parmi les méthodes utilisables nous avons choisi la potentiométrie à électrode de verre. En raison du pouvoir peu dissociant de  $\text{AcOH}$  nous n'avons pu atteindre que les constantes globales d'acidité qui dépendent des constantes d'ionisation et de dissociation. Les  $\text{pK}^{\text{H}^+}$  de ces deux acides sont comparés à celui déjà connu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtenu par hydrolyse de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ou  $\text{HAcOSO}_3$ .

Enfin dans le 3ème chapitre, à l'aide de la potentiométrie à l'électrode d'argent nous comparons les pouvoirs sulfonants de l'acétosulfate et du chlorosulfate de pyridinium ; ce qui nécessite, le solvant étant peu dissociant, la détermination préalable des constantes de dissociation des différents sels. Ces résultats couplés à ceux obtenus dans le chapitre II permettent une classification des agents sulfonants  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HAcOSO}_3$ ,  $\text{HPySO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HPyAcOSO}_3$ . En dernier lieu l'ensemble de ces résultats est exploité pour calculer les constantes des équilibres mis qualitativement en évidence par spectrométrie et confirmer notre explication du caractère diacide de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$ .

(1) R.C. PAUL , K.K. VASISHT, K.C. MALHOTRA et S.S. PAHIL, J.Sci.Ind. Res., 1962, (21B) , p.528

(2) D.J. STUFKENS et H. GERDING, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1970, (89); p. 417.



# CHAPITRE I

## ÉTUDE SPECTRALE DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE ET DES MÉLANGES $\text{HSO}_3\text{Cl}$ PYRIDINE

Ram Chand Paul et ses collaborateurs (1) ont montré que l'acide chlorosulfurique se comporte comme un diacide vis à vis de la base Py HAcO dans le solvant : acide acétique. Pour tenter d'expliquer cette anomalie il nous a semblé utile de caractériser les espèces présentes dans les solutions :

- . soit d'acide chlorosulfurique
- . soit des mélanges  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  + pyridine (symbolisée par Py)

Nous étudierons donc successivement les solutions

- . d'acide chlorosulfurique
- . d'un mélange  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  - Py 1/1
- . d'un mélange  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  - Py 1/2

# I - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS DE $\text{HSO}_3\text{Cl}$ DANS $\text{AcOH}$

Nous avons reproduit les spectres de diffusion Raman du solvant, du soluté et d'une solution 5 M de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$  sur la figure I-1 et reporté les fréquences des raies dans le tableau ci dessous.

Spectre a	Spectre b	Spectre c
295 - 310	310	
	380	
415	415	
	436	436
	446	
505		
	536	
	598	598
620	620	619
	630 - 680	
	892	892
	910	
915		
	1040	
1150	1150 - 1220	
	1300	
	1365	1365
	1427	1427
	1664	1664

TABEAU I : FREQUENCES DES RAIES DE DIFFUSION RAMAN

Spectre a :  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ; Spectre b :  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  solution 5M dans  $\text{AcOH}$   
Spectre c :  $\text{AcOH}$

Les spectres de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (a) et de  $\text{AcOH}$  (c) sont identiques avec des écarts de fréquences  $< 10 \text{ cm}^{-1}$  à ceux relevés dans la bibliographie (2)(3) (4).

En comparant le spectre (b) de la solution (réalisé avec une sensibilité plus grande de l'appareillage) aux spectres (a) et (c) nous observons :



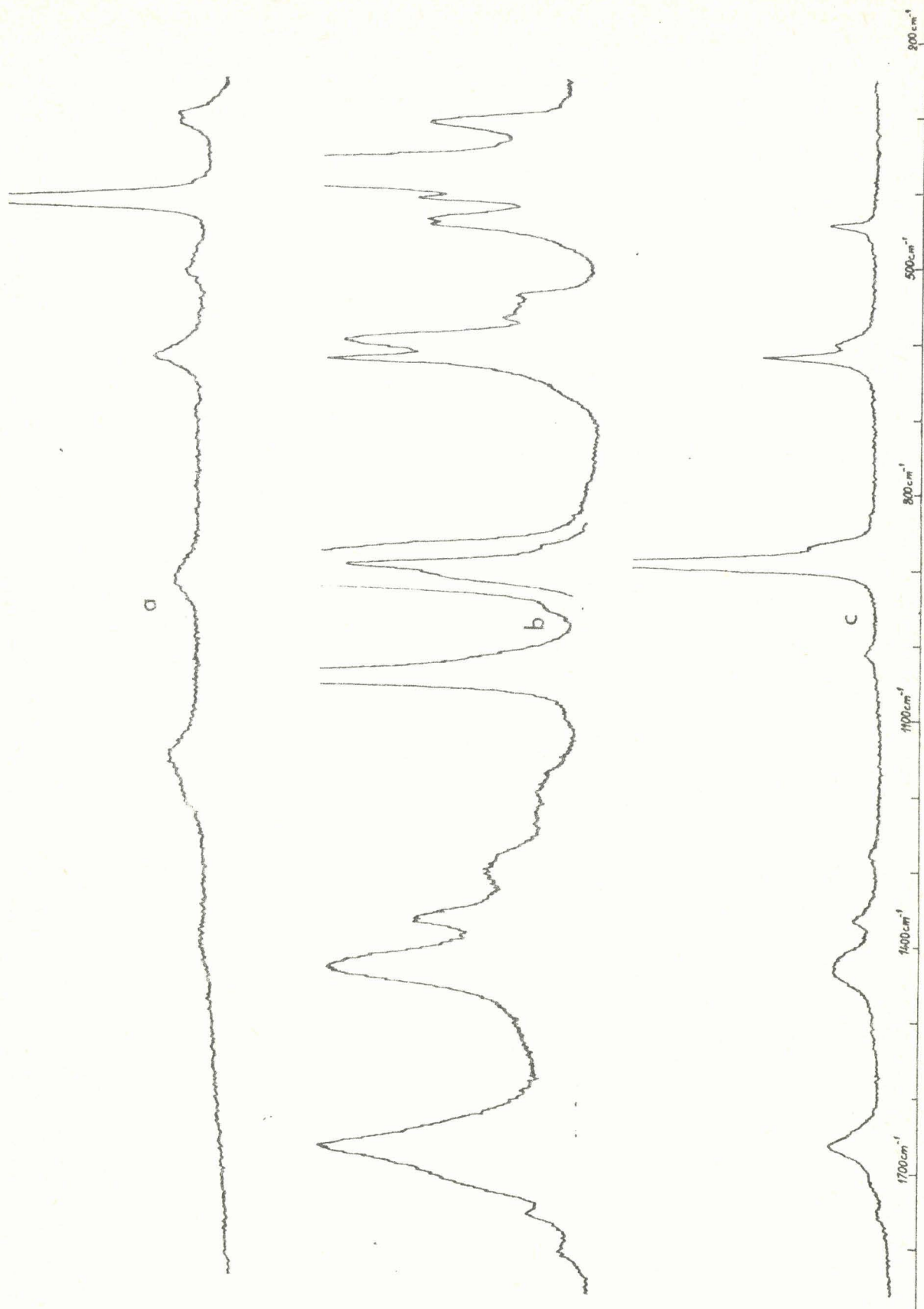


Fig I 1

- . Un affaiblissement très important de l'intensité de la raie située à  $415\text{ cm}^{-1}$
- . L'apparition
  - de raies nouvelles à  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $446$ ,  $1040$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , la première étant très intense.
  - de 2 raies larges vers  $536$  et  $1180\text{ cm}^{-1}$
  - d'un épaulement à  $630-680\text{ cm}^{-1}$
- . L'exaltation de l'intensité de la raie à  $598\text{ cm}^{-1}$

L'affaiblissement très important de l'intensité de la raie à  $415\text{ cm}^{-1}$ , attribuable à la liaison S-Cl de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (5) montre que cette espèce existe en très faible concentration sous forme moléculaire. La raie intense à  $380\text{ cm}^{-1}$  peut correspondre à un déplacement de la raie précédente et peut être attribuée à une vibration de la liaison S-Cl d'un chlorosulfate, (le cation étant volumineux (6)).

En effet :

. Les raies situées à  $1040\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , observées à  $1042$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  par Stufkens et Gerding (7) qui apparaissent - d'après Gerding et Maarsen (8) - quand on passe de l'espèce  $\text{R-SO}_3\text{H}$  à l'espèce  $\text{R-SO}_3^-$  et peuvent être attribuées aux mouvements d'allongements symétrique et antisymétrique des liaisons S-O dans l'espèce  $\text{R-SO}_3^-$ .

. La bande large centrée sur  $536\text{ cm}^{-1}$ , repérée à  $553\text{ cm}^{-1}$  par Stufkens et Gerding (7), correspondant au mouvement de déformation symétrique des groupements  $\text{SO}_3$  dans  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

La raie correspondant au mouvement de déformation antisymétrique du groupement  $\text{SO}_3$  serait confondue avec celle à  $598\text{ cm}^{-1}$  du spectre de  $\text{AcOH}$ . Ceci est prouvé par la modification du rapport des intensités des raies  $598$  et  $619\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres du solvant et de la solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . L'étude en lumière polarisée montre que le taux de polarisation des 2 raies est différent alors que dans le cas du solvant seul il est identique, ce qui confirme l'attribution proposée.

Nous retrouvons ainsi les 6 raies caractéristiques de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (la raie à  $310\text{ cm}^{-1}$  est attribuable conjointement aux espèces  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ ).

L'étude précédente montre que l'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est partiellement ionisé dans l'acide acétique. L'hypothèse la plus simple quant à la nature du cation associé est de le considérer comme étant l'espèce acidium acétique :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ .

Pour le squelette d'un ion tel que  $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ + \\ \searrow \text{OH} \end{array}$  (du type  $\text{A} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{B} \\ \searrow \text{E} \end{array}$ ) Casadevall, Cauquil et Corriu (3) ont proposé une attribution des 6 vibrations fondamentales que nous résumons dans le tableau II.

FREQUENCES	A T T R I B U T I O N S
$450\text{ cm}^{-1}$	Vibration de déformation hors du plan du squelette
$620\text{ cm}^{-1}$	Vibration de déformation dans le plan du squelette
$645\text{ cm}^{-1}$	Vibration de déformation symétrique de C - OH
$908\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'allongement de la liaison C - C
$1185\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'allongement antisymétrique de C - OH
$1375\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'allongement symétrique de C - OH

TABLEAU II

A cette attribution Casadevall et Coll. (3) ont ajouté celle des fréquences des raies propres aux groupes  $\text{CH}_3$ .



- . 1375 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  vibrations de déformation de la liaison C-H
- . 2950 et 3020  $\text{cm}^{-1}$  vibrations d'allongement de la liaison C-H

De l'ensemble des 6 raies fondamentales du squelette de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  seuls la raie à 446  $\text{cm}^{-1}$  et le massif (peu intense) 1150-1220  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués sans ambiguïté à l'espèce acidium acétique et ce, en raison de l'excès de solvant utilisé (la distinction des raies 436 et 446  $\text{cm}^{-1}$  est favorisée par l'utilisation d'un rayonnement polarisé car ces 2 raies possèdent des taux de polarisation différents).

- . La sensibilité de l'appareillage n'est pas suffisante pour résoudre le spectre dans la gamme de fréquences 620-680  $\text{cm}^{-1}$ .
  - la raie 620  $\text{cm}^{-1}$  de l'espèce  $\text{AcOH}_2^+$  est confondue avec celle de AcOH
  - la raie 645  $\text{cm}^{-1}$  apparaît sous forme d'un épaulement 630-680  $\text{cm}^{-1}$  de la raie précédente. Casadevall et Coll (3) ont obtenu un spectre de même allure dans ce domaine de fréquences lors de l'étude spectrale du mélange équimoléculaire  $\text{AcOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$  où l'espèce  $\text{AcOH}_2^+$  a été mise en évidence.

. La raie à 892  $\text{cm}^{-1}$  de l'acide acétique étant très intense l'abaissement de sensibilité fait apparaître la raie 910  $\text{cm}^{-1}$  comme un épaulement.

. En comparant le spectre (b) au spectre (c) nous observons une modification des rapports des intensités des raies caractéristiques de AcOH situées à 436  $\text{cm}^{-1}$  et 1375  $\text{cm}^{-1}$ , ceci prouve qu'une vibration nouvelle contribue à l'augmentation de l'intensité de la raie de diffusion 1375  $\text{cm}^{-1}$ .

Contrairement à Casadevall et Coll (3) qui ont réalisé un mélange 1/1  $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$  nous sommes en présence d'un excès de sol-

vant AcOH. On peut donc attribuer les légers glissements de fréquence enregistrés à :

- la nature du solvant, moins dissociant dans notre cas.
- la nature de l'espèce anionique associée à  $\text{AcOH}_2^+$

Dans le tableau III, nous regroupons l'ensemble des fréquences des raies observées ainsi que leur attribution.

310	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$ et $\text{HSO}_3\text{Cl}$	892	AcOH
380	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$	910	$\text{AcOH}_2^+$
415	$\text{HSO}_3\text{Cl}$	1040	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$
436	AcOH	1150-1220	$\text{AcOH}_2^+$
446	$\text{AcOH}_2^+$	1300	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$
536	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$	1365	AcOH et $\text{AcOH}_2^+$
598	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$	1427	AcOH
620	AcOH et $\text{AcOH}_2^+$	1764	AcOH
630-680	$\text{AcOH}_2^+$		

TABLEAU III : FREQUENCES DES RAIES DE DIFFUSION OBSERVEES  
DANS LE SPECTRE (b)

## II - DISCUSSION DE LA NATURE DE LA REACTION DE FORMATION de $\text{AcOH}_2^+ \text{SO}_3\text{Cl}^-$

L'acide chlorosulfurique en solution dans l'acide acétique est donc partiellement sous forme de chlorosulfate d'acidium acétique formé selon :





La persistance de la raie de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  située à  $415\text{ cm}^{-1}$  montre que la solvolyse est en réalité un équilibre ; celui-ci est fortement déplacé vers la droite car l'intensité très faible de la raie à  $415\text{ cm}^{-1}$  prouve que la concentration en  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  moléculaire est peu importante.

Nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse par disparition de la raie  $1664\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{O}$ ) car nous utilisons un excès de  $\text{AcOH}$ . De plus, l'intensité de la raie à  $915\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison  $\text{S} - \text{OH}$ , dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est trop faible pour confirmer nos hypothèses.

Cette réaction non totale est en contradiction avec les résultats de Corriu, Dabosi et Germain (9) qui, lors de l'enregistrement du spectre d'un mélange 1/1  $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{AcOH}$ , n'observent plus la raie à  $415\text{ cm}^{-1}$ , on peut admettre que cette raie est masquée par la raie  $\text{S} - \text{Cl}$  très intense de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  ou que la constante diélectrique du mélange 1/1 beaucoup plus élevée que celle de nos mélanges étudiés favorise le déplacement de l'équilibre :



vers la droite, et renforce donc l'acidité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

### III - ETUDE DES SOLUTIONS DE $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{Py}$ DANS $\text{AcOH}$

L'étude par spectroscopie Raman montre que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  se comporte comme un acide partiellement ionisé dans  $\text{AcOH}$ . Ram Chand Paul (1) à partir de la même hypothèse, utilise cet acide pour titrer des bases chargées ou non, de forces différentes dans  $\text{AcOH}$ . Contrairement à ce que laisse présager l'équilibre (I-2) il constate que l'acide chlorosulfurique se comporte comme un diacide.



Il rejette donc l'hypothèse d'une ionisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$  selon :



(où  $\text{H}^+$  représente l'espèce  $\text{H}^+$  solvatée).

pour admettre une dissociation du type :



L'acide chlorosulfurique dans l'acide acétique est alors assimilable à un mélange synthétique  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$  où  $\text{SO}_3$  se comporterait comme un monoacide. La présence de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  étant certaine, l'interprétation de Ram Chand Paul doit être rejetée et pour expliquer le caractère diacide de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  seuls trois schémas réactionnels peuvent être proposés :

formation d'un composé d'addition (A)



qui correspond à la réaction



Des réactions du type (I-6) ont été mises en évidence dans le nitrométhane (10) et le sulfolane (11).

hydrolyse de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (B)



