

PREMIER MINISTRE, MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLEAIRES

3.1

**ETUDE DE COMPLEXES
DES ELEMENTS ALCALINO-TERREUX
DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE**

par

Nicole PETIT

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA-R-3643

1968

Ja*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3643 - PETIT Nicole

ETUDE DE COMPLEXES DES ELEMENTS ALCALINO-
TERREUX DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE

Sommaire. - Nous nous sommes intéressés à l'étude de complexes des éléments alcalino-terreux dans l'acide acétique anhydre. Par potentiométrie avec une électrode de verre, nous avons étudié les titrages des acétates alcalino-terreux par l'acide perchlorique, qui est l'acide le plus fort dans l'acide acétique anhydre. Ces titrages ont montré que la force basique de ces acétates croît selon :



L'interprétation des courbes de titrages a permis la détermination d'un certain nombre de constantes de réactions.

D'autre part, nous avons étudié la dissociation des

./.

CEA-R-3643 - PETIT Nicole

STUDY OF ALKALINE-EARTH ELEMENT COMPLEXES
IN ANHYDROUS ACETIC ACID

Summary. - We have studied the complexes of alkaline-earth elements in anhydrous acetic acid. Using glass-electrode potentiometry we have studied the titration of alkaline earth acetates with perchloric acid which is the strongest acid in anhydrous acetic acid. These titrations have shown that the basic strength of these acetates increases as follows :



The interpretation of the titration curves has made it possible to determine a certain number of reaction constants.

A study has also been made of the dissociation of alkaline earth perchlorates formed during these titrations,

./.

perchlorates alcalino-terreux formés au cours de ces titrages par leurs constantes de dissociation interviennent dans la détermination des constantes de réactions.

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence le comportement particulier du baryum, qui donne un composé mixte (complexe acétate inférieur) non seulement en présence d'acide perchlorique, mais aussi en présence d'acide sulfurique et chlorhydrique. Ce sont respectivement :

- le complexe mixte acétate - perchlorate de baryum : $Ba(OAc)(ClO_4)$
- le complexe mixte acétate - sulfate acide de baryum : $Ba(OAc)(HSO_4)$
- le complexe mixte acétate - chlorure de baryum : $Ba(OAc)(Cl)$.

1968

97 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

since the determination of the reaction constants involves their dissociation constants.

During this work it has been possible to show that barium has a particular behaviour, giving a mixed compound (a lower acetate complex) not only in the presence of perchloric acid but also in the presence of sulfuric and hydrochloric acids. These are respectively :

- the mixed acetate-perchlorate complex of barium : $Ba(OAc)(ClO_4)$
- the mixed acetate-acid sulfate complex of barium : $Ba(OAc)(HSO_4)$
- the mixed acetate-chloride of barium : $Ba(OAc)(Cl)$.

1968

97 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires

ETUDE DE COMPLEXES DES ELEMENTS ALCALINO-TERREUX
DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE

par

Nicole PETIT

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris
pour l'obtention
du Doctorat 3ème cycle
Spécialité : Chimie Analytique

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CHARLOT.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance à Monsieur B. TREMILLON, Maître de Conférences, pour ses conseils et l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches.

Je remercie Monsieur G. DELARUE, Chef de travaux à l'I.N.S.T.N., et Monsieur C. POITRENAUD, Ingénieur, qui se sont quotidiennement intéressés à la réalisation de cette thèse.

Je remercie également le Commissariat à l'Energie Atomique qui m'a permis d'effectuer ce travail, et j'exprime ma gratitude à Monsieur R. MOLINA, Ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, pour l'aide qu'il m'a apportée.

Enfin, j'adresse respectueusement mes remerciements à Messieurs les Membres du Jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail.

TABLE des MATIERES

| | Page |
|---|------|
| - <u>INTRODUCTION</u> | 1 |
| | |
| - <u>CHAPITRE I</u> | |
| <u>L'ACIDE ACETIQUE ET LES COMPLEXES ACETATES</u> | 4 |
| | |
| - <u>CHAPITRE II</u> | |
| <u>ETUDE DES COMPLEXES DES ELEMENTS ALCALINO-TERREUX</u> | |
| <u>DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE, EN MILIEU PERCHLORATE</u> | |
| <u>ET A DIFFERENTS p_{AcO^-}</u> | 11 |
| A - DISSOCIATION DES ACETATES ALCALINO - TERREUX | 12 |
| B - DISSOCIATION DES PERCHLORATES ALCALINO-TERREUX | 18 |
| <u>- Oxydation du mercure en présence de perchlorate</u> | |
| 1 - EQUATION THEORIQUE | 21 |
| 1-1 - Cas du perchlorate de sodium | 21 |
| 1-2 - Cas des perchlorates alcalino-terreux | 22 |
| 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX | 24 |

| | |
|---|----|
| C - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES DES ACETATES ALCALINO- TERREUX PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE | 29 |
| - <u>Résultats expérimentaux</u> | 36 |
| 1 - DANS L'ACIDE ACETIQUE PUR | 36 |
| 2 - EN MILIEU PERCHLORATE DE SODIUM | 36 |
| - <u>Conclusion</u> | 39 |

- CHAPITRE III

COMPLEXES DU BARYUM 49

A - ETUDE DU COMPOSE MIXTE $Ba(OAc)(ClO_4)$ 49

- Détermination des constantes K_a et K_b 54

- Formation de $Ba(OAc)(ClO_4)$ en présence de perchlorate
de sodium 58

B - EXISTENCE DE COMPOSES MIXTES AUTRES QUE

$Ba(OAc)(ClO_4)$ 59

- Titration par H_2SO_4 61

- Titration par HCl 61

- Titration par HNO_3 62

| | |
|--------------------------------------|----|
| - <u>CONCLUSION GENERALE</u> | 63 |
| - <u>ANNEXE</u> | 67 |
| - <u>TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u> | 75 |
| - <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> | 87 |

INTRODUCTION

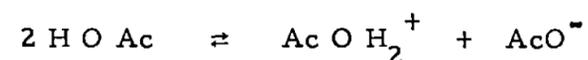
Depuis quelques années, l'étude des réactions chimiques dans les solvants autres que l'eau a pris une grande importance, et l'acide acétique a été l'un des plus utilisés. En effet, on le purifie aisément et, bien qu'on ne puisse le rendre parfaitement anhydre, on l'obtient avec un faible pourcentage d'eau (0,005 à 0,01 % en poids). C'est d'autre part un bon solvant pour de nombreuses substances, car il est fortement polaire.

La plupart des recherches effectuées dans ce milieu concernent les réactions acides-bases; celles-ci ont été surtout étudiées par spectrophotométrie d'absorption à l'aide d'indicateurs colorés, et par potentiométrie au moyen d'électrodes variées [1]. Des travaux récents concernant l'étude de réactions de formation de complexes [2,3] nous ont incité à étudier les complexes des éléments alcalino-terreux et plus particulièrement les complexes acétate, qui sont des bases dans l'acide acétique anhydre.

CHAPITRE I

L'ACIDE ACETIQUE ET LES COMPLEXES ACETATE

L'acide acétique anhydre se caractérise par ses propriétés acides et basiques, et sa faible constante diélectrique. La molécule d'acide acétique, que nous symboliserons par HOAc, joue le rôle à la fois d'acide et de base; comme l'eau, l'acide acétique subit une faible dissociation ionique avec transfert de proton suivant l'équilibre :



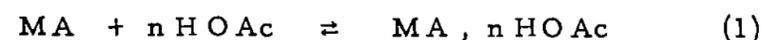
auquel correspond la constante K_i

$$K_i = \frac{|\text{H}^+| |\text{AcO}^-|}{|\text{HOAc}|} = 10^{-14,45} \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad [4]$$

dans l'expression de laquelle H^+ représente le proton solvaté par l'acide acétique AcOH_2^+ . Dans l'acide acétique pur, comme dans l'eau pure, il existe donc très peu d'ions libres.

Une molécule de composé MA subira de la part du solvant diverses influences.

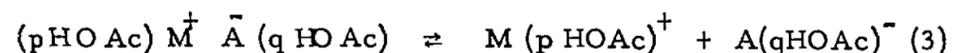
Tout d'abord la molécule peut être solvatée :



puis l'acide acétique étant comme l'eau un solvant polaire, il peut se créer une paire d'ions suivant l'équilibre :



auquel succède la dissociation de la paire d'ions en ions solvatés :



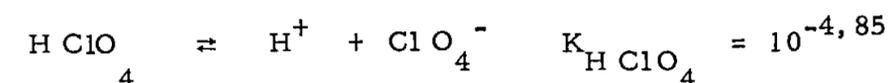
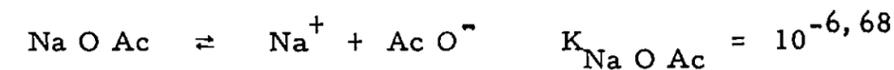
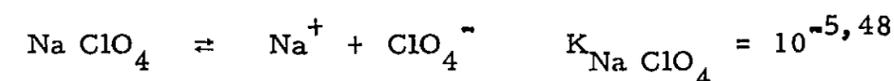
Les constantes K_S et K_D correspondant aux équilibres de solvolysse (2) et de dissociation (3) ne sont généralement pas connues. Expérimentalement, on n'atteint que la constante globale :

$$K_C = \frac{|\text{M}^+| |\text{A}^-|}{|\text{MA}| + |\text{M}^+ - \text{A}|} = \frac{K_D}{1 + K_S}$$

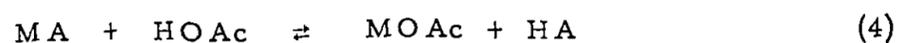
expression dans laquelle $|\text{MA}|$, $|\text{M}^+ - \text{A}|$, $|\text{M}^+|$ et $|\text{A}^-|$ représentent les activités des espèces solvatées et où l'activité du solvant supposée constante n'est pas explicitée.

L'équilibre de dissociation ionique (3), qui peut être total dans l'eau, n'est que partiel dans l'acide acétique dont la constante diélectrique, $\epsilon_{\text{HOAc}} = 6,2$ [1], est très faible, comparée à celle de l'eau, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$ [1]. En conséquence, la fraction dissociée des composés est presque toujours négligeable devant la fraction non dissociée.

A titre d'exemple, nous donnons quelques constantes de dissociation de sels alcalins et d'acides minéraux [1, 4]



Dans l'acide acétique, où les composés peuvent être considérés comme des complexes puisqu'ils sont très peu dissociés, les acétates métalliques ont un rôle particulier dû à la présence dans leur molécule d'un ion appartenant au solvant, l'ion acétate. Or de nombreux cations sont susceptibles de s'associer à la particule acétate. Ainsi, si l'on dissout un sel MA d'un cation accepteur d'ions AcO^- , la réaction de solvolysse se produit avec formation d'acétate :

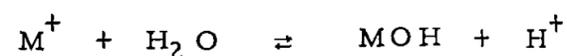


équilibre auquel correspond la constante :

$$K = \frac{|MOAc| |HA|}{|MA|} \quad \text{et} \quad pK = -\log K \quad (5)$$

La formation de MOAc est d'autant plus facile que la constante K est plus grande, la concentration du sel MA et sa constante de dissociation plus élevées.

Cette réaction de solvolysé des sels est analogue à la réaction d'hydrolyse que subissent certains cations métalliques en solution aqueuse avec formation d'hydroxyde et libération d'ions H^+ , ce qui leur confère un certain caractère acide.



avec
$$K = \frac{|MOH| |H^+|}{|M^+|}$$

Etant donné les propriétés basiques de la particule AcO^- , qui joue dans l'acide acétique le même rôle que HO^- en solution aqueuse, les complexes correspondants subissent l'influence du pH. Celui-ci est défini dans l'acide acétique comme dans l'eau car il existe toujours quelques protons solvatés, bien que le solvant considéré constitue un milieu peu dissociant.

$$pH = -\log |H^+|$$

$$pH + pAcO^- = pK_i = 14,45$$

De la relation (5) on tire :

$$pH = pK + pK_{HA} + \log \frac{|MOAc| |A^-|}{|MA|} \quad (6)$$

où K_{HA} est la constante de dissociation globale de l'acide HA. Cette relation montre que le rapport $\frac{|MOAc|}{|MA|}$ dépend du pH.

Ainsi l'une ou l'autre des deux formes MOAc ou MA de l'élément métallique sera prépondérante suivant la valeur du pH :

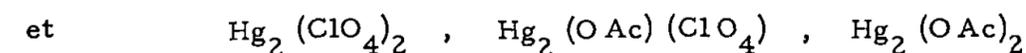
- la forme MA en milieu acide (par addition de HA)
- la forme MOAc en milieu basique (par addition de NaOAc)

De la même façon, un élément métallique divalent pourra exister sous plusieurs formes suivant le pH :

- le sel MA_2 , peu dissocié, en milieu acide
- le sel mixte $M(OAc)(A)$ en milieu un peu plus basique
- l'acétate $M(OAc)_2$ en milieu basique
- le complexe supérieur $M(OAc)_{n+2} Na_n$ en milieu très basique (par addition de NaOAc)

toutes ces espèces étant en équilibre avec les ions provenant de leurs dissociations.

De tels complexes ont déjà été mis en évidence, par polarographie, pour le cadmium [2] et le mercure mercurieux [3]. Ce sont respectivement :



L'objet de notre travail est l'étude des différentes formes complexes sous lesquelles existent les éléments alcalino-terreux dans l'acide acétique anhydre à différents pH ou pAcO.

CHAPITRE II

ETUDE DES COMPLEXES DES ELEMENTS
ALCALINO - TERREUX DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE,
EN MILIEU PERCHLORATE ET A DIFFERENTS $pAc O^-$

L'étude des complexes acétate des éléments alcalino-terreux, qui sont des bases dans l'acide acétique anhydre, peut être faite en suivant par potentiométrie à l'aide d'une électrode de verre les titrages de ces acétates par un acide HA.

Les travaux de L. LE PORT [5] concernant les titrages potentiométriques dans l'acide acétique anhydre ont montré que l'expérience vérifiait les équations théoriques établies pour les courbes de titrages des acides minéraux par une base forte. La potentiométrie est d'ailleurs une méthode d'étude très courante des réactions acides-bases dans ce solvant et elle a été utilisée pour le dosage de nombreuses bases par l'acide perchlorique [6 , 15] avec des résultats reproductibles et concordants.

Au cours du titrage d'un acétate MOAc par un acide HA nous pouvons connaître, à tout moment, le rapport $\frac{|MOAc|}{|MA|}$ si la réaction (4) est suffisamment quantitative ; cependant, la connaissance du pH ou du $pAcO^-$ ne suffit pas pour déterminer le pK de la réaction mise en jeu. La relation (6) montre qu'il faut connaître non seulement la constante de dissociation de l'acide HA mais aussi la concentration des ions A^- . Celle-ci dépend de la concentration et de la nature des espèces en solution, c'est-à-dire que le calcul de $|A^-|$ nécessite la connaissance des constantes de dissociation de toutes les espèces participant à la réaction : MOAc, MA, HA, HOAc.

En solution acétique, le titrage par l'acide perchlorique $HClO_4$ des acétates alcalino-terreux, que nous symboliserons par $M(OAc)_2$, se fait suivant [6] :



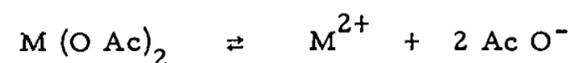
Les constantes de dissociation de l'acide perchlorique et de l'acide acétique étant connues, il nous suffira d'étudier la dissociation des acétates et des perchlorates alcalino - terreux avant d'aborder l'étude quantitative de la réaction acide - base mise en jeu au cours de ce titrage.

A - DISSOCIATION DES ACETATES ALCALINO - TERREUX

Un acétate alcalino - terreux en solution dans l'acide acétique anhydre se dissocie partiellement.

PROLL et SUTCLIFFE [7] puis KOLLING et LAMBERT [8] ont étudié les constantes et le mode de dissociation des acétates de formule générale M O Ac et M (O Ac)₂.

D'après l'étude spectrophotométrique faite par PROLL et SUTCLIFFE, la dissociation d'un acétate alcalino - terreux en solution dans l'acide acétique anhydre est caractérisée par l'équilibre :



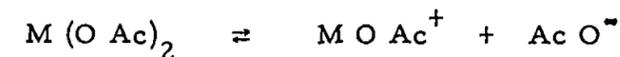
avec la constante :

$$K_{1-2} = \frac{|M^{2+}| |Ac O^-|^2}{|M (O Ac)_2|}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de $\Delta pK_{1-2} = pK_{1-2} - pK_{NaOAc}$ pour Mg, Sr, Ba. (K_{NaOAc} représente la constante de dissociation globale de Na O Ac qui sert de référence).

| Acétate | Mg | Sr | Ba |
|-------------------|--------|--------|--------|
| ΔpK_{1-2} | + 3,32 | + 2,92 | + 2,62 |

Selon KOLLING et LAMBERT qui ont fait cette étude par potentiométrie à une électrode de verre, l'équilibre principal de dissociation des acétates alcalino - terreux est :



avec la constante :

$$K_{1-1} = \frac{|M O Ac^+| |Ac O^-|}{|M (O Ac)_2|}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de $\Delta pK_{1-1} = pK_{1-1} - pK_{NaOAc}$ pour Mg, Ca, Sr, Ba.

| Acétate | Mg | Ca | Sr | Ba |
|-------------------|--------|--------|--------|-------|
| ΔpK_{1-1} | + 0,64 | + 0,19 | + 0,07 | - 0,1 |

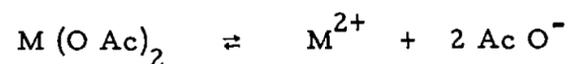
Le désaccord entre ces deux séries de résultats ne peut être expliqué aisément. Cependant, la méthode potentiométrique nous semble plus simple et plus directe que la méthode spectrophotométrique pour étudier la dissociation des acétates métalliques, car l'électrode de verre est indicatrice de l'activité des ions H⁺ et par conséquent des ions Ac O⁻ présents en solution. Par contre, dans leur étude spectrophotométrique, PROLL et SUTCLIFFE calculent indirectement les constantes de dissociation des acétates en utilisant l'influence exercée par ces bases incolores sur la bande d'absorption de solutions acétiques de Co (O Ac)₄²⁻.

Pour déterminer le mode de dissociation ionique des acétates métalliques dans l'acide acétique anhydre, KOLLING et LAMBERT ont utilisé le couple classique en solution aqueuse, électrode de verre - électrode au calomel. Dans les titrages potentiométriques des acétates alcalino - terreux que nous décrivons plus loin nous avons toujours utilisé les électrodes suivantes :

- une électrode de verre à remplissage d'acide acétique
- une électrode de référence constituée par le système Hg/Hg₂ (O Ac)₂ [9]

Nous avons voulu vérifier que dans ces conditions l'étude potentiométrique de la dissociation des acétates alcalino-terreux donne bien les résultats trouvés par KOLLING et LAMBERT. A priori, nous pouvons envisager deux cas :

a) l'équilibre de dissociation ionique est :



avec la constante :

$$K_{1-2} = \frac{|M^{2+}| |AcO^-|^2}{|M(OAc)_2|}$$

Dans un milieu peu dissociant comme l'acide acétique, la concentration des ions M²⁺ et AcO⁻ est négligeable devant celle de M(OAc)₂. Nous pouvons écrire :

et

$$\frac{|M(OAc)_2|}{|M^{2+}|} \neq C_0$$

$$|M^{2+}| = \frac{1}{2} |AcO^-|$$

soit

$$|AcO^-| = [2 \cdot K_{1-2} \cdot C_0]^{1/3}$$

Le potentiel pris par une électrode de verre plongée dans une solution acétique de M(OAc)₂ est donné par la relation :

$$E = A - 0,058 \log |AcO^-|$$

$$E_M = A - 0,019 \log 2 \cdot K_{1-2} - 0,019 \log C_0 \quad (8)$$

b) Supposons maintenant que l'équilibre principal de dissociation ionique soit :



avec la constante :

$$K_{1-1} = \frac{|MOAc^+| |AcO^-|}{|M(OAc)_2|}$$

De la même façon que dans le cas (a), nous pouvons négliger la concentration des ions MOAc⁺ et AcO⁻ devant celle de M(OAc)₂. Soit :

$$\frac{|M(OAc)_2|}{|MOAc^+|} \neq C_0$$

et

$$|MOAc^+| = |AcO^-| \neq \sqrt{K_{1-1} \cdot C_0}$$

L'expression du potentiel pris par une électrode de verre plongée dans une solution acétique de M(OAc)₂ à la concentration C₀, est alors :

$$E_{M=A} = 0,029 \log K_{1-1} - 0,029 \log C_0 \quad (9)$$

Les relations (8) et (9) montrent que les courbes représentant la variation du potentiel pris par l'électrode de verre en fonction du logarithme de la concentration en acétate, sont des droites dont la pente permet de déterminer le mode de dissociation de l'acétate considéré. (fig. 1)

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales obtenues pour les pentes des droites E = f(log concentration). Nous avons choisi l'acétate de sodium pour jouer le rôle de référence ; le potentiel d'une électrode de verre plongée dans une solution d'acétate de sodium de concentration C est :

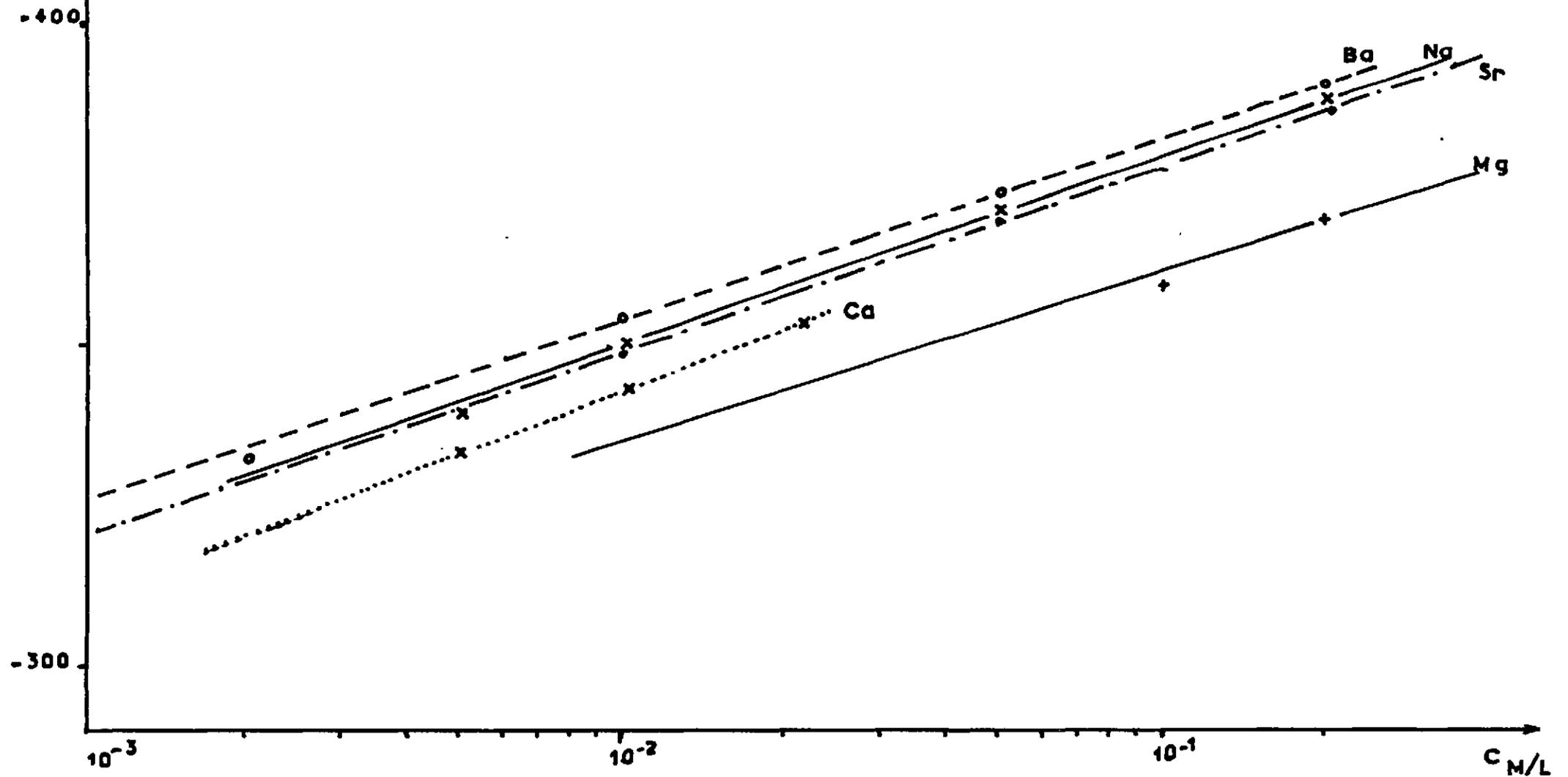
$$E_{Na} = A - 0,029 \log K_{NaOAc} - 0,029 \log C \quad (10)$$

| Acétate | Na | Ca | Sr | Ba |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Pente de E=f(log C) | 0,029 | 0,032 | 0,029 | 0,028 |

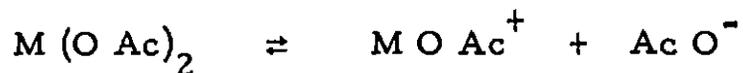
$E / \text{Hg}, \text{Hg}_2(\text{OAc})_2$
(mV)

Figure 1 : DISSOCIATION DES ACETATES ALCALINO-TERREUX.

$$E = f(\log C).$$



D'après ces résultats nous pouvons admettre que l'équilibre de dissociation principal est :



Des relations (9) et (10) nous tirons :

$$E_M - E_{Na} = 0,029 pK_{1-1} - 0,029 pK_{NaOAc} + 0,029 \log \frac{C}{C_0}$$

Soit pour $C = C_0$:

$$\Delta pK_{1-1} = pK_{1-1} - pK_{NaOAc} = \frac{E_M - E_{Na}}{0,029}$$

Les valeurs de ΔpK_{1-1} ont été calculées pour :

$$C = C_0 = 10^{-2} \text{ M dans le cas de Ca, Sr, Ba}$$

$$C = C_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M dans le cas de Mg}$$

elles sont groupées dans le tableau suivant :

| Acétate | Mg | Ca | Sr | Ba |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| $E_M - E_{Na}$ mV | + 18 | + 6 | + 2 | - 4 |
| ΔpK_{1-1} | + 0,62 | + 0,21 | + 0,07 | - 0,14 |

Ces valeurs de ΔpK_{1-1} sont en accord avec celles trouvées par KOLLING et LAMBERT ; nous utiliserons donc les valeurs de pK_{1-1} suivantes :

| Acétate | Na _{REF} | Mg | Ca | Sr | Ba |
|-------------------|-------------------|------|------|------|------|
| pK ₁₋₁ | 6,68 | 7,30 | 6,89 | 6,75 | 6,54 |

Les valeurs de pK₁₋₁ sont données à ± 0,07 unité près.

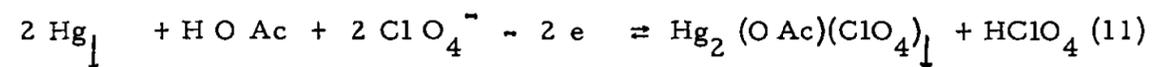
B - DISSOCIATION DES PERCHLORATES ALCALINO - TERREUX

Nous avons déterminé les constantes de dissociation en comparant les courbes polarographiques d'oxydation du mercure dans l'acide acétique anhydre en présence de perchlorates alcalino - terreux, à celle obtenue en présence de perchlorate de sodium.

- OXYDATION DU MERCURE EN PRESENCE DE PERCHLORATE

Les sels de certains éléments métalliques accepteurs d'ions acétate placés en solution dans l'acide acétique anhydre subissent, comme nous l'avons vu précédemment, une solvolysé et de tels éléments peuvent exister sous diverses formes selon l'acidité du milieu.

Les réactions électrochimiques en milieu acide, neutre et basique se produisant à la surface d'une électrode de mercure, ont été étudiées par G. DURAND [3]. Les résultats expérimentaux montrent qu'en milieu neutre, constitué par le solvant et l'électrolyte indifférent (perchlorate de sodium), il se forme un complexe mixte acétate et perchlorate mercurieux (complexe acétate inférieur) suivant la réaction électrochimique :

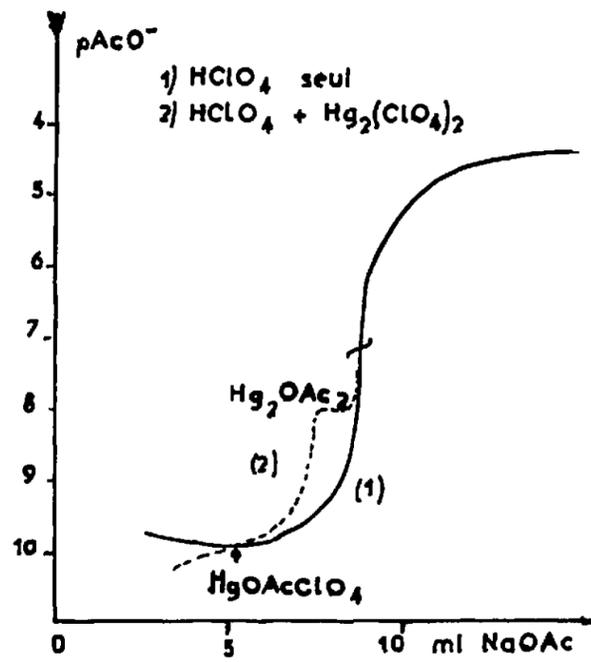


L'existence de Hg₂ (O Ac) (Cl O₄) a été confirmée par un titrage en retour de l'acétate mercurieux par l'acétate de sodium (fig. 2) - voir Technique expérimentale -