La neutralisation des produits formés nécessitant  $2\text{PyH}^+\text{AcO}^-$



~~~~~réaction entre  $\text{AcO}^-$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{AcOH}_2^+$ ~~~~~ (C)

Pour trancher entre ces différentes hypothèses nous avons suivi par potentiométrie, avec une électrode indicatrice de verre à remplissage de mercure, la neutralisation d'une solution  $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$  de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par une solution d'acétate de pyridinium (fig. I-2 (a)).

La courbe obtenue présente un saut de potentiel unique pour un rapport

$$\frac{|\text{base}|}{|\text{acide}|} = 2$$

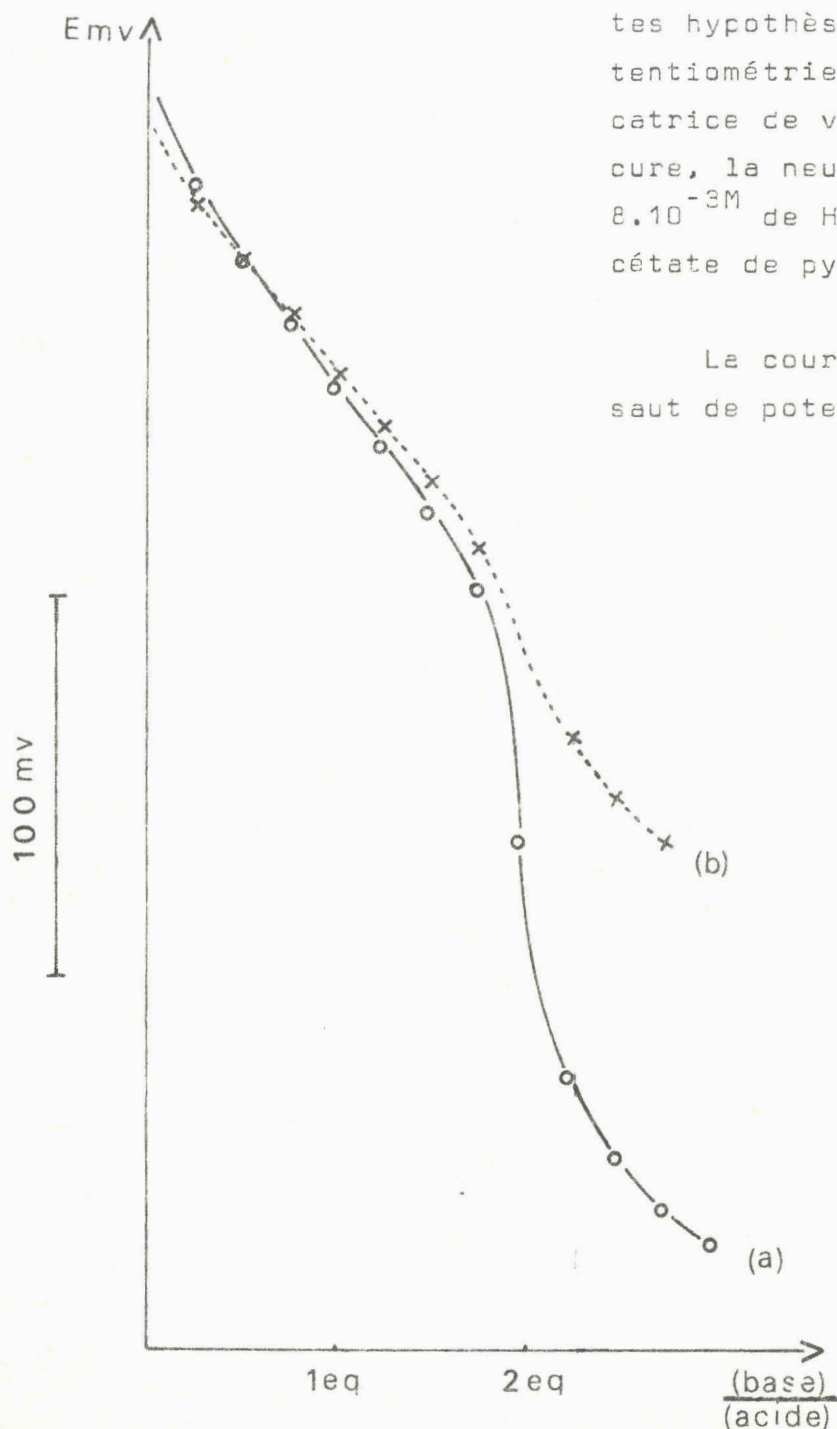
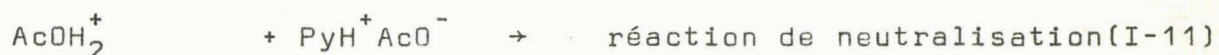
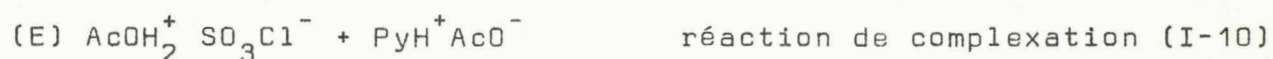
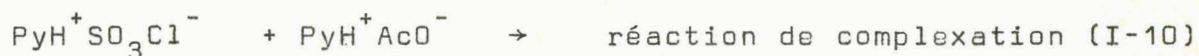


Fig I 2

Quand on remplace l'acétate de pyridinium par l'acétate de sodium, on obtient un résultat identique (fig. I-2 (b)), ce qui élimine la possibilité (A).

Pour éliminer l'hypothèse de l'hydrolyse selon (I-7) nous avons dosé par la méthode de Karl Fischer (12) l'eau contenue dans le solvant. La teneur en eau : 20 à 40 p.p.m, selon les essais, soit sensiblement  $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-3}$  mole/litre est faible par rapport aux concentrations des solutions d'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  utilisées ( $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). De plus  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  se comporte encore comme un diacide lors du dosage d'une solution  $10^{-1} \text{ M}$  où l'eau résiduelle est négligeable devant la quantité d'acide, ce qui rejette les schémas I-7 et I-8.

L'étude par potentiométrie ne permet pas de confirmer la 3ème hypothèse (C) et de plus elle ne nous donne aucun renseignement sur différents schémas réactionnels possibles du type :



Nous avons donc cherché à expliciter la 3ème hypothèse par une étude spectroscopique des mélanges :



Les solutions d'acide chlorosulfurique et d'acétate de pyridinium utilisées sont molaires pour éliminer tout risque de réaction



d'hydrolyse parasite. Le spectre Raman (b) de la solution, limpide, obtenue dans le cas d'un mélange 1/1 est comparé à celui du chlorosulfate d'acidium acétique (a) (fig. I-3).

Nous avons également fait figurer le spectre de diffusion d'une solution de chlorure de pyridinium (d) de manière à repérer les fréquences des raies de diffusion de l'espèce  $\text{PyH}^+$ .

| AcOH | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$ (a) | $1\text{HSC}_3\text{Cl}/1\text{Py}$ (b) | $\text{PyH}^+\text{Cl}^-$<br>(solution)<br>(d) | $\text{PyHSC}_3\text{Cl}$<br>(c) |
|------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|
|      | 310                                                            | 306                                     |                                                |                                  |
|      | 380                                                            | 367                                     |                                                | 303                              |
|      | 415                                                            |                                         |                                                | 366                              |
| 436  | 436                                                            | 441                                     | 445                                            |                                  |
|      | 446                                                            |                                         |                                                |                                  |
|      | 536                                                            | 538                                     |                                                | 544                              |
| 598  | 598                                                            | 598                                     | 608                                            | 611                              |
| 619  | 620                                                            | 622                                     | 622                                            |                                  |
|      |                                                                | 634                                     | 634                                            | 639                              |
|      | 630 - 680                                                      |                                         |                                                |                                  |
| 892  | 892                                                            | 890                                     | 890                                            |                                  |
|      | 910                                                            |                                         |                                                |                                  |
|      |                                                                | 1006                                    | 1008                                           | 1008                             |
|      |                                                                | 1027                                    | 1023                                           |                                  |
|      | 1040                                                           | 1042                                    |                                                | 1045                             |
|      |                                                                | 1056                                    | 1058                                           | 1061                             |
|      | 1150 - 1220                                                    | 1200                                    | 1197                                           | 1203                             |
|      | 1300                                                           |                                         |                                                |                                  |

TABLEAU IV : FREQUENCES DES RAIES DE DIFFUSION

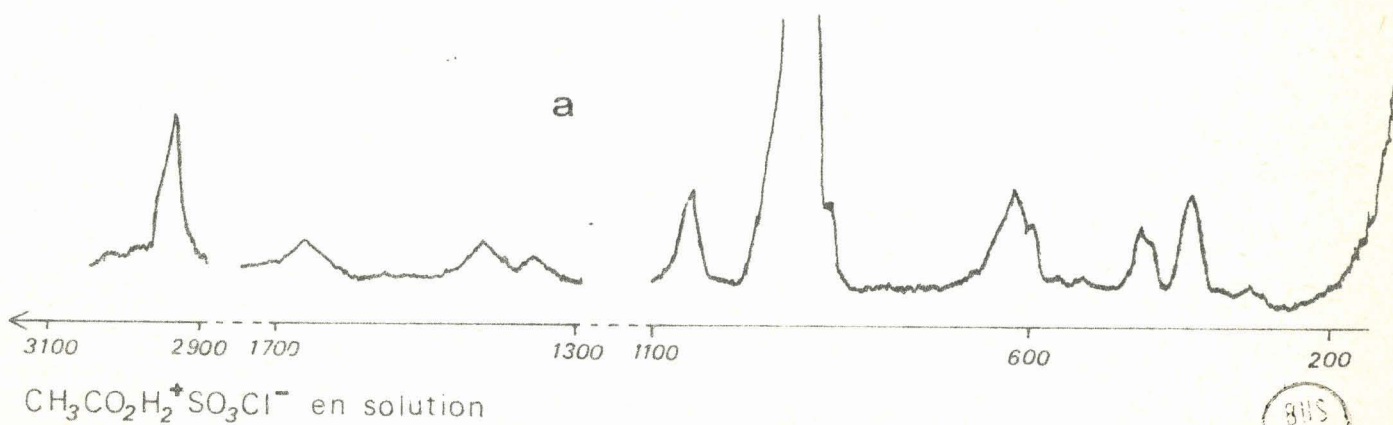
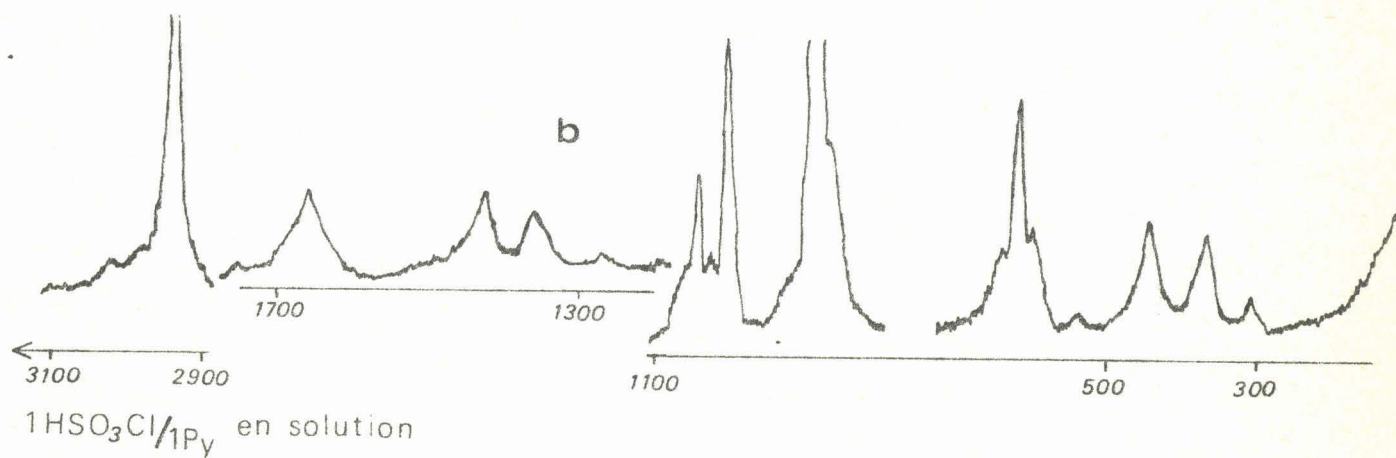
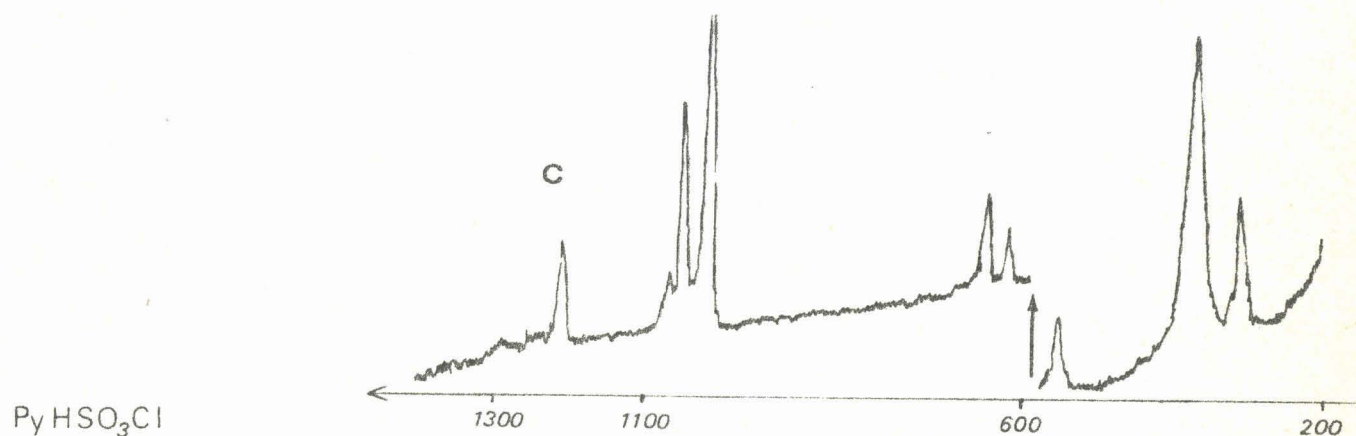
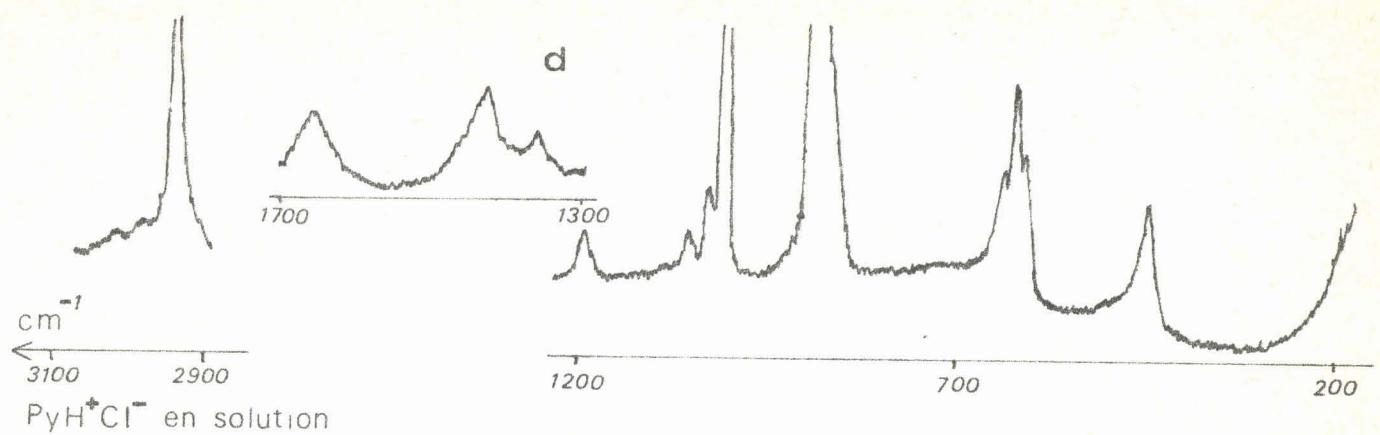
Les spectres (a) et (b) sont identiques, exception faite des raies de diffusion de l'espèce cationique associée à  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , soit :

- celles de  $\text{AcOH}_2^+$  = 446, 598, 630-680, 910, 1300  $\text{cm}^{-1}$
- celles de  $\text{PyH}^+$  = 634, 1006, 1027, 1056, 1200  $\text{cm}^{-1}$

Sur la figure I-3, le spectre (b) est comparé également à celui du chlorosulfate de pyridinium (c) ; il y a analogie étroite hormis,

FIGURE 13

SPECTRES RAMAN





les raies du solvant. De manière à apporter un élément supplémentaire, nous avons isolé le sel formé par addition de  $\text{CCl}_4$  anhydre au mélange, les résultats de l'analyse chimique du précipité blanc obtenu sont reportés dans le tableau V.

| 1 g de sel hydrolysé. | $\text{H}^+$ fort     | $\text{H}^+$ faible  | $\text{Cl}^-$        | $\text{S}_{\text{VI}}$ | Bilan Pondéral |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------|
| Echantillon 1         | $9,92 \cdot 10^{-3}$  | $4,96 \cdot 10^{-3}$ | $4,85 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$    | 0,997          |
| Echantillon 2         | $10,13 \cdot 10^{-3}$ | $5,07 \cdot 10^{-3}$ | $4,98 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$    | 0,997          |

- T A B L E A U V -

Les résultats, indiqués en moles, sont en accord avec une formulation  $\text{PyH}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

L'étude spectroscopique et l'extraction du sel par  $\text{CCl}_4$  montrent que le mélange équimoléculaire  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  -  $\text{PyHAcO}$  dans  $\text{AcOH}$  est analytiquement équivalent à une solution de chlorosulfate de pyridinium. Celui-ci, formé selon :



est donc une étape intermédiaire lors de la neutralisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par  $\text{PyHAcO}$ .

Donc, la première phase de l'action de la base  $\text{PyHAcO}$  sur l'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est une réaction acide-base conduisant au chlorosulfate de pyridinium ; le caractère diacide de la solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  implique qu'il y a une réaction de complexation entre  $\text{PyH}^+\text{AcO}^-$  et  $\text{PyH}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  au cours de laquelle  $\text{PyH}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  se comporte comme un monoacide. Pour le démontrer, nous avons suivi par potentiométrie, à



l'électrode de verre, l'addition d'une solution M d'acétate de pyridinium à une solution  $2 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$ .

La courbe obtenue, reportée sur la figure I-4 présente un saut de potentiel unique pour un rapport  $\frac{(\text{base})}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} = 1$ .

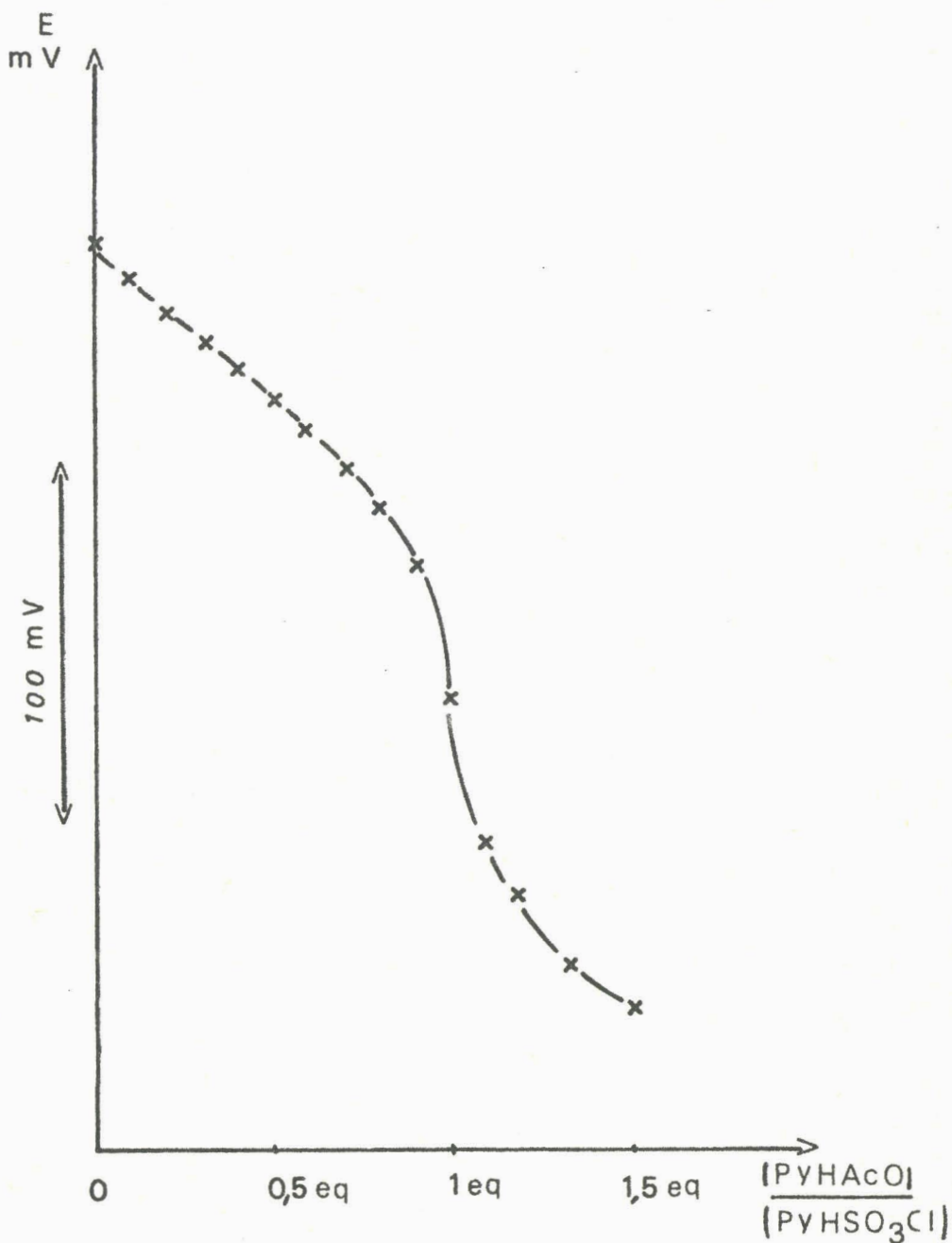


FIG I 4

L'addition de  $\text{CCl}_4$  anhydre à une solution limpide contenant le mélange équimoléculaire  $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$  /  $\text{PyHAcO}$  produit une démixtion. Dans la phase supérieure apparaissent lentement des cristaux.

Après filtration lavage et séchage l'analyse chimique des cristaux donne les résultats regroupés dans le tableau VI.

| 1 g de sel hydrolysé | H <sup>+</sup> fort   | H <sup>+</sup> faible | S <sub>VI</sub>       | Cl <sup>-</sup>        | Bilan Pondéral |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Echantillon 1        | 4,37 10 <sup>-3</sup> | 8,85 10 <sup>-3</sup> | 4,39 10 <sup>-3</sup> | 0,364 10 <sup>-3</sup> | 0,997          |
| Echantillon 2        | 4,40 10 <sup>-3</sup> | 8,85 10 <sup>-3</sup> | 4,41 10 <sup>-3</sup> | 0,280 10 <sup>-3</sup> | 0,998          |

- T A B L E A U VI -

Ces résultats indiquent que le solide isolé contient en faible quantité ( <10%) un composé A-Cl , ceci est dû probablement à une insolubilité partielle de ce composé dans la phase supérieure de la démixtion où se rassemble la fraction insoluble.

Les résultats d'analyse nous permettent de proposer les formulations suivantes pour le solide isolé :

- . HPy<sup>+</sup> <sup>-</sup>SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H : carboxyméthane sulfonate de pyridinium (A)
- . HPy<sup>+</sup> <sup>-</sup>SO<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> : acétosulfate de pyridinium (B)

En supposant le composé chloré sous sa forme la plus simple : PyH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> le bilan pondéral est satisfaisant mais il ne permet pas de trancher entre les isomères (A) et (B). Nous avons réalisé l'étude spectroscopique des cristaux pour éliminer l'une des 2 hypothèses.

Les spectres de diffusion Raman (c) et d'absorption I.R. (g) des cristaux (identiques à ceux de la phase supérieure de la démixtion) sont différents de ceux du carboxyméthane sulfonate de pyridinium (d et h) que nous avons synthétisé, en solution aqueuse, en réalisant un mélange équimoléculaire Py/HSO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, (fig. I-5 et fig. I-6 ).

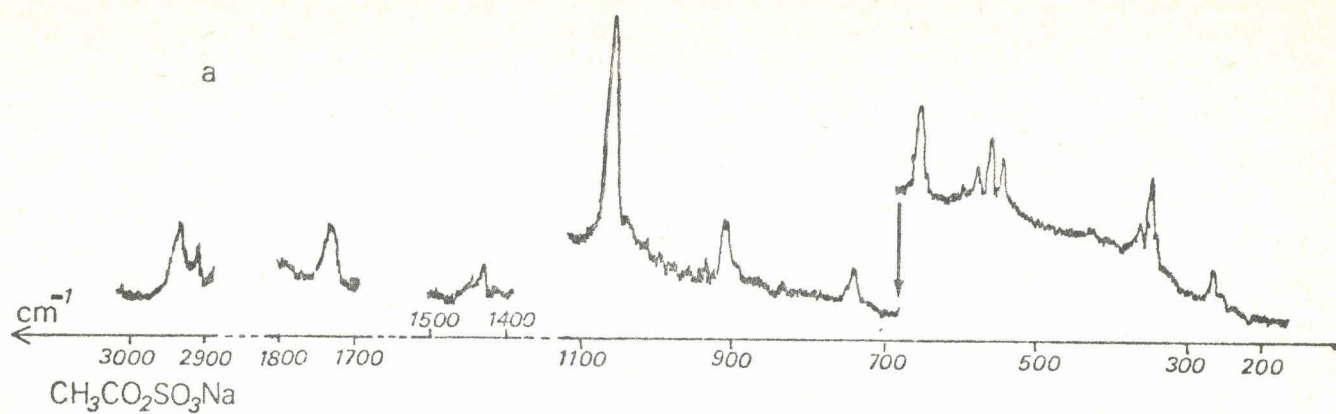
Nous avons reporté les fréquences des raies de diffusion et absorp-



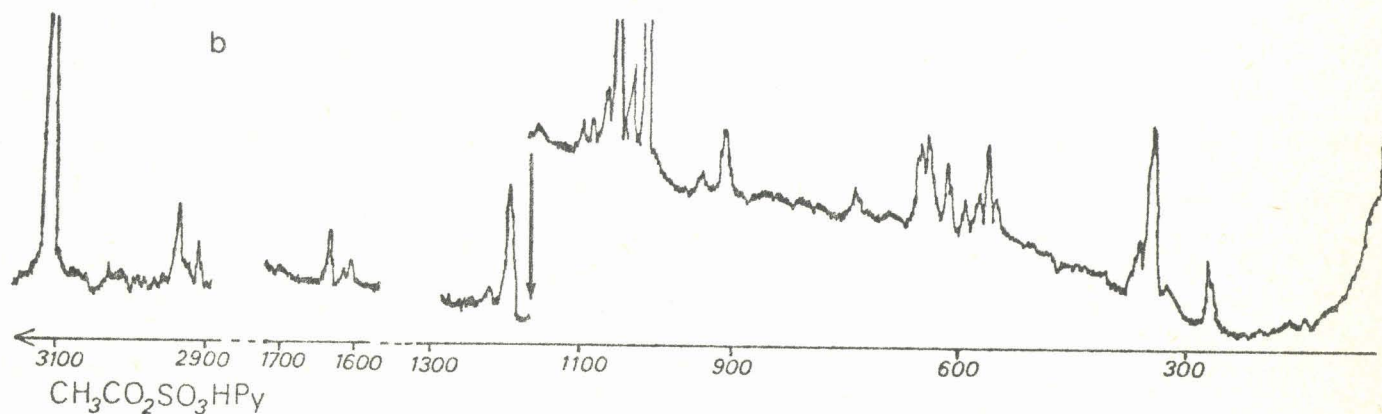
FIG 15 :

SPECTRES RAMAN

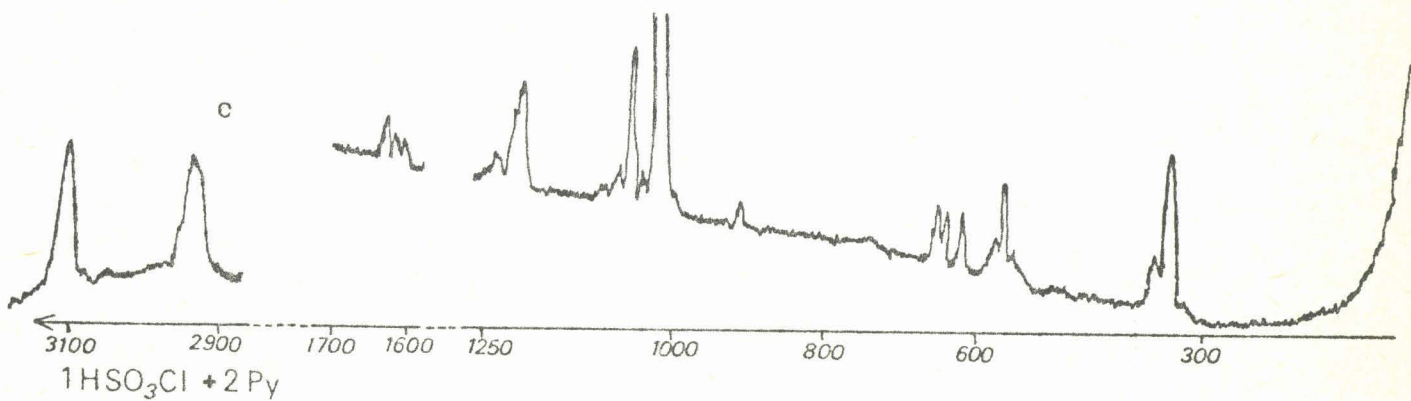
a



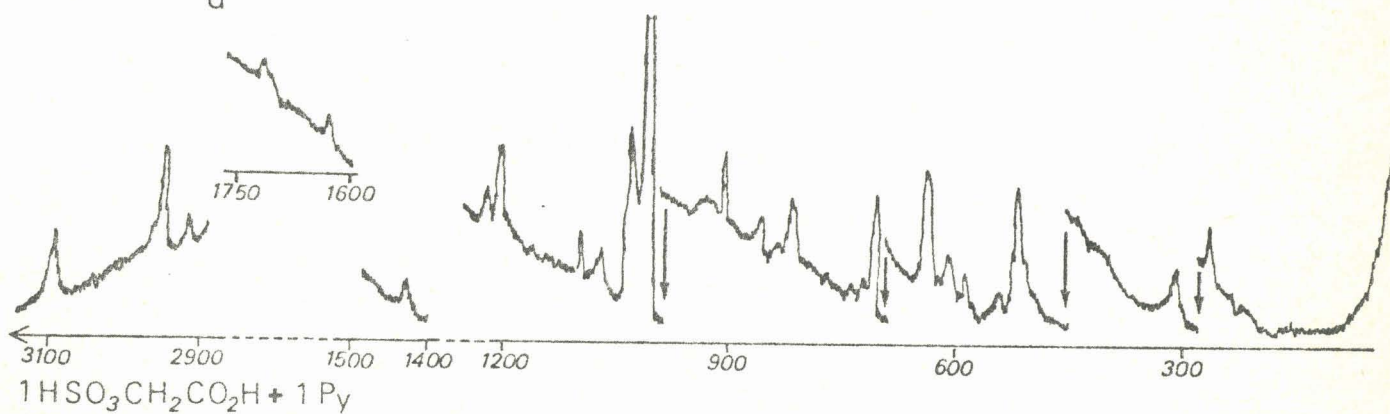
b



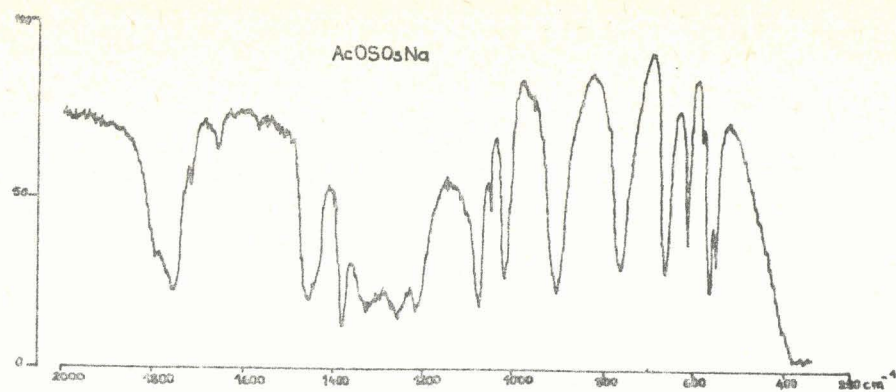
c



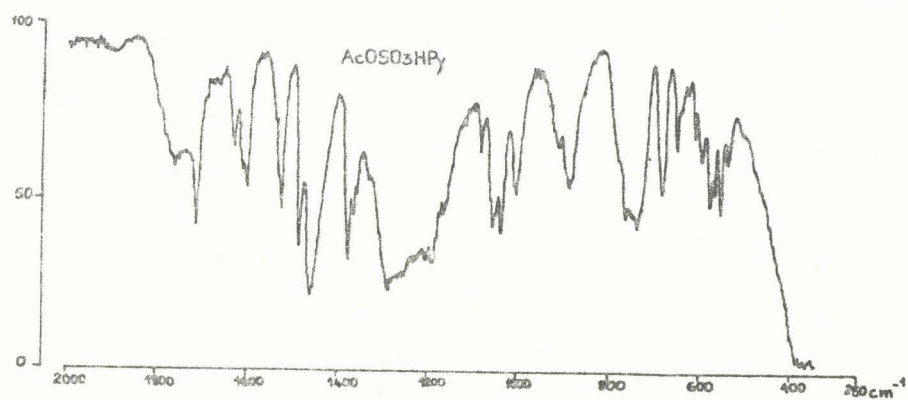
d



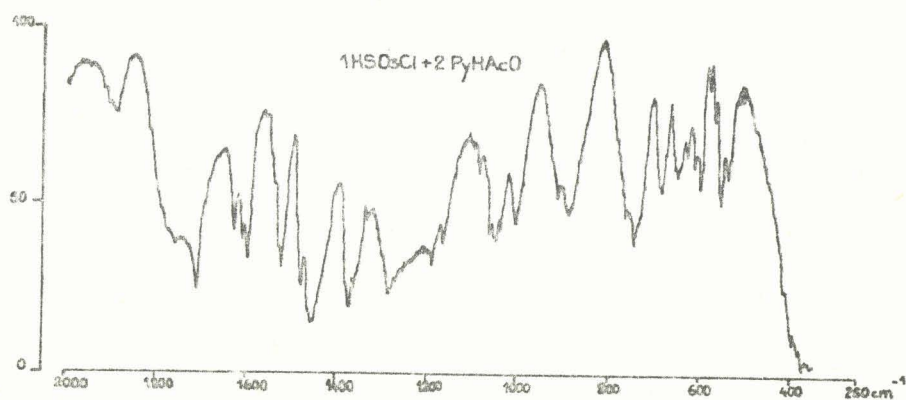




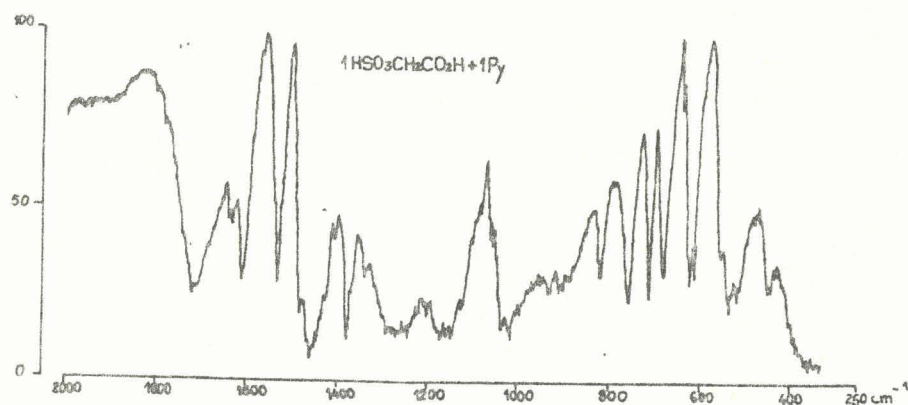
e



f



g



h



Fig I 6 : SPECTRES I.R.

TABLEAU VII : FREQUENCES DES RAIES DE DIFFUSION RAMAN ET D'ABSORPTION I.R.

| SPECTRES RAMAN |      |      |                | SPECTRES I. R.             |                  |                  | NOTRE<br>ATTRIBUTION. | SPECTRE<br>RAMAN<br>$\text{CH}_3\text{O}_2\text{SO}_3\text{H}$<br>(18) |
|----------------|------|------|----------------|----------------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| a              | b    | c    | d              | e                          | f                | g                | h                     |                                                                        |
| 266            | 265  |      | 264<br>307     |                            |                  |                  |                       | $\delta_{\text{OCO}}$                                                  |
| 346            | 318  | 321  |                |                            |                  |                  |                       | $\delta_{\text{OSO}}$                                                  |
| 360            | 340  | 345  |                |                            |                  |                  |                       |                                                                        |
|                | 355  | 358  |                |                            |                  |                  |                       |                                                                        |
| 545            | 544  | 545  | 516            |                            |                  |                  | 445                   | 341                                                                    |
| 558            | 554  | 558  | 540            | 550                        | 540              | 538              | 515                   | 398                                                                    |
| 577            | 568  | 572  |                | 560                        | 555              | 550              | 545                   |                                                                        |
|                | 566  |      | 584            |                            | 570              | 570              |                       | 547                                                                    |
|                | 610  | 610  | 608            |                            | 580              | 580              |                       |                                                                        |
|                |      |      |                |                            | 600              | 600              | 610                   |                                                                        |
| 654            | 637  | 641  | 632            | 615                        | 613              | 612              | 620                   |                                                                        |
|                | 647  | 649  |                | 655                        | 628              | 628              | 640                   |                                                                        |
|                |      |      |                |                            | 652              | 650              |                       |                                                                        |
|                |      |      |                |                            | 688              | 685              | 680                   | 560                                                                    |
| 740            | 737  | 742  | 705            | 748                        | 765              | 760              |                       |                                                                        |
|                |      |      | 812            |                            |                  |                  | 750                   | 764                                                                    |
|                |      |      | 858            |                            |                  |                  | 810                   |                                                                        |
| 909            | 905  | 905  | 902            | 900                        | 892              | 890              | 900                   | 860                                                                    |
|                | 935  |      | { 815<br>940 } |                            | 915              | 912              |                       | 906                                                                    |
|                | 1010 | 1013 | 1004           |                            |                  | 1005             | 940                   |                                                                        |
|                |      |      | 1025           | 1015                       | 1008             |                  | 1010                  |                                                                        |
| 1043           | 1028 | 1033 | 1033           |                            | 1038             | 1038             |                       |                                                                        |
| 1057           | 1046 | 1047 |                | 1050                       | 1050             | 1050             |                       |                                                                        |
|                | 1060 | 1061 |                | 1070                       | 1060             | 1060             |                       |                                                                        |
|                | 1080 | 1080 | 1096           |                            | 1085             | 1085             |                       | 1050                                                                   |
|                | 1096 |      |                |                            |                  |                  |                       |                                                                        |
|                | 1153 |      |                |                            | 1166             | 1168             | 1155                  |                                                                        |
|                | 1192 | 1200 | 1200           |                            | 1192             | { 1180<br>1210 } | 1180                  |                                                                        |
|                | 1220 | 1230 | 1217           | 1220 à 1255<br>1288 à 1297 | 1207             | 1288             | 1280                  | 1220<br>1313                                                           |
| 1430           | 1426 |      | 1427           |                            | 1332             | 1335             |                       | { 1380<br>1440 }                                                       |
|                |      |      |                |                            |                  |                  |                       |                                                                        |
|                |      |      |                |                            | 1530             | 1530             | 1545                  |                                                                        |
|                | 1602 | 1606 |                |                            | 1600             | 1602             |                       |                                                                        |
|                | 1612 | 1617 |                |                            | 1612             | 1610             | 1615                  |                                                                        |
|                | 1631 | 1633 | 1630           |                            | 1630             | 1630             | 1635                  |                                                                        |
| 1733           |      |      | 1716           | { 1680<br>1840 }           | { 1700<br>1800 } | { 1690<br>1800 } | 1725                  | 1806                                                                   |
| 2906           | 2910 | 2937 | 2912           |                            |                  |                  |                       |                                                                        |
| 2932           | 2932 |      | 2944           |                            |                  |                  |                       | { 2590<br>3020 }                                                       |
|                | 3100 | 3100 | 3095           |                            |                  |                  |                       |                                                                        |

. Fréquences propres à l'espèce  $\text{PyH}^+$

BUS  
LILLE

tion dans le tableau VII.

Pour confirmer la formulation (B) nous avons synthétisé l'acétosulfate de pyridinium en transposant les méthodes de Van Peski (13) et Tanghe et Brewer (14) selon



Avant de réaliser les spectres Raman et infrarouge du sel obtenu nous en avons vérifié la pureté. Les résultats de l'analyse chimique sont indiqués dans le tableau VIII.

| 1 g de sel    | H <sup>+</sup> fort   | H <sup>+</sup> faible | S <sup>VI</sup>       | Bilan Pondéral |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Echantillon 1 | 4,57 10 <sup>-3</sup> | 8,99 10 <sup>-3</sup> | 4,52 10 <sup>-3</sup> | 0,99 g         |
| Echantillon 2 | 4,52 10 <sup>-3</sup> | 9,04 10 <sup>-3</sup> | 4,47 10 <sup>-3</sup> | 0,98 g         |

T A B L E A U VIII

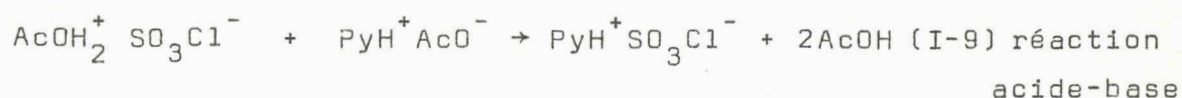
Les spectres (b et f) de l'acétosulfate synthétisé sont identiques à ceux des cristaux isolés précédemment ce qui nous permet de confirmer l'obtention de l'acétosulfate lors du mélange 1PyHSO<sub>3</sub>Cl/ 1 PyHAcO, selon



La présence de chlorure de pyridinium dans le solide obtenu confirme notre hypothèse.



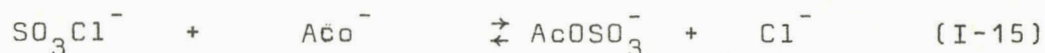
Le schéma I-13 nous permet de compléter l'explication du caractère diacide d'une solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans l'acide acétique :



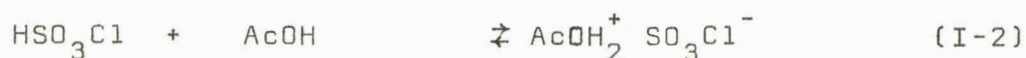
Cette dernière réaction fait intervenir la dissociation de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  selon :



en présence de  $\text{AcO}^-$ , accepteur de  $\text{SO}_3$ . Elle met donc en jeu les pouvoirs sulfonants respectifs des espèces  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{AcOSO}_3^-$ . Nous confirmerons dans le chapitre suivant que l'équilibre :



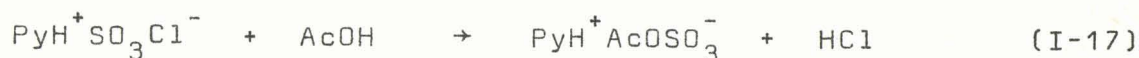
est déplacé vers la droite en présence d'un excès de  $\text{AcO}^-$ . Sans addition d'acétate les équilibres successifs possibles s'écriront



L'acide acétique ayant un faible pouvoir donneur de  $\text{AcO}^-$  ( $K_1 = 10^{-14,45}$ ) l'équilibre I-16, est peu déplacé vers la droite

comme le confirme par ailleurs l'étude spectroscopique de la solution  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  5M dans  $\text{AcOH}$ .

Le chlorosulfate de pyridinium est, de même, peu complexé selon :



ou



(suivant la force relative des acides  $\text{HCl}$  et  $\text{AcOSO}_3\text{H}$ )

Toutefois, comme nous le montrent les schémas I-16 et I-17, les déplacements vers la droite de ces équilibres pourraient être obtenus, en éliminant  $\text{HCl}$  du milieu.

#### IV - ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES RAIES DE VIBRATION DE $\text{AcOSO}_3^-$

Avant de réaliser ces déplacements d'équilibre dont la spectroscopie peut nous rendre compte, il nous a semblé utile d'attribuer les fréquences des raies de vibration de l'espèce  $\text{AcOSO}_3^-$

A cet effet, les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge de  $\text{PyH}^+\text{AcOSO}_3^-$  (synthèse), identiques à ceux des mélanges



ont été comparés à ceux de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (synthèse) (fig. I-5 (a) et fig. I-6 (e)).

Le seul élément de symétrie que possède l'édifice ionique

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3^-$  est un plan ; le groupe ponctuel de symétrie est donc  $C_s$ . Il est alors aisé d'en déduire la représentation irréductible des modes normaux de vibration soit  $\Gamma_v = 11 A' + 16 A''$ . Tous ces modes sont à la fois actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Nous avons également effectué le calcul des modes normaux d'élongation dont la représentation irréductible s'écrit :  $\Gamma_p = 8A' + 2A''$ . Il est assez simple de décrire les élongations dans ce cas car toutes les dégénérescences sont levées. Nous attendons :



Les attributions présentées dans le tableau (VII) ont été réalisées en s'appuyant sur celles effectuées lors de l'étude de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et de ses dérivés (15) celles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (3)(4)(16) et celles de  $\text{PyH}^+$  (17)

Dix sept des 27 modes attendus ont été observés.

Disposant des fréquences des raies de vibration les plus intenses de l'espèce  $\text{AcOSO}_3^-$  nous avons ainsi en notre possession une possibilité d'identifier la présence de cette espèce, aussi, nous avons montré qu'il était possible de préparer l'acétosulfate de pyridinium selon une 3ème voie. Pour cela nous avons repris les travaux de Casadevall, Commeyras, Paillous et Collet (18). Nous avons, dans un premier temps, suivi par potentiométrie l'addition d'une solution M de pyridine à une solution  $3 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{SO}_3$  dans l'acide acétique (fig. I-7).

Nous enregistrons un saut unique de potentiel pour un rapport

$$|\text{SO}_3| / |\text{Py}| = 1$$



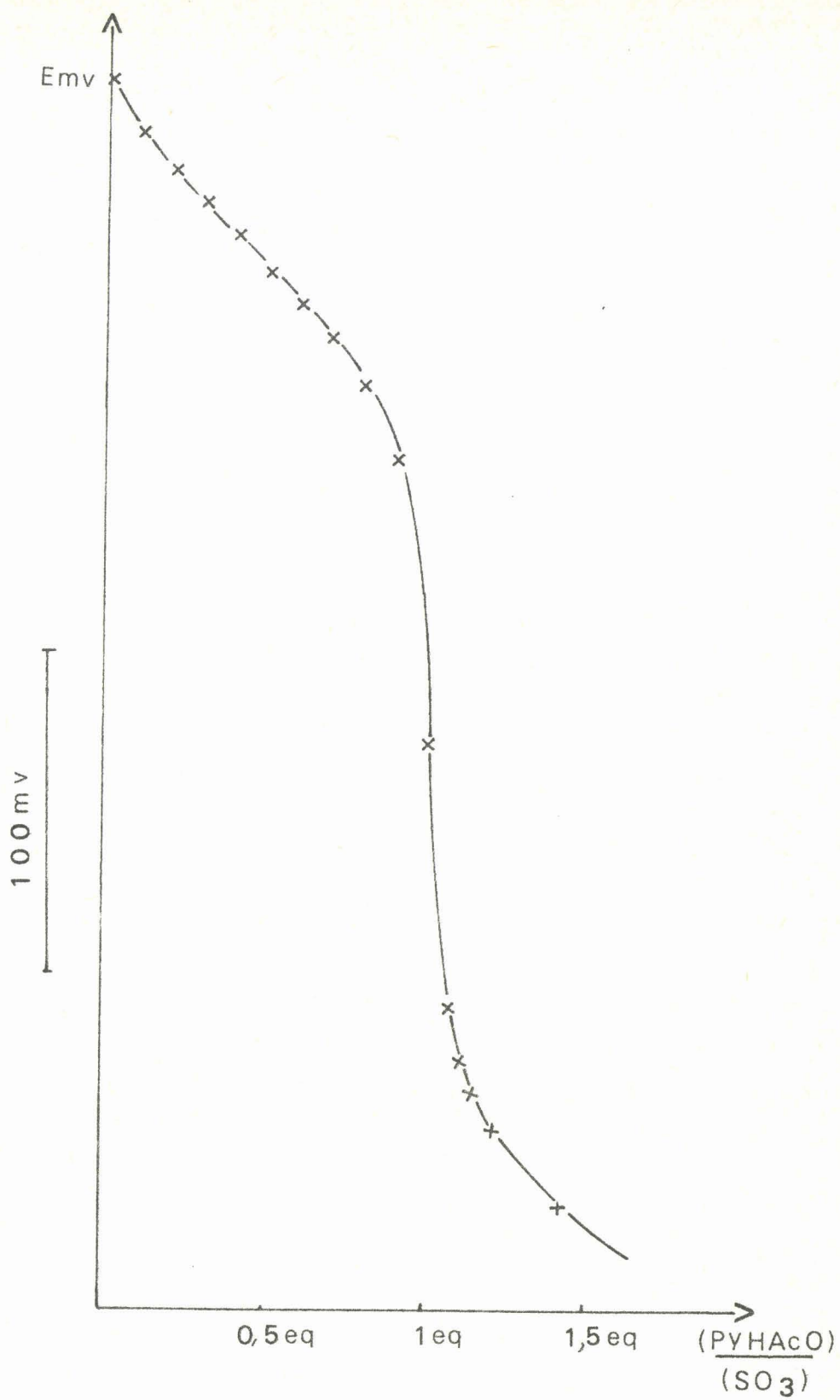
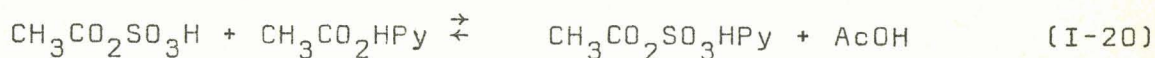
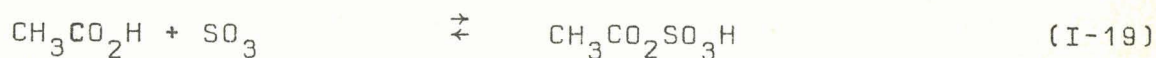


Fig I 7

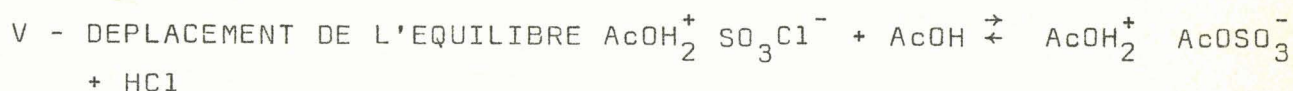
L'espèce  $\text{SO}_3$  dans  $\text{AcOH}$ , ou le composé formé à partir de cette espèce, se comporte donc comme un monoacide.

L'addition d'un gros excès de tétrachlorure de carbone à la solution obtenue en fin de neutralisation nous a permis d'observer un phénomène identique à celui décrit précédemment soit : une démixtion avec apparition lente de cristaux dans la phase supérieure. L'étude spectroscopique infrarouge des cristaux montre que les raies d'absorption sont identiques à celles de l'espèce  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{HPy}$ . Notons toutefois (fig. I-8) que la présence d'une raie à  $1420\text{ cm}^{-1}$  et l'allure de la bande d'absorption située entre  $1700$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  semblent indiquer que l'acétosulfate est mélangé à du carboxyméthane sulfonate de pyridinium. Celui-ci est obtenu par neutralisation par  $\text{PyH}^+\text{AcO}^-$  de l'acide carboxyméthane sulfurique qui a pu se former lors de la préparation de la solution d'anhydride sulfurique. En effet, il suffit d'un échauffement, même local, de la solution pour que l'acide acétosulfurique se transpose en acide carboxyméthane sulfurique (13)(19) (20) (21) (22) (23) (24).

L'obtention de l'acétosulfate de pyridinium peut être schématisé par :

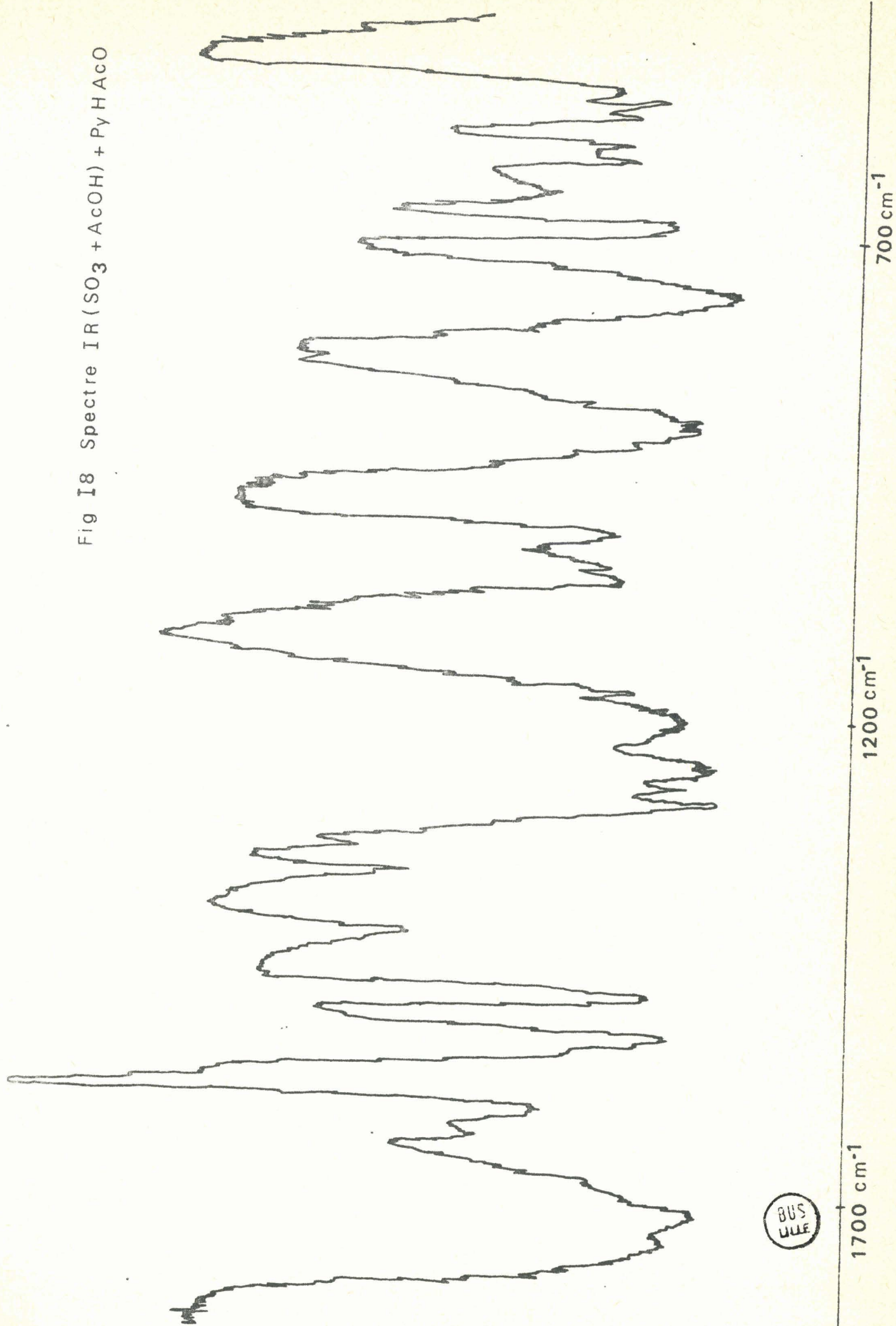


ce résultat sera confirmé dans la suite de ce travail.



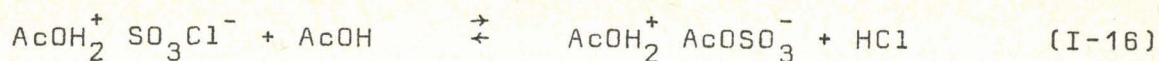
Nous avons supposé que la réaction I-16 était un équilibre peu déplacé. Il était intéressant de montrer que cet équilibre

Fig I8 Spectre IR( $\text{SO}_3 + \text{AcOH}$ ) +  $\text{PyHAcO}$



BUS  
WILE





pouvait évoluer vers la droite, par élimination, sous pression réduite, de HCl.

Nous avons donc réalisé les spectres de diffusion Raman d'une solution 5M d'acide chlorosulfurique dans AcOH soumise à un vide dynamique pendant des temps croissants. Les spectres obtenus sous  $10^{-2}$  mm Hg après 5 mn (spectre 2), 15 mn (spectre 3), 1 heure (spectre 4) et 6 heures (spectre 5) sont comparés à celui de la solution initiale spectre 1 fig. I-9.

Il faut noter qu'en plus du déplacement de l'équilibre, l'abaissement de la pression aura pour effet de faire varier les concentrations par élimination du solvant. Ne disposant pas d'élément de référence privilégié nous avons, au cours de notre étude, augmenté la sensibilité de notre appareillage de manière à maintenir dans les 4 premiers spectres le sommet de la première raie, située vers  $310 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ ), dans la même position relative par rapport à la ligne de base.

Au contraire, dans le cas du spectre 5, nous avons adopté une sensibilité identique à celle utilisée pour réaliser le spectre 1 de manière à disposer d'un élément nous permettant d'observer la modification de l'allure générale du spectre.

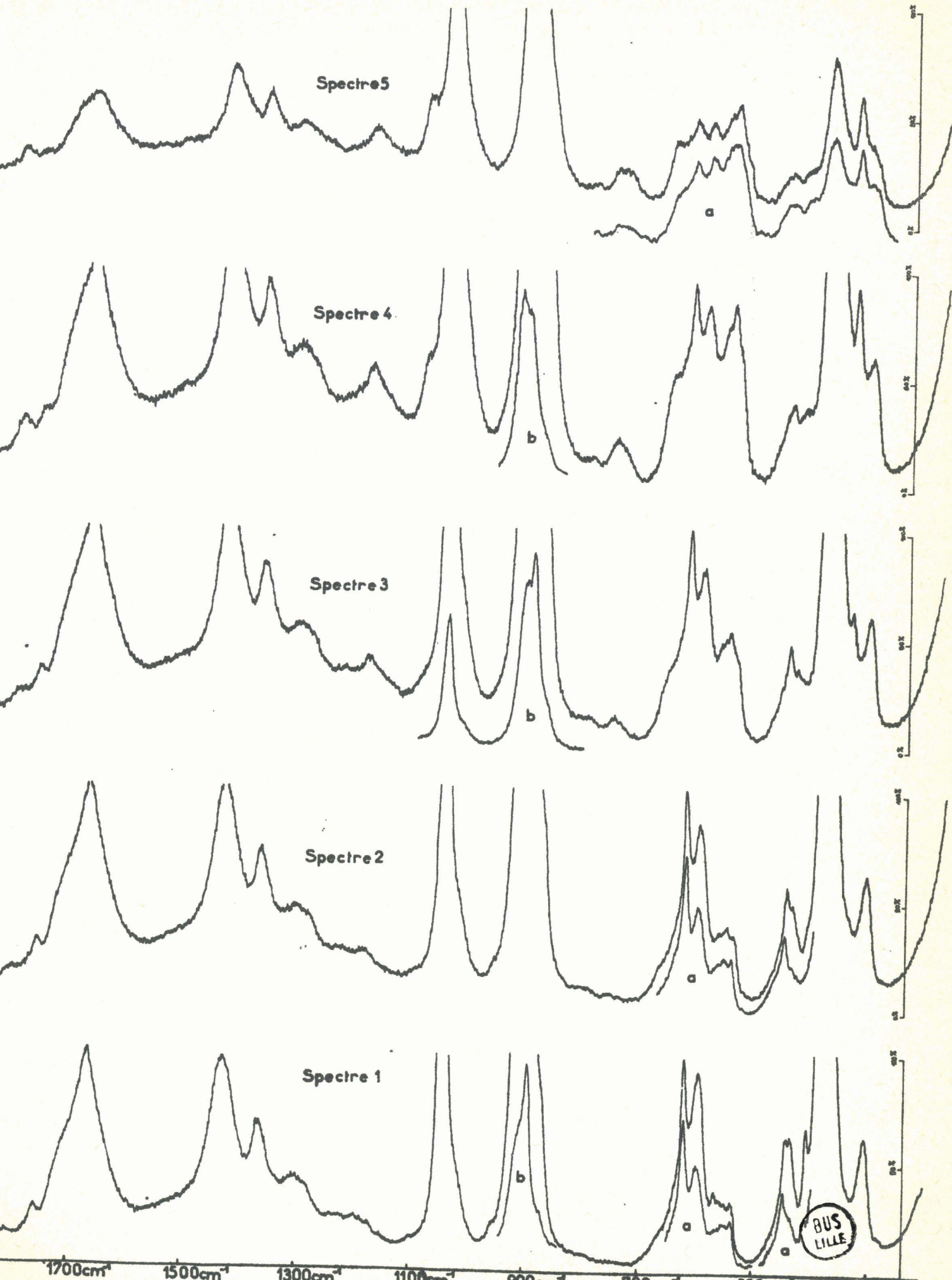
#### Description des spectres