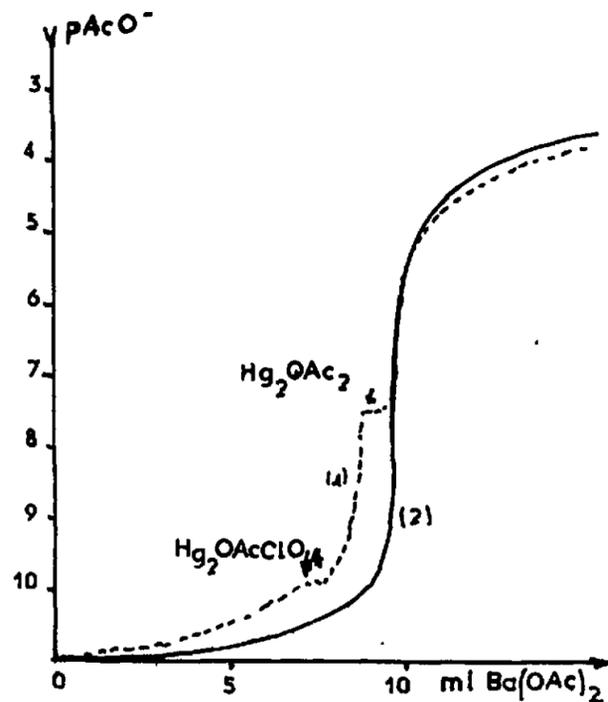
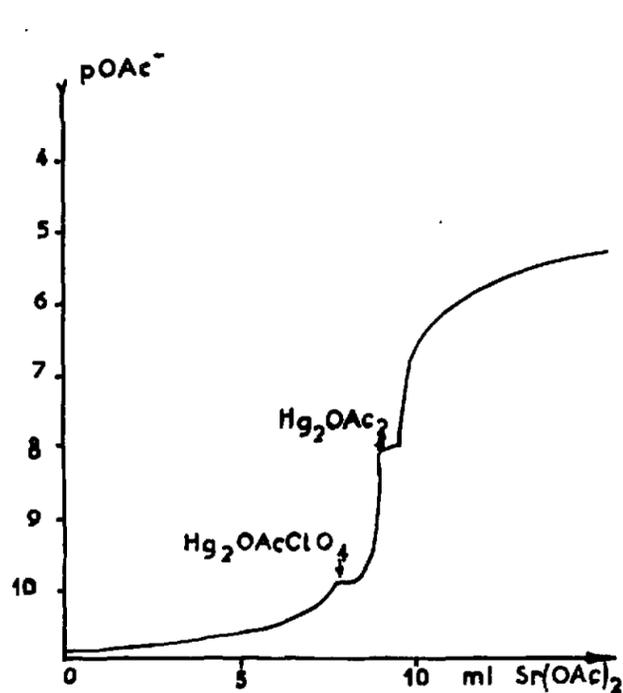
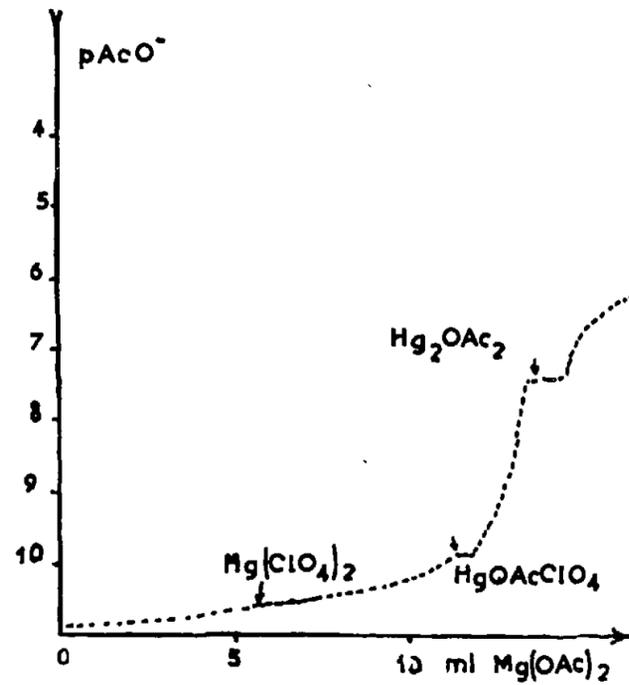
Nous nous sommes donc demandé quelle réaction électrochimique avait lieu, lorsque le perchlorate de sodium était remplacé par un perchlorate alcalino - terreux. Avant d'aborder l'étude de l'oxydation du mercure, nous avons effectué des titrages en retour de l'acétate mercurieux par les acétates de magnésium, strontium, baryum ; toutes les courbes de titrages ont la même allure : elles présentent deux paliers qui correspondent à la formation des composés Hg₂ (O Ac) (Cl O₄) et Hg₂ (O Ac)₂. (fig. 2) - voir Technique expérimentale -

L'oxydation du mercure en milieu perchlorate est d'autant plus facile que la concentration des ions Cl O₄⁻ est plus grande. Les ions Cl O₄⁻ étant fournis par la dissociation de l'électrolyte indifférent, c'est non seulement la concentration de celui-ci, mais aussi sa nature qui intervient. Ainsi, pour des concentrations identiques, soit de perchlorate de sodium, soit d'un perchlorate alcalino - terreux quelconque, la concentration des ions Cl O₄⁻ présents en solution est différente, car elle dépend de leur dissociation dans l'acide acétique. Le perchlorate dont la dissociation est la plus grande fournit plus d'ions Cl O₄⁻ et les courbes d'oxydation du mercure se situent en milieu d'autant moins oxydant que le perchlorate est plus dissocié. Nous pouvons donc, à concentration égale et à nombre d'ions Cl O₄⁻ échangés identique, comparer la dissociation du perchlorate de sodium et des perchlorates alcalino - terreux.

Figure 2



G. DURAND (3)



1 - EQUATION THEORIQUE

Le potentiel de l'électrode à laquelle se produit la réaction (11) est donné par la formule de NERNST, en supposant que l'équilibre s'établisse assez rapidement, ce qui a été vérifié expérimentalement.

$$E = E_0 + 0,030 \log \frac{|Hg_2(OAc)(ClO_4)|_{el} |HClO_4|_{el}}{|ClO_4^-|_{el}^2} \quad (12)$$

E₀ est le potentiel normal du système (11).

Les conditions expérimentales nous permettent d'admettre que les perchlorates sont toujours suffisamment concentrés pour que leur dissociation soit négligeable et que leur concentration reste pratiquement invariable.

1-1 - Cas du perchlorate de sodium

$$|NaClO_4|_{sol} \neq |NaClO_4|_{el} \neq C_0$$

La concentration des ions ClO₄⁻ est elle-même invariable car elle obéit à la relation :



avec
$$K_0 = \frac{|Na^+| |ClO_4^-|}{|NaClO_4|}$$

On a :
$$|Na^+| = |ClO_4^-| = \sqrt{K_0 \cdot C_0}$$

c'est-à-dire :

$$|ClO_4^-|_{sol} \neq |ClO_4^-|_{el}$$

L'équation (12) devient :

$$E = E_0 - 0,030 \log K_0 - 0,030 \log C_0 + 0,030 \log \frac{|Hg_2(OAc)(ClO_4)|_{el} |HClO_4|_{el}}{|ClO_4^-|_{el}^2}$$

D'autre part, suivant la loi de FICK, la vitesse de transport par diffusion des corps électrolysés est proportionnelle à leur gradient de concentration. Selon l'hypothèse de NERNST, ce gradient est constant et limité à une couche d'épaisseur constante autour de l'électrode. Le courant d'électrolyse i en régime stationnaire correspond à la vitesse de diffusion des espèces mises en jeu à l'électrode. On a :

$$i = -2 \cdot d_1 \left[\left| \text{Hg}_2(\text{OAc})(\text{ClO}_4) \right|_{\text{sol}} - \left| \text{Hg}_2(\text{OAc})(\text{ClO}_4) \right|_{\text{el}} \right]$$

d_1 : coefficient de diffusion de $\text{Hg}_2(\text{OAc})(\text{ClO}_4)$

La concentration en solution de $\text{Hg}_2(\text{OAc})(\text{ClO}_4)$ étant nulle :

$$\left| \text{Hg}_2(\text{OAc})(\text{ClO}_4) \right|_{\text{el}} = \frac{i}{2 d_1}$$

De la même façon :

$$\left| \text{HClO}_4 \right|_{\text{el}} = \frac{i}{2 d'_1}$$

d'_1 : coefficient de diffusion de HClO_4 .

Nous obtenons alors l'équation de la courbe intensité-potentiel :

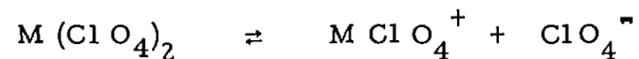
$$E = E_0 - 0,030 \log 4 \cdot d_1 \cdot d'_1 - 0,030 \log K_0 - 0,030 \log C_0 + 0,060 \log i$$

(13)

1-2 - Cas des perchlorates alcalino - terreux

Deux cas sont à envisager :

a) L'équilibre principal de dissociation ionique des perchlorates alcalino - terreux est :



Avec la constante de dissociation ionique :

$$K'_1 = \frac{\left| \text{MClO}_4^+ \right| \left| \text{ClO}_4^- \right|}{\left| \text{M}(\text{ClO}_4)_2 \right|}$$

En appelant c' la concentration de $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ il vient :

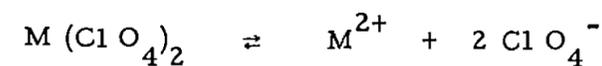
$$\left| \text{MClO}_4^+ \right| = \left| \text{ClO}_4^- \right| \# \sqrt{K'_1 \cdot c'}$$

L'expression du potentiel pris par l'électrode est :

$$E = E_0 - 0,030 \log 4 \cdot d_1 \cdot d'_1 - 0,030 \log K'_1 - 0,030 \log C' + 0,060 \log i$$

(14)

b) Supposons maintenant que l'équilibre de dissociation ionique soit :



avec
$$K'_2 = \frac{\left| \text{M}^{2+} \right| \left| \text{ClO}_4^- \right|^2}{\left| \text{M}(\text{ClO}_4)_2 \right|}$$

Nous pouvons toujours écrire :

$$\left| \text{M}(\text{ClO}_4)_2 \right|_{\text{sol}} \# C'$$

et
$$\left| \text{ClO}_4^- \right|_{\text{sol}} = 2 \left| \text{M}^{2+} \right| \# [2 \cdot K'_2 \cdot C']^{1/3}$$

L'équation (12) établie dans le cas général devient :

$$E = E_0 - 0,030 \log 4 \cdot d_1 \cdot d'_1 - 0,020 \log 2 \cdot K'_2 - 0,020 \log C' + 0,060 \log i$$

(15)

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les relations (14) et (15) montrent qu'à concentration constante d'électrolyte indifférent les courbes représentatives de la variation du potentiel E en fonction de log i sont des droites de pentes égales à 0,060. En effet, dans tous les cas considérés précédemment l'équation de la courbe intensité - potentiel peut se mettre sous la forme :

$$E = C^{te} + 0,060 \log i$$

La détermination expérimentale des pentes des droites $E = f(\log i)$ en milieu neutre donne les résultats suivants : ($C' = C_0 = 0,5 \text{ M}$) (fig. 3-4).

| Perchlorate | Na | Ca | Sr | Ba |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Pente de $E = f(\log i)$ | 0,069 | 0,064 | 0,068 | 0,067 |

Pour des intensités de quelques microampères les points s'écartent de la droite. Ceci peut s'expliquer par la forte résistance de la solution qui introduit une chute ohmique non négligeable, malgré le montage à trois électrodes.

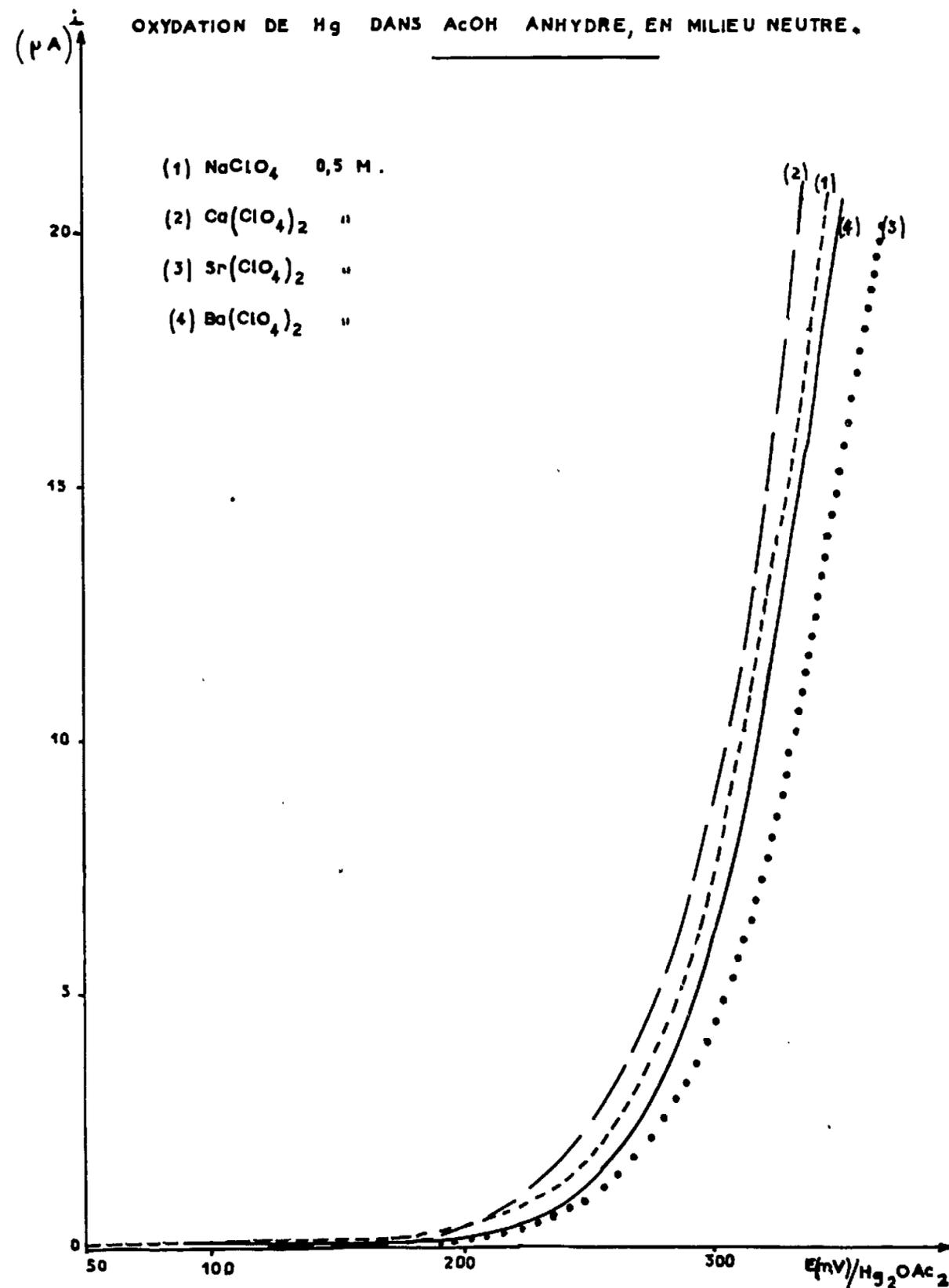
Il semble donc que la réaction d'oxydation du mercure en milieu neutre se fasse suivant le même processus quel que soit le perchlorate considéré. D'autre part, les titrages en retour de l'acétate mercurieux appuient cette hypothèse. (fig. 2)

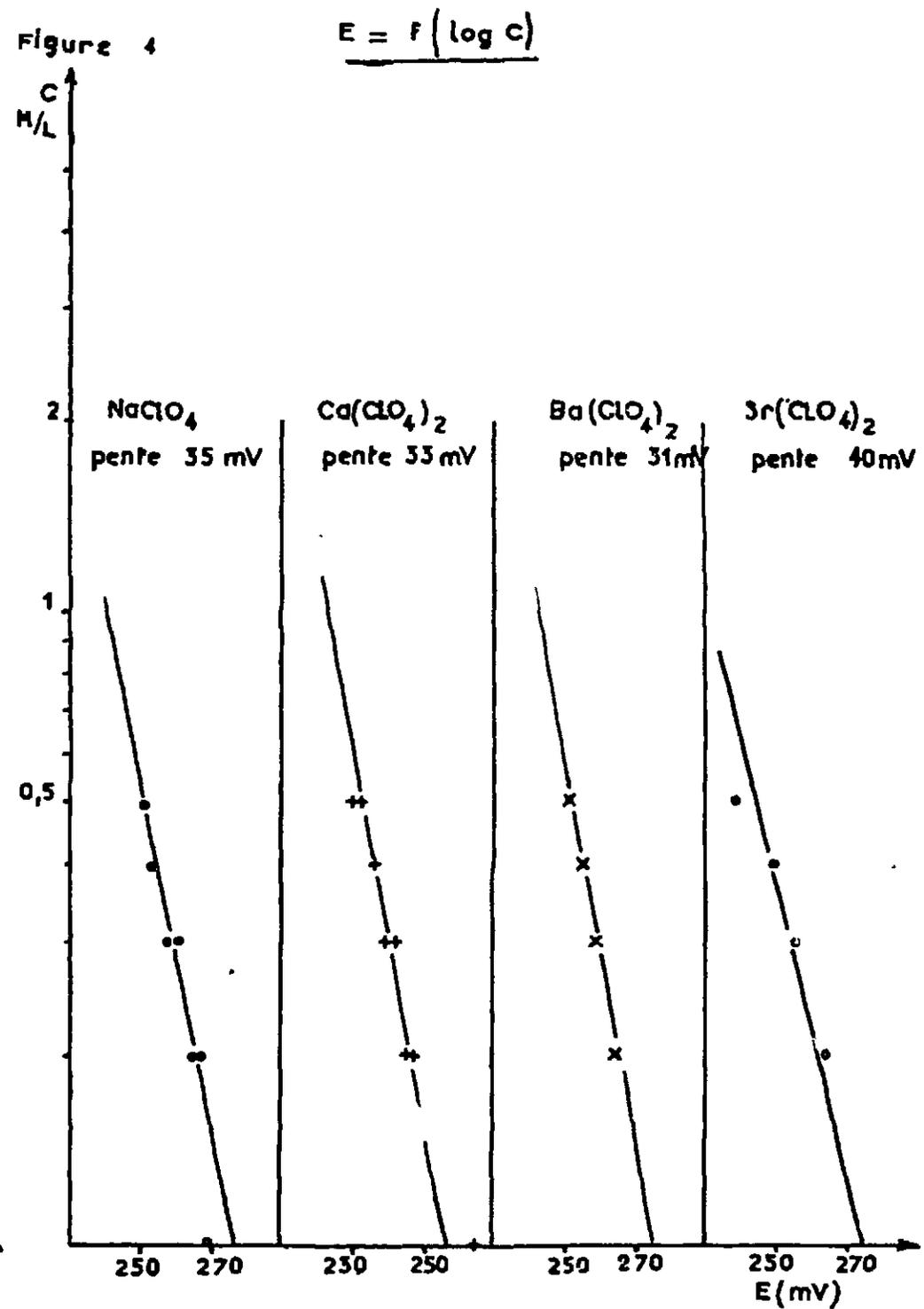
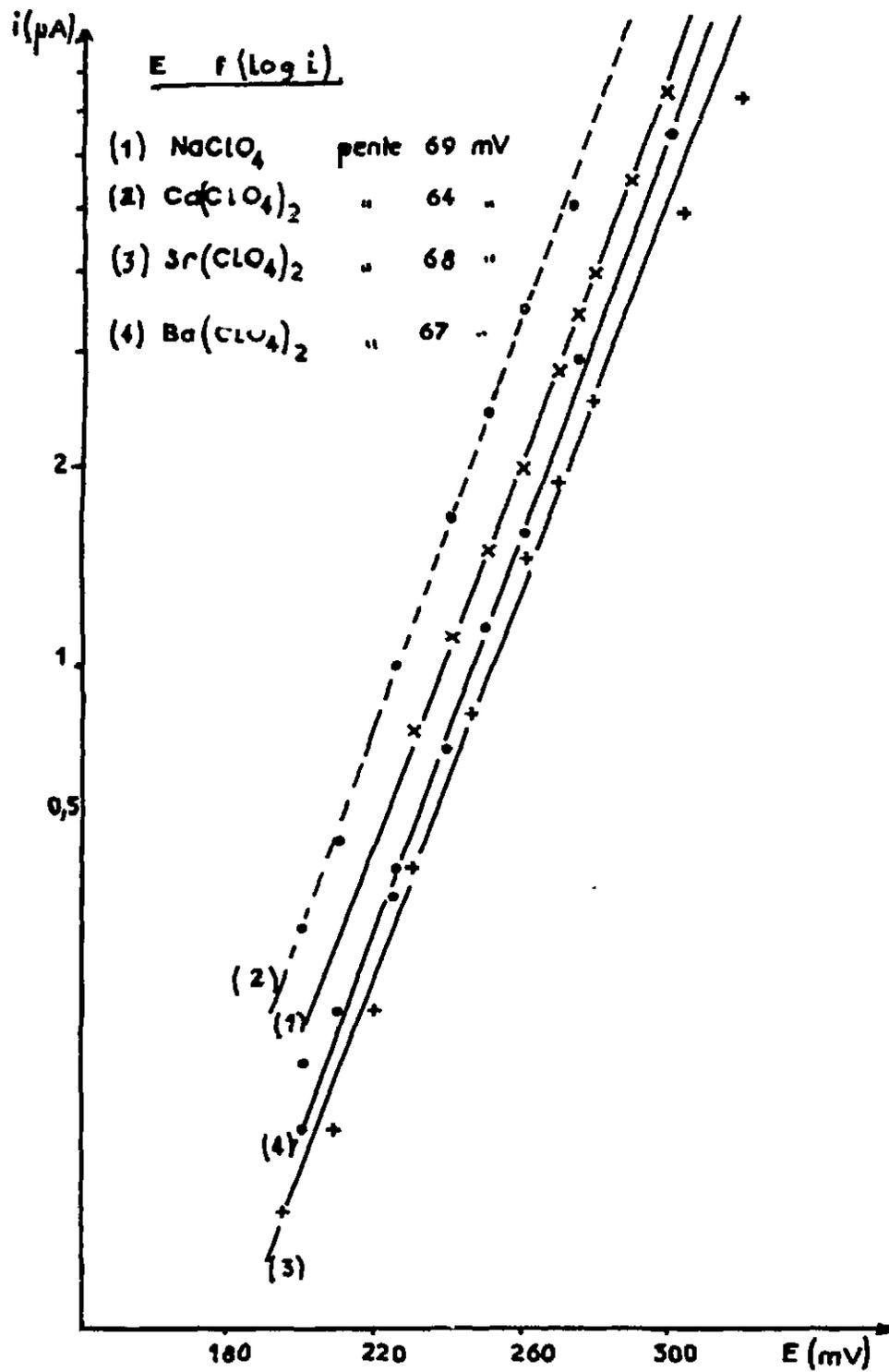
- Dissociation des perchlorates alcalino - terreux

Considérons les relations (14) et (15) ; pour une valeur constante de l'intensité le potentiel pris par l'électrode est de la forme :

$$E = C^{te} - x \log C'$$

Figure 3



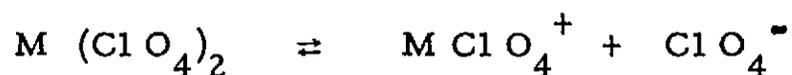


Les courbes représentatives des variations du potentiel en fonction du logarithme de la concentration en perchlorate sont des droites de pente x . La valeur de x permet de connaître le mode de dissociation des perchlorates alcalino - terreux. Pour étudier la variation du potentiel de l'électrode de mercure en fonction de la concentration du perchlorate en solution, il convient, afin d'éliminer la chute ohmique, de faire une potentiométrie à courant nul, après avoir introduit en solution, par oxydation électrochimique, $\text{Hg}_2 (\text{OAc}) (\text{ClO}_4)$. Nous mesurons ainsi la variation du potentiel d'équilibre du système $\text{Hg} / \text{Hg}_2 (\text{OAc}) (\text{ClO}_4)$ en fonction de $p \text{ M} (\text{ClO}_4)_2$.

Le tableau suivant donne les valeurs de x obtenues pour Ba, Sr, Ca, le perchlorate de sodium étant pris comme référence (fig. 4).

| Perchlorate | Na | Ca | Sr | Ba |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,035 | 0,033 | 0,040 | 0,031 |

Ces résultats vérifient la relation (14) et permettent de déduire le mode de dissociation ionique des perchlorates alcalino - terreux :



En utilisant les relations (13) et (14) nous calculons aisément la différence de potentiel entre deux courbes de la figure (3) :

$$E_M - E_{\text{Na}} = 0,030 [\log K_0 \cdot C_0 - \log K'_1 C']$$

E_M et E_{Na} désignent les potentiels pris par l'électrode à gouttes de mercure en milieu $\text{M} (\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Na} \text{ClO}_4$.

Si $C_0 = C'$ $E_M - E_{Na} = 0,030 \left[\log \frac{K_0}{K'_1} \right]$

Soit
$$pK'_1 = pK_0 + \frac{(E_M - E_{Na})}{0,030} \quad (16)$$

Le tableau suivant groupe les valeurs expérimentales de $\Delta E = (E_M - E_{Na})$ pour des solutions de perchlorates 0,5 M, et les pK'_1 calculés à partir de la relation précédente :

| Perchlorate | Na | Ca | Sr | Ba |
|-----------------|------|-----|------|------|
| ΔE_{mV} | 0 | - 8 | + 18 | + 10 |
| pK'_1 | 5,48 | 5,2 | 6,1 | 5,8 |

Ces valeurs sont données à $\pm 0,2$ unité près.

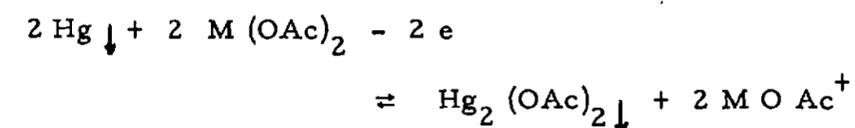
Remarques : 1 - Dans la méthode utilisée pour déterminer les constantes de dissociation des perchlorates alcalino - terreux, nous avons négligé les variations éventuelles du potentiel de jonction lorsque nous passons du perchlorate de sodium à l'un des perchlorates alcalino - terreux. Cependant ces variations sont vraisemblablement du même ordre de grandeur pour les différents perchlorates alcalino - terreux.

2 - Cette étude a été possible car nous savions d'autre part que les perchlorates alcalino - terreux étaient des sels peu solvolysés. En effet, si la réaction de solvolyse (1)

$$M (ClO_4)_2 + 2 H O Ac \xrightarrow{\frac{1}{2}} M (OAc)_2 + 2 HClO_4$$

était importante, la réaction (2) n'aurait pratiquement pas lieu et nous ne pourrions pas titrer, comme nous l'avons fait (fig.5) les acétates alcalino - terreux par l'acide perchlorique.

Si la solvolyse des perchlorates alcalino - terreux était importante, les acétates correspondants seraient également présents, en plus ou moins grande concentration, suivant l'importance de la solvolyse. L'oxydation du mercure ne se ferait plus suivant la réaction électrochimique (11) mais selon la réaction :



car la présence de $M (OAc)_2$ aurait rendu le milieu plus basique [3].

3 - La faible solubilité du perchlorate de magnésium dans l'acide acétique anhydre ne nous a pas permis de réaliser une étude analogue pour ce sel.

C - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES DES ACETATES ALCALINO TERREUX PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

L'étude expérimentale a consisté à suivre la variation du potentiel de l'électrode de verre en fonction du volume d'acide perchlorique ajouté. Un étalonnage - voir technique expérimentale - donne la correspondance potentiel - $p Ac O^-$ et permet de tracer les courbes $p Ac O^- = f (ml HClO_4)$.

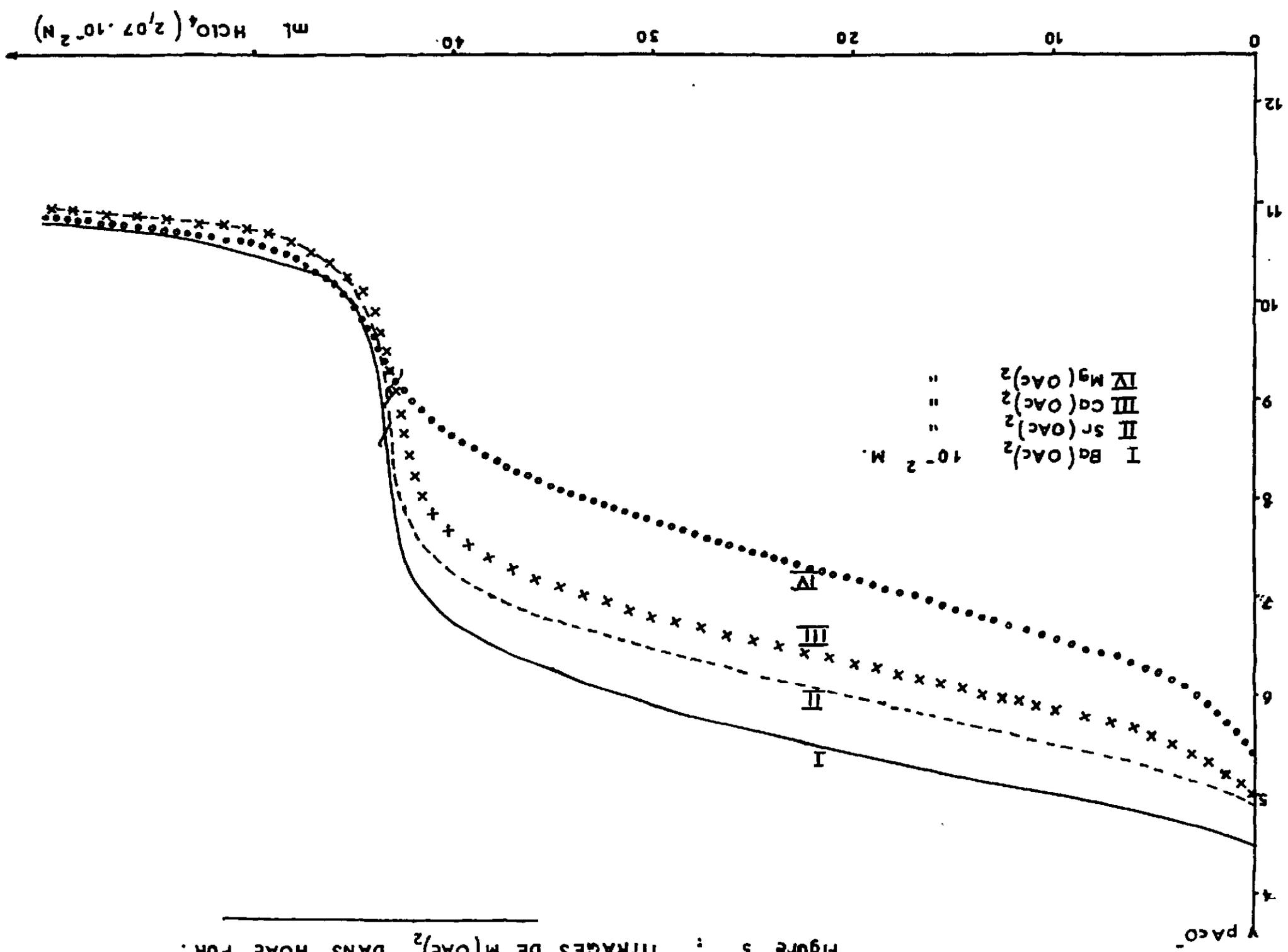


Figure 5 : TITRAGES DE M(OAc)₂ DANS HOAC PUR.