~~~~~

Le spectre 5 comparé au spectre 1 nous permet de constater une nette diminution des intensités des raies caractéristiques de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . La raie  $310 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît plus que sous forme d'un épaulement. La raie la plus intense ( $380 \text{ cm}^{-1}$ ) due à  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  diminue en intensité d'une manière très importante. Ceci nous permet

Fig 19

a: lumière polarisée  
b: sensibilité plus faible





de conclure à la diminution très importante de la concentration en espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

L'abaissement de pression a aussi pour effet d'éliminer de la solution une fraction importante du solvant ceci nous est démontré par la diminution des intensités des raies situées à 436, 598, 619 et  $892\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuables aux mouvements propres de la molécule  $\text{AcOH}$ .

L'élimination d'une partie du solvant permet d'observer une augmentation de l'intensité des raies caractéristiques de l'espèce  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  par rapport à celles de l'acide acétique à 446 et  $910\text{ cm}^{-1}$ . Nous notons également une augmentation de l'importance de l'épaulement s'étalant de 625 à  $660\text{ cm}^{-1}$ . La concentration de l'espèce  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  devient suffisante pour observer la raie caractéristique à  $1183\text{ cm}^{-1}$  non identifiable sur le spectre 1.

Malgré la diminution de la fraction de solvant nous enregistrons une augmentation des intensités des raies de diffusion à 1365 et  $1427\text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont attribuables aux mouvements de déformation des liaisons C-H des groupements  $\text{CH}_3$ . Cette augmentation d'intensité ne peut donc s'expliquer que par l'augmentation des concentrations d'espèces possédant également des groupements  $\text{CH}_3$ ;  $\text{AcOH}_2^+$  peut être l'une d'elles.

Même sans tenir compte de cette dernière remarque l'ensemble des résultats nous permet d'affirmer que l'espèce  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  reste en solution et de plus avec une concentration croissante du fait de l'élimination du solvant.

L'espèce cationique  $\text{AcOH}_2^+$  subsiste alors que l'espèce anionique initiale  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  disparaît ce qui implique qu'une autre espèce anionique sera associée à l'acidium acétique.



Cette hypothèse est confirmée par :

. L'apparition de raies nouvelles à 347, 550, 762 et 1800  $\text{cm}^{-1}$

- celle à 347  $\text{cm}^{-1}$  n'apparaît tout d'abord (spectre 2) que sous la forme d'un épaulement de la raie 380  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  alors que dans le cas du spectre 5 les intensités de ces 2 raies sont comparables.
- La raie à 550  $\text{cm}^{-1}$  apparaît entre les raies 536 et 570  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .
- La raie située à 1800  $\text{cm}^{-1}$  possède une intensité très faible et sa présence n'est décelable que dans les spectres 3, 4 et 5.

. Alors que les intensités des autres raies caractéristiques de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  sont artificiellement maintenues constantes (par augmentation de la sensibilité de l'appareillage), celle de la raie à 1040  $\text{cm}^{-1}$  augmente et se déplace vers les fréquences plus élevées. Ceci est net quand on compare les intensités relatives des 2 raies les plus intenses de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  à 380 et 1040  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres 1 et 5. On peut donc penser qu'apparaît en solution une espèce présentant une raie de diffusion à une fréquence légèrement supérieure à 1040  $\text{cm}^{-1}$ .

. Nous enregistrons une modification de l'épaulement situé entre 615 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité relative de celui-ci augmente, ce qui s'explique par l'augmentation de la concentration en  $\text{AcOH}_2^+$  mais on constate également une modification de sa forme qui se traduit par un élargissement vers des fréquences plus élevées, ce qui peut être expliqué par apparition d'une raie nouvelle vers 660  $\text{cm}^{-1}$ .

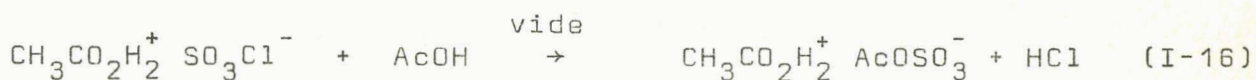
En résumé :

. L'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  disparaît du milieu

- . l'espèce  $\text{AcOH}_2^+$  reste en solution
- . Un ensemble de raies nouvelles apparaît à 347, 550 660, 762, 1050, 1800  $\text{cm}^{-1}$  fréquences très voisines des raies caractéristiques les plus intenses de  $\text{AcOSO}_3^-$  (tableau VII) associé à  $\text{Na}^+$  ou  $\text{PyH}^+$ .

Notons que Commeyras (25) qui a étudié une solution de  $\text{SO}_3$  dans l'acide acétique de concentration voisine de 5M attribue un certain nombre des raies observées à l'ion acétosulfate : 341, 398, 547, 660 764, 1050, 1220; 1320 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirme notre façon de voir.

En conclusion, nous avons prouvé, par l'étude du spectre 1, que l'acide chlorosulfurique se trouve sous forme de chlorosulfate d'acidum acétique dans l'acide acétique. Cette solution évolue si elle est soumise à une pression réduite. Les raies nouvelles mises en évidence sur les spectres 2,3,4 et 5 peuvent être attribuées à l'ion acétosulfate, malgré de légers déplacements par rapport d'une part aux fréquences notées par Casadevall et d'autre part à celles que nous avons attribuées dans notre tableau VII. Ceci est justifié par l'existence d'interactions entre les espèces chimiques puisque nous avons d'une part, les acétosulfates de sodium et pyridinium à l'état solide et d'autre part l'acétosulfate d'acidum acétique en solution dans l'acide acétique. Celui-ci étant obtenu selon :



Cette expérience prouve donc l'existence d'un équilibre dont il serait intéressant de déterminer la constante. Néanmoins, la connaissance des constantes d'acidité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HSO}_3\text{AcO}$  étant nécessaire, nous avons entrepris dans le chapitre suivant, leur mesure.



B I B L I O G R A P H I E - CHAPITRE I -

- (1) R.C PAUL, K.K VASISHT, K.C MALHOTRA et S.S. PAHIL,  
J.Sc. Ind.Res., 1962, (21B) p. 526 .
- (2) J.C FISCHER,  
Thèse 3ème cycle , Lille, 1972.
- (3) A. CASADEVALL, G. CAUQUIL et R. CORRIU ,  
Bull. Soc. Chim., 1964, (2), p. 187.
- (4) S. FENEANT-AYMARD ,  
Mémor. Serv. Chim. Etat., 1952, (37), p. 298
- (5) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON,  
Can. J. Chem., 1962, (40) p. 644.
- (6) Y.AUGER,  
Thèse Docteur Ingénieur , Lille, 1970.
- (7) D.J. STUFKENS et H. GERDING,  
Rec.Trav. Chim., Pays-Bas, 1970, (89), p. 417.
- (8) H. GERDING et J.W. MAARSEN ,  
Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1958, (77), p. 374.
- (9) R. CORRIU, G. DABOSI et A. GERMAIN,  
Bull. Soc. Chim., 1972, (4), p. 1617.
- (10) J.C. FISCHER, Y.AUGER, M.WARTEL,  
C.R. Acad, Sc., 1972, (274), p. 1446.
- (11) P.PIERENS ,  
Thèse 3ème cycle , Lille, 1975.
- (12) J. BIZOT,  
Bull. Soc. Chim., 1967 , (1), p. 151 .



- [13] A.J. VAN PESKI,  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1921, (40), p. 103.
- [14] L.J. TANGHE et R.J. BREWER,  
Anal. Chem., 1968, 40 (2), p. 350.
- [15] Y.AUGER, P.LEGRAND, E.PUSKARIC, F. WALLART et S.NOEL,  
Spectro. Chim. Acta, 1971, (27A), p. 1351.
- [16] K. ITOH et H.J. BERNSTEIN ,  
Can.J.Chem., 1956, (34), p. 170.
- [17] M. CAMELOT ,  
Thèse 3ème cycle, Besançon, 1968.
- [18] A. CASADEVALL, A. COMMEYRAS, P. PAILLOUS et H. COLLET,  
Bull. Soc. Chim., 1970, (2), p. 719 .
- [19] M. FRANCHIMONT,  
C.R.Acad.Sc., 1881, p. 1054.
- [20] R. CORRIU ,  
Thèse d'Etat, Montpellier, 1961.
- [21] RUSSEL et CAMERON ,  
J.Amer. Chem. Soc., 1938, p. 1345.
- [22] T.F. MURRAY et W.D KENYON ,  
J. Amer. Chem. Soc., 1940, (62), p. 1230.
- [23] D.P.N. SATCHELL et E.A. JEFFERY,  
J.Chem. Soc., 1962, p. 1887.
- [24] E.A. JEFFERY et D.P.N SATCHEL,  
J.Chem. Soc., 1962, p. 1913.
- [25] A. COMMEYRAS ,  
Thèse doc. ès Sciences, Montpellier, 1965 .

## CHAPITRE II

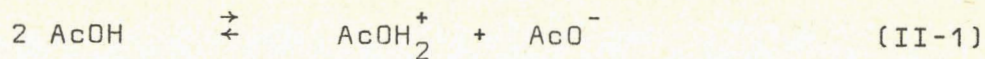
### COMPARAISON DES CONSTANTES D'ACIDITÉ DE $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ET $\text{HAcOSO}_3$ A CELLE DE $\text{H}_2\text{SO}_4$ DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

#### I - GENERALITES : RAPPELS DES NOTIONS ACIDES-BASES DANS $\text{AcOH}$

L'acide acétique dont la constante diélectrique est 6,21 à 25°C (1) fait partie des solvants peu dissociants ( $\epsilon < 10$ ) dans lesquels la fraction d'un composé dissous, dissocié en ions, peut être négligée simplifiant ainsi les raisonnements car les réactions se produisent, alors entre molécules ou paires d'ions.

De plus, contrairement aux solvants inertes, les molécules  $\text{AcOH}$  du solvant peuvent jouer tour à tour le rôle d'acide ou base vis à vis des solutés introduits et modifier les réactions.

L'acide acétique, symbolisé par  $\text{AcOH}$ , peut se dissocier avec transfert de proton selon :



simplifié parfois en écrivant :



caractérisé par :

$$K_i = |\text{AcO}^-| |\text{AcOH}_2^+| = |\text{AcO}^-| |\text{H}^+| = 10^{-14,45} \quad * \quad (2)$$

### 1) Influence de la basicité

Le solvant AcOH est une base très faible et les acides tels que HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont des acides faibles dans ce solvant. L'acide perchlorique est un acide fort existant sous forme de paires d'ions AcOH<sub>2</sub><sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>



La constante de dissociation ionique étant :

$$K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} = \frac{|\text{AcOH}_2^+| |\text{ClO}_4^-|}{|\text{AcOH}_2^+ \text{ ClO}_4^-|} = 10^{-4,85} \quad (3)$$

Il est habituel de placer la limitation par les propriétés basiques du solvant à la position occupée par HClO<sub>4</sub> (3).

### 2) Influence de l'acidité

\* | | symbolisant l'activité.



Le solvant AcOH est un acide assez fort et des bases telles que  $\text{NH}_3$ , la pyridine et la N-N-diéthylaniline sont considérées comme des bases fortes (4) et se trouvent donc en solution sous forme d'acétates ( $\text{AcO}^-\text{M}^+$ ).

L'échelle côté basique sera donc limitée par la dissociation de ces acétates.

Le "domaine utilisable" dans l'acide acétique est de 9,6 unités. C'est le pK de réaction entre un acide fort tel  $\text{AcOH}_2^+ \text{ClO}_4^-$  et une base forte comme  $\text{PyH}^+ \text{AcO}^-$  (4).



### 3) Définition du pH

Bien que la constante diélectrique soit nettement plus faible que celle de l'eau ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$ ), il existe une certaine quantité de protons solvatés, ce qui permet, par analogie avec le solvant : eau, de définir un pH selon  $\text{pH} = -\log |\text{AcOH}_2^+|$  que nous écrirons  $\text{pH} = -\log |\text{H}^+|$ .