Figure 6 : TITRAGES DE $M(OAc)_2$ DANS $NaClO_4$ 0,5 M

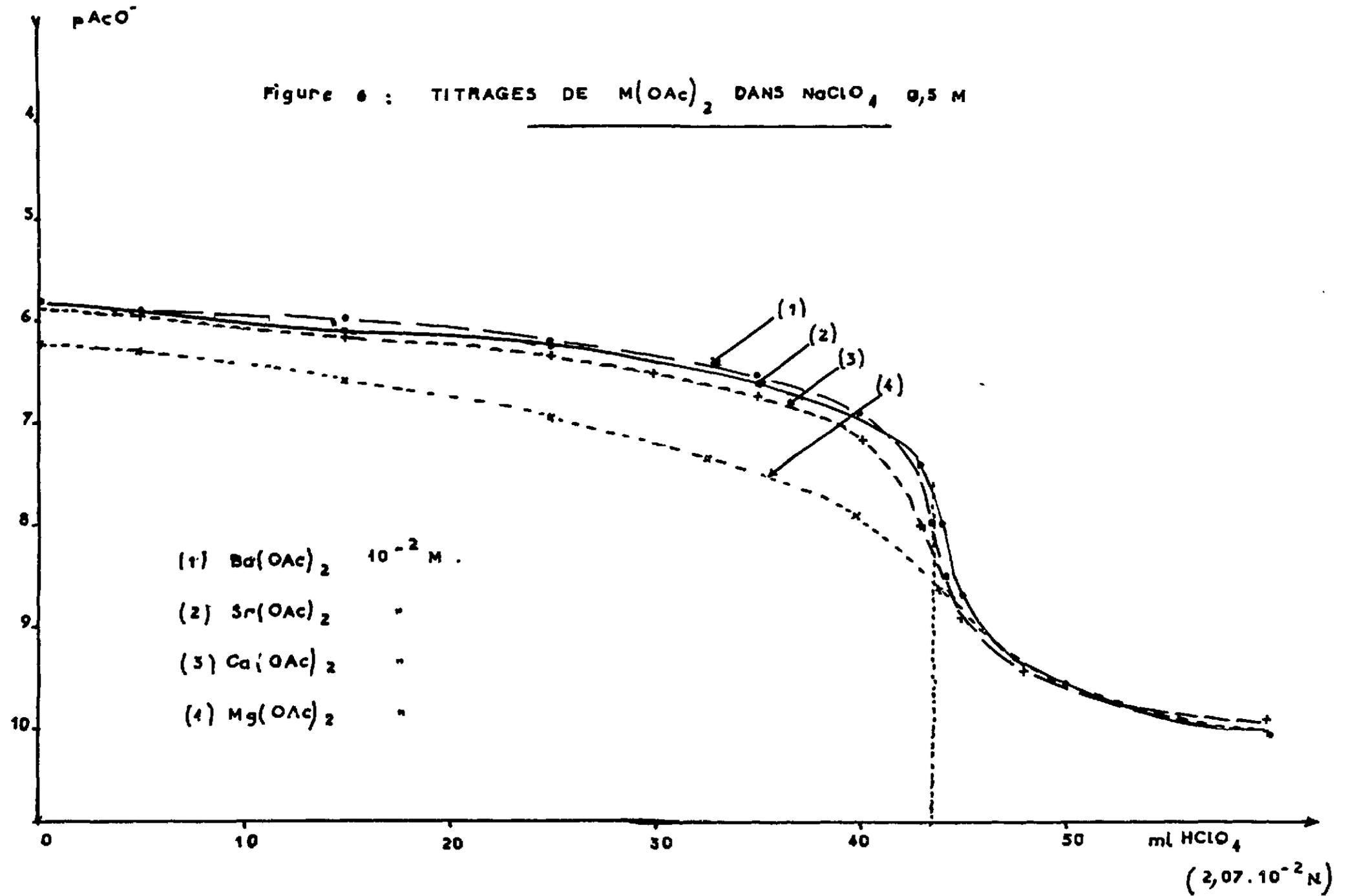
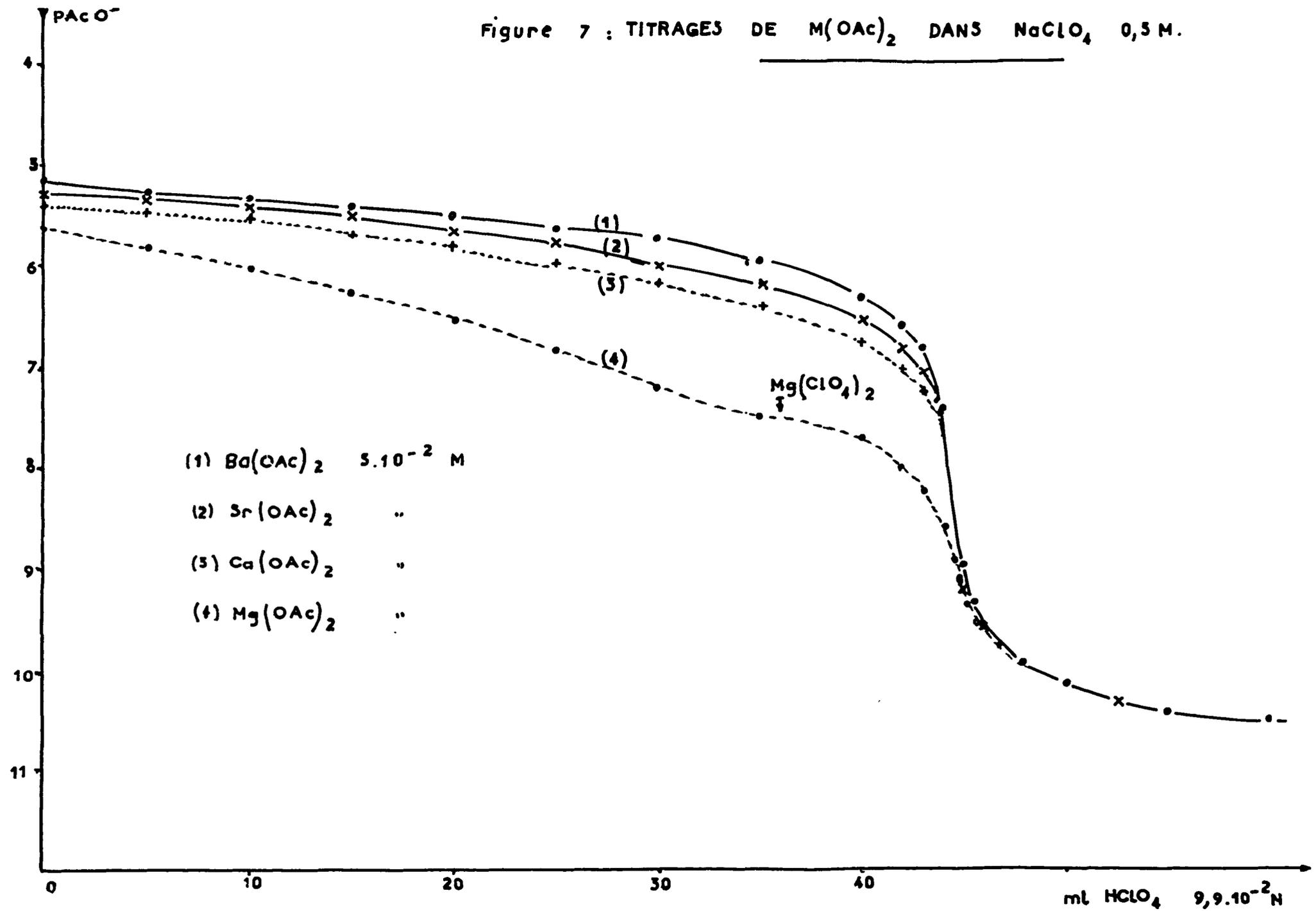


Figure 7 : TITRAGES DE $M(OAc)_2$ DANS $NaClO_4$ 0,5 M.



Les courbes de titrages présentent un saut de $p\text{AcO}^-$ qui correspond à la fin de la réaction (fig. 5, 6 et 7)



Dans l'acide acétique pur ce saut est assez important dans le cas des acétates de baryum, strontium, calcium ; par contre, la courbe de titrage de l'acétate de magnésium ne présente qu'une faible inflexion qui ne permet pas de déterminer le point équivalent avec précision : la solvololyse du perchlorate de magnésium est donc plus importante que celle des autres perchlorates alcalino - terreux.

A l'équilibre (7) correspond la constante K

$$K = \frac{|\text{M}(\text{OAc})_2| |\text{HClO}_4|^2}{|\text{M}(\text{ClO}_4)_2|} \quad (17)$$

Les espèces $\text{M}(\text{OAc})_2$, $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ et HClO_4 étant en équilibre avec les ions provenant de leurs dissociations ; les bilans de conservation s'écrivent :

$$C_0 = |\text{M}(\text{OAc})_2| + |\text{M}(\text{OAc})^+| + |\text{M}(\text{ClO}_4)_2| + |\text{MClO}_4^+| \quad (18)$$

$$2x C_0 = 2|\text{M}(\text{ClO}_4)_2| + |\text{MClO}_4^+| + |\text{ClO}_4^-| + |\text{HClO}_4| \quad (19)$$

L'électroneutralité de la solution s'exprime par la relation :

$$|\text{MOAc}^+| + |\text{MClO}_4^+| + |\text{H}^+| = |\text{AcO}^-| + |\text{ClO}_4^-| \quad (20)$$

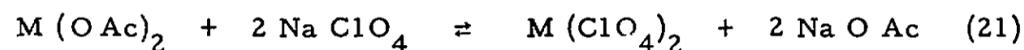
Avec C_0 : concentration totale de l'élément alcalino - terreux

x : rapport de la quantité d'acide perchlorique ajouté au double de la quantité initiale d'acétate.

En plus des relations (17), (18), (19), (20), nous connaissons les constantes de dissociation de l'acétate et du perchlorate alcalino-terreux ainsi que celles de l'acide perchlorique et de l'acide acétique.

La constante K peut donc être déterminée à partir de ce système de huit équations à huit inconnues (voir annexe).

En présence de perchlorate de sodium la réaction de titrage est la même, cependant la forme des courbes se trouve sensiblement modifiée dans ce milieu tamponné en ions ClO_4^- : la présence de ce sel n'ayant pas d'ions communs avec les acétates affecte l'équilibre (7). A la réaction de titrage se superpose la réaction :



que nous qualifierons de secondaire et à laquelle correspond la constante k :

$$k = \frac{|\text{M}(\text{OAc})_2| |\text{NaClO}_4|^2}{|\text{M}(\text{ClO}_4)_2| |\text{NaOAc}|^2} \quad (22)$$

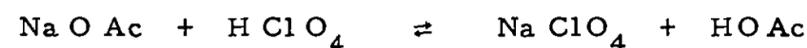
Les constantes K et k ne sont pas indépendantes. En effet nous pouvons écrire :

$$K = \frac{|\text{M}(\text{OAc})_2| |\text{HClO}_4|^2}{|\text{M}(\text{ClO}_4)_2|} = k \cdot \frac{|\text{NaOAc}|^2 |\text{HClO}_4|^2}{|\text{NaClO}_4|^2}$$

Soit

$$\frac{K}{k} = \left[\frac{|\text{NaOAc}| |\text{HClO}_4|}{|\text{NaClO}_4|} \right]^2 = A^2$$

Nous connaissons l'expression A, c'est la constante de l'équilibre :



elle est égale à $10^{-8,4}$ [2] :

$$\boxed{\frac{K}{k} = 10^{-16,8}} \quad (23)$$

Par conséquent, au cours du titrage de $\text{M}(\text{OAc})_2$ par HClO_4 en présence de NaClO_4 , il faut tenir compte de la présence de NaClO_4 , NaOAc et des ions dus à leurs dissociations. Les bilans sont alors :

$$C_0 = |\text{M}(\text{OAc})_2| + |\text{M}(\text{OAc})^+| + |\text{M}(\text{ClO}_4)_2| + |\text{MClO}_4^+| \quad (24)$$

$$C_1 + 2 \times C_0 = |\text{NaClO}_4| + 2 |\text{M}(\text{ClO}_4)_2| + |\text{MClO}_4^+| + |\text{ClO}_4^-| + |\text{HClO}_4| \quad (25)$$

$$C_1 = |\text{NaClO}_4| + |\text{NaOAc}| + |\text{Na}^+| \quad (26)$$

Electroneutralité de la solution :

$$|\text{Na}^+| + |\text{M}(\text{OAc})^+| + |\text{MClO}_4^+| + |\text{H}^+| = |\text{AcO}^-| + |\text{ClO}_4^-| \quad (27)$$

Il est possible de résoudre ce système d'équations, dans lequel C_1 représente la concentration totale de l'élément sodium, de la même façon que précédemment (voir annexe).

Remarque : Dans ces calculs et par la suite, nous confondons concentration et activité car, dans l'acide acétique anhydre, les électrolytes les plus forts ont des constantes de dissociation comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} et la force ionique reste faible.

- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le tableau (I) groupe les résultats obtenus en milieu acide acétique pur ; les tableaux (II, III, IV, V) ceux obtenus en milieu perchlorate de sodium. Ils donnent les valeurs de pK et pk calculées en différents points des courbes de titrages.

1/ Dans l'acide acétique anhydre pur

La valeur de la constante K évolue le long de la courbe et cette variation est supérieure à la dispersion que l'on peut attendre, compte tenu de la précision des mesures. La diminution de la valeur du pK peut être due à l'augmentation de la force ionique car, bien que la concentration des ions soit faible, on constate qu'elle augmente au cours du titrage. Malgré cette variation de la constante, nous pouvons constater que les pK des réactions envisagées augmentent dans l'ordre :



2/ En milieu perchlorate de sodium

La valeur de K est sensiblement constante le long d'une même courbe de titrage. Le tableau suivant donne à $\pm 0,3$ unité près les valeurs moyennes des pK déterminées à partir de différents essais :

| | Mg | Ca | Sr | Ba |
|----|-------|-------|-------|-------|
| pK | 11 | 12,5 | 12,9 | 13,2 |
| pk | - 5,8 | - 4,3 | - 3,9 | - 3,6 |

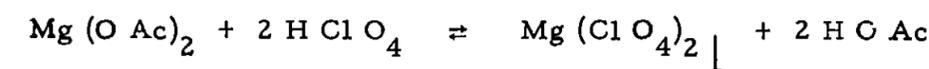
L'ordre des valeurs de pk est confirmé par les courbes de titrages des perchlorates alcalino - terreux par l'acétate de sodium (fig.8). Le perchlorate de magnésium réagit beaucoup mieux sur l'acétate de sodium que les autres perchlorates alcalino - terreux.

Remarque : Les solutions d'acétate de magnésium de concentration supérieure ou égale à $4,10^{-2}$ M donnent naissance , au cours de leur titrage par l'acide perchlorique, (voir conditions expérimentales) à un composé blanc qui précipite. L'apparition de ce composé insoluble modifie évidemment l'allure de la courbe de titrage (fig. 7) cependant celle-ci présente toujours un saut de p Ac O^- qui correspond à la fin de la réaction :



L'analyse qualitative d'une solution aqueuse du précipité révèle la présence des seuls ions Mg^{2+} et ClO_4^- : c'est le perchlorate de magnésium qui précipite. Nous avons déjà constaté que ce sel était peu soluble dans l'acide acétique anhydre.

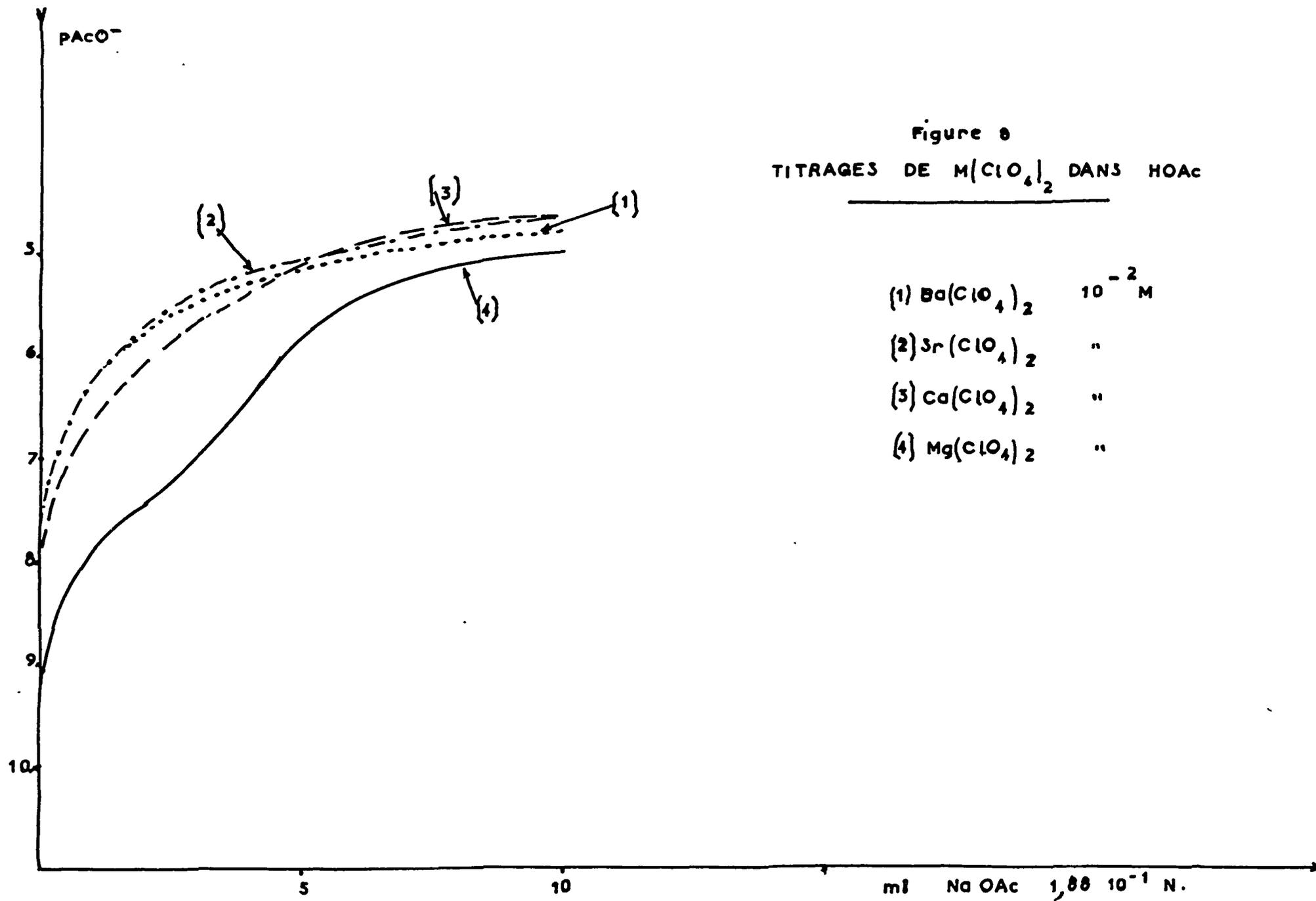
A l'équilibre :



correspond la constante K_s

$$K_s = \frac{|\text{Mg (O Ac)}_2|}{|\text{H Cl O}_4|^2}$$

La précipitation du perchlorate de magnésium introduit une nouvelle inconnue dans le système de relations établi précédemment (24, 25, 26, 27). Cependant, ces relations toujours valables au moment où le précipité apparaît, permettent d'atteindre la solubilité s du perchlorate de magnésium et la constante K_s