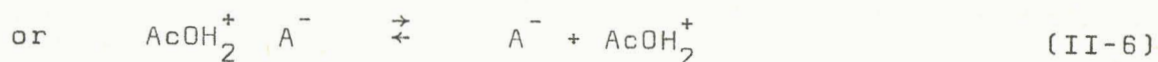
### 4) Titrage acide base

Dans le cas du titrage d'un acide HA fort par une base B forte nous assistons à la réaction :



à laquelle correspond la constante :

$$K = \frac{|\text{BH}^+ \text{A}^-|}{|\text{BH}^+ \text{AcO}^-| |\text{AcOH}_2^+ \text{A}^-|}$$



avec

$$K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} = \frac{|\text{AcOH}_2^+| |\text{A}^-|}{|\text{AcOH}_2^+ \text{A}^-|}$$

ce qui conduit à

$$\frac{1}{K} = \frac{|\text{BH}^+ \text{AcO}^-| |\text{AcOH}_2^+| |\text{A}^-|}{K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} |\text{BH}^+ \text{A}^-|} \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}}^{\text{H}^+} - \text{pK} + \log \frac{|\text{BH}^+ \text{AcO}^-| |\text{A}^-|}{|\text{BH}^+ \text{A}^-|}$$

Le pH nous permettra donc de suivre la réaction de neutralisation, mais il sera impossible d'en déduire simplement la constante d'acidité  $K_{\text{HA}}^{\text{H}^+}$  en raison de la présence de la constante de la réaction K dans l'expression de pH.

### 5) Mesure du pH

Une électrode de verre prend, dans l'acide acétique, un potentiel que l'on peut relier au pH de la solution par la fonction linéaire  $E = a - b \text{ pH}$ .

Après de nombreux essais nous avons opté pour l'électrode à remplissage de mercure au détriment de celle à remplissage d'AcOH (cf. Annexe Expérimentale) ; le potentiel d'équilibre étant plus

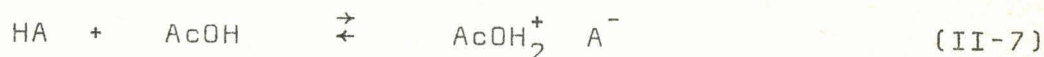
rapidement stabilisé et la reproductibilité meilleure. Les coefficients  $a$  et  $b$ , caractéristiques de l'électrode, peuvent être déterminés par l'utilisation de solutions de pH connus :

. d'une part une solution de perchlorate de sodium dont le pH = 6,3 (5)

. d'autre part d'une solution  $10^{-1}M$  d'acétate de pyridinium dont le pH, calculé par Le Port (4) est : 10,9.

#### 6) pH d'une solution d'acide pur

L'acide HA dissous dans AcOH est ionisé suivant :



$AcOH_2^+ A^-$  se dissocie selon (II-6)

La force de l'acide HA peut être définie par :

$$k_i = \frac{|AcOH_2^+ A^-|}{|HA|} \quad \text{et} \quad k_d = \frac{|AcOH_2^+| |A^-|}{|AcOH_2^+ A^-|}$$

La constante d'acidité globale de HA peut s'écrire :

$$K_{HA}^{H^+} = \frac{|AcOH_2^+| |A^-|}{|AcOH_2^+ A^-| + |HA|} = \frac{k_i k_d}{1 + k_i}$$

Dans toutes ces expressions on peut assimiler concentration ( ) et activité | | car :



a) les concentrations des espèces non chargées sont toujours faibles ( $\leq 10^{-2}$  M)

b) les électrolytes utilisés ont des constantes de dissociation très faibles généralement inférieures à  $10^{-5}$  (6)

Si l'on admet que  $\text{AcO}_2\text{H}^+\text{A}^-$  est peu dissocié, c'est à dire que  $|\text{A}^-|$  est faible on peut écrire :

$$C^0 = |\text{HA}| + |\text{AcOH}_2^+\text{A}^-| + |\text{A}^-| \approx |\text{HA}| + |\text{AcOH}_2^+\text{A}^-|$$

en négligeant l'espèce  $\text{AcOH}_2^+$  apportée par le solvant :

$$|\text{AcOH}_2^+| = |\text{A}^-| \quad \text{et} \quad K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} = \frac{|\text{AcOH}_2^+|^2}{C_0} = \frac{|\text{H}^+|^2}{C_0}$$

$$\text{ou } \text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} - 1/2 \log C_0$$

donc

$$\text{p}K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} = 2\text{pH} + \log C_0$$

Connaissant la concentration d'un acide  $\text{HA}_1$  en solution, la mesure du pH permet d'atteindre la constante de dissociation globale de cet acide.

## II- RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1) Pente de l'électrode

L'électrode de verre présente une légère dérive avec le temps,

il était donc nécessaire de déterminer avant chaque expérience ses paramètres a et b en utilisant des solutions de pH connus.

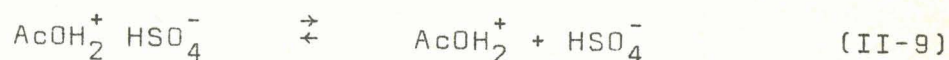
Dans le tableau I nous reportons quelques valeurs de a et b mesurées au cours d'un trimestre, en prenant pour une solution de perchlorate de sodium le pH égal à 6,3 et égal à 10,9 pour une solution décimolaire d'acétate de pyridinium.

	$E_{\text{verre}}/E_{\text{ref}}$	$E_{\text{verre}}/E_{\text{ref}}$	$E_{\text{verre}}/E_{\text{ref}}$	$E_{\text{verre}}/E_{\text{ref}}$
$\text{NaClO}_4$ 0,236M	+322 mV	+ 264	+ 251	+ 240
$\text{PyHAcO}$ 0,1 M	+ 46 mV	+ 6	+ 6	- 13,5
b/unité de pH	60 mV	56 mV	53	55 mV
a	698 mV	617 mV	586,5	586,5mV

T A B L E A U I

## 2) Détermination du $pK_{\text{HA}}^{\text{H}^+}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ par addition d'une solution d'acide sulfurique au solvant $\text{AcOH}$

Dans le paragraphe I , nous avons montré que dans l'acide acétique le comportement d'une solution d'acide sulfurique peut-être traduit par les schémas :





avec

$$K_{H_2SO_4}^{H^+} = \frac{|AcOH_2^+| |HSO_4^-|}{|H_2SO_4| + |AcOH_2^+ HSO_4^-|}$$

Nous avons vérifié l'exactitude de la relation  $pK_{HA}^{H^+} = 2PH + \log C$  en traçant  $pH = f(\log C)$  à partir des mesures de potentiels traduites en pH, lors de l'addition d'une solution 1,5 M d'acide sulfurique dans AcOH à 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La courbe obtenue est reproduite sur la figure (II-1).

Nous obtenons une droite dont la pente est de - 0,435 unité de pH/ unité de log , soit légèrement plus faible que la valeur théorique ( -0,5 unité).

Par extrapolation pour  $\log C=0$  on obtient  $pH = \frac{pK_{H_2SO_4}^{H^+}}{2} = 3,5,$

donc  $pK_{H_2SO_4}^{H^+} = 7$  . Cette valeur est comparable à celle proposée par Bruckenstein et Kolthoff (2) :  $7,24 \pm 0,01$  et à celles déterminées plus récemment :  $7,4 \pm 0,2$  (4) et  $7,25$  (3).

La faible différence observée, entre notre valeur et celles données dans la bibliographie, peut dépendre de la méthode de purification du solvant. Il faut noter que l'influence de l'eau est considérable puisque l'addition de 1% d'eau modifie, la valeur du  $pK_B$  de NaAcO de 2,23 unités (7) . Notre solvant contenait toujours moins de 50 ppm d'eau. . Il était intéressant de comparer cette valeur (proche des données bibliographiques à celles des acides  $HSO_3Cl$  et  $HAcOSO_3$ .

### 3) Détermination des $pK_{HA}^{H^+}$ des acides $HSO_3Cl$ et $HAcOSO_3$

#### a) $HSO_3Cl$



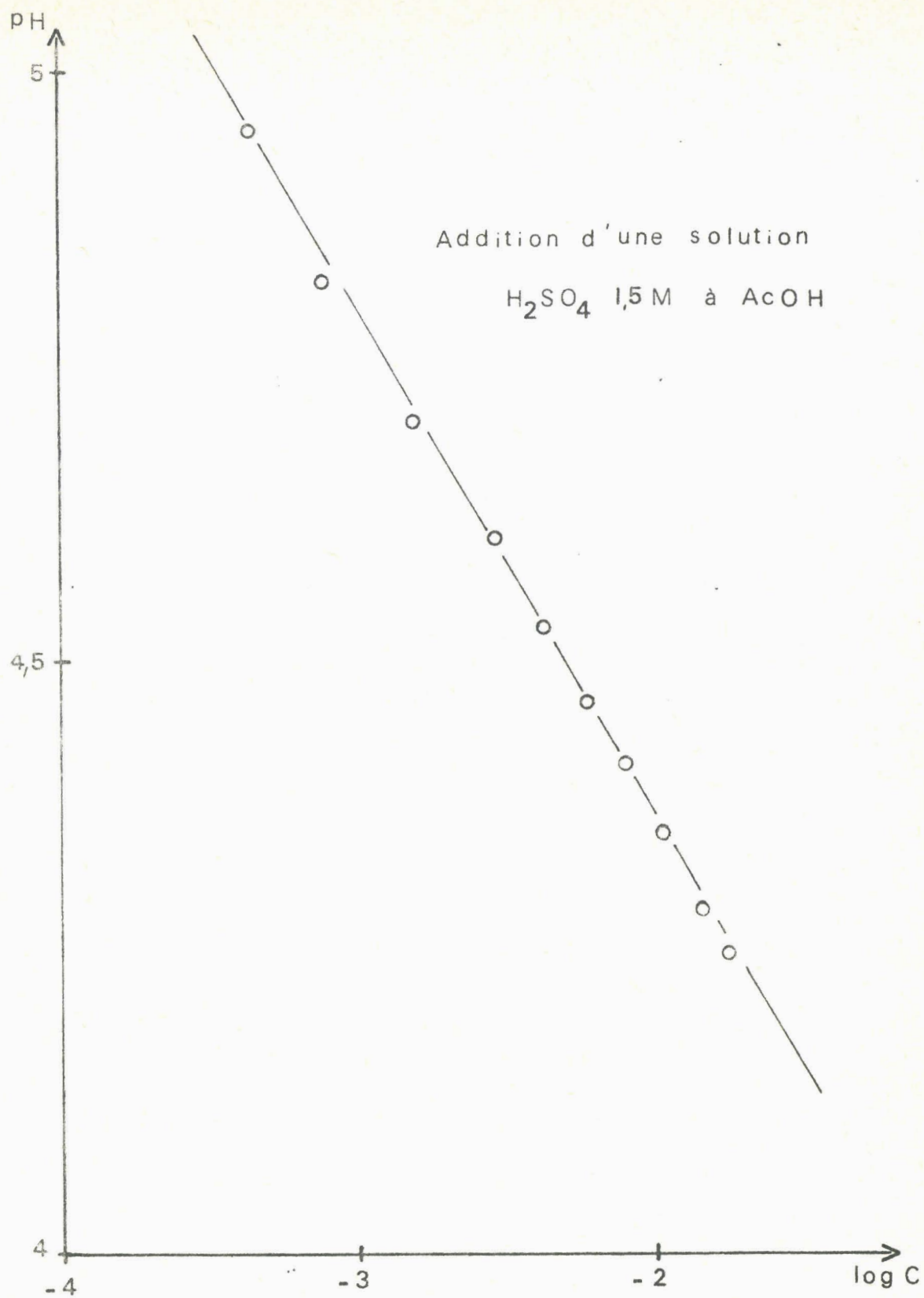
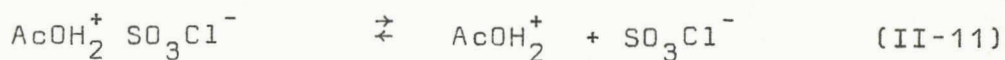
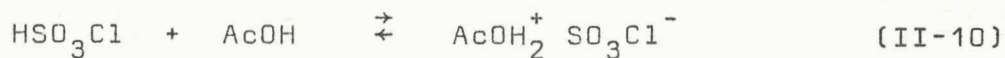


Fig II 1



Nous avons montré dans le premier chapitre que l'acide chloro-sulfurique réagissait sur le solvant AcOH selon :



avec

$$K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} = \frac{|\text{AcOH}_2^+| |\text{SO}_3\text{Cl}^-|}{|\text{HSO}_3\text{Cl}| + |\text{AcOH}_2^+ \text{SO}_3\text{Cl}^-|}$$

A l'aide d'une technique identique à celle décrite dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé :

$$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}$$

La solution acide de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  utilisée est 0,544 M, le volume du solvant  $30 \text{ cm}^3$  et on trace  $\text{pH} = f \{ \log .C \}$ ; les valeurs de pH étant calculées à partir des potentiels. La figure II-2 reproduit la courbe obtenue. Les points expérimentaux peuvent être regroupés sur 2 droites parallèles. La discontinuité se produisant pour une concentration en  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ajouté de l'ordre de la concentration en eau du solvant.

$$(A) \quad C \leq 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$(B) \quad C \geq 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

Il y a discontinuité pour  $C \neq 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$  d'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Cette valeur est voisine de la quantité d'eau présente dans la cellule. Notons que le même type de phénomène a été enregistré par Fischer (12) lors de l'étude des solutions de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  par la méthode des indicateurs de Hammett.

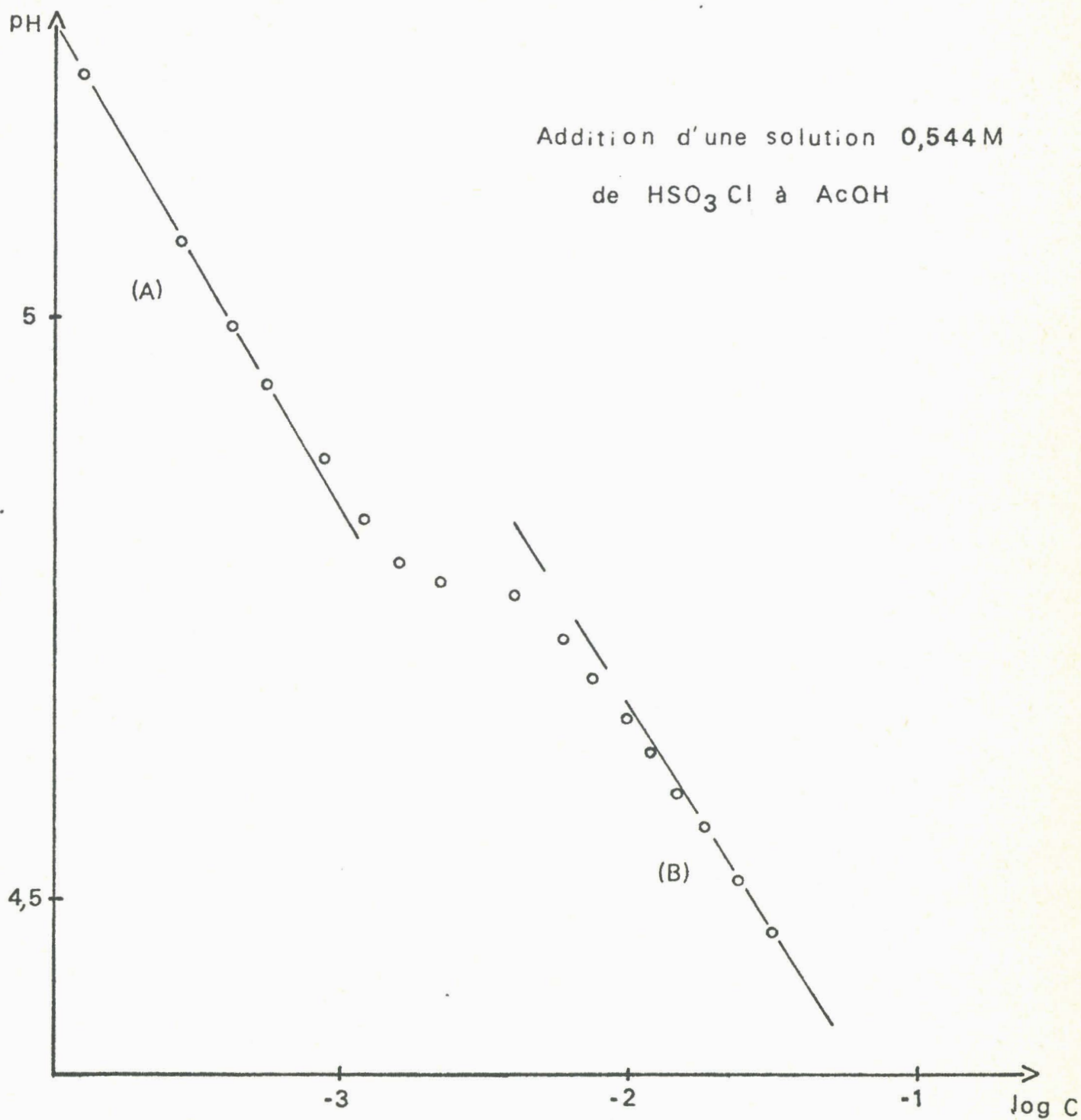


Fig II 2





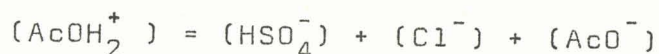
On peut donc admettre que sur la première partie de la courbe (A) figurent les pH de mélanges équimoléculaires  $H_2SO_4 - HCl$ , la seconde partie (B) est relative à  $HSO_3Cl$ .

D'une manière qualitative nous notons que  $HSO_3Cl$  est un acide plus faible que le mélange  $H_2SO_4 - HCl$ .

Les droites A et B ont respectivement pour valeur de pente : -0,41 et - 0,40 unité de pH/unité de log.

Le mélange équimoléculaire (partie A) se comporte comme un acide de  $pK_{HA}^{H^+} = 7,2$  ( $pK_{HA}^{H^+} = 2pH$  pour  $\log = 0$ ).

Pour un tel mélange on a, à chaque instant :



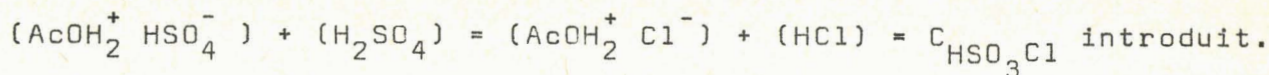
or

$$(HSO_4^-) = \frac{K_{H_2SO_4}^{H^+} [(AcOH_2^+ HSO_4^-) + (H_2SO_4)]}{(AcOH_2^+)}$$

$$(Cl^-) = \frac{K_{HCl}^{H^+} [(AcOH_2^+ Cl^-) + (HCl)]}{(AcOH_2^+)}$$

$$(AcO^-) = \frac{K_1}{(AcOH_2^+)}$$

Les constantes  $K_{HA}^{H^+}$  et  $K_1$  sont faibles donc :



$$(\text{AcOH}_2^+) = \sqrt{K_1 + C \left( K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} + K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+} \right)}$$

or,  $K_1 = 10^{-14,45}$  sera toujours négligeable devant  $\text{CK}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+}$  ( $C \geq 10^{-4}$ )

$$\text{donc } \text{pH} = -1/2 \log C - 1/2 \log \left( K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} + K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+} \right)$$

pour  $\log C = 0$   $\text{pH} = -1/2 (10^{-7} + 10^{-8,8}) \approx 3,5$  soit une valeur identique à celle déterminée précédemment lors de l'étude de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seul en solution.

Nous pouvons donc négliger l'acidité de HCl par rapport à celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le cas de mélanges équimoléculaires.

La partie (A) de la courbe  $\text{pH} = f(\log C_{\text{HSO}_3\text{Cl}})$  permet donc d'obtenir  $\text{KH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} = 7,2$ . L'écart entre cette valeur et celle déterminée lors de l'étude précédente ne peut s'expliquer que par une réponse différente de l'électrode en milieu anhydre.

En effet :

. Dans le cas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l'étalonnage de l'électrode indicatrice et l'addition de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont réalisés dans un solvant ayant la même teneur en eau ( $\approx 50$  p.p.m)

. Dans le cas de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  l'étalonnage est effectué dans les mêmes conditions mais lors de l'addition de l'acide celui-ci fait disparaître par hydrolyse les dernières traces d'eau contenues dans le solvant.

Notons que Pierens (8) constate un comportement identique de l'électrode indicatrice lors de l'étude de solutions de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans le sulfolane sans électrolyte.

Des essais d'étalonnage de l'électrode dans des solutions tampons contenant des tamis moléculaires se sont avérés impossibles en raison des propriétés faiblement basiques de ce déshydratant.

Pour  $C_{\text{HSO}_3\text{Cl}}$  introduit  $> 6,3 \cdot 10^{-3}$  on a en solution :

$\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  et cette fois

$$(\text{AcOH}_2^+) = (\text{AcO}^-) + (\text{HSO}_4^-) + (\text{SO}_3\text{Cl}^-) + (\text{Cl}^-)$$

Nous avons montré que  $(\text{AcO}^-)$  et  $(\text{Cl}^-)$  sont négligeables par rapport à  $(\text{HSO}_4^-)$

$$(\text{HSO}_4^-) = \frac{K \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} C_{\text{H}_2\text{O}}}{(\text{AcOH}_2^+)}$$

$$(\text{SO}_3\text{Cl}^-) = \frac{K \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3\text{Cl}]} (C_{\text{HSO}_3\text{Cl}} - C_{\text{H}_2\text{O}})}{(\text{AcOH}_2^+)}$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  = concentration initiale en eau du solvant

$C_{\text{HSO}_3\text{Cl}}$  = concentration en  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  introduit.

Pour une même valeur de  $\log C$  nous enregistrons un  $\Delta\text{pH} < 0,25$  unité entre les points figurant sur les droites (A) et (B) ce qui



présume un  $\Delta pK_{HA}^{H^+} < 0,5$  donc l'acidité de  $H_2SO_4$  sera négligeable devant celle de  $HSO_3Cl$  quand  $(C_{HSO_3Cl} - C_{H_2O})$  sera nettement supérieur à  $C_{H_2O}$ .

$$\text{Pour } \log C = 0 \quad \frac{C_{HSO_3Cl} - C_{H_2O}}{C_{H_2O}} > 10^6 \quad \text{et} \quad \Delta pK = 0,4$$

$$pK_{HSO_3Cl}^{H^+} = 7,4$$

L'acide chlorosulfurique est donc un acide plus faible que  $H_2SO_4$  dans l'acide acétique, ce qui a déjà été observé dans plusieurs solvants de faible constante diélectrique :  $CF_3CO_2H$  (9) et  $CHCl_3$  (10).

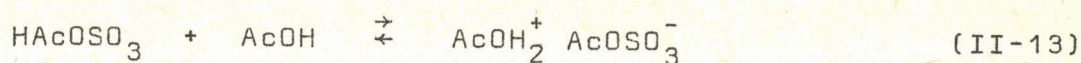
## b) $H AcOSO_3$

Le premier chapitre a montré qu'il était possible de préparer une solution de  $H AcOSO_3$  en traitant sous vide dynamique une solution de  $HSO_3Cl$  dans  $AcOH$ . Nous avons préféré utiliser une technique plus rapide ; en réalisant un mélange  $AcOH + SO_3$  (11).

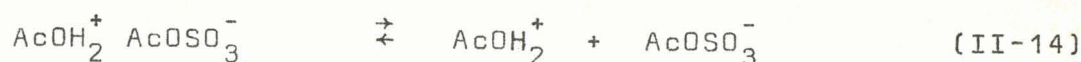


La solution a été préparée à basse température avec agitation constante de manière à éviter la transposition de l'acide acétosulfurique en acide carboxyméthane sulfurique.

On peut traduire le comportement acide de  $HAcOSO_3$  dans  $AcOH$  par :



L'acétosulfate d'acidium acétique se dissociant selon :



$$K^{\text{H}^+} = \frac{|\text{AcOH}_2^+| |\text{AcOSO}_3^-|}{|\text{AcOH}_2^+ \text{AcOSO}_3^-| + |\text{HAcOSO}_3|}$$

Nous avons ajouté une solution 0,737 M de  $\text{AcOSO}_3\text{H}$  à 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique (les pH étant calculés à partir des potentiels mesurés) nous traçons  $\text{pH} = f(\log C)$  figure II-3.

α) présentation des résultats obtenus

Ici encore le graphe de la fonction  $\text{pH} = f(\log C)$  peut-être décomposé en deux parties selon que  $C$  est  $\leq 1,25 \cdot 10^{-3}$  M ou  $C > 4 \cdot 10^{-3}$  M.

"La discontinuité" apparaît pour une valeur de  $\log C$  voisine de celle pour laquelle le graphe de  $\text{pH} = f(\log C_{\text{HSO}_3\text{Cl}})$  présente également une discontinuité; soit une valeur proche de la concentration en eau du solvant ( 50 p.p.m)

La première partie du graphe (C) est dans ce cas située au dessus de la seconde (D) . Ceci implique que l'acide prédominant dans cette première partie est plus faible que celui dont le  $\text{pK}^{\text{H}^+}$  peut être calculé à partir de la droite D.

Une première exploitation du graphe nous permet de calculer l'écart entre les 2 valeurs de  $\text{pK}^{\text{H}^+}$  en relevant le  $\Delta\text{pH}$  pour une

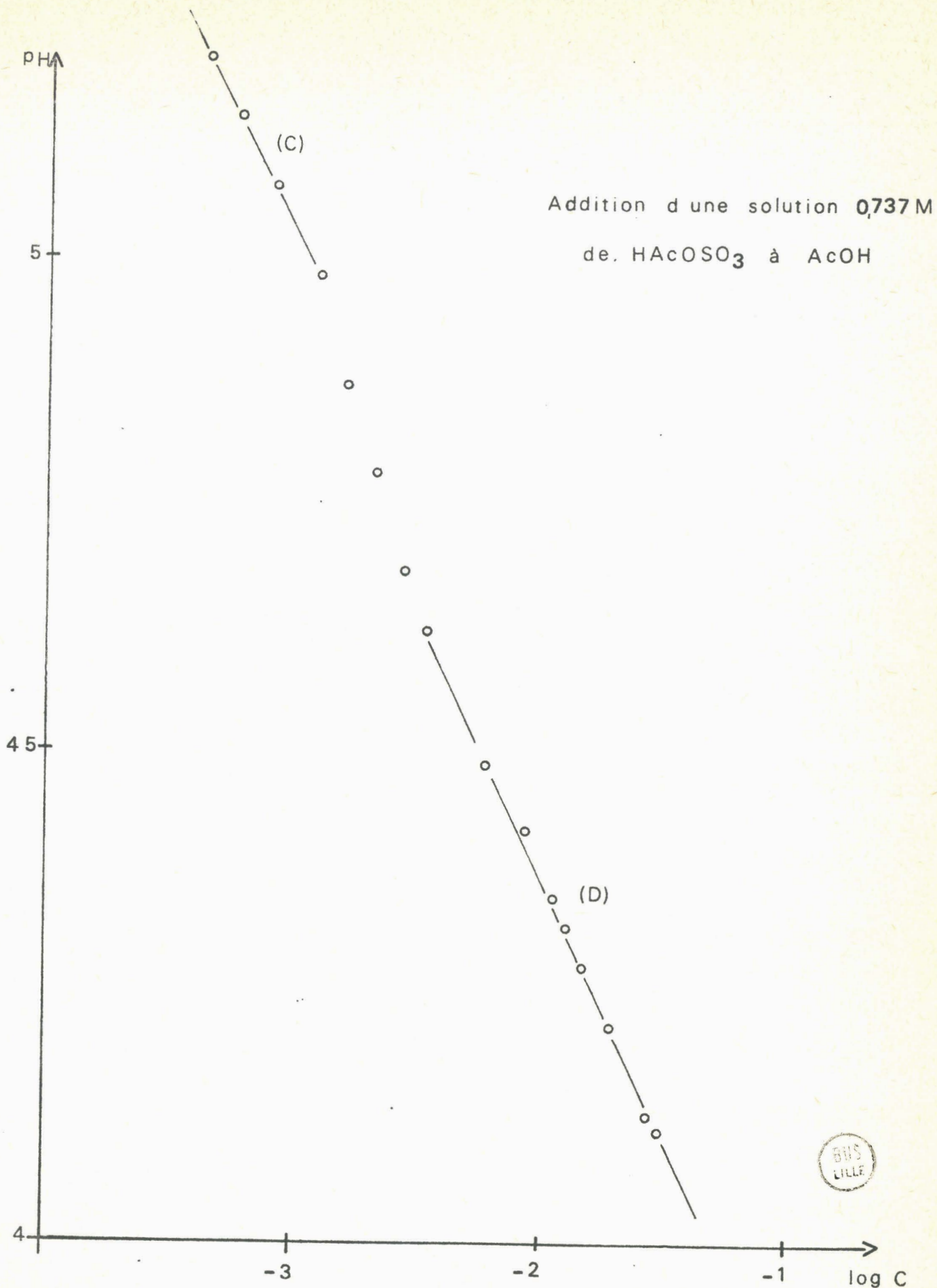


Fig II 3





même valeur de  $\log C$  soit  $\Delta pK^{H^+} \neq 0,30$  dans la gamme de concentration étudiée.

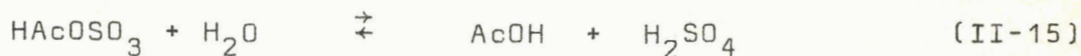
Les droites (C) et (D) ont des pentes de  $-0,50$  et  $-0,52$  unité de  $pH$ / unité de  $\log$ .

Les extrapolations du  $pH$  pour  $\log C = 0$  permettent de calculer les  $pK^{H^+}$  -

$$pK_{(C)}^{H^+} = 7, \quad pK_{(D)}^{H^+} = 6,65.$$

#### β) Discussion des résultats

L'hydrolyse de  $HAcOSO_3$  est traduite par :



nous retrouvons comme  $pK_{(C)}^{H^+}$  celui de l'acide sulfurique.

L'acide acétosulfurique est donc un acide plus fort que l'acide sulfurique qui, lui même, est plus fort que l'acide chlorosulfurique. Notons que ces trois acides sont situés entre l'acide fort  $HClO_4$   $pK^{H^+} = 4,85$  (3) et l'acide faible  $HCl$   $pK^{H^+} = 8,8$  (4).

#### 4) Détermination des constantes d'acidité de $H_2SO_4$ et $HAcOSO_3$ par étude des courbes de neutralisation.

##### a) $pH$ au cours du titrage

Nous nous proposons de doser un acide  $HA$  ( $H_2SO_4$ ,  $HSO_3Cl$ ,  $HAcOSO_3$ )

à la concentration  $C_0$  par l'acétate de pyridinium  $\text{PyHAcO}$ .

. Avant le point équivalent nous aurons une solution contenant  $\text{HA}$  et  $\text{PyHA}$  ( $\text{HA}$  et  $\text{PyHA}$  symbolisant l'ensemble des formes dissociées et non dissociées de l'acide dosé et du sel formé) lors de la réaction



auquel correspond la constante

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{HA}][\text{PyHAcO}]}{[\text{PyHA}]}$$

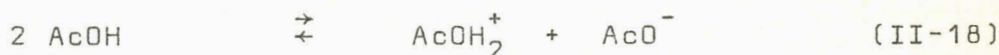
Si nous appelons : \*  $K_c$  la constante de dissociation de  $\text{PyHA}$



$$K_c = \frac{[\text{PyH}^+][\text{A}^-]}{[\text{PyHA}]} \quad \text{où} \quad |\text{PyHA}| = |\text{PyHA}|_m + |\text{PyH}^+\text{A}^-| \quad *$$

\* L'indice  $m$  signifiant non ionisé.

\*  $K_i$  le produit ionique du solvant



$$K_i = [\text{H}^+][\text{AcO}^-] \quad \text{où} \quad [\text{H}^+] = [\text{AcOH}_2^+]$$

\*  $K_{\text{HA}}^{\text{H}^+}$  la constante d'acidité de  $\text{HA}$



$$K_{HA}^{H^+} = \frac{|H^+| |A^-|}{|HA|} \quad \text{où} \quad |HA| = |HA|_m + |H^+ A^-|$$

\*  $K_B$  la constante de basicité de PyHAcO



$$K_B = \frac{|\text{PyH}^+| |\text{AcO}^-|}{|\text{PyHAcO}|} \quad \text{où} \quad |\text{PyHAcO}| = |\text{PyHAcO}|_m + |\text{PyH}^+ \text{AcO}^-|$$

on tire

$$\frac{1}{K} = \frac{K_i K_e}{K_{HA}^{H^+} K_B}$$

Lors du dosage, quelque soit la fraction  $x$  d'acétate de pyridinium ajoutée, nous aurons constamment :

$$|H^+| + |\text{PyH}^+| = |A^-| + |\text{AcO}^-| \quad \text{ou}$$

$$|H^+| + |H^+| \frac{K_c |\text{PyHA}|}{K_{HA}^{H^+} |HA|} = K_{HA}^{H^+} \frac{|HA|}{|H^+|} + \frac{K_i}{|H^+|}$$

que nous pouvons simplifier

$$|H^+| = K_{HA}^{H^+} |HA| \sqrt{\frac{1}{K_{HA}^{H^+} |HA| + K_c |\text{PyHA}|}}$$



car les acides que nous dosons sont suffisamment forts pour que

$$\frac{K_i}{K_{HA}^{H^+} |HA|} \ll 1 \quad \text{donc}$$

$$pH = pK_{HA}^{H^+} - \log (HA) + \frac{1}{2} \log [K_{HA}^{H^+} (HA) + K_c (PyHA)]$$

Le pH au cours de la neutralisation dépend donc des constantes  $K_{HA}^{H^+}$  et  $K_c$ .

Cette expression peut se simplifier pour les acides faibles, tel HCl. En effet, les sels sont plus dissociés que l'acide et

$$K_c / K_A > 10 \quad \text{donc} \quad H^+ = K_{HA}^{H^+} (HA) \sqrt{\frac{1}{K_c (PyHA)}}$$

si  $(PyHA) = (1-x)Co$  et  $(HA) = x Co$  on a

$$pH = pK_{HA}^{H^+} - \frac{1}{2} pK_c - \frac{1}{2} \log Co + \log \frac{\sqrt{x}}{1-x}$$

Dans le cas d'un acide fort entièrement ionisé, Le Port a montré que pH dépend de  $\log (1-x)$ , ce qui signifie que acide et sel doivent avoir des constantes voisines; et pour les acides de force intermédiaire, tel  $H_2SO_4$ , seule l'expression :

$$pH = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right) \quad \text{satisfait aux courbes expérimentales.}$$

Les courbes de titrage des acides  $H_2SO_4$ ,  $HAcOSO_3$  et  $HSO_3Cl$  par  $PyHAcO$  sont représentées sur la figure II-4.

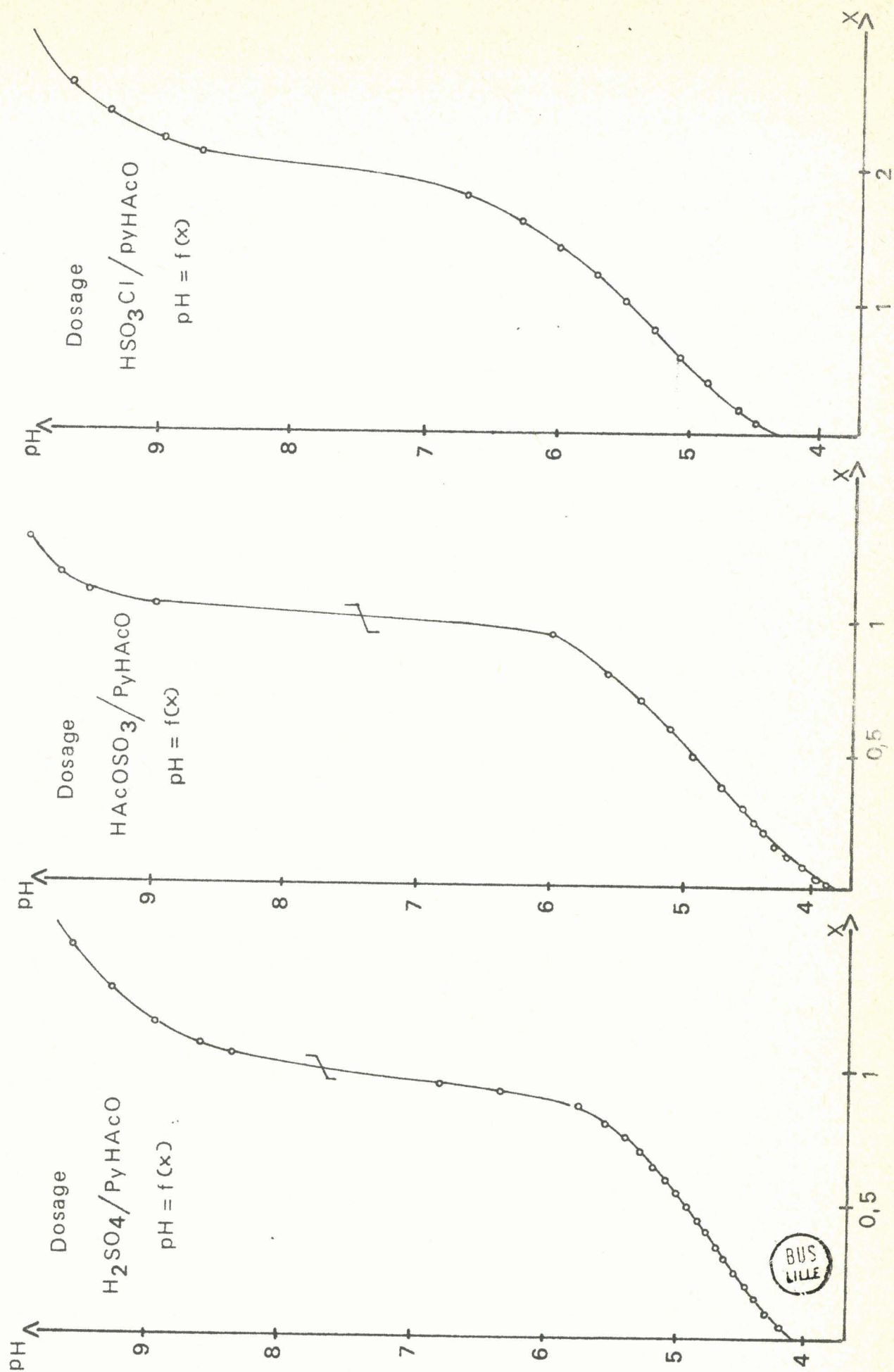
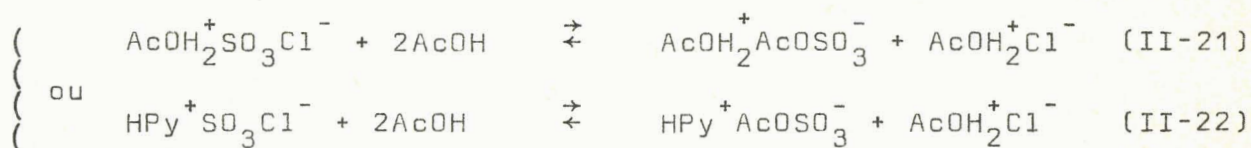


Fig II 4

Le saut de pH enregistré lors du dosage de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est plus faible que celui obtenu avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lui même étant moins important que celui noté lors de la neutralisation de  $\text{HAcOSO}_3$ , ce qui confirme le classement des acides à partir des constantes calculées précédemment.

Des trois courbes de neutralisation, seules peuvent être exploitées celles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{HAcOSO}_3$ . En effet, dans le cas du dosage de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  nous n'obtenons qu'un seul saut de pH pour  $x = 2$  correspondant à la fin de la neutralisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et de  $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$  comme cela a été montré au chapitre I.

Le caractère diacide pouvant être expliqué par les équilibres suivants :



La potentiométrie ne permet pas de séparer les 2 équilibres.

Pour les deux autres acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HAcOSO}_3$ ) la neutralisation est totale pour  $x = 1$ .

Nous avons tracé sur la figure II-5,  $\text{pH} = f \left| \log \left( \frac{x}{1-x} \right) \right|$  pour

chacun des deux acides. Les pentes obtenues (0,96 et 1,04) sont très voisines de 1, ce qui confirme que ces 2 acides sont moyennement dissociés dans l'acide acétique.

De plus, il est possible d'exploiter le pH au point d'équivalence (fig. II-3) nous avons montré précédemment que :

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} [\text{HA}] \sqrt{\frac{1}{K_{\text{HA}}^{\text{H}^+} [\text{HA}] + K_c [\text{PyHA}]}}$$



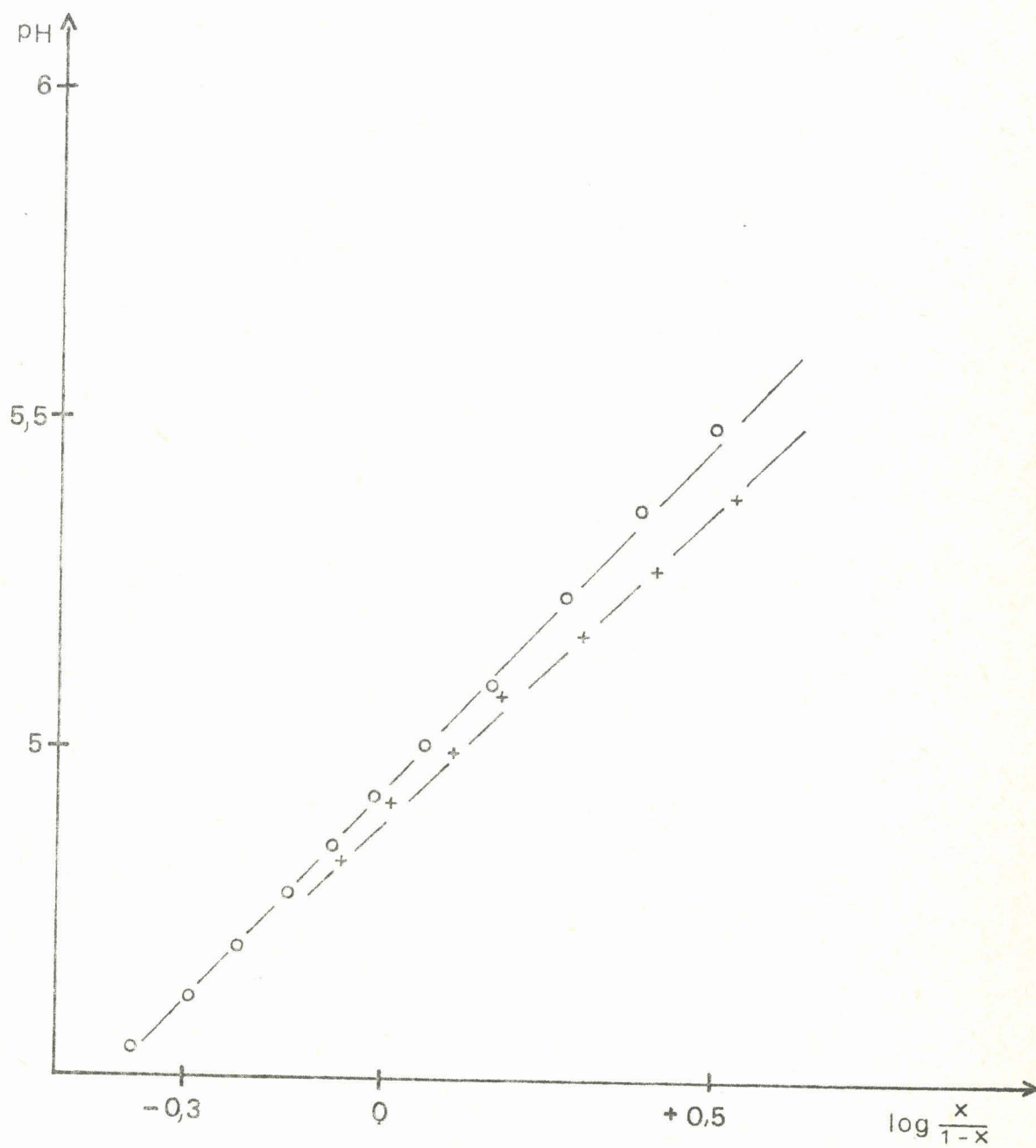


Fig II 5

○  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
+  $\text{HAcOSO}_3$



à chaque instant avant la neutralisation.

En ce point  $K_{HA}^{H^+} |HA| \ll K_c |PyHA|$  donc  $|H^+| = \sqrt{\frac{(K_{HA}^{H^+} |HA|)^2}{K_c |PyHA|}}$

or  $\frac{1}{K} = \frac{|HA| |PyHAcO|}{|PyHA|} = \frac{K_i K_c}{K_{HA}^{H^+} K_B}$

Au point d'équivalence  $|HA| = |PyHAcO|$  d'où

$|H^+| = \sqrt{\frac{K_{HA}^{H^+} K_i}{K_B}}$  et  $pK_{HA}^{H^+} = 2pH_{eq} - pK_i + pK_B$

	$pH_{eq}$	$pK_{HA}^{H^+}$
$H_2SO_4$	7,65	6,95
$HAcOSO_3$	7,45	6,55

Les valeurs de  $pK_{HA}^{H^+}$  sont très voisines de celles obtenues par étude de dilution des acides.

Dans ce chapitre nous avons déterminé les valeurs des constantes d'acidité  $K_{HA}^{H^+}$  des acides  $H_2SO_4$  et  $HAcOSO_3$  par 2 techniques différentes :

Méthodes	$K_{H_2SO_4}^{H^+}$	$K_{HAcOSO_3}^{H^+}$
Dilution	7	6,65
Dosage	6,95	6,55

Seule la méthode par dilution peut être utilisée pour calculer  $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}$  et nous avons trouvé  $10^{-7,4}$ .

Contrairement à ce qui est obtenu dans d'autres solvants (12) l'acide chlorosulfurique est un moins bon donneur de  $\text{H}^+$  que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans  $\text{AcOH}$ , toutefois ce phénomène a déjà été observé dans des solvants de constante diélectrique faible, voisine de celle de  $\text{AcOH}$  (9) (10).

Ceci peut être expliqué par une constante de dissociation plus faible du chlorosulfate d'acidum acétique dans ce solvant.

Les mesures spectrophotométriques permettant de calculer les constantes d'ionisation et de dissociation, devraient permettre de confirmer cette hypothèse.



B I B L I O G R A P H I E - CHAPITRE II -

- (1) S. KILPI et E. LINDELL,  
Chem. Abstr., 1967, (67), 26361
- (2) S. BRUCKENSTEIN et I.M. KOLTHOFF,  
J. Am.Chem.Soc., 1956, (78), p. 2974
- (3) G. CHARLOT et B. TREMILLON,  
"Les réactions chimiques dans les solvants et les  
"sels fondus.  
Gauthier-Villars ed., Paris, 1963
- (4) L. LEPORT,  
Rapport C.E.A R 2904 , 1966
- (5) I.M. KOLTHOFF et S. BRUCKENSTEIN ,  
J. Am.Chem. Soc., 1957, (79), p.1
- (6) I.M. KOLTHOFF et S. BRUCKENSTEIN ,  
J.Am.Chem.Soc., 1956, (78),p.1
- (7) A.I. POPOV  
"The Chemistry of Nonaqueous Solvents"  
(J.J. LAGOWSKI, ed) Vol III, Academic Press, New-York  
1970
- (8) P. PIERENS  
Thèse 3ème cycle, 1975, Lille.
- (9) J. BESSIERE,  
Bull. Soc. Chim. 1969, (9) p. 3356  
Anal. Chim. Acta , 1970, 52(1), p. 55
- (10) M. RUMEAU,  
Ann. Chim., 1973, (8), p. 131



(11) A. COMEYRAS

Thèse d'Etat, 1965, Montpellier

(12) J.C. FISCHER

Thèse d'Etat, 1976, Lille

## CHAPITRE III

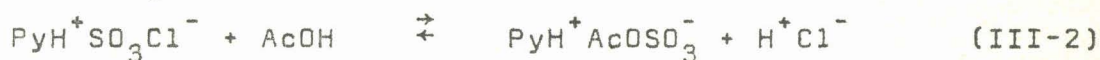
### ÉTUDE POTENTIOMETRIQUE A L'ELECTRODE D'ARGENT

#### I - INTRODUCTION

Dans le premier chapitre nous avons montré que les espèces  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$  étaient stables dans l'acide acétique ( $\text{AcOH}$ ) c'est à dire que les équilibres :



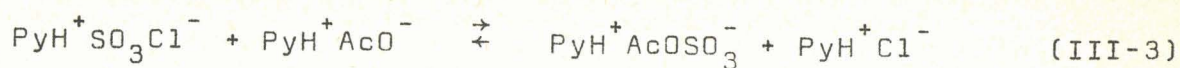
et



étaient peu déplacés vers la droite ( $\text{H}^+$  symbolisant le proton solvaté)

Nous avons également montré qu'il était possible de déplacer ces équilibres soit par élimination de  $\text{HCl}$ , soit par addition d'acétate ( $\text{M}^+\text{AcO}^-$ ) pour III-2 . Dans ce dernier cas nous assistons à :





A l'aide des données bibliographiques nous pouvons calculer l'ordre de grandeur de l'écart entre les constantes  $K_2$  et  $K_3$  caractérisant les équilibres III-2 et III-3

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{|\text{H}^+\text{Cl}^-| |\text{PyH}^+\text{AcO}^-|}{|\text{PyH}^+\text{Cl}^-|}$$

Dans ce chapitre les espèces cationiques seront toujours :

- . soit  $\text{H}^+$
- . soit  $\text{PyH}^+$  , que nous écrirons  $\text{M}^+$

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{K_{\text{MCl}}^{\text{M}^+} K_1}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+} K_{\text{MAcO}}^{\text{M}^+}}$$

où les constantes

$K^{\text{M}^+}$  symbolisent les constantes de dissociation des sels et les constantes  $K^{\text{H}^+}$  indiquent la force des acides.

Pour des raisons identiques à celles mentionnées dans le chapitre II nous assimilerons concentration et activité.

Les constantes  $K^{\text{M}^+}$  ont généralement des valeurs comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8}$  , exemples :

$$K_{\text{MAcO}}^{\text{M}^+} = 10^{-6,1} \quad (1) , \quad P_{\text{MC10}_4} = 10^{-6,55} \quad (2)$$

( $\text{MC10}_4$  est un sel très peu soluble )

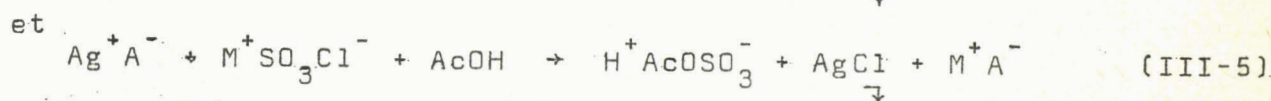
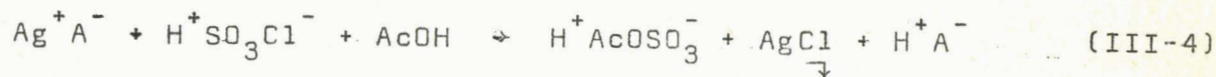
En supposant  $K_{\text{MCl}}^{\text{M}^+}$  du même ordre, il vient :

$$10^{-7,55} \leq \frac{K_2}{K_3} \leq 10^{-4,55} \quad \text{en prenant} \quad \begin{cases} K_1 = 10^{-14,45} \\ K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+} = 10^{-8,8} \end{cases} \quad (2)$$

L'équilibre III-3 est beaucoup plus déplacé vers la droite que III-2. Néanmoins pour confirmer les résultats de l'étude spectroscopique il était intéressant de déterminer les valeurs de  $K_2$  et  $K_3$  ainsi que celle de  $K_1$ .

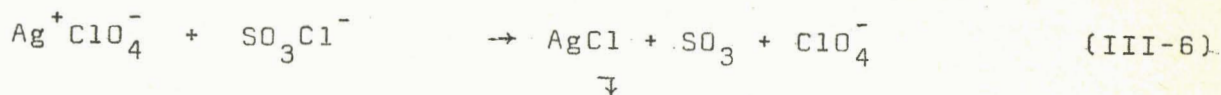
Ces différents équilibres mettent en jeu les pouvoirs sulfonants des espèces  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HAcOSO}_3$ ,  $\text{MSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{MAcOSO}_3$ .

De manière à déterminer ces pouvoirs nous avons choisi de suivre par potentiométrie à l'électrode d'argent les réactions

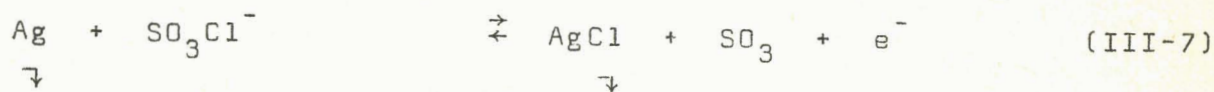


Remarque: L'écriture  $\text{H}^+\text{X}^-$  et  $\text{M}^+\text{X}^-$  symbolisera l'ensemble des espèces ionisées et non ionisées. Les formes dissociées  $\text{H}^+ + \text{X}^-$  et  $\text{M}^+ + \text{X}^-$  sont toujours très faibles par rapport à la somme des 2 autres termes.

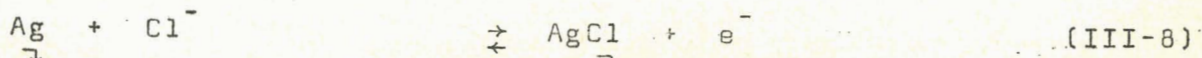
Le pouvoir sulfonant de l'espèce  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  a été déterminé au laboratoire dans le nitrométhane (3) et le sulfolane (4) en suivant par potentiométrie à l'électrode d'argent la réaction :



L'étude du couple électrochimique :



lors de la réaction précédente a permis, connaissant soit le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ , soit le potentiel normal  $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  du couple électrochimique :





de calculer la constante  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{Cl}^-}} = \frac{|\text{SO}_3| |\text{Cl}^-|}{|\text{SO}_3\text{Cl}^-|}$

	$\text{CH}_3\text{NO}_2$ (3)	T.M.S. (4)
$P_{\text{AgCl}}$	$10^{-21,2}$	$10^{-18,4}$
$E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$	+ 611 mV	+ 373 mV
$K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}$	$10^{-14,0}$	$10^{-14,3}$

Connaissant  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}$  et l'écart entre les valeurs de  $K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}$  et  $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}$  les auteurs ont calculé  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{HSO}_3\text{Cl}}}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  :  $10^{-5,7}$  (3) et dans le T.M.S. :  $10^{-4,2}$  (4).

On ne peut pas étendre à l'acide acétique cette technique sous une forme analogue car l'espèce libérée :  $\text{SO}_3$ , réagit avec le solvant (le solvant jouant le rôle de base vis à vis de  $\text{SO}_3$ ). Les seules quantités accessibles seront donc les écarts entre les constantes

$K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{HSO}_3\text{Cl}}}$  et  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{HAcOSO}_3}}$  d'une part et  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{MSO}_3\text{Cl}}}$  et  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{MAcOSO}_3}}$  d'autre part.

Par rapport aux solvants  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et T.M.S une autre modification doit être signalée dans le cas de l'acide acétique : la formation d'associations ioniques résultant de la faible constante diélectrique du solvant; les formes prédominantes des solutés dans l'acide acétique seront donc des ensembles non chargés : complexes moléculaires ou paires d'ions; tout calcul nécessitera la connaissance des constantes de dissociation de tous les solutés.

On peut également attribuer aux associations intermoléculaires

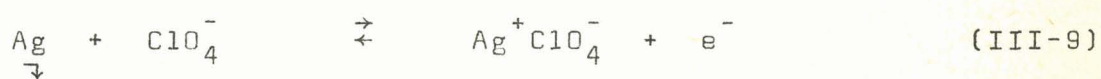


l'incurvation continue des transformées logarithmiques, de courbes voltammétriques réalisées dans AcOH, ce qui en rend plus difficile leur exploitation.

De manière à nous trouver dans des conditions analogues à celles rencontrées lors de l'étude spectroscopique nous ne pouvions pas utiliser d'électrolyte indifférent. Notons qu'en cas d'absence d'électrolyte il est souvent constaté dans différents solvants un écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de la pente des transformées logarithmiques.

Le sel d'argent  $\text{Ag}^+\text{A}^-$  utilisé ne pouvait pas être l'acétate puisque ce composé ayant des propriétés basiques et étant peu soluble (5) son emploi aurait introduit de nouvelles variables. Nous avons donc utilisé  $\text{AgClO}_4$  de manière à négliger les propriétés basiques de l'espèce associée à  $\text{Ag}^+$  ( $\text{HClO}_4$  est un acide considéré comme totalement ionisé (6)).

Avant d'entreprendre notre étude nous avons montré la réversibilité du système :



Nous avons suivi le potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans AcOH auquel est ajoutée une solution 0,152M de  $\text{AgClO}_4$ . L'électrode de référence utilisée est constituée par le système : mercure - acétate mercurieux saturé - perchlorate de sodium 0,1 M; le potentiel pris par l'électrode s'écrivant :

$$E_{(\text{mV})} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-}^\circ + 59 \log \frac{|\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-|}{|\text{ClO}_4^-|}$$

Le graphe de la fonction  $E = f |\log (\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-)|$  sera une droite si  $|\text{ClO}_4^-|$  est une constante et si on suppose que :

$$|\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-| = |\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-|_{\text{ajouté}}.$$

( $\text{Ag}^+ \text{ClO}_4^-$ ) étant, comme tous les électrolytes, peu dissocié dans  $\text{AcOH}$ .

De manière à maintenir  $|\text{ClO}_4^-| = \text{Cte}$  nous avons ajouté la solution de perchlorate d'argent à une solution d'acide acétique saturée de  $\text{MClO}_4$ . Il sera démontré dans la suite de ce travail que dans de telles conditions  $|\text{ClO}_4^-| = \text{Cte} = \sqrt{p_{\text{SMClO}_4}}$ .