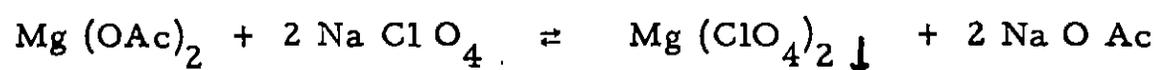


$$K_s = K \cdot s$$

Les différents essais effectués en milieu acide acétique pur et perchlorate de sodium (0,25 M - 0,5 M) ont donné :

$$\boxed{s = 10^{-1,65} \pm 0,05} \quad \text{et} \quad \boxed{K_s = 10^{-12,65} \pm 0,35}$$

Nous pouvons également calculer la constante k_s de la réaction secondaire :



$$k_s = \frac{|\text{Mg (O Ac)}_2| |\text{Na Cl O}_4|^2}{|\text{Na O Ac}|^2} = k \cdot s$$

$$\text{Soit } \frac{K_s}{k_s} = \frac{K}{k} = 10^{-16,8}$$

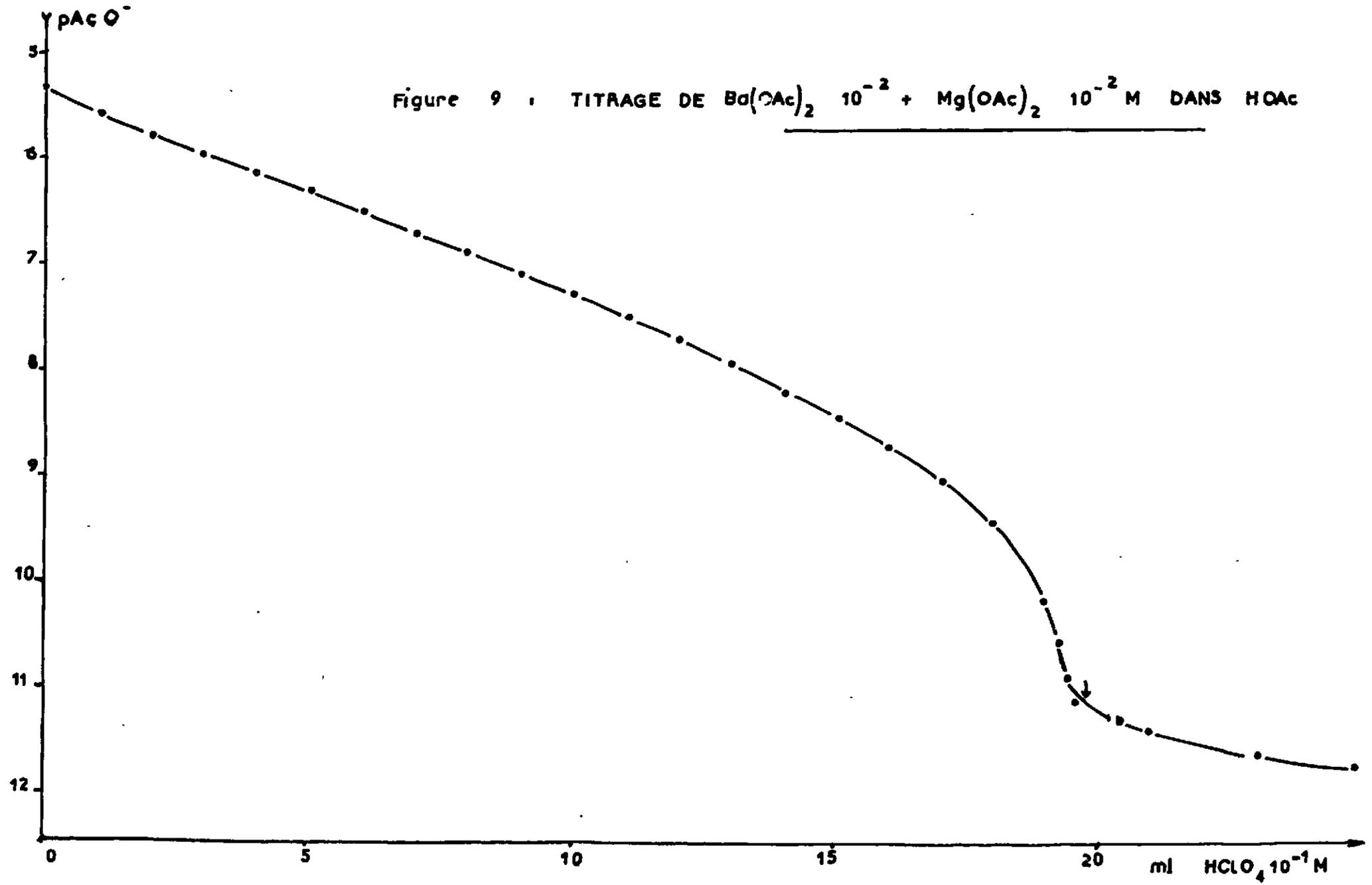
$$\boxed{k_s = 10^{4,15}}$$

Nous admettons que l'erreur commise sur la détermination de pK_s est la somme des erreurs respectivement commises sur la détermination de K et de s .

- CONCLUSION

L'exploitation des courbes de titrages potentiométriques des acétates alcalino - terreux par l'acide perchlorique a permis de déterminer les pK des réactions acides - bases mises en jeu. Les valeurs trouvées sont comparables à celles obtenues par Mme ADLI - BLOCH dans le cas du Cd(II) [2].

D'autre part, nous voyons que les acétates alcalino - terreux se différencient dans l'acide acétique anhydre, mais que ces bases sont toutefois de forces trop voisines pour qu'on puisse les titrer séparément dans un mélange : à titre d'exemple, nous avons titré le mélange acétate de baryum - acétate de magnésium dans l'acide acétique anhydre (fig. 9).



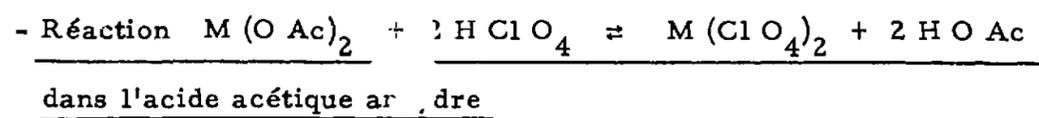


TABLEAU I

| $M(OAc)_2$ | x | AcO^- | pK |
|----------------------------|------|--------------|------|
| $Ba(OAc)_2$ $10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-5,02}$ | 16,2 |
| | 0,50 | $10^{-5,47}$ | 15,4 |
| | 0,75 | $10^{-6,06}$ | 14,4 |

| | | | |
|----------------------------|------|--------------|------|
| $Sr(OAc)_2$ $10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-5,57}$ | 14,4 |
| | 0,50 | $10^{-6,05}$ | 13,5 |
| | 0,75 | $10^{-6,58}$ | 12,9 |

| | | | |
|----------------------------|------|--------------|------|
| $Ca(OAc)_2$ $10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-5,95}$ | 13,1 |
| | 0,50 | $10^{-6,44}$ | 12,3 |
| | 0,75 | $10^{-6,95}$ | 11,8 |

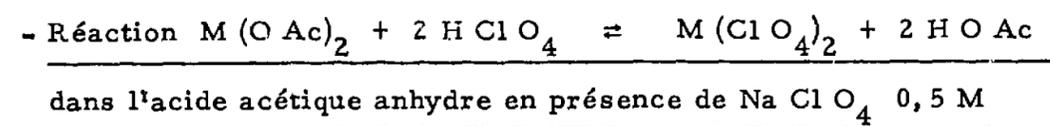


TABLEAU II

| $Mg(OAc)_2$ | x | AcO^- | pK | pk |
|-------------|------|--------------|------|-------|
| $10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-6,5}$ | 11,4 | - 5,4 |
| | 0,50 | $10^{-6,92}$ | 10,9 | - 5,9 |
| | 0,75 | $10^{-7,45}$ | 10,5 | - 6,3 |

| | | | | |
|-------------|------|--------------|------|-------|
| $10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-6,47}$ | 11,5 | - 5,3 |
| | 0,50 | $10^{-6,9}$ | 11,0 | - 5,8 |
| | 0,75 | $10^{-7,51}$ | 10,4 | - 6,4 |

| | | | | |
|---------------------|------|--------------|-------|--------|
| $2 \cdot 10^{-2} M$ | 0,25 | $10^{-6,35}$ | 11,55 | - 5,25 |
| | 0,50 | $10^{-6,85}$ | 10,8 | - 6,00 |
| | 0,75 | $10^{-7,57}$ | 9,8 | - 7,00 |

TABLEAU III

| Ca(OAc) ₂ | x | Ac O ⁻ | pK | pk |
|----------------------|------|---------------------|-------|--------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-6,17} | 12,20 | - 4,6 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,37} | 12,35 | - 4,45 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,7} | 12,30 | - 4,50 |

| | | | | |
|--------------------|------|---------------------|-------|--------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-6,10} | 12,50 | - 4,30 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,30} | 12,60 | - 4,20 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,65} | 12,45 | - 4,35 |

| | | | | |
|------------------------|------|---------------------|-------|--------|
| 5 . 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-5,60} | 13,10 | - 3,70 |
| | 0,50 | 10 ^{-5,90} | 12,85 | - 3,95 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,35} | 12,40 | - 4,40 |

TABLEAU IV

| Sr (OAc) ₂ | x | Ac O ⁻ | pK | pk |
|-----------------------|------|---------------------|------|-------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-6,12} | 12,3 | - 4,5 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,3} | 12,5 | - 4,3 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,57} | 12,7 | - 4,1 |

| | | | | |
|--------------------|------|---------------------|------|-------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-6,02} | 12,8 | - 4,0 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,2} | 12,9 | - 3,9 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,55} | 12,8 | - 4,0 |

| | | | | |
|------------------------|------|---------------------|------|-------|
| 5 . 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-5,5} | 13,4 | - 3,4 |
| | 0,50 | 10 ^{-5,7} | 13,5 | - 3,3 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,15} | 12,9 | - 3,9 |

TABLEAU V

| Ba (OAc) ₂ | x | Ac O ⁻ | pK | pk |
|-----------------------|------|---------------------|------|-------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-5,95} | 13,0 | - 3,8 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,12} | 13,2 | - 3,6 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,47} | 13,0 | - 3,8 |

| | | | | |
|--------------------|------|--------------------|------|-------|
| 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-6,0} | 12,7 | - 4,1 |
| | 0,50 | 10 ^{-6,2} | 12,8 | - 4,0 |
| | 0,75 | 10 ^{-6,5} | 12,9 | - 3,9 |

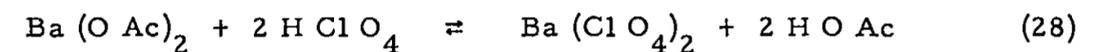
| | | | | |
|-----------------------|------|---------------------|------|-------|
| 5. 10 ⁻² M | 0,25 | 10 ^{-5,35} | 13,8 | - 3,0 |
| | 0,50 | 10 ^{-5,57} | 13,7 | - 3,1 |
| | 0,75 | 10 ^{-5,9} | 13,7 | - 3,1 |

CHAPITRE III

COMPLEXES DU BARYUM

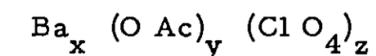
A - ETUDE DU COMPOSE MIXTE Ba (O Ac) (Cl O₄)

Nous avons vu que les courbes de titrages de solutions d'acétate de baryum de concentration inférieure à 10^{-1} M présentent, dans les conditions expérimentales adoptées, un saut de $p\text{AcO}^-$ qui correspond à la fin de la réaction :

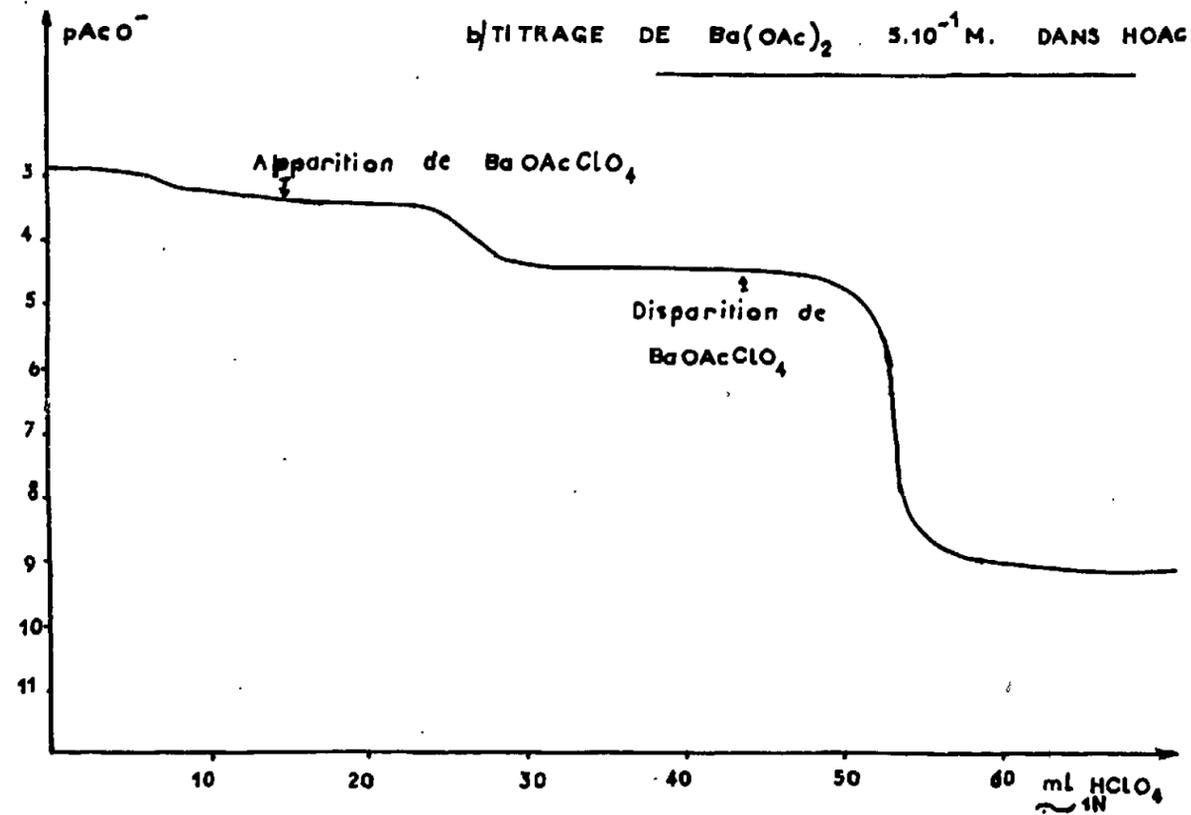
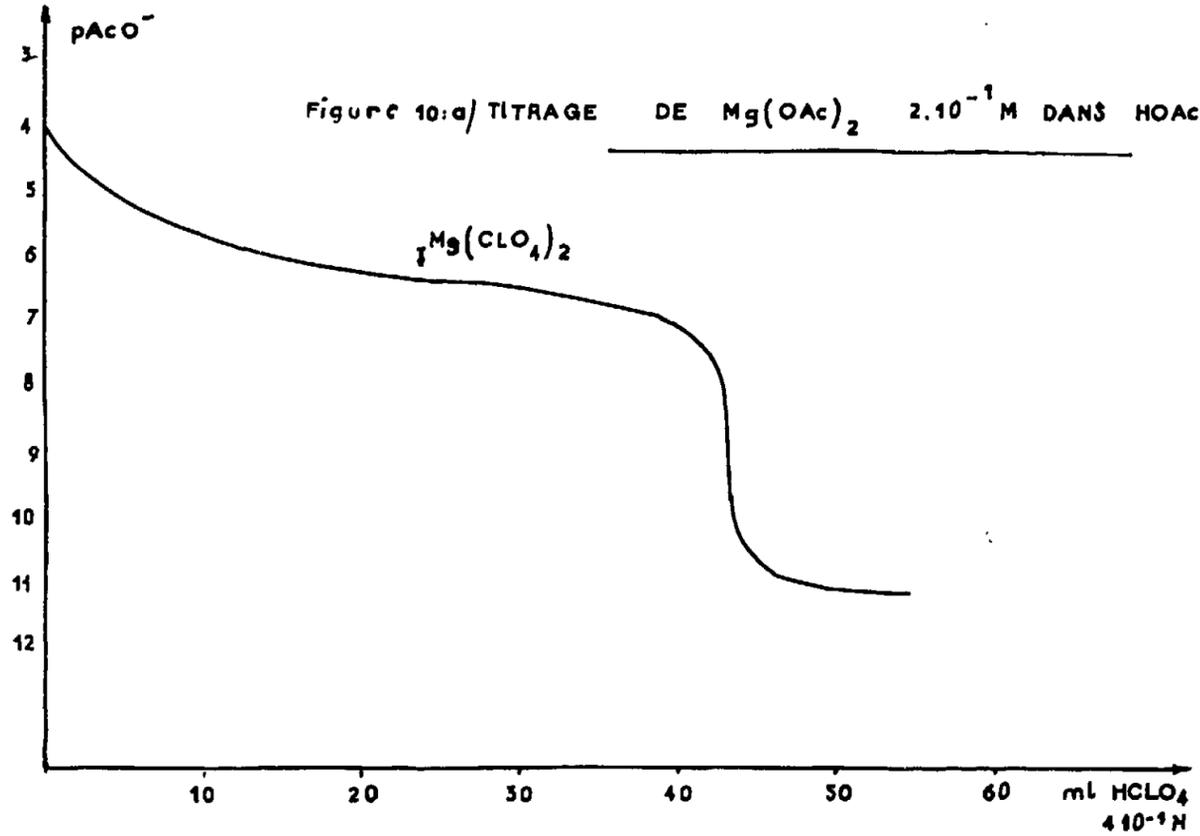