Sur la figure III-1 nous avons reporté le graphe de la fonction

$$E = f \left| \log (\text{Ag}^+ \text{ClO}_4^-) \text{ ajouté} \right|$$

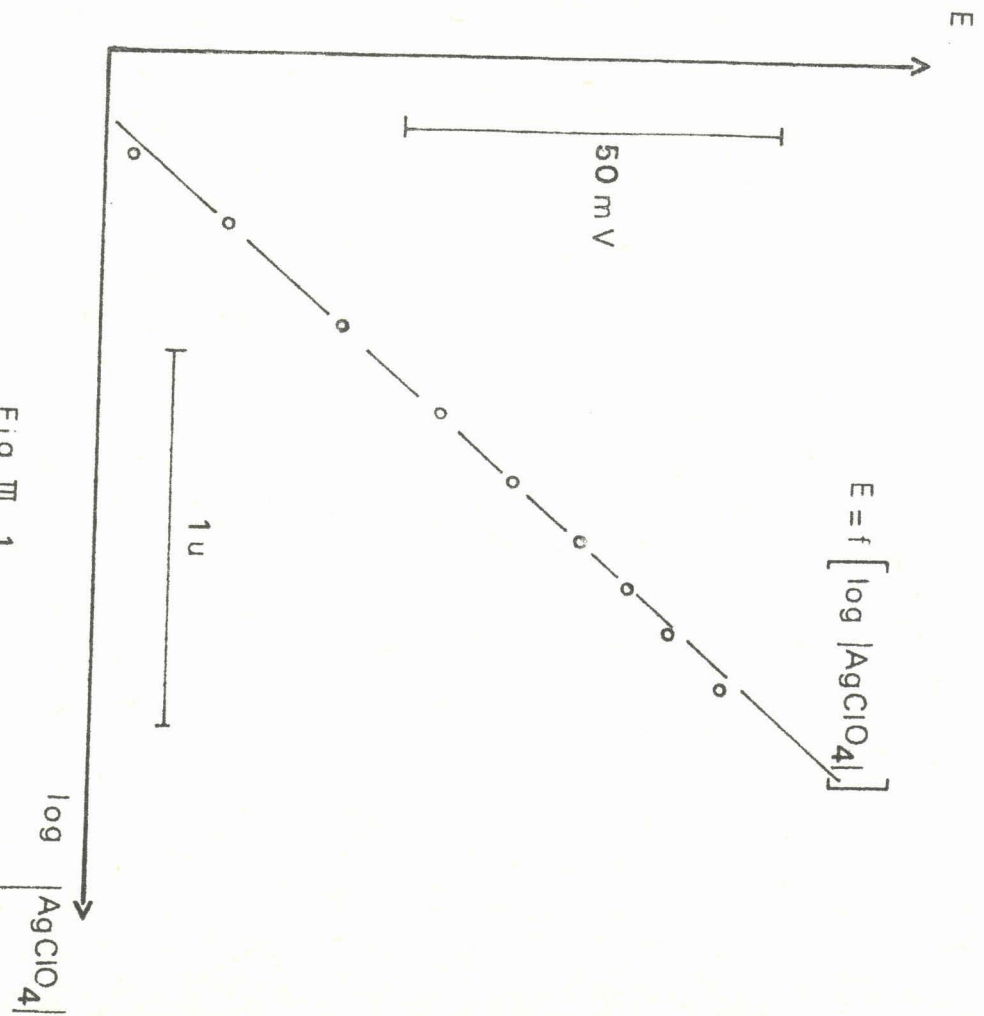


Fig III 1

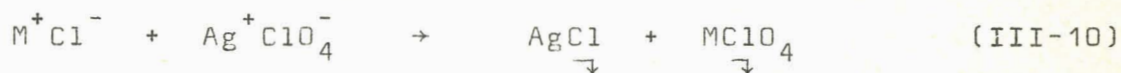
ADDITION DE  $\text{AgClO}_4$  A ( $\text{AcOH} + \text{MClO}_4$ )

Exploitant les points expérimentaux par la méthode de régression linéaire (Cf. Annexe Expérimentale) nous obtenons une droite ( $r^2=0,999$ ) de pente 59,1 mV/unité de log, très proche de la valeur théorique du coefficient de proportionnalité dans l'équation de Nernst : 59 mV (les manipulations étant effectuées à 25,0°C).

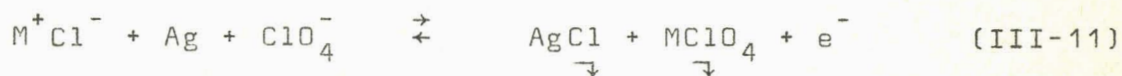
Ayant ainsi démontré que le système III-9 est réversible il nous fallait montrer que l'électrode d'argent est indicatrice de  $|\text{Cl}^-|$  dans AcOH et peut être utilisée pour l'étude de complexes donneurs de  $\text{Cl}^-$  tels que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ . Pour vérifier ceci nous avons dosé une solution de  $\text{MCl}$  par une solution de  $\text{AgClO}_4$ .

## II - DOSAGE $\text{PyHCl}/\text{AgClO}_4$

Dans le cas d'une addition de perchlorate d'argent à une solution de chlorure de pyridinium on assiste à la réaction :



A celle-ci correspond le système électrochimique :



Le perchlorate de pyridinium est un sel peu soluble ( $P_s=10^{-6,55}$ ) son obtention au cours de ce dosage rend difficile le calcul de  $|\text{ClO}_4^-|$  figurant dans l'expression du potentiel pris par l'électrode indicatrice.

$$E_{(\text{mV})} = E_1^\circ + 59 \log \left[ \frac{1}{|\text{M}^+\text{Cl}^-| |\text{ClO}_4^-|} \right]$$

de manière à surmonter cette difficulté nous avons réalisé le dosage



dans le solvant : Acide acétique + Perchlorate de pyridinium saturé.  
En effet dans ce cas, si on néglige la dissociation de AgCl on a

$$|M^+| = |Cl^-| + |ClO_4^-|$$

$$\frac{P_s}{|ClO_4^-|} = \frac{K_{MCl}^{M^+} |M^+ Cl^-|}{|M^+|} + |ClO_4^-| \quad \text{d'où}$$

$$|ClO_4^-| = \sqrt{\frac{P_s}{1 + \frac{K_{MCl}^{M^+} |M^+ Cl^-|}{P_s}}}$$

Or la valeur maximale du terme  $\frac{K_{MCl}^{M^+}}{P_s} |M^+ Cl^-|$  est : 0,066 en supposant  $K_{MCl}^{M^+}$  de l'ordre de  $10^{-6}$  et sachant que  $|M^+ Cl^-|_{\text{initial}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$

donc

$$|ClO_4^-| = \sqrt{P_s MC10_4}$$

Nous avons ajouté une solution  $1,89 \cdot 10^{-1} M$  de perchlorate d'argent à une solution  $1,85 \cdot 10^{-2} M$  de MCl dans l'acide acétique saturé en  $MC10_4$ .

Nous avons reporté sur la figure III-2 le graphe de la fonction  $E = f(x)$  où  $x$  représente la fraction de chlorure dosée.

Sur cette même figure nous avons reproduit le graphe de la fonction :

$$E = f(|\log (M^+ Cl^-)|) \quad \text{or} \quad |M^+ Cl^-| = (1-x)Co \quad \text{si } Co = \text{concentra-}$$

tion initiale.

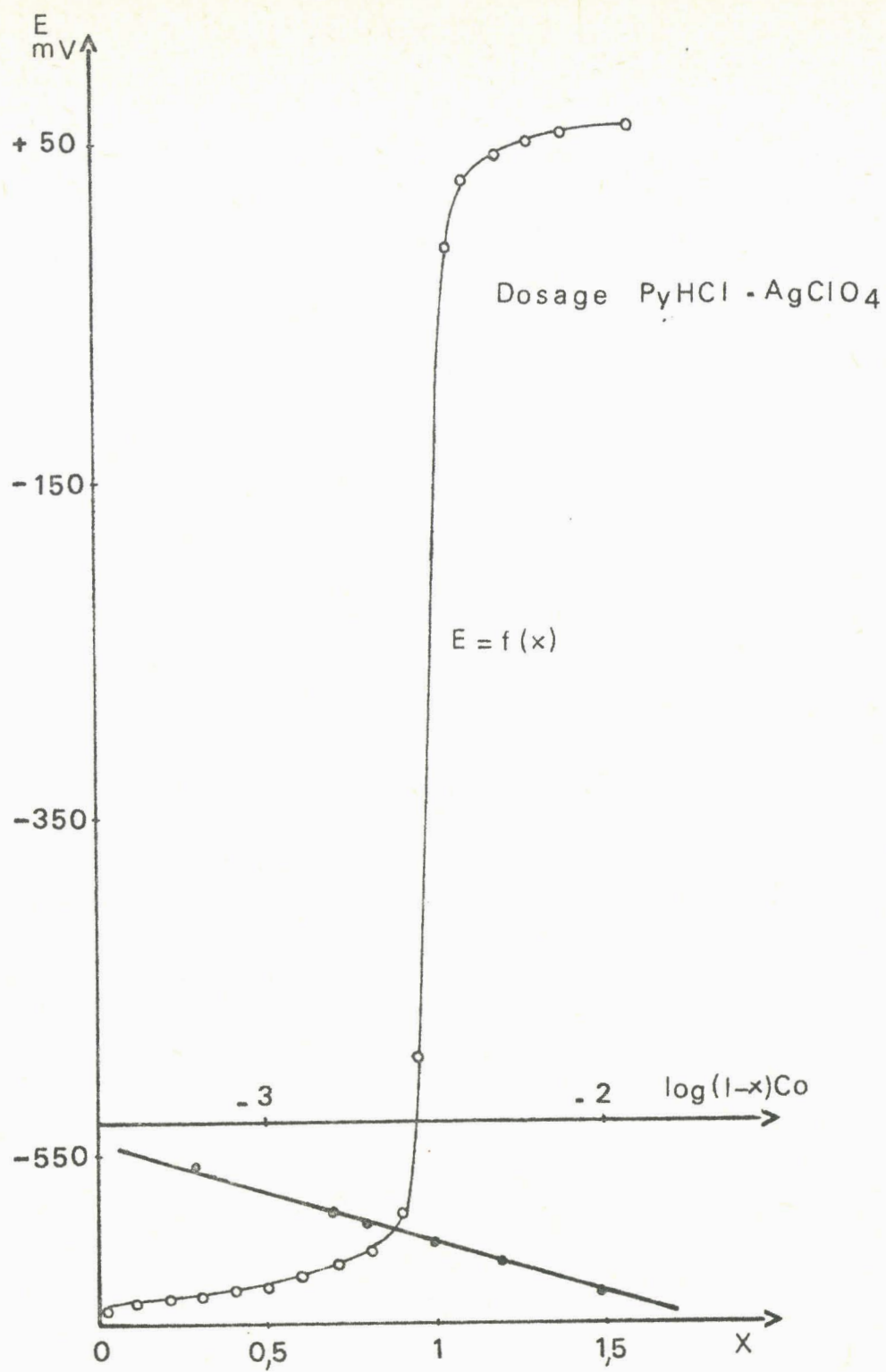


Fig III 2

L'ensemble des coordonnées traité par la méthode de régression linéaire nous permet d'obtenir une droite de pente -59,5 mV/unité de log (ce qui justifie notre hypothèse  $|\text{ClO}_4^-| = \text{cte}$ ).

L'ordonnée à l'origine ajoutée à  $\frac{59}{2} \log P_s$  permet le calcul de  $E_1^0$

$$E_1^0 = -939 \text{ mV}$$

Remarque : le coefficient de détermination  $r^2$  de la régression linéaire a pour valeur 0,997.

L'électrode d'argent est indicatrice de  $|\text{Cl}^-|$  et devrait permettre l'étude de la dissociation de complexes donneurs de la particule  $\text{Cl}^-$ .

### III - DOSAGE $\text{PyHSO}_3\text{Cl} - \text{AgClO}_4$

Nous avons dosé une solution  $4,68 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{MSO}_3\text{Cl}$  dans le solvant ( $\text{AcOH} + \text{PyHClO}_4$ ) par une solution de perchlorate d'argent. La variation du potentiel au cours du dosage est reportée sur la fig. III-3, x indiquant la fraction de chlorosulfate dosée

$$x = \frac{|\text{Ag}^+ \text{ClO}_4^-| \text{ ajouté}}{|\text{M}^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-| \text{ initial}}$$

La réaction qui a lieu peut être traduite par

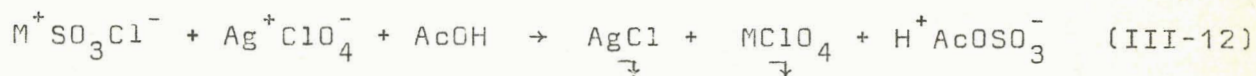
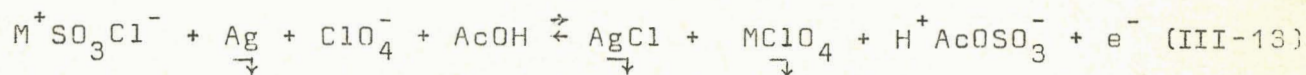


schéma auquel correspond le système électrochimique





Le chapitre II nous a montré que l'écart entre les constantes d'acidité de  $\text{H}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+\text{AcOSO}_3^-$  était inférieur à 1 unité c'est pour cette raison que nous négligerons la réaction acide-base.



Dans ce cas, le potentiel pris par l'électrode s'écrit :

$$E = E_2^\circ + 59 \log \left[ \frac{|\text{H}^+\text{AcOSO}_3^-|}{|\text{M}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-| |\text{ClO}_4^-|} \right]$$

Afin de connaître  $|\text{ClO}_4^-|$  qui figure dans l'expression du potentiel nous avons effectué, comme précédemment, le dosage dans une solution saturée en  $\text{MClO}_4$ .

Dans ces conditions nous avons montré au paragraphe II que

$$|\text{ClO}_4^-| = \sqrt{P_{\text{S}_{\text{MClO}_4}}} \quad ; \text{ sur la figure III-3 nous avons donc tracé éga-}$$

$$\text{lement } E = f \left[ \log \left( \frac{|\text{H}^+\text{AcOSO}_3^-|}{|\text{M}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-|} \right) \right] \quad \text{ou, en faisant figurer } x,$$

$$E = f \left[ \log \left( \frac{x}{1-x} \right) \right]$$

L'ensemble des points de ce dernier graphe, traité mathématiquement par régression linéaire, permet l'obtention d'une droite de pente 69 mV et d'ordonnée à l'origine  $E_2^\circ = -546,5 \text{ mV}$  ( $r^2=0,998$ ).

La valeur un peu élevée de la pente de cette droite peut-être expliquée par l'influence de la réaction parasite acide-base (III-14) que nous avons négligée. De même la présence de traces d'eau dans le solvant ( $\text{AcOH} + \text{MClO}_4$ ) (50p.p.m) peut expliquer le fait que la fonction  $\log \left( \frac{x}{1-x} \right)$  ne traduit pas parfaitement le phénomène pour  $x < 0,2$ .

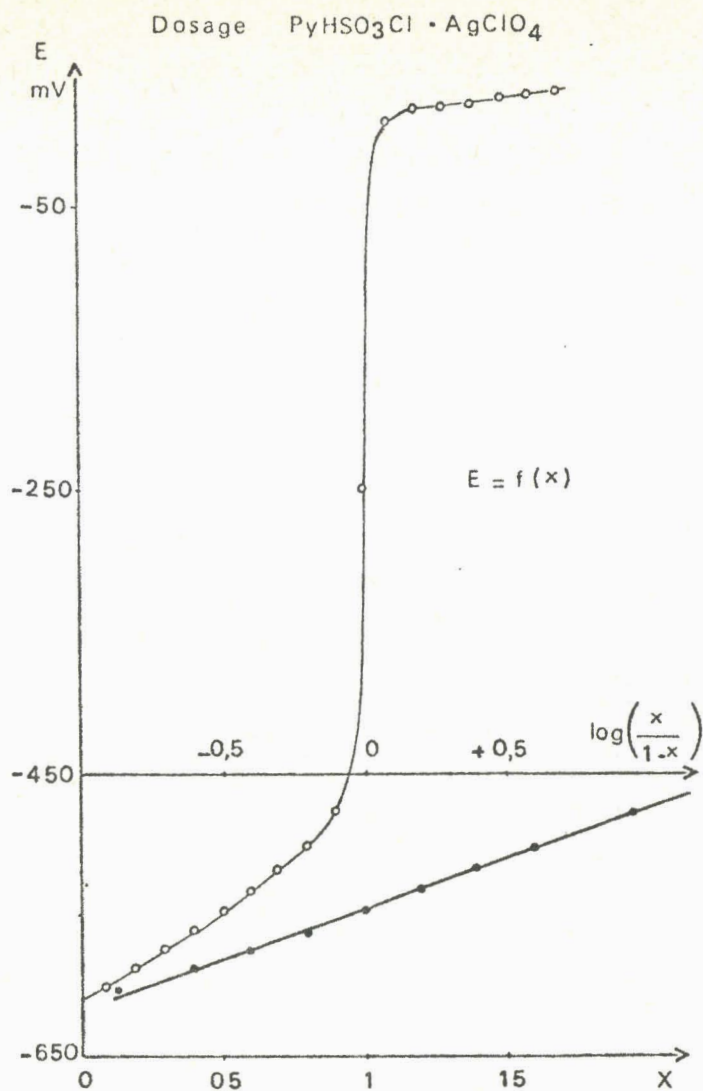


Fig III 3

L'ordonnée à l'origine  $E_2^{\circ'}$  permet le calcul du potentiel normal du système (III-13).

$$E_2^{\circ} = E_2^{\circ'} + \frac{59}{2} \log (P_{\text{S}_{\text{MC10}_4}})$$

$$E_2^{\circ} = -740 \text{ mV}$$

Le potentiel pris par l'électrode d'argent (pour  $x \leq 1$ ) peut être écrit de manière à faire apparaître les pouvoirs sulfonants de  $\text{M}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+\text{AcOSO}_3^-$  car

$$\frac{|H^+ AcOSO_3^-|}{|M^+ SO_3 Cl^-| |ClO_4^-|} = \frac{K \frac{SO_3}{MSO_3 Cl}}{K \frac{SO_3}{HAcOSO_3} |M^+ Cl^-| |ClO_4^-|}$$

Les seules variables étant les quantités  $|M^+ Cl^-|$  et  $|ClO_4^-|$  nous avons comparé notre système à celui précédemment étudié



dont

$$E = E_1^0 + 59 \log \left[ \frac{1}{|M^+ Cl^-| |ClO_4^-|} \right]$$

La comparaison de  $E_1^0$  et  $E_2^0$  permet d'obtenir

$$\frac{K \frac{SO_3}{MSO_3 Cl}}{K \frac{SO_3}{HAcOSO_3}} = 10^{-3,37}$$

- Remarques :
- 1)  $ClO_4^-$  figurant dans les 2 expressions de potentiel on peut s'affranchir de la connaissance de  $P_s$ .
  - 2) La valeur obtenue pour le rapport des constantes figurant les pouvoirs sulfonants de  $MSO_3 Cl$  et  $HAcOSO_3$  explique la stabilité du chlorosulfate de pyridinium dans  $AcOH$ .

Si le chlorosulfate de pyridinium "sulfone" difficilement l'acide acétique il n'en est plus de même quand on envisage son action



sur l'espèce acétate, ceci ayant été démontré d'une manière qualitative dans le 1er paragraphe, ainsi que lors de l'étude spectroscopique (chapitre I). La démonstration quantitative en sera faite au paragraphe suivant.

#### IV - DOSAGES ( $H^+Cl^- + M^+X^-$ ) par $Ag^+ClO_4^-$

##### 1) Introduction

Pour montrer que l'équilibre :

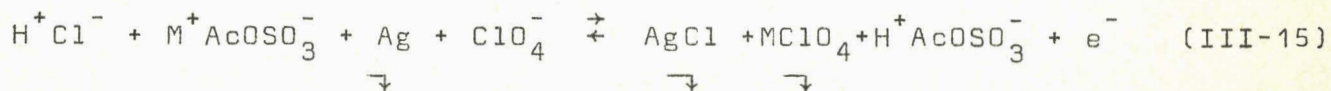


est fortement déplacé vers la droite il nous faut connaître le rapport :

$$\frac{K_{MSO_3Cl}^{SO_3}}{K_{MAcOSO_3}^{SO_3}}$$

A cet effet, il nous faut préalablement déterminer  $K_{MSO_3Cl}^{M^+}$  et  $K_{MAcOSO_3}^{M^+}$ .

De manière à déterminer la valeur de  $\frac{K_{HAcOSO_3}^{H^+}}{K_{MAcOSO_3}^{M^+}}$  nous avons comparé le potentiel normal  $E_3^0$  du système :



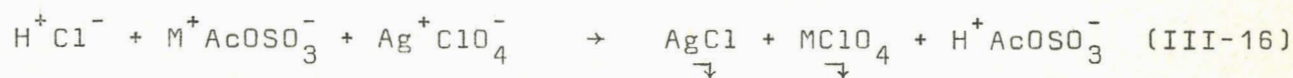
à celui ( $E_4^0$ ) d'un système où  $H^+Cl^-$  est dosé par  $Ag^+ClO_4^-$  en présence

ce d'un sel dont nous connaissons la constante de dissociation  $K_{MX}^{M+}$  ainsi que la constante d'acidité  $K_{HX}^{H+}$  de l'acide correspondant. (Nous prendrons  $X^- = ClO_4^-$ ).



Nous avons dosé par du perchlorate d'argent une solution  $1,22 \cdot 10^{-2} M$  d'acide chlorhydrique dans  $(AcOH + MClO_4)$  en présence d'acétosulfate de pyridinium  $2,7 \cdot 10^{-2} M$ .

La réaction s'écrit :



*Remarque :* Là encore le solvant est préalablement saturé en perchlorate de pyridinium de manière à maintenir  $|ClO_4^-| = C_{te} = \sqrt{Ps}$ .

La courbe obtenue quand on trace le graphe de la fonction  $E=f(x)$

est représentée sur la figure III-4.  $x = \frac{|Ag^+ ClO_4^-| \text{ ajouté}}{|H^+ Cl^-| \text{ initial}}$

Le saut de potentiel a lieu pour  $x = 1$ .

Le potentiel pris par l'électrode d'argent peut à chaque instant être égalé à :

$$E_3^0 + 59 \log \left[ \frac{|H^+ AcOSO_3^-|}{|H^+ Cl^-| |M^+ AcOSO_3^-| |ClO_4^-|} \right] = E_3^0 + 59 \log \left[ \frac{x}{(1-x)(C_0' - x C_0)} \right] + 59 \log \frac{1}{\sqrt{Ps}}$$

$$\text{si } \begin{cases} C_0' = |M^+ AcOSO_3^-| \text{ initial} \\ C_0 = |H^+ Cl^-| \text{ initial} \end{cases}$$

La fonction  $E = f \log \left[ \frac{x}{(1-x)(C'_0 - xC_0)} \right]$  est représentée également sur la figure (III-4).

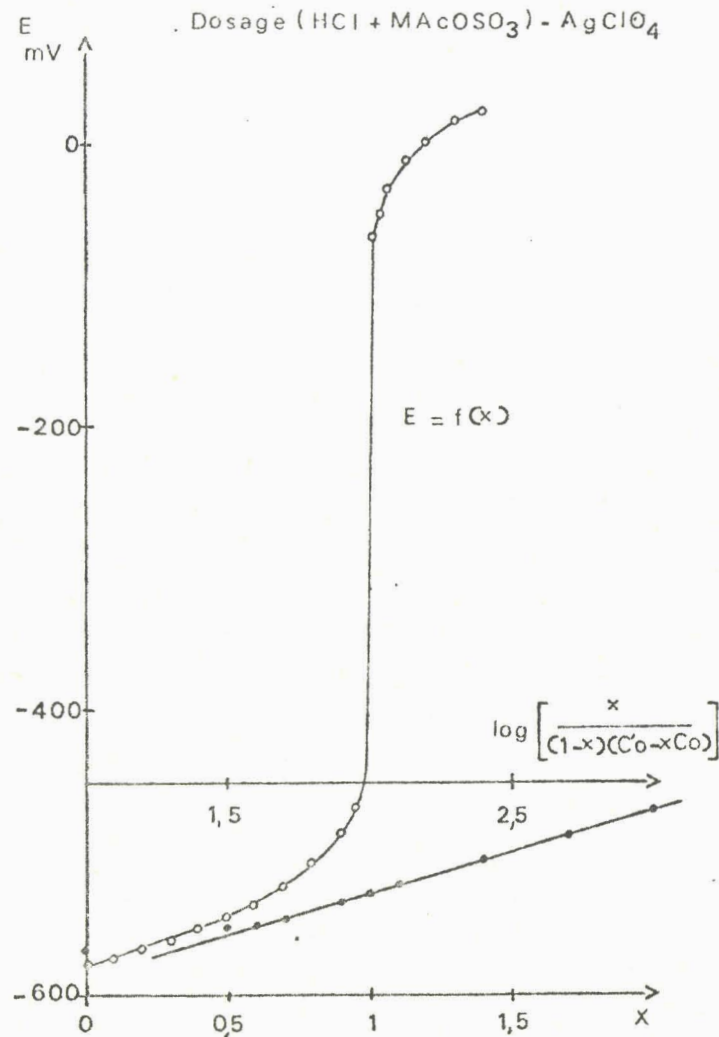
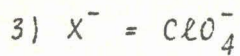


Fig III 4

L'ensemble des points obtenus (pour  $\log \geq 1,6$  soit  $x \geq 0,5$ ) traité par régression linéaire permet l'obtention d'une droite de pente 54,2 mV/ unité de log et d'ordonnée à l'origine = - 636 mV ( $r^2 = 0,998$ ) L'écart entre la droite obtenue et les points expérimentaux pour  $x < 0,5$  peut être expliqué : dans cette partie l'acide acétosulfurique formé par réaction acide base avec  $H^+ Cl^-$  non dosé



n'est pas négligeable.



De manière à déterminer le potentiel normal ( $E_4^0$ ) du couple



nous avons dosé par  $Ag^+ ClO_4^-$  une solution  $1,67 \cdot 10^{-2} M$  d'acide chlorhydrique dans  $(AcOH + MClO_4)$ .

La courbe  $E = f(x)$  obtenue est reportée sur la figure III - 5 .

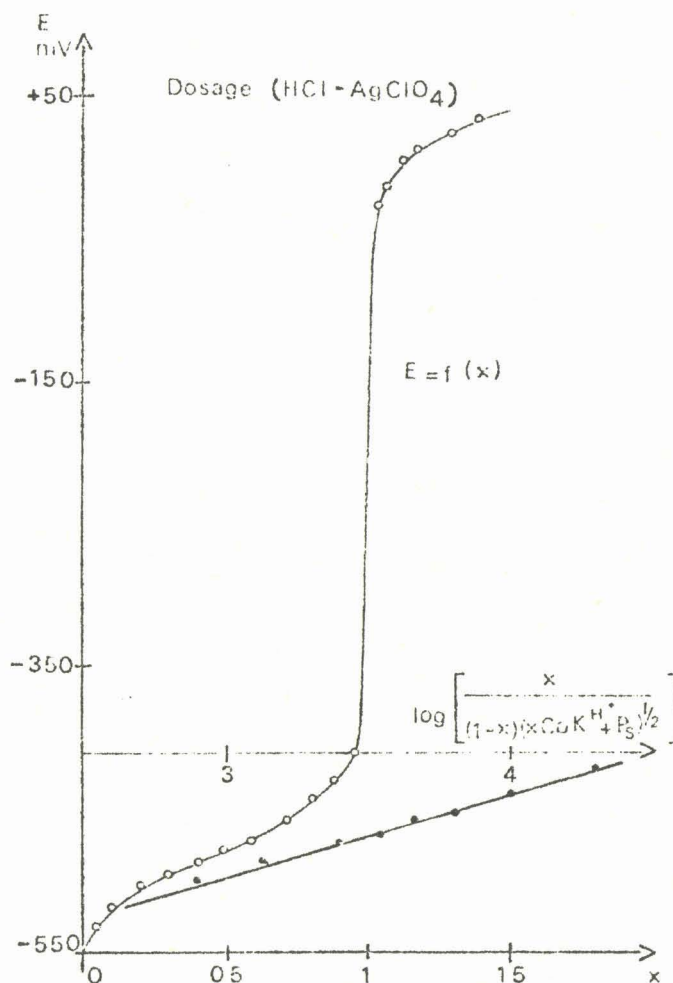


Fig III 5

$$x = \frac{|\text{Ag}^+ \text{ClO}_4^-| \text{ ajouté}}{|\text{H}^+ \text{Cl}^-| \text{ initial}}$$

A chaque instant ( $x < 1$ )  $E = E_4^\circ + 59 \log \left| \frac{|\text{H}^+ \text{ClO}_4^-|}{|\text{H}^+ \text{Cl}^-| |\text{ClO}_4^-|} \right|$

Or : \*  $|\text{ClO}_4^-| \approx |\text{H}^+| + |\text{M}^+|$  si on néglige la dissociation de  $\text{AgCl}$ , celle de  $\text{HCl}$  ( $\rightarrow x > 0,1$ ) et celle de  $\text{AcOH}$ .

\*  $K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} = 10^{-4,85} \quad (7) \quad |\text{H}^+| \ll |\text{H}^+ \text{ClO}_4^-| \quad \text{donc}$

$|\text{H}^+ \text{ClO}_4^-| \approx x \text{ Co} \quad \text{si} \quad \text{Co} = |\text{H}^+ \text{Cl}^-| \text{ initial}$

Donc  $|\text{ClO}_4^-| \approx \sqrt{K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} \text{ Co } x + \text{Ps}}$

Nous avons tracé sur la figure III-5 le graphe de

$$E = f \left[ \log \left( \frac{x}{(1-x) (x K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} \text{ Co} + \text{Ps})^{1/2}} \right) \right]$$

Ici encore, c'est pour  $x > 0,4$  que nous obtenons par régression linéaire une droite de pente 58,1 mV/unité de log et d'ordonnée

à l'origine

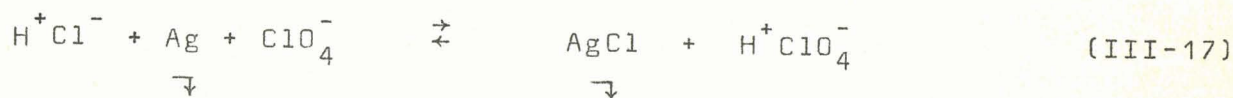
$E_4^\circ = - 671 \text{ mV}$
--------------------------------

$(r^2 = 0,999)$

Avant de comparer ce potentiel normal à  $E_3^0$  nous en avons vérifié la valeur en y accédant par une seconde voie, ce qui devrait de plus nous permettre de confirmer l'hypothèse utilisée  $|ClO_4^-| = \sqrt{Ps}$  quand un dosage est réalisé dans une solution saturée en perchlorate de pyridinium.

Nous avons donc réalisé le dosage d'une solution  $1,22 \cdot 10^{-2} M$  par le perchlorate d'argent en l'absence "d'électrolyte".