Lorsque la concentration de l'acétate de baryum est supérieure à 10^{-1} M un solide blanc précipite au cours du titrage. Ce composé insoluble apparaît pour $0 < x < 0,5$ (définition de x chapitre précédent), puis il disparaît pour $0,5 < x < 1$. L'allure de la courbe de titrage change, elle présente alors un autre saut de $p\text{AcO}^-$ pour $x = 0,5$ (fig. 10)

Le précipité obtenu est isolé, puis séché à l'étuve à 120°C . L'analyse qualitative d'une solution aqueuse de ce composé révèle la présence des ions Ba^{2+} , AcO^- et ClO_4^- [10]. Il est donc de la forme :



L'analyse quantitative d'un échantillon de masse m de ce composé mixte permet de déterminer les rapports entre les coefficients x , y , z . Les ions acétate sont titrés en solution acétique et les ions Ba^{2+} en solution aqueuse. La quantité d'ions ClO_4^- est déterminée par différence.



Le tableau suivant donne les masses, exprimées en grammes, de Ba, Ac O et Cl O₄ dans 1 gramme de composé mixte :

| m_{Ba} | $m_{Ac O}$ | $m_{Cl O_4}$ |
|----------|------------|--------------|
| 0,4636 | 0,1998 | 0,3366 |

avec $x = \frac{m_{Ba}}{M_{Ba}} \cdot \frac{M}{m}$ $M_{Ba} = 137,34$

$y = \frac{m_{Ac O}}{M_{Ac O}} \cdot \frac{M}{m}$ $M_{Ac O} = 59$

$z = \frac{m_{Cl O_4}}{M_{Cl O_4}} \cdot \frac{M}{m}$ $M_{Cl O_4} = 99,5$

M : masse moléculaire du composé mixte.

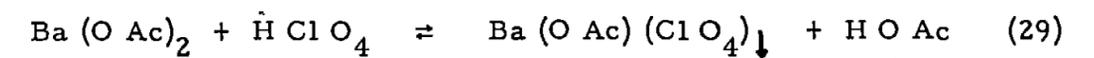
C'est-à-dire :

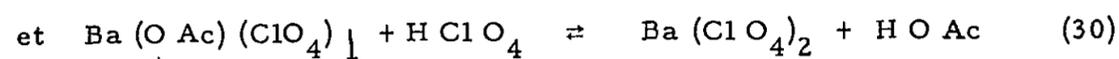
$$\frac{x}{y} = 0,997 \neq 1 \quad \text{et} \quad \frac{x}{z} = 0,998 \neq 1$$

Le composé mixte est donc de la forme $[Ba(OAc)(ClO_4)]_n$

Nous avons choisi $n = 1$.

L'apparition et la disparition du composé insoluble $Ba(OAc)(ClO_4)$, le saut de $pAcO^-$ observé pour $x = 0,5$ indiquent que la réaction de titrage se fait en deux étapes :



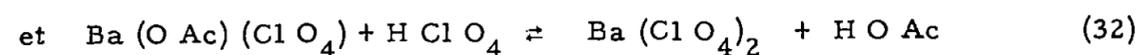
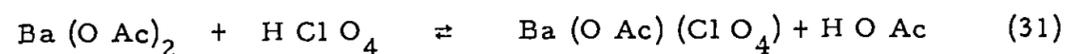


Aux équilibres (29) et (30) sont associées les constantes K_a et K_b

$$K_a = \frac{|\text{Ba}(\text{OAc})_2| |\text{HClO}_4|}{|\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)|}$$

$$K_b = \frac{|\text{HClO}_4|}{|\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2|}$$

L'équilibre (28) peut aussi être décomposé en deux équilibres successifs :



auxquels correspondent les constantes K'_a et K'_b

$$K'_a = \frac{|\text{Ba}(\text{OAc})_2| |\text{HClO}_4|}{|\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)|}$$

$$K'_b = \frac{|\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)| |\text{HClO}_4|}{|\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2|}$$

Les constantes K , K_a , K_b , K'_a , K'_b ne sont pas indépendantes :

$$K = K_a \cdot K_b = K'_a \cdot K'_b \quad (33)$$

$$K_a = s \cdot K'_a \quad (34)$$

$$K_b = \frac{K'_b}{s} \quad (35)$$

Nous appelons s la solubilité du composé mixte $\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)$ dans l'acide acétique anhydre. Il vient :

$$K_a = s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} \cdot \sqrt{K} \quad (36)$$

$$K_b = \frac{\sqrt{K}}{s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}} \quad (37)$$

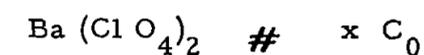
Il semble que le composé mixte $\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)$ soit peu stable et que seule sa faible solubilité permette de l'observer. A tout moment d'un titrage, en l'absence de précipité

$$|\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)| = \sqrt{\frac{K'_b}{K'_a} |\text{Ba}(\text{OAc})_2| |\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2|}$$

Si C_0 est la concentration du baryum en solution, cette relation devient :

$$|\text{Ba}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)| = C_0 \sqrt{\frac{K'_b}{K'_a} (1-x)x} \quad (38)$$

Dans ce calcul nous négligeons la concentration du composé mixte et celles des espèces ioniques devant les concentrations de l'acétate et du perchlorate de baryum. D'autre part, nous savons que la réaction est suffisamment quantitative pour qu'on puisse écrire :



Lorsque la précipitation se produit les bilans de conservation des espèces s'expriment par les équations :

$$|\text{Ba (OAc) (ClO}_4)_2|_s = s$$

$$|\text{Ba (OAc)}_2| \neq (1 - x - \alpha) C_0$$

$$|\text{Ba (ClO}_4)_2| \neq (x - \alpha) C_0$$

α désigne la proportion de baryum précipité.

La relation suivante définit la concentration du baryum en solution :

$$\begin{aligned} |\text{Ba}|_{\text{dissous}} &= |\text{Ba (OAc)(ClO}_4)| + |\text{Ba (OAc)}_2| + |\text{Ba (ClO}_4)_2| \\ &= (1 - 2\alpha) C_0 \end{aligned}$$

La relation (38) devient :

$$s = C_0 \sqrt{\frac{K'_b}{K'_a} (1 - x - \alpha)(x - \alpha)} \quad (39)$$

- Détermination expérimentale des constantes K'_a et K'_b

La détermination des constantes K'_a et K'_b , à partir des courbes de titrages effectuées en milieu concentré en sel de baryum est difficile car les équilibres s'établissent lentement en présence de précipité. Mais, à partir de la relation (39), nous pouvons imaginer deux méthodes expérimentales de détermination de la quantité $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}$. Cette quantité étant connue, nous pourrions déduire K'_a et K'_b à partir des relations (36) (37).

Examinons les deux méthodes de détermination de $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}$

1ère Méthode

Au cours d'un titrage en milieu acide acétique pur, nous avons déterminé les valeurs de x pour lesquelles il y a apparition et disparition du précipité, c'est-à-dire les valeurs de x pour lesquelles $\alpha = 0$

- apparition du précipité $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = 10^{-1,2}$

- disparition du précipité $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = 10^{-1,5}$

2ème Méthode

Le terme α atteint sa valeur maximale lorsque la dérivée de la relation (39) est nulle :

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{2x - 1}{2\alpha - 1}$$

c'est-à-dire lorsque $x = 0,5$. Le baryum en solution est alors à sa concentration la plus faible. Dans ces conditions :

$$s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = (0,5 - \alpha) C_0$$

Soit :

$$s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = \frac{|\text{Ba}|_{\text{dissous}}}{2} \quad (40)$$

$x = 0,5$

La détermination de $|\text{Ba}|_{\text{dissous}}$ à $x = 0,5$ permet donc le calcul de l'expression $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}$

Une série de mélanges d'acétate de baryum et d'acide perchlorique sont réalisés de telle façon que $x = 0,5$. Certaines solutions donnent naissance à un précipité d'autant plus important que la concentration initiale de baryum est plus grande. Les solutions présentant un précipité sont filtrées et le poids du précipité permet de connaître par différence la concentration du baryum restant en solution.

Les résultats obtenus sont groupés sur une courbe (fig. 11)

$$s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = 10^{-1,7}$$

Nous avons choisi la valeur de $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}$ trouvée par la deuxième méthode car les équilibres étaient vraisemblablement atteints dans ces essais. A la limite de solubilité, il est d'ailleurs nécessaire d'ajouter un germe de $Ba(OAc)(ClO_4)$ pour amorcer la précipitation et c'est ce qui explique les points aberrants autour de cette valeur dans la première méthode.

Pour l'expression $s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}$ nous adoptons la valeur :

$$s \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = 10^{-1,7 \pm 0,05}$$

Voici les valeurs des constantes calculées à partir de cette expression et de $K = 10^{-13,2}$

$$K_a = 10^{-8,3 \pm 0,35}$$

$$K_b = 10^{-4,9 \pm 0,35}$$

Figure 11 :

DETERMINATION DE L'EXPRESSION

$$\varepsilon \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}} = 10^{-1,7 \pm 0,05}$$

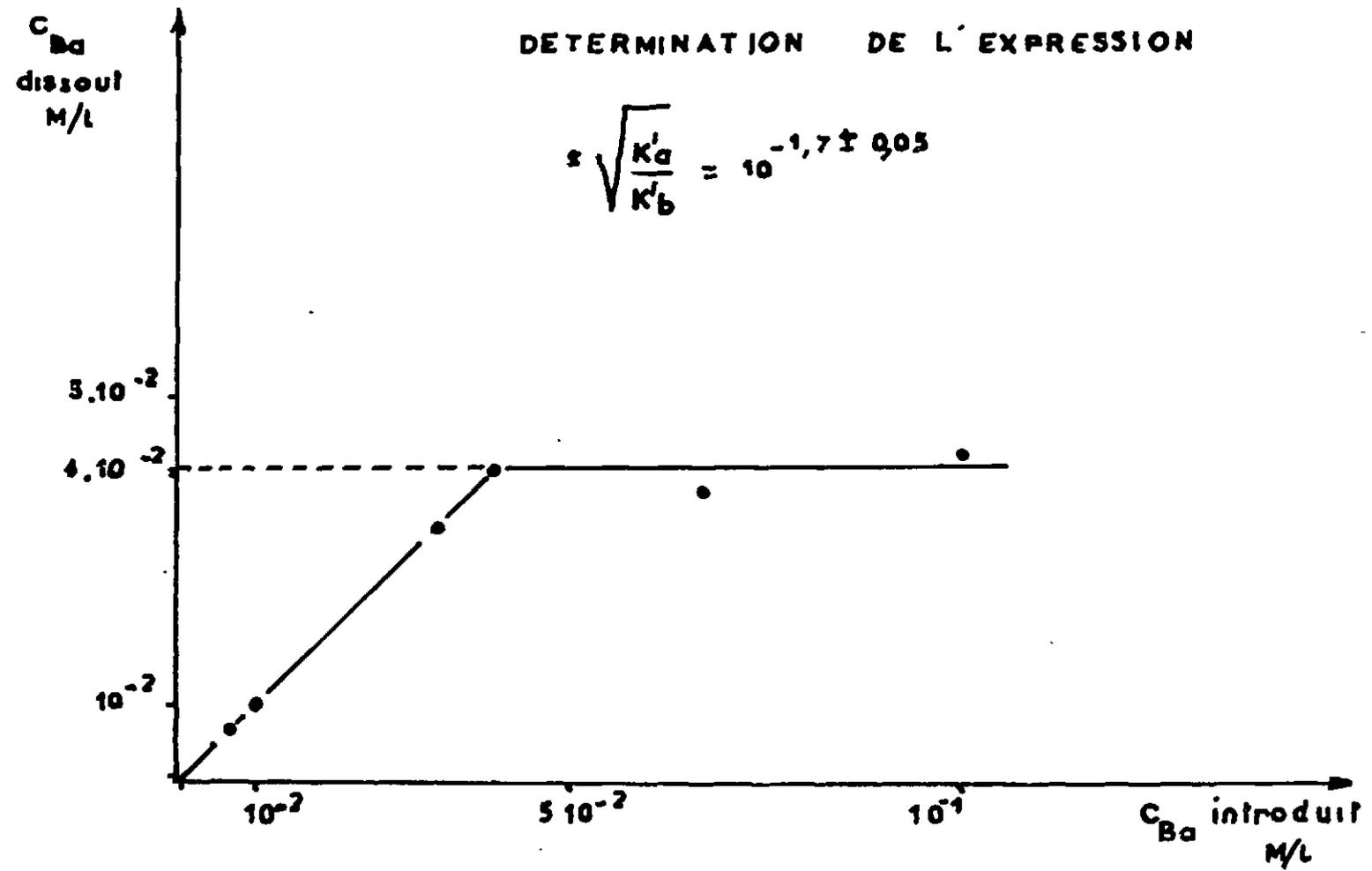
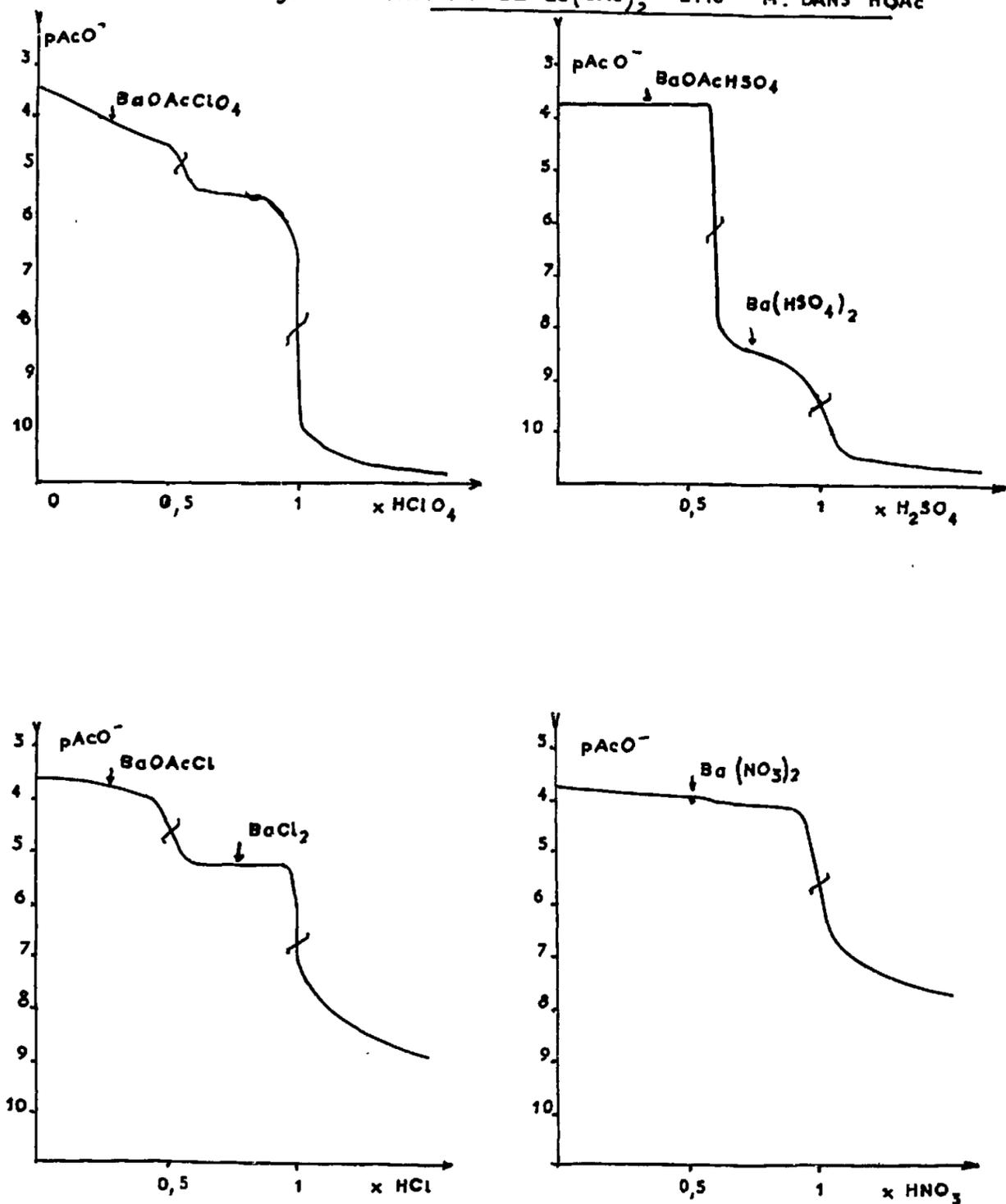
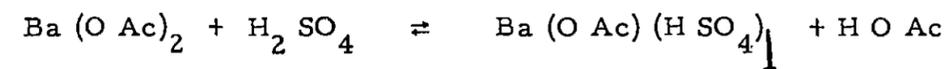


Figure 12 : TITRAGES DE $Ba(OAc)_2$ $2 \cdot 10^{-1}$ M. DANS HOAc



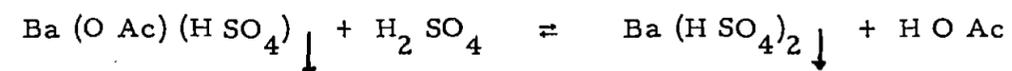
- Titration par H_2SO_4

Dans l'acide acétique anhydre, l'acide sulfurique est un monoacide [5]. La courbe de titrage présente un premier saut de $pAcO^-$ très important qui correspond à la fin de la réaction :



Le composé n'apparaît que lentement, la solution se trouble, elle devient opalescente. Le précipité ne décante pas, avec le vieillissement il devient plus important et la solution plus visqueuse ; cependant, il n'est pas possible de le filtrer. Pour isoler le solide, nous avons amené la solution à sec par chauffage sur un bain de sable : le résidu brun obtenu n'a pas été analysé car, vraisemblablement, le produit initial avait subi une dégradation.

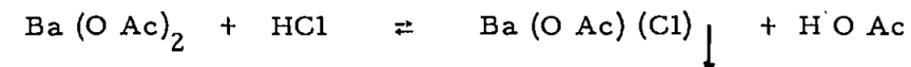
Le deuxième saut de $pAcO^-$ est beaucoup moins important :



Le précipité se présente très différemment, il est plus important, il décante lentement et malgré sa finesse, nous avons pu le filtrer.

- Titration par HCl

La courbe de titrage de l'acétate de baryum par l'acide chlorhydrique est analogue à celle obtenue avec l'acide perchlorique. Elle présente deux sauts de $pAcO^-$ qui indiquent la fin des réactions :



D'une façon analogue, on pourrait envisager l'étude des titrages potentiométriques des acétates alcalino - terreux par les autres acides minéraux. On se heurterait cependant à certaines difficultés, notamment :

- au choix d'un sel suffisamment soluble dans l'acide acétique anhydre pour tamponner le milieu en ions A.
 - à la faible solubilité des sels formés au cours des titrages.
 - à la détermination des constantes de dissociation de ces sels.
-

A N N E X E

- TITRAGES POTENTIOMETRIQUES

Nous avons vu qu'en solution acétique le titrage des acétates alcalino - terreux par l'acide perchlorique, se fait suivant la réaction :



à laquelle correspond la constante K

$$K = \frac{|M(OAc)_2| |HClO_4|^2}{|M(ClO_4)_2|}$$

les espèces $M(OAc)_2$, $M(ClO_4)_2$ et $HClO_4$ étant en équilibre avec les ions provenant de leurs dissociations.

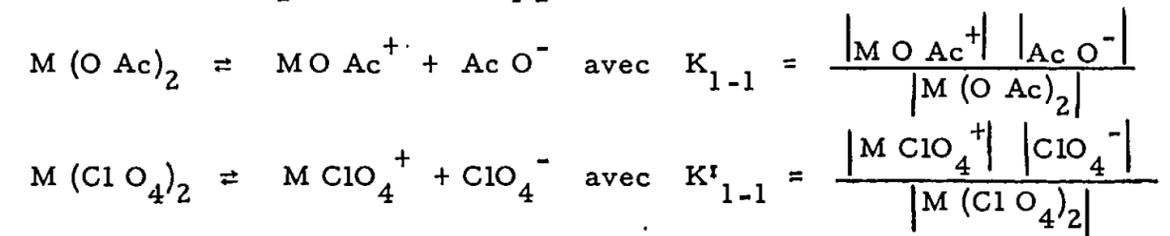
Nous allons donner maintenant la méthode utilisée pour calculer la constante K dans l'acide acétique pur et en présence de perchlorate de sodium.

1 - Dans l'acide acétique anhydre pur

L'acide perchlorique se dissocie selon :



et les sels $M(OAc)_2$ et $M(ClO_4)_2$ respectivement suivant :



Si nous appelons C_0 la concentration de l'élément alcalino - terreux M sous toutes ses formes, et x le rapport de la quantité d'acide perchlorique ajouté au double de la quantité initiale d'acétate, les bilans de conservation des espèces s'écrivent :

- Elément alcalino - terreux

$$C_0 = |M(OAc)_2| + |M O Ac^+| + |M(ClO_4)_2| + |M Cl O_4^+| \quad (18)$$

- le perchlorate

$$2 x C_0 = 2 |M(ClO_4)_2| + |M Cl O_4^+| + |H Cl O_4| + |ClO_4^-| \quad (19)$$

- électroneutralité de la solution

$$|M O Ac^+| + |M Cl O_4^+| + |H^+| = |Ac O^-| + |Cl O_4^-| \quad (20)$$

En tenant compte des constantes de dissociation, les relations (18) (19) deviennent :

$$C_0 = |M O Ac^+| \left[1 + \frac{|Ac O^-|}{K_{1-1}} \right] + |M Cl O_4^+| \left[1 + \frac{|Cl O_4^-|}{K'_{1-1}} \right] \quad (43)$$

$$2 x C_0 = |M Cl O_4^+| \left[1 + 2 \cdot \frac{|Cl O_4^-|}{K'_{1-1}} \right] + |Cl O_4^-| \left[1 + \frac{|H^+|}{K_{HClO_4}} \right] \quad (44)$$

Expérimentalement nous mesurons $|Ac O^-|$, $|H^+|$ est alors déduit de la relation :

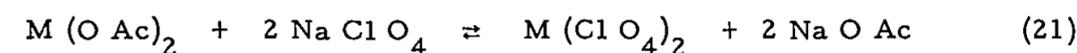
$$|H^+| |Ac O^-| = K_i$$

Dans la relation (20) nous remplaçons les termes $|M O Ac^+|$ et $|M Cl O_4^+|$ par leurs expressions en fonction de $|Cl O_4^-|$. $|M Cl O_4^+|$ est donnée par la relation (44). L'expression de $|M Cl O_4^+|$ est reportée dans la relation (43) qui permet alors d'obtenir l'expression de $|M O Ac^+|$ en fonction de $|Cl O_4^-|$.

En reportant les expressions de $|M Cl O_4^+|$ et $|M O Ac^+|$ en fonction de $|Cl O_4^-|$ dans la relation (20) nous obtenons une équation du deuxième degré en $|Cl O_4^-|$. La résolution de cette équation donne $|Cl O_4^-|$ et nous pouvons alors calculer la concentration de toutes les espèces en solution.

2 - En milieu perchlorate de sodium

La présence du perchlorate de sodium affecte l'équilibre (7) par suite d'un échange entre les ions des sels $M(OAc)_2$ et $Na Cl O_4$.



avec la constante :

$$k = \frac{|M(OAc)_2| |Na Cl O_4|^2}{|M(ClO_4)_2| |Na O Ac|^2}$$

et $\frac{K}{k} = 10^{-16,8}$

Par conséquent, au cours du titrage de $M(OAc)_2$ par $H Cl O_4$, en milieu perchlorate de sodium, sont présents en solution : $M(OAc)_2$, $M(ClO_4)_2$, $Na O Ac$, $Na Cl O_4$ et $H Cl O_4$ en équilibre avec les ions dus à leurs dissociations. Les bilans sont alors :

- élément alcalino - terreux C_0 concentration totale de M

$$C_0 = |M(OAc)_2| + |M(OAc)^+| + |M(ClO_4)_2| + |M Cl O_4^+| \quad (24)$$

- sodium : C_1 : concentration totale de Na introduit initialement sous forme de perchlorate de sodium

$$C_1 = |Na Cl O_4| + |Na O Ac| + |Na^+| \quad (25)$$

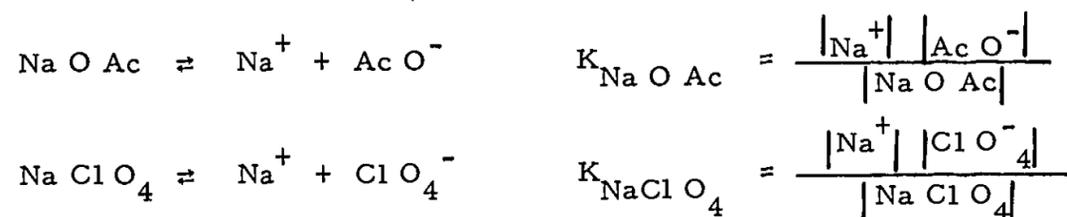
- le perchlorate

$$C_1 + 2 \times C_0 = |\text{Na Cl O}_4| + |2 \text{ M (ClO}_4)_2| + |\text{M Cl O}_4^+| + |\text{H Cl O}_4| + |\text{Cl O}_4^-| \quad (26)$$

- Electroneutralité de la solution

$$|\text{Na}^+| + |\text{M O Ac}^+| + |\text{M Cl O}_4^+| + |\text{H}^+| = |\text{Ac O}^-| + |\text{Cl O}_4^-| \quad (27)$$

Nous connaissons également les constantes de dissociation de l'acétate et du perchlorate de sodium



En tenant compte des constantes de dissociation les relations (24) (25) (26) deviennent :

$$C_0 = |\text{M O Ac}^+| \left[1 + \frac{|\text{Ac O}^-|}{K_{1-1}} \right] + |\text{M Cl O}_4^+| \left[1 + \frac{|\text{Cl O}_4^-|}{K'_{1-1}} \right] \quad (45)$$

$$C_1 = |\text{Na}^+| \left[1 + \frac{|\text{Ac O}^-|}{K_{\text{NaO Ac}}} + \frac{|\text{Cl O}_4^-|}{K_{\text{Na Cl O}_4}} \right] \quad (46)$$

$$C_1 + 2 \times C_0 = |\text{M Cl O}_4^+| \left[1 + 2 \frac{|\text{Cl O}_4^-|}{K'_{1-1}} \right] + |\text{Cl O}_4^-| \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{\text{HClO}_4}} + \frac{|\text{Na}^+|}{K_{\text{NaClO}_4}} \right] \quad (47)$$

L'expression de $|\text{Na}^+|$ est donnée par la relation (46). Nous obtenons $|\text{M Cl O}_4^+|$ à partir de la relation (47), après avoir reporté $|\text{Na}^+|$ dans cette relation.

La concentration de $|\text{M O Ac}^+|$ est calculée à partir de la relation (45) dans laquelle $|\text{M Cl O}_4^+|$ a été remplacé par son expression en fonction de $|\text{Cl O}_4^-|$.

Nous connaissons alors les concentrations des ions Na^+ , M O Ac^+ et M Cl O_4^+ en fonction de la concentration des ions Cl O_4^- . En les reportant dans la relation (27), nous obtenons une équation du troisième degré dont la résolution donne la valeur de $|\text{Cl O}_4^-|$. De la même façon que précédemment, nous pouvons ensuite calculer les concentrations de toutes les espèces en solution et par conséquent les constantes K et k.

Remarque: Dans le but de simplifier les calculs, certains termes peuvent être négligés. Ainsi, selon le $p \text{ Ac O}^-$ mesuré, nous négligerons $|\text{H}^+|$ ou $|\text{Ac O}^-|$ dans les relations (20) et (27). D'autre part, si $|\text{M Cl O}_4^+|$ ne peut pas être négligé dans ces relations, il peut l'être dans les relations (18) et (24) quand le rapport $\frac{|\text{M Cl O}_4^+|}{|\text{M (ClO}_4)_2|}$ est inférieur à 10^{-2} c'est-à-dire lorsque $|\text{Cl O}_4^-| \geq 100 K'_{1-1}$. Dans le cas le plus défavorable $[K'_{1-1} \approx 10^{-5}]$, la concentration des ions Cl O_4^- doit être supérieure à 10^{-3} M : cette condition est toujours réalisée en milieu perchlorate de sodium 0,5 M.

Dans le cas particulier du perchlorate de magnésium, nous avons négligé la concentration des ions Mg Cl O_4^+ dans toutes les relations car nous n'avons pas pu déterminer la constante de dissociation de ce sel. Cependant, cette approximation

nous a paru valable puisque le milieu dans lequel avait lieu la réaction était tamponné en ions perchlorate grâce à la présence , en concentration élevée, du perchlorate de sodium.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I - APPAREILLAGE

I-A - Titrages potentiométriques

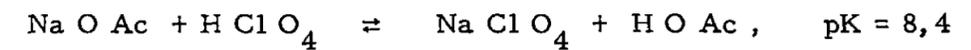
Les titrages des acétates sont suivis par potentiométrie à une électrode de verre. Les courbes ne sont pas enregistrées car il faut laisser aux équilibres le temps de s'établir après chaque addition de réactif, surtout lorsque des précipités sont susceptibles de se former.

1) PH Mètre - millivoltmètre : Type T. S 7
.....

2) Electrodes
.....

- Electrode de verre : c'est une électrode Tacussel à remplissage à Ac O H : Type B. 10

- Etalonnage : Pour étalonner l'électrode de verre, nous avons titré une solution d'acétate de sodium par l'acide perchlorique dans l'acide acétique anhydre :



- p Ac O d'une solution acétate de sodium à la concentration C₀

La constante de dissociation ionique de ce sel est :

$$K_{\text{Na O Ac}} = \frac{|\text{Na}^+| |\text{Ac O}^-|}{|\text{