Dans ce cas le système s'écrit encore



Le potentiel pris par l'électrode, pouvant être traduit par

$$E = E_4^0 + 59 \log \frac{|H^+ ClO_4^-|}{|H^+ Cl^-| |ClO_4^-|}$$

Dans ce cas, la difficulté consiste à exprimer, à chaque instant  $|ClO_4^-|$  et  $|H^+ ClO_4^-|$

Si on suppose, étant données les forces relatives des acides HCl et HClO<sub>4</sub>, que  $|H^+| \neq |ClO_4^-|$  il vient :

$$|ClO_4^-| = \left[ K_{HClO_4}^{H^+} |H^+ ClO_4^-| \right]^{1/2}$$

De plus, en appelant  $C_0$  la concentration initiale en HCl et  $x$  sa fraction dosée par AgClO<sub>4</sub> on a  $|H^+ Cl^-| \neq (1-x) C_0$  et  $|H^+ ClO_4^-| \neq x C_0$ .

$$\text{Donc } E = E_4^0 + 59 \log \left\{ \frac{x^{1/2}}{(1-x)} \right\} + \frac{59}{2} \log (C_0 K_{HClO_4}^{H^+})$$



La figure III-6 reproduit les graphes des fonctions

$$E = f_1(x) \quad \text{et} \quad E = f_2 \left| \log \left( \frac{x^{1/2}}{1-x} \right) \right|$$

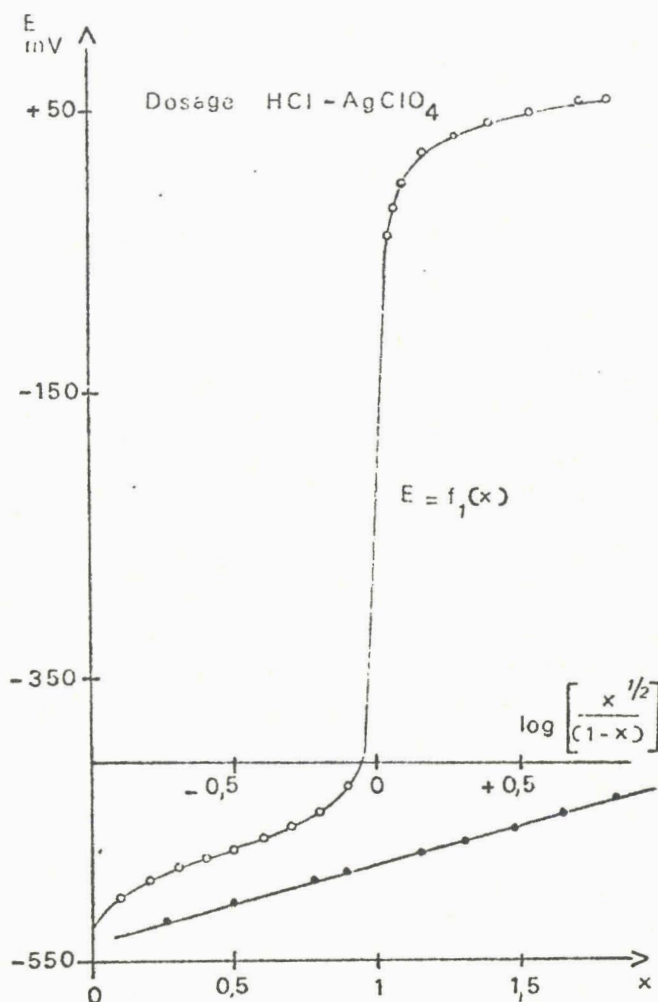


Fig III 6

Dans le second cas le graphe est une droite (obtenue par régression linéaire,  $r^2=0,9998$ ) de pente 56 mV et d'ordonnée à l'origine - 480,6 mV

La valeur de la pente, proche de la valeur théorique, justifie l'hypothèse  $|H^+| = |ClO_4^-|$

Calcul de  $E_4^{\circ'}$  :  $E_4^{\circ'} = -480,6 + \frac{59}{2} \log (C_0 \cdot K_{HClO_4}^{H^+})$

$$E_4^{\circ'} = -680 \text{ mV}$$

Cette valeur très peu différente de  $E_4^{\circ}$  permet la justification de l'hypothèse :  $[ClO_4^-] = Cte$  formulée lors des dosages réalisés dans une solution d'acide acétique saturée en  $MC1O_4$ .

Des deux valeurs de potentiels normaux nous retiendrons celle de  $E_4^{\circ}$  puisque déterminée dans des conditions qui sont identiques à celles du dosage du mélange ( $H^+Cl^- + M^+AcOSO_3^-$ ) par  $Ag^+ClO_4^-$ .

En comparant  $E_4^{\circ}$  et  $E_3^{\circ}$  il vient :

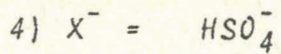
$$\frac{E_3^{\circ} - E_4^{\circ}}{59} = \log \left[ \frac{K_{HAcOSO_3}^{H^+}}{K_{MAcOSO_3}^{M^+}} \cdot \frac{P_s MC1O_4}{K_{HClO_4}^{H^+}} \right]$$

Dans cette expression figurent les rapports : constante d'acidité, constante de dissociation pour les espèces anioniques  $AcOSO_3^-$  et  $ClO_4^-$ .

En prenant :  $K_{HAcOSO_3}^{H^+} = 10^{-6,65}$ ,  $K_{HClO_4}^{H^+} = 10^{-4,85}$  et  $P_s = 10^{-6,5}$

il vient :

$$K_{MAcOSO_3}^{M^+} = 10^{-5,7}$$



A l'aide d'une technique analogue nous avons déterminé  $K_{\text{MHSO}_4}^{M^+}$

Les courbes obtenues en traçant  $E = f_1(x)$  et  $E = f_2 \left[ \log \left[ \frac{x}{(1-x)(C_0 - xC_0)} \right] \right]$

sont reportées sur la figure III-7.

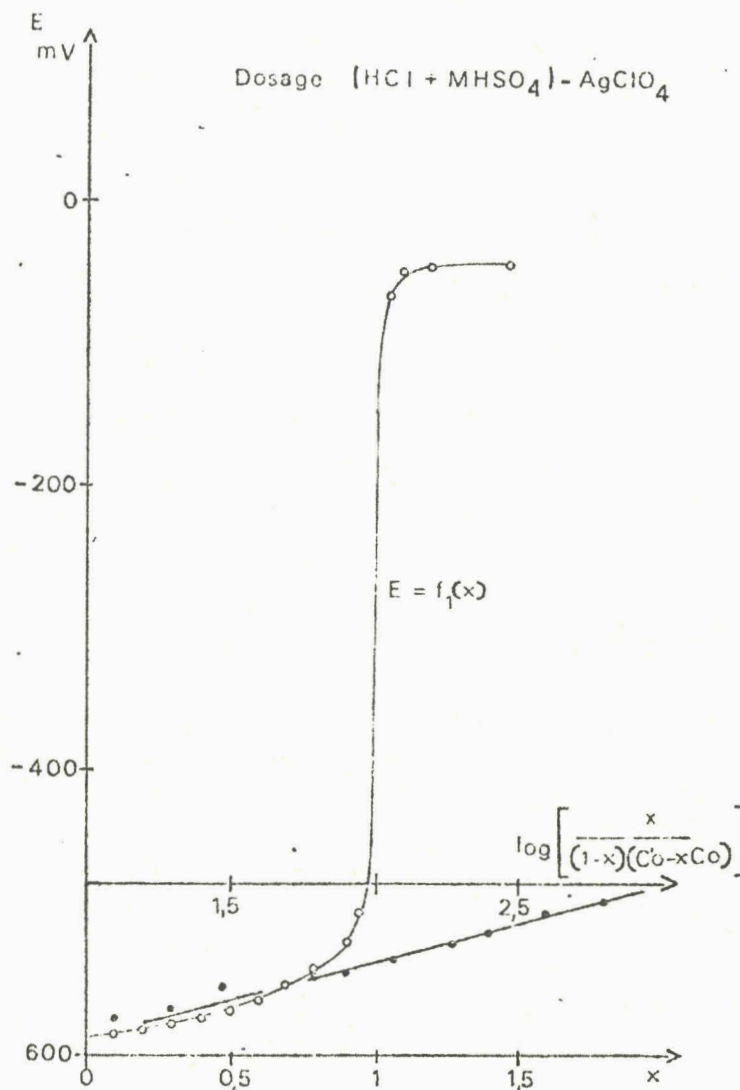
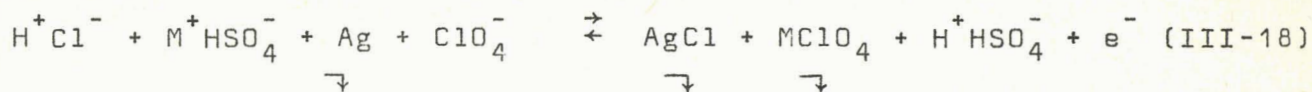


FIG III 7



Le système électrochimique est ici :



Formulation identique à celle rencontrée lors du dosage de (HCl +  $\text{MAcOSO}_3$ ) par  $\text{AgClO}_4$ ; ce qui explique que l'étude logarithmique de la courbe de dosage soit identique.

Les résultats de cette étude, exploités par régression linéaire, permettent d'obtenir une droite de pente 54,1 mV/unité de log et d'ordonnée = - 644 mV ( $r^2 = 0,995$ ).

$$\text{Or} \quad E = E_5^\circ + 59 \log \left[ \frac{x}{(1-x)(C_0' - x C_0)} \right] + \frac{59}{2} \log \left[ \frac{1}{P_s} \right]$$

$$\text{Donc} \quad E_5^\circ = - 644 + \frac{59}{2} \log (P_s)$$

$$E_5^\circ = - 837 \text{ mV}$$

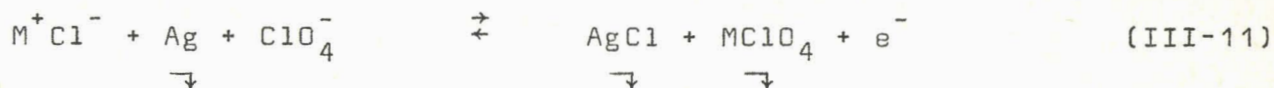
Comparé à  $E_4^\circ$ ,  $E_5^\circ$  permet de calculer  $K_{\text{MHSO}_4}^{\text{M}^+}$

$$\frac{E_5^\circ - E_4^\circ}{59} = \log \left[ \frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} \cdot P_s}{K_{\text{MHSO}_4}^{\text{M}^+} \cdot K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+}} \right]$$

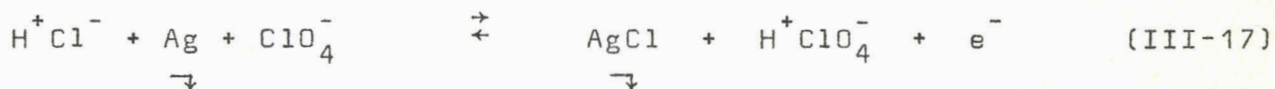
En prenant  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} = 10^{-7}$

$$K_{\text{MHSO}_4}^{\text{M}^+} = 10^{-5,9}$$

Nous pouvons, en comparant le potentiel normal  $E_1^\circ$  du système :



à celui ( $E_4^\circ$ ) du système :



déduire la constante de dissociation de  $M^+Cl^-$

$$\frac{E_1^\circ - E_4^\circ}{59} = \log \left[ \frac{K_{HCl}^{H^+}}{K_{MCl}^{M^+}} \cdot \frac{P_s}{K_{HClO_4}^{H^+}} \right] \quad \boxed{K_{MCl}^{M^+} = 10^{-5,95}}$$

si on prend  $K_{HCl}^{H^+} = 10^{-8,8} \quad (2)$

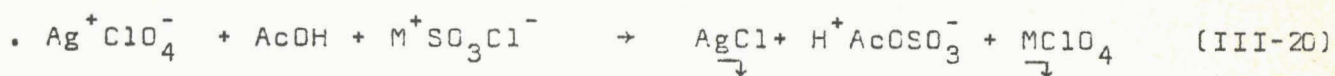
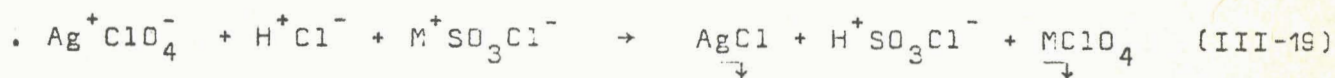


Nous n'avons pas pu, par une technique identique (dosage de HCl par  $AgClO_4$  en présence de  $MSO_3Cl$ ) déterminer la constante de dissociation du chlorosulfate de pyridinium en  $SO_3Cl^-$  et  $M^+$ . En effet, le chlorosulfate est un donneur de  $Cl^-$  dont la force est très voisine de celle du donneur :  $H^+Cl^-$  quand celui ci est en présence de bases telles que l'acétosulfate, l'hydrogénosulfate et donc aussi le chlorosulfate.

Les potentiels pris par une électrode d'argent sont respectivement pour les solutions de :



Il n'est donc pas possible de séparer les différentes étapes :



et de mesurer la constante de dissociation  $K_{MSO_3Cl}^{M^+}$ .

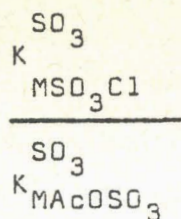
Les pouvoirs donneurs de  $Cl^-$  ( $K^{Cl^-}$ ) de  $H^+Cl^-$  et de  $M^+SO_3Cl^-$ , différents dans le nitrométhane et le sulfolane,

	$CH_3NO_2$ (3)	T. M. S (4)
$K_{HCl}^{Cl^-}$	$10^{-10}$	$10^{-13,5}$
$K_{SO_3Cl^-}^{Cl^-}$	$10^{-14}$	$10^{-14,3}$

le sont beaucoup moins dans l'acide acétique. Ceci est expliqué par le rôle de base joué par le solvant vis à vis de l'espèce acide  $SO_3$ .

Or, comme cela a été montré au début du paragraphe IV la connaissance de  $K_{MSO_3Cl}^{M^+}$  est indispensable pour accéder à :





De manière à en connaître un ordre de grandeur nous avons réalisé une étude conductimétrique comparative des solutions de  $\text{PyH}^+\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PyH}^+\text{AcOSO}_3^-$  et  $\text{PyH}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

Les courbes  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  sont tracées sur la figure III-8

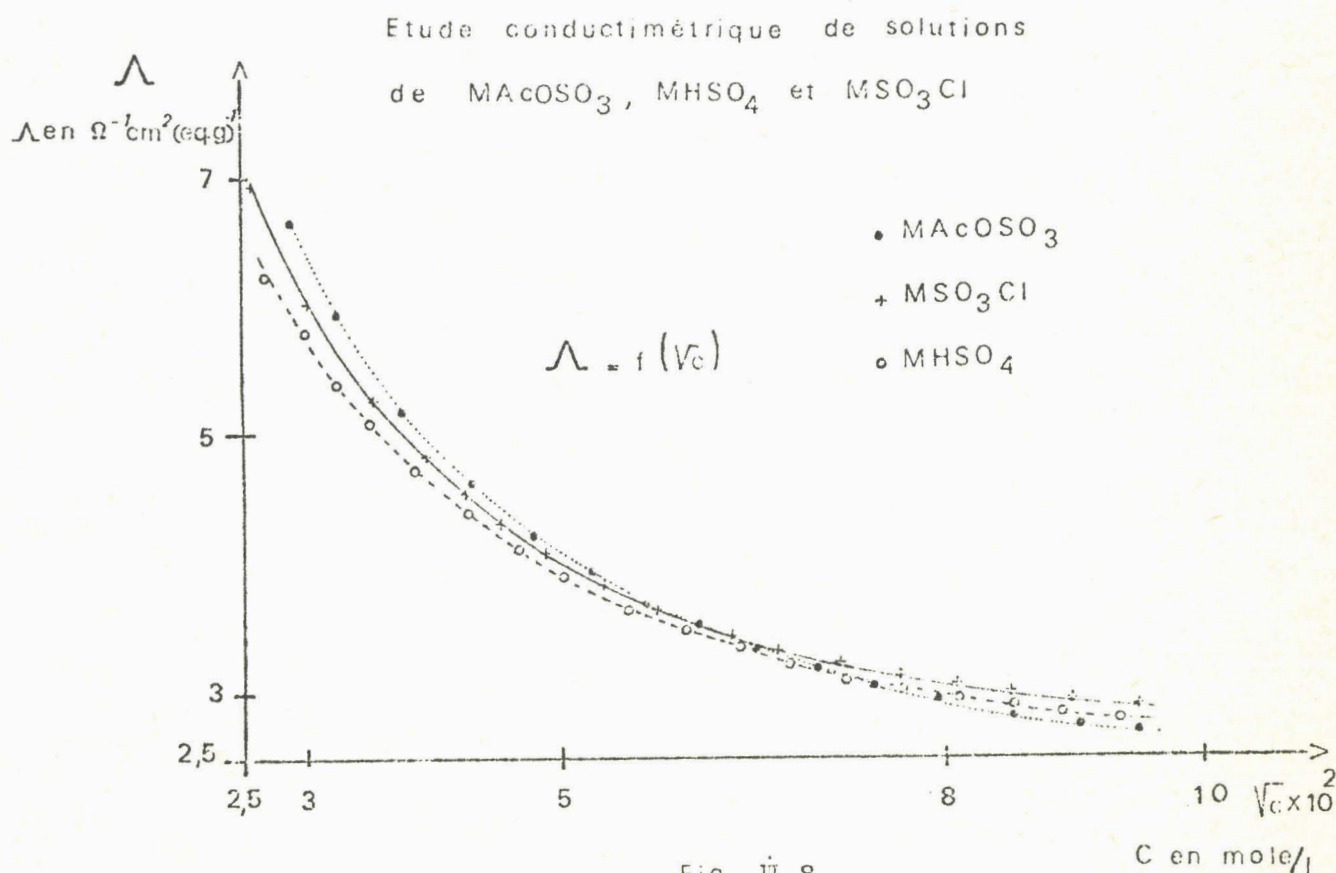


Fig III 8

Les courbes obtenues ont toutes la même allure ce qui laisse suggérer que la constante de dissociation de  $\text{M}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est du même ordre que celle de  $\text{M}^+\text{HSO}_4^-$  ( $10^{-5,9}$ ) et de celle de  $\text{M}^+\text{AcOSO}_3^-$  ( $10^{-5,7}$ )

Arbitrairement nous avons donc pris  $K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{M}^+} = 10^{-5,8} \text{ mole.l}^{-1}$

La courbe conductimétrique  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  pour  $\text{M}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  étant située entre celles de l'acétosulfate et l'hydrogénosulfate.

# V - EXPLOITATION DES RESULTATS

Dans le tableau ci-dessous nous avons regroupé les principaux résultats enregistrés dans les chapitres II et III.

$K_{HCl}^{H^+} = 10^{-8,8} \quad (12)$	$K_{MCl}^{M^+} = 10^{-5,95} \quad (Ch.III)$
$K_{HSO_3Cl}^{H^+} = 10^{-7,4} \quad (Ch.II)$	$K_{MSO_3Cl}^{M^+} = 10^{-5,8} \quad (Ch.III)$
$K_{H_2SO_4}^{H^+} = 10^{-7} \quad (Ch.II)$	$K_{MHSO_4}^{M^+} = 10^{-5,9} \quad (Ch.III)$
$K_{HAcOSO_3}^{H^+} = 10^{-6,65} \quad (Ch.II)$	$K_{MAcOSO_3}^{M^+} = 10^{-5,7} \quad (Ch.III)$
$K_i = 10^{-14,45} \quad (7)$	$K_{MAcO}^{M^+} = 10^{-6,1} \quad (1)$

De la valeur  $\frac{K_{MSO_3Cl}^{SO_3}}{K_{HAcOSO_3}^{SO_3}} = 4,24 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,37}$  (déterminé au paragraphe III), nous pouvons déduire la valeur du rapport  $\frac{K_{MSO_3Cl}^{SO_3}}{K_{MAcOSO_3}^{SO_3}}$  à l'aide des valeurs figurant dans le tableau ci dessus.

$$\text{En effet } K_{MAcOSO_3}^{SO_3} = K_{HAcOSO_3}^{SO_3} \cdot \frac{K_i}{K_{MAcO}^{M^+}} \cdot \frac{K_{MAcOSO_3}^{M^+}}{K_{HAcOSO_3}^{H^+}}$$

$$\text{Donc } \frac{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} = \frac{K_{\text{MSCl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} \cdot \frac{K_{\text{MAcO}}^{\text{M}^+}}{K_i} \cdot \frac{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{H}^+}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{M}^+}}$$

$$\frac{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} \approx 10^{+4} \quad \text{Il vient donc}$$

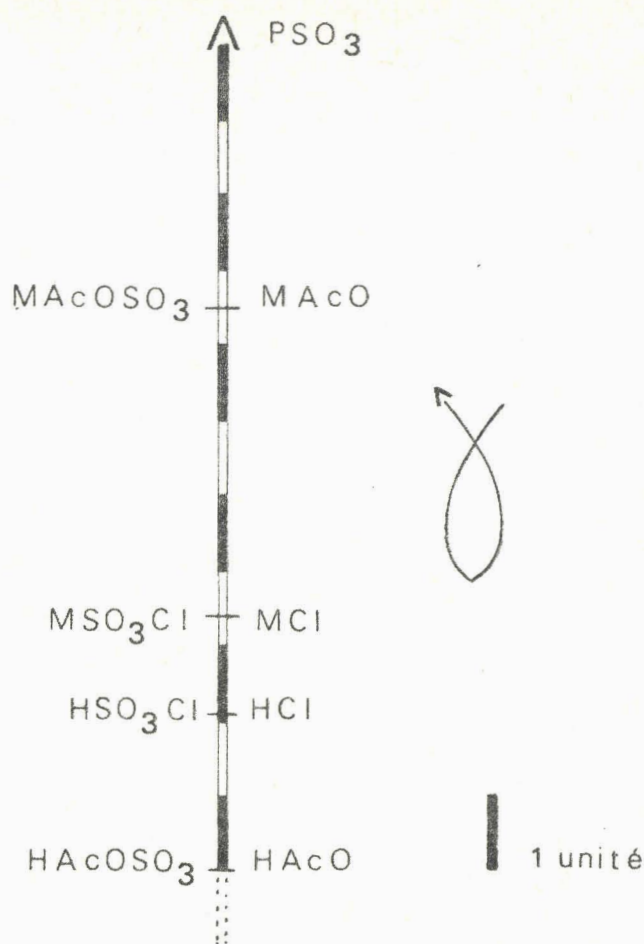
$$\frac{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} = 10^{-7,4}$$

$$\text{De plus } \frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}} = \frac{K_{\text{MCl}}^{\text{M}^+}}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}}{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{M}^+}} = 10^{+1,25}$$

$$\text{Donc } \frac{K_{\text{HSCl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} \approx 10^{-2,1}$$

A l'aide de ces différentes valeurs on peut entamer la construction d'une échelle  $P_{\text{SO}_3}$ . Sur celle-ci figurera  $\text{HAcOSO}_3$  comme origine : le meilleur donneur de  $\text{SO}_3$ , stable dans  $\text{AcOH}$ .

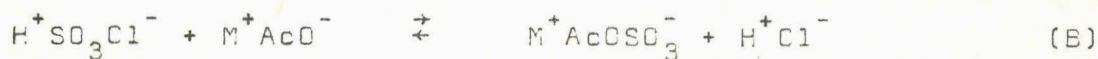




Dans le chapitre I, nous avons montré par analyse et étude spectrale que le solide obtenu par extraction par  $\text{CCl}_4$  du composé présent dans un mélange  $\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{MAcO}$  1 - 1 réalisé dans  $\text{AcOH}$  est :  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ .

A l'aide des résultats précédents il est possible de montrer que l'extraction par  $\text{CCl}_4$  ne modifie pas la nature du composé en solution.

En effet, la neutralisation de la première acidité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  peut être traduite par les schémas :



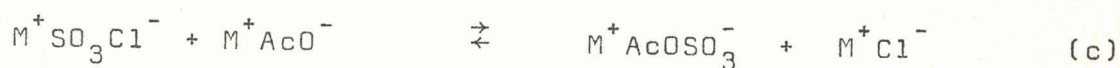
Les constantes de la réaction acide - base (A) et de la réaction d'échange de  $\text{SO}_3$  (B) sont respectivement :

$$K_{(A)} = \frac{|M^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-|}{|H^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-| |M^+ \text{AcO}^-|} = \frac{K_{\text{HSO}_3 \text{Cl}}^{\text{H}^+} K_{\text{MAcO}}^{\text{M}^+}}{K_1 K_{\text{MSO}_3 \text{Cl}}^{\text{M}^+}} = 10^{6,75}$$

$$K_{(B)} = \frac{|M^+ \text{AcOSO}_3^-| |H^+ \text{Cl}^-|}{|H^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-| |M^+ \text{AcO}^-|} = \frac{K_{\text{HSO}_3 \text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} = 10^{5,25}$$

La réaction (A) est donc 30 fois plus déplacée vers la droite que la réaction (B) en solution dans AcOH.

Dans un premier temps la neutralisation de  $\text{HSO}_3 \text{Cl}$  conduit donc au chlorosulfate de pyridinium. La neutralisation par MAcO de la deuxième acidité de  $\text{HSO}_3 \text{Cl}$  est un échange de  $\text{SO}_3$  conduisant à l'acéto-sulfate (comme l'a montré le chapitre I) selon :



avec

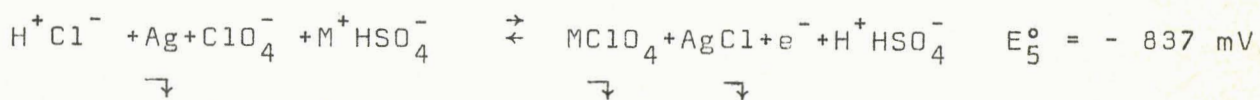
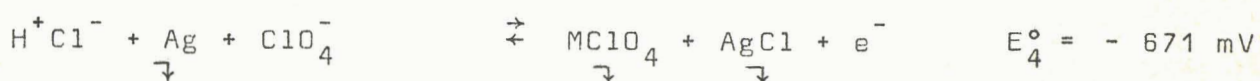
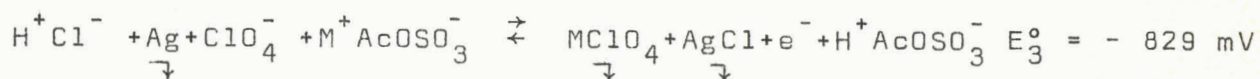
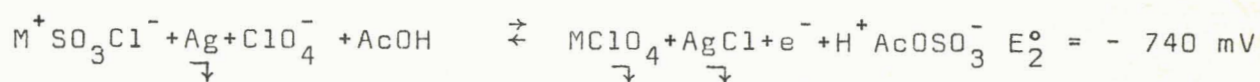
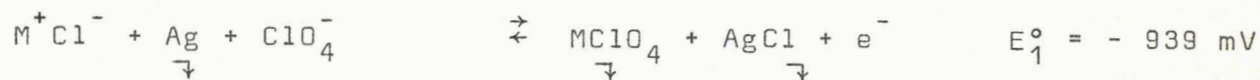
$$K(c) = \frac{|M^+ \text{AcOSO}_3^-| |M^+ \text{Cl}^-|}{|M^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-| |M^+ \text{AcO}^-|} = \frac{K_{\text{MSO}_3 \text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}} = 10^4$$

La valeur de la constante  $K(c)$  confirme les résultats obtenus antérieurement par analyse et étude spectroscopique.

## VI - CONCLUSION

L'étude potentiométrique à l'électrode d'argent nous a conduit

à la détermination des potentiels normaux des différents systèmes électrochimiques.



En comparant ces différents potentiels nous avons calculé les constantes de dissociation  $K^{M^+}$  de  $M^+AcOSO_3^-$ ,  $M^+HSO_4^-$  et  $M^+Cl^-$ .

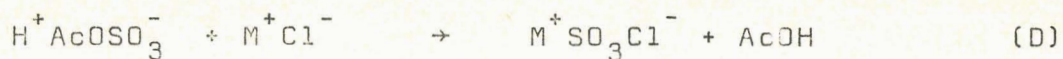
Dans le cas de  $M^+SO_3Cl^-$  nous avons défini l'ordre de grandeur de  $K_{MSO_3Cl}^{M^+}$  par conductimétrie.

La connaissance des constantes  $K^{M^+}$  et de celles de  $K^{H^+}$  calculées au chapitre II a permis de classer les donneurs de  $SO_3$ :  $H^+SO_3Cl^-$ ,  $M^+SO_3Cl^-$  et  $M^+AcOSO_3^-$  par rapport à  $H^+AcOSO_3^-$ .

. L'ensemble de ces résultats permet d'expliquer le phénomène enregistré par RAM CHAND PAUL : le caractère diacide de  $HSO_3Cl$  dans  $AcOH$ : dans un premier temps on a une réaction acide - base  $HSO_3Cl - MAcO$ . Elle est suivie de l'échange de  $SO_3$  entre  $MSO_3Cl$  et  $AcOM$ .

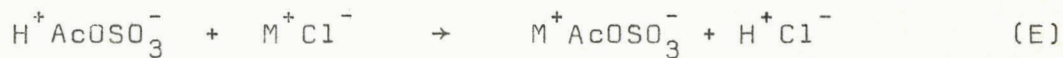
. L'échelle  $P_{SO_3}$  obtenue indique qu'il est possible de doser des solutions de  $SO_3$  dans  $AcOH$  par des solutions de chlorure.





$$K(\text{D}) = \frac{|\text{M}^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-|}{|\text{H}^+ \text{AcOSO}_3^-| |\text{M}^+ \text{Cl}^-|} = \frac{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MSO}_3 \text{Cl}}^{\text{SO}_3}} = 10^{3,37}$$

L'erreur causée par la réaction parasite :



$$\text{de constante } K(\text{E}) = \frac{K_{\text{MCl}}^{\text{M}^+}}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_{\text{HAcOSO}_3}^{\text{H}^+}}{K_{\text{MAcOSO}_3}^{\text{M}^+}} = 10^{1,9}$$

devrait être faible puisque  $K(\text{D}) > 25 \ K(\text{E})$  de plus, l'écart entre les potentiels normaux des systèmes électrochimiques faisant intervenir  $\text{M}^+ \text{Cl}^-$  d'une part et  $\text{M}^+ \text{SO}_3 \text{Cl}^-$  d'autre part ( $\approx 200 \text{ mV}$ ) permettra d'obtenir un saut de potentiel décelable.

Dans le même ordre d'idée il sera intéressant de placer  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  sur notre échelle  $\text{P}_{\text{SO}_3}$  de manière à envisager la possibilité de dosage d'oléums par une solution de chlorure, ce qui généraliserait à d'autres solvants la technique élaborée dans le sulfolane par Pierens (4).

B I B L I O G R A P H I E - CHAPITRE III -

- (1) J.R. CLARK et S.W. WANG ,  
Anal. Chem., 1954, (26), p. 1230.
- (2) L. LE PORT ,  
Rapport C.E.A - R 2904 , 1966
- (3) J.C. FISCHER ,  
Thèse d'Etat, Lille, 1976
- (4) P. PIERENS ,  
Thèse 3ème cycle, Lille, 1975.
- (5) R.K. BIRDWHISTELL et E. GRISWOLD ,  
J. Am. Chem. Soc., 1955, (77), p. 873
- (6) G. CHARLOT et B. TREMILLON  
dans "les réactions chimiques dans les solvants et les  
"sels fondus . (Gauthier-Villars ed.) Paris, 1963
- (7) S. BRUCKENSTEIN et I.M. KOLTHOFF ,  
J. Am. Chem. Soc., 1956, (78), p. 2974.

## conclusion

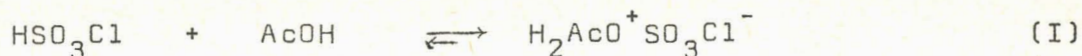
En vue d'expliquer le curieux caractère diacide de l'acide chlorosulfurique dans l'acide acétique signalé par Ran Chand Paul, nous avons réalisé le spectre Raman :

- . des solutions 5M de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$
- . du mélange équimoléculaire 1  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  - 1 Py
- . des solides obtenus après addition de  $\text{CCl}_4$  aux mélanges 1  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  - 1 Py et 1  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  + 2 Py dans  $\text{AcOH}$

On remarque :

- . que l'acide chlorosulfurique en solution 5M est essentiellement sous forme de chlorosulfate d'acidium acétique ce qui laisserait supposer que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est un acide très ionisé dans ce solvant selon:





. que l'addition d'une mole de pyridine (base forte) à une mole de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  conduit au chlorosulfate selon



. Que l'addition d'une deuxième mole de pyridine à la solution précédente donne l'acétosulfate de pyridinium :



Cette réaction peut être considérée comme un échange de  $\text{SO}_3$  entre les accepteurs chlorure et acétate.

Pour vérifier que l'acide chlorosulfurique était en équilibre (mais peu déplacé) avec  $\text{AcOH}$  selon :



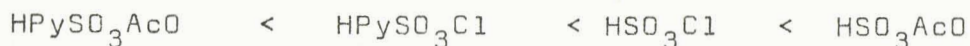
nous avons effectué le spectre Raman d'une solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$  soumise à un vide dynamique. L'élimination lente de  $\text{HCl}$  volatil, favorise la formation d'acide acétosulfurique, que l'on a pu identifier par l'apparition de raies nouvelles. Ce composé est encore obtenu par addition de  $\text{SO}_3$  à l'acide acétique résultat qui avait déjà été signalé par Commeyras.

Avant d'étudier ces différents équilibres par potentiométrie nous avons déterminé les constantes d'acidité globale de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HSO}_3\text{AcO}$ . Des mesures potentiométriques à l'électrode de verre, peu stables dans le cas de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , nous avons tiré : les constantes de dissociation globales comparées à celles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :

$$K_{\text{HSO}_3\text{AcO}}^{\text{H}^+} = 10^{-6,65} \quad K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+} = 10^{-7,4} \quad K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} = 10^{-7}$$

L'acide chlorosulfurique est donc faiblement dissocié dans l'acide acétique. Ce résultat qui semble en contradiction avec l'étude spectroscopique ne peut s'expliquer qu'en supposant que la constante de dissociation du chlorosulfate d'acidium acétique est faible ( rappelons que celle du perchlorate correspondant est égale à  $10^{-4,85}$  ) ou que le fait d'avoir utilisé pour l'étude spectroscopique des solutions concentrées revient à réaliser un solvant mixte  $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{AcOH}$  beaucoup plus dissociant que  $\text{AcOH}$  seul.

Par potentiométrie à l'électrode d'argent, nous avons réalisé un classement par pouvoir sulfonant croissant des composés :



Les valeurs des constantes de dissociation en  $\text{SO}_3$  de ces composés justifient :

. le faible déplacement de l'équilibre (IV) et l'absence des raies de  $\text{HSO}_3\text{AcO}$  dans le spectre Raman des solutions d'acide chlorosulfurique .

. La formation initiale de chlorosulfate de pyridinium, puis d'acétosulfate de pyridinium par addition de pyridine à la solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$

. Le faible écart entre les pouvoirs sulfonants de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HPySO}_3\text{Cl}$  dans ce solvant, contrairement à ceux calculés dans le sulfolane et le nitrométhane, où l'on peut supposer que les sels sont totalement ionisés.

Enfin, la complexation de  $\text{SO}_3$  par  $\text{AcOH}$  permet l'utilisation de ce type de solution comme agent sulfonant pour réaliser des sulfonations douces.

## ANNEXE EXPERIMENTALE

### I - PURIFICATION DU SOLVANT

#### 1) *Introduction*

L'acide acétique commercial (PROLABO ou MERCK) que nous avons utilisé est un solvant relativement pur. Excepté l'eau (2000 à 3000 p.p.m) il contient d'autres impuretés (métaux) dont les teneurs sont négligeables.

La purification de ce solvant consiste donc essentiellement en une élimination de l'eau.

La température d'ébullition de l'acide acétique ( $118,5^{\circ}$ ) nous laissait espérer l'élimination de l'eau, au moins partiellement, et celle des autres impuretés. Par distillation bien qu'utilisant une colonne de un mètre à remplissage d'hélices de verre et surmontée



d'une tête de reflux, les différents dosages de l'eau contenue dans l'acide obtenu (1000 à 1200 p.p.m) nous ont amenés à trouver une méthode permettant une élimination plus efficace de ce composé.

Dans la littérature, de nombreuses méthodes sont mentionnées : distillation fractionnée, cristallisation fractionnée, traitement par  $P_2O_5$  suivi de distillation, addition d'anhydride acétique ( $Ac_2O$ ) ou de  $KMnO_4$  ou de  $Cr_2O_3$  etc...

Les premières investigations en ce qui concerne la purification de l'acide acétique remontent à Orton et Bradfield (1) 1927. Le critère de pureté choisi était la température de cristallisation. Disposant d'un appareillage automatisé pour les dosages de l'eau par la méthode Karl Fischer, nous avons repris quelques unes des méthodes mentionnées dans la littérature de manière à déterminer la plus efficace.

## 2) Purification par l'anhydride acétique

La quantité d'anhydride acétique pur nécessaire est calculée à partir de la détermination de la teneur en eau du solvant mesurée par la méthode de Karl Fischer. Orton et Bradfield (1) ont utilisé cette technique à l'anhydride et l'ont complétée par une distillation sur acide chromique ; le point de fusion était alors compris entre 16,2 et 16,4°C.

Nous avons porté le mélange à reflux de 7 à 10 heures selon les essais.

L'acide obtenu par cette méthode contient alors de l'anhydride acétique entraîné (2) (3), qui réagirait avec  $HSO_3Cl$  (4).

$(CH_3CO)_2O$  peut être mis en évidence par le test suivant :

. Deux gouttes du réactif (solution éthanol à 0,5 % en  $FeCl_3$ , acidifiée par une goutte de  $HCl$  et saturée en chlorhydrate d'hydroxylamine) ajoutées à 1 cc d'acide acétique contenant de l'anhydride

donnent un résidu violet après évaporation.

On peut éliminer l'anhydride par addition de benzylamine suivie d'une distillation (5). Cette dernière opération entraîne une augmentation de la teneur en eau et nous a donc amenés à rechercher une méthode n'introduisant pas de composé susceptible d'être entraîné lors de la distillation.

Il est possible d'éviter la distillation en introduisant la quantité d'anhydride théorique ainsi qu'un catalyseur améliorant rendement et cinétique de la réaction.

Ce catalyseur devant être un acide minéral  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , même en faible concentration ( $10^{-3}\text{M}$ ) aurait conduit inévitablement à des interférences avec les réactions acide-base et de plus les impuretés autres que l'eau n'auraient pas été éliminées.

### 3) Purification par l'acétate de bore.

L'acétate de bore réagit sur l'eau suivant :



Le mélange acide acétique + acétate de bore (préparé à partir de  $\text{Ac}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ ) en excès est porté à reflux pendant 10 heures, puis distillé.

L'acide ainsi obtenu titre encore 300 p.p.m environ. Contrairement à Elchelberger et Lamer (6) nous n'avons pas fait précéder cette opération par un traitement à l'anhydride chromique, afin d'éviter la présence possible de dérivés du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  qui peuvent occasionner des réactions parasites avec  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (7). L'absence de pré-traitement par  $\text{CrO}_3$  peut expliquer la teneur en eau relativement élevée. Le gain obtenu par rapport à l'acide commercial est appréciable, mais insuffisant ( $300 \text{ p.p.m} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole } \text{H}_2\text{O}/\text{l}$ ) pour des mesures



potentiométriques, où les concentrations des acides sont de l'ordre de  $10^{-2}$  mole / litre.

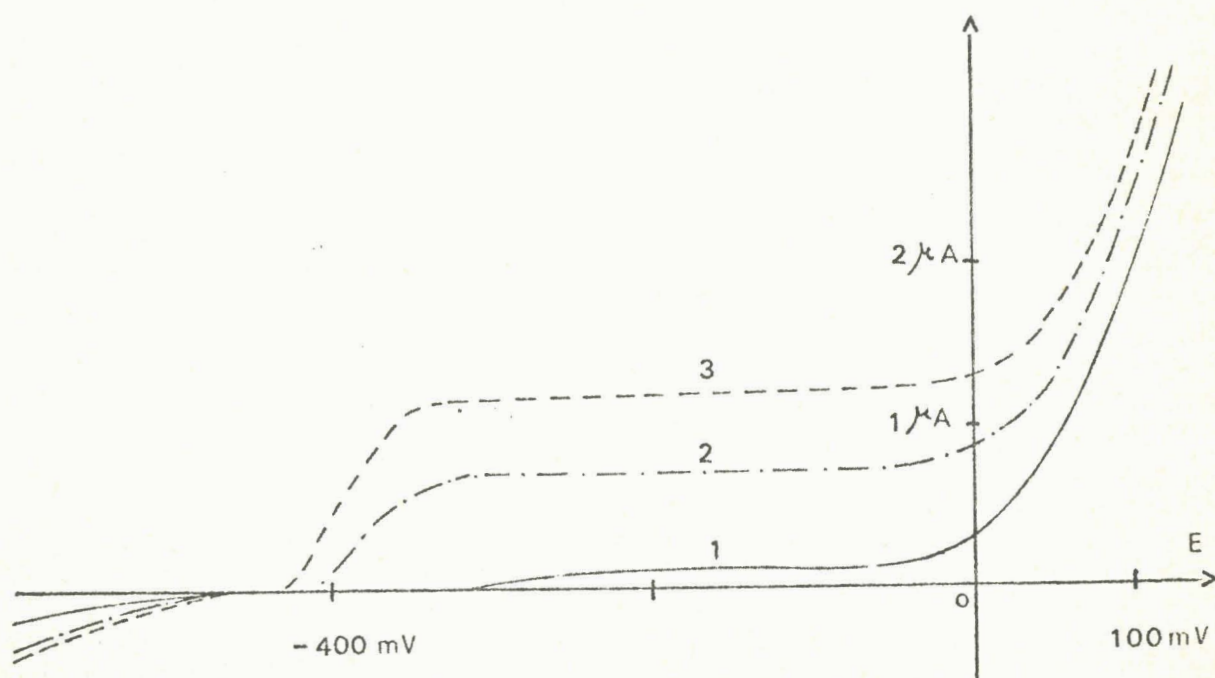
#### 4) Purification par distillation cristallisation

Hess et Haber (8) préparèrent un acide acétique relativement pur  $\theta_f = 16,635 \pm 0,002^\circ\text{C}$  en faisant subir au produit commercial un ensemble de deux distillations et de deux cristallisations fractionnées. Cette technique nécessite l'utilisation d'un appareillage comportant un nombre assez élevé de rodages. L'acide acétique dissolvant la graisse qui assure l'étanchéité des rodages, nous n'avons pas retenu cette technique.

#### 5) Purification par alumine

Nous avons cherché à savoir si l'utilisation de l'alumine permettait une élimination de l'eau contenue dans le solvant du commerce et n'introduisait pas d'impureté.

A cet effet nous avons tracé les domaines d'électroactivité du produit commercial additionné de l'électrolyte  $\text{NaClO}_4$  (1) et de cette même solution après addition d'alumine (2).





La courbe 2 correspond à l'acide acétique traité par de l'alumine acide commerciale et la courbe 3 par de l'alumine préalablement séchée à 300° sous pression réduite. L'alumine apporte donc une impureté dont la vague d'oxydation correspond au chlorure. Cette hypothèse a été vérifiée par addition d'un sel d'argent. L'utilisation de l'alumine acide comme agent deshydratant nécessiterait l'élimination de l'impureté contenue dans les échantillons dont nous disposons.

#### 6) Purification par tamis moléculaires

Nous avons ensuite utilisé la méthode préconisée par Burns et Lawler (9), qui consiste à dessécher le solvant par des tamis moléculaires (5A). La forme la moins condensée de AcOH dimère est assimilable au point de vue encombrement stérique à une sphère de diamètre  $\approx 8\text{\AA}$ . Les tamis moléculaires 5 Å (Merck) sont lavés deux fois par l'acide acétique (pour en éliminer le maximum de poussière) et séchés à 320°C sous vide.

L'élimination de l'eau contenue dans l'acide acétique a été réalisée de deux façons :

##### . Méthode dynamique :

Passage de l'acide sur les tamis contenus dans une colonne d'environ un mètre.

##### . Méthode statique :

Le solvant est maintenu environ 24 heures en contact avec les tamis dans un récipient agité fréquemment.

Dans les deux cas, l'opération est répétée plusieurs fois avec des tamis régénérés.

L'acide obtenu soit après deux passages en dynamique ou

après trois séchages par méthode statique, titre alors de 15 à 20 p.p.m suivant les essais.

Ces opérations sont suivies d'une distillation sous pression réduite afin d'éviter une attaque de la graisse assurant l'étanchéité des rodages, par les vapeurs d'acide portées à la température d'ébullition. Cette distillation est rendue nécessaire par :

- . la présence des impuretés autres que l'eau contenues dans le produit commercial
- . la solubilité non négligeable des constituants des tamis.

Un essai nous a montré que cette dernière est supérieure à 0,4 % (en titre pondéral).

Le tableau suivant résume les résultats de quelques essais comparés à l'acide commercial, acide distillé, et acide sur tamis puis distillé.

AcOH Commercial	Acide distillé	Acide con- servé sur tamis.	Acide sur tamis puis distillé
2000 à 3000 p.p.m	1000 à 1200 p.p.m	15-20 p.p.m	35, 35, 25, 15 p.p.m

Nous avons donc obtenu un acide dont le titre en eau est inférieur à 35 p.p.m . L'acide préparé par cette technique par Burns et Lawler contient environ 70 p.p.m.

L'amélioration de la pureté de l'acide nous semble due à l'utilisation d'un appareil à distiller ne comportant qu'un minimum de rodages.



Des différentes méthodes utilisées, seule la dernière nous a permis d'obtenir un solvant ayant une concentration en eau inférieure à  $2 \cdot 10^{-3}$  moles d'eau/litre et rend donc possible l'étude de solutions de produits hygroscopiques.

### 7) Fusion de zone

Une autre technique permet une élimination simultanée de l'eau et des autres impuretés : la fusion de zone .

Vast (10) a utilisé cette technique et obtenu un acide contenant très peu d'eau :  $< 30$  p.p.m.

Nous n'avons pas retenu cette technique pour différentes raisons :

- . L'utilisation des tamis moléculaires permet l'élimination des impuretés dont le point d'ébullition est situé en dessous de l'acide acétique.

- . L'ensemble des impuretés contenues dans AcOH commercial est de faible teneur comme le montre la courbe  $i = f(E)$  (1) présentée précédemment.

- . Le temps nécessaire à la préparation d'un litre de solvant pur est d'environ une semaine alors que l'utilisation des tamis moléculaires suivie d'une distillation nécessite deux à trois jours.

## II - PREPARATION DES PRODUITS

### 1) Acides et bases

- . L'acide chlorosulfurique Carlo Erba est employé sans purification car sa 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 (11) (12).



. L'acide sulfurique 100% est obtenu en suivant par conductimétrie l'addition d'oléum à l'acide sulfurique R.P. Prolabo.

. Les solutions anhydres d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique sont obtenues en faisant passer le chlorure d'hydrogène, libéré par action de  $H_3PO_4$  anhydre sur NaCl, dans le solvant. Le titre est défini par dosage en milieu aqueux de la solution obtenue.

. Les solutions d'anhydride sulfurique sont préparées par addition lente de  $\text{SO}_3$  à l'acide acétique constamment maintenu à une température à peine supérieure à celle de la cristallisation, le mélange étant agité en permanence.

. La pyridine est un produit Merck séchée par plusieurs passages en dynamique sur de l'alumine basique Merck préalablement chauffée à 300°C pendant 24 heures sous pression réduite.

. L'acétate de sodium PROLABO est chauffé pendant 12 heures à 150°C sous pression réduite en présence d'un desséchant ( $P_4O_{10}$ ). Pour préparer l'acide  $HSO_3CH_2CO_2H$  nous avons repris les travaux de Vieillefosse ( 13 ).

Les différentes phases de la préparation peuvent être schématisées par :

- $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$  sel de sodium de l'acide
- Sel de sodium +  $\text{BaCl}_2 \rightarrow$  sel de baryum de l'acide  
 $\downarrow$
- le sel de baryum est isolé par filtration, lavé et séché
- Sel de baryum +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (en excès)  $\rightarrow$  Acide +  $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (excès)  
 $\downarrow$
- élimination de :  $\text{BaSO}_4$  par filtration et de l'excès de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par précipitation de  $\text{PbSO}_4$  (addition de  $\text{PbCO}_3$ )
- Vieillefosse éliminant l'excès de  $\text{PbCO}_3$  ajouté par formation de  $\text{PbS}$  (courant  $\text{H}_2\text{S}$ )

Nous avons modifié cette dernière phase de la façon suivante :

Le filtrat obtenu après élimination de  $\text{PbSO}_4$  contenant l'acide carboxyméthane sulfurique et  $\text{PbCO}_3$  nous l'avons fait passer en régime dynamique sur une résine acide DOWEX 50. Celle-ci ayant initialement été préparée de la manière suivante :

Lavage	. $\text{H}_2\text{O}$	(4 volumes)	
	. Acétone	(2 passages)	
	. Ether de pétrole	}	2 cycles
	. Acétone		
	. $\text{H}_2\text{O}$		
Activation	. NaOH 3N	}	5 cycles
	. $\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à pH 7.8		
	. HCl 3N		
	. $\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à pH 4.5		
pour régénérer	. HCl 3N	}	5 cycles
	. $\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à pH 4.5		

## 2) Sels

Les différents sels utilisés ont tous été placés sous pression réduite pendant 48 heures en présence de  $\text{P}_{40}^{10}$  à température ordinaire sauf cas particulier mentionné.

- .  $\text{AgClO}_4$  produit Merck séchage à  $80^\circ\text{C}$
- .  $\text{NaClO}_4$  produit Prolabo séchage à  $150^\circ\text{C}$
- .  $\text{PyHCl}$ ,  $\text{PyH HSO}_4$  et  $\text{PyHSO}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  sont obtenus par action de la pyridine sur les solutions aqueuses des acides correspondants. L'élimination du solvant est effectuée avec un évaporateur rotatif.



- $\text{PyHClO}_4$  est préparé par addition de pyridine à une solution d'acide perchlorique à 70% dans l'acide acétique. Le solide est séparé par filtration.
- $\text{PyHAcOSO}_3$  a été préparé par extension au cation pyridinium de la méthode de préparation de l'acétosulfate de sodium (14)(15).  
3,94 g de  $\text{PyHHSO}_4$  sont ajoutés à 5,35 g de  $\text{AcOH}$  et dissous à chaud. On refroidit et on ajoute 9,05 g d'anhydride acétique. Par refroidissement il y a apparition d'un précipité, on ajoute de l'éther (rendu anhydre par passage sur tamis moléculaire ; la technique est identique pour dessécher  $\text{CCl}_4$ ). Après refroidissement, on filtre, le solide obtenu est maintenu sur un verre fritté, il y est séché par un courant d'azote pendant 3 jours.
- $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$  est obtenu en ajoutant de la pyridine à une solution de chlorhydrine dans le nitrométhane.  $[\text{Py}] / [\text{HSO}_3\text{Cl}] = 1$ . L'addition doit être faite dans ce sens et non dans l'autre (16) pour éviter la réaction parasite



La solution obtenue est concentrée par évaporation du nitrométhane, la plus grande partie est éliminée sous pression réduite. On ajoute ensuite  $\text{SOCl}_2$  ; celui-ci a un double rôle : il forme avec  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  un azéotrope facilitant l'élimination des dernières traces de solvant et réagit avec le sulfate acide de pyridinium (17)(18) qui a pu se former par hydrolyse selon :



Nous avons également préparé  $\text{PyHSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{AcOH}$  par une autre voie : nous avons utilisé la même technique que celle employée pour obtenir  $\text{PyHAcOSO}_3$  en remplaçant  $\text{Ac}_2\text{O}$  par  $\text{AcCl}$  :





dans 4,6 g d'acide acétique on ajoute  $1,35 \text{ cm}^3$  de pyridine et  $1 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique. Un solide précipite quand on ajoute le chlorure d'acétyle (10,65 g).

Nous rendons maximale la précipitation en ajoutant indifféremment  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ou  $\text{CCl}_4$

Après filtration et lavage par  $\text{CCl}_4$  le solide est séché par mise sous vide.

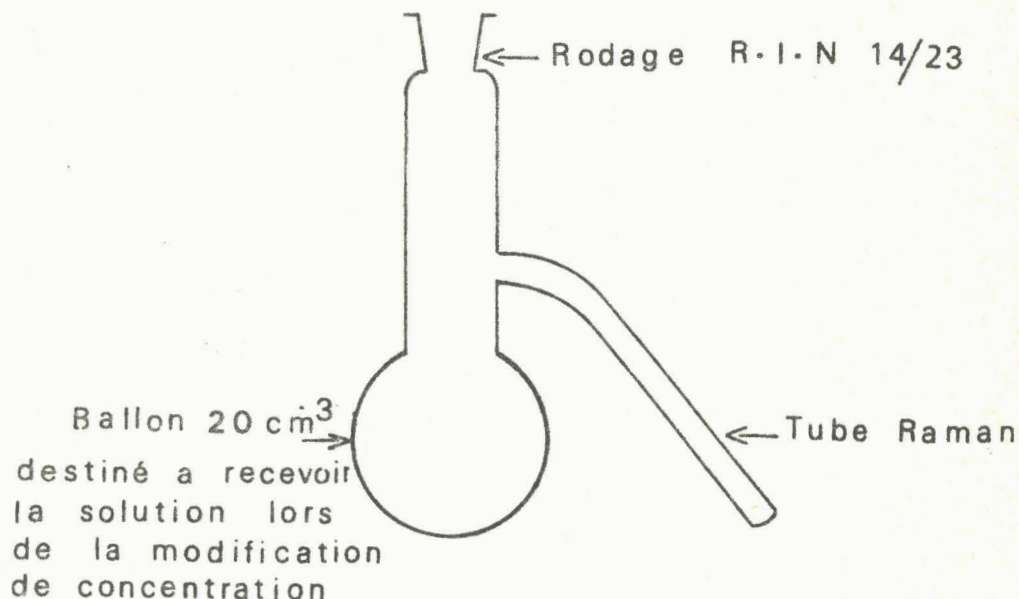
## II - TECHNIQUES ET APPAREILLAGE

### 1) Dosage de l'eau

Toutes les solutions des solutés non hygroscopiques ainsi que le solvant utilisé avant toute manipulation sont analysés par la méthode de Karl-Fischer (19) ; l'iode consommée par l'eau présente dans l'échantillon est régénérée à l'intérieur de la cellule par coulométrie à intensité imposée.

### 2) Etude spectroscopique

De manière à minimiser le nombre de tubes Raman à sceller pour réaliser l'étude de solutions dont nous voulons faire varier les concentrations des solutés nous avons réalisé l'appareil ci dessous.



- . Les spectres Raman ont été réalisés sur spectromètre Raman à triple monochromateurs muni d'une source à argon ionisé C.R.L 82,5145 Å au laboratoire de spectroscopie Raman.
- . Le spectrophotomètre I.R est un Perkin Elmer 457.

### 3) Mesures électrochimiques

Plusieurs types d'électrodes indicatrices ont été essayés pour réaliser l'étude résumée au chapitre II.

Nous avons utilisé une électrode Tacussel AcOH B10. Quand le solvant est l'acide acétique commercial l'électrode permet de réaliser des mesures rapides, puisque le potentiel pris par l'électrode ne dérive pas et l'exploitation de ces mesures donne des résultats reproductibles.

Si le solvant est purifié il n'en est plus de même, le potentiel dérive longuement avant de se stabiliser et il n'y a pas reproductibilité des résultats.

Nous avons remplacé cette électrode indicatrice par celle à hydrogène (platine), dans ce cas les mêmes remarques doivent être formulées. De plus, l'utilisation de cette électrode interdit le dosage éventuel de solutions d'acide chlorhydrique puisque le soluté est dans ce cas chassé, au moins partiellement, par le courant d'hydrogène.

C'est donc l'électrode de verre à remplissage de mercure Tacussel Hg B10 / HS qui a été retenue puisque ne présentant pas les conditions restrictives d'utilisation signalées auparavant ; stabilité et reproductibilité sont bonnes quel que soit l'état de pureté du solvant.

Pour les dosages de  $\text{Cl}^-$  libéré par les complexes donneurs de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{MCl}$ , ....) nous avons utilisé une électrode indicatrice Tacussel Ag 12



Pour tous les dosages potentiométriques l'électrode de référence choisie est l'électrode Tacussel AcHg 10 .

Pour les mesures potentiométriques, nous avons utilisé le millivoltmètre Tacussel ISIS 20 000 couplé à un enregistreur Tacussel EPL2 de manière à ne relever le potentiel affiché que lorsque celui ci est stable en fonction du temps.

L'addition des différents réactifs est assurée par une microseringue Gilmont de 2 cm<sup>3</sup> .

Les courbes voltampérométriques sont réalisées à l'aide d'un ensemble Tacussel : potentiostat PRT 20-2-X, pilote GSTP3, millivoltmètre S60 AS/R , un enregistreur XY luxytrace.

Le montage des électrodes est classique.

- . Indicatrice d'argent 0,5 mm<sup>2</sup> 600 tours / mh
- . Référence AcHg 10
- . Contre électrode de platine de surface >> 0,5 mm<sup>2</sup>

Le conductimètre utilisé est de type : W.T.W . L'électrode de mesure est une : Beckman de constante : 0,1. Toutes les manipulations ont été réalisées à 25°,0 ± 0,1°C .

### III - CALCULS

L'étude par régression linéaire des transformées logarithmiques a été réalisée avec une calculatrice Hewlett Packard HP 25. Le principe du calcul est le suivant :

. Disposant d'un ensemble d'observations ( $x_1y_1$ ,  $x_2y_2$ ,  $x_3y_3$  ...) des deux caractères x et y le programme utilisé permet de retrouver, par la méthode des moindres carrés, la pente et l'ordonnée à l'origine du graphe de la fonction  $y = f(x)$  sachant que celui-ci est une droi-



te.

Le coefficient de détermination  $r^2$  mesure le degré de perfection de l'ajustement de la droite (si  $r^2 = 1$  : ajustement parfait)

$$r^2 = \frac{\left[ \Sigma (xy) - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n} \right]^2}{\left[ \Sigma (x^2) - \frac{(\Sigma x)^2}{n} \right] \left[ \Sigma (y^2) - \frac{(\Sigma y)^2}{n} \right]}$$

B I B L I O G R A P H I E      -      ANNEXE EXPERIMENTALE      -

- (1) K.J.P. ORTON et A.E. BRADFIELD ,  
J.Chem.Soc., 1927,p. 983
  
- (2) J. KUCHARSKY et L. SAFARIK ,  
Titrations in non-aqueous solvents. Elsevier Publishing  
Company, 1965.
  
- (3) I. GYENES,  
Titrations in non-aqueous solvents, London, Iliffe Books  
D.Van Nostrand Company .
  
- (4) E. BAUMSTARK,  
Lieb.Ann, 1866, (140), p. 75 .
  
- (5) SOKOLOWSKI et KOLBA ,  
Chem. Anal. (Warsaw), 1961, (6), p. 429
  
- (6) W.C. EICHELBERGER et V.K. LAMER ,  
J. Am. Chem. Soc., 1933, (55), p. 3622
  
- (7) K. HEUMANN et P. KOCHLIN,  
Ber., 1882, (15), p. 1114
  
- (8) K. HESS et H. HABER,  
Ber. Deut. Chem. Ges., 1937 , (70B),p.2205
  
- (9) BURNS et LAWLER,  
Anal. Chem., 1963, (35) , p. 802
  
- (10) P. VAST,  
D.E.A , Lille, 1963
  
- (11) SANGER et RIEGEL,  
Z. Anorg. Chem., 1912, (76), p.75

- (12) ROBINSON et CIRUNA,  
Can.J.Chem., 1968, (46), p.1718
- (13) R. VIEILLEFOSSE,  
Bull.Soc.Chim., 1938 , (5), p. 808
- (14) A.J. VAN PESKI,  
Rec. Trav. Chim. , Pays-Bas, 1921, (40), p. 103
- (15) L.J. TANGHE et R.J. BREWER,  
Anal. Chem., 1968, 40 (2), p. 350
- (16) J.C. FISCHER,  
Thèse d'Etat, Lille, 1976.
- (17) Y.AUGER,  
Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, 1970
- (18) Y.AUGER, M. WARTEL et J.HEUBEL  
Bull. Soc. Chim. 1970, (10), p. 3455
- (19) J. BIZOT,  
Bull. Soc. Chim., 1967, (1), p. 151

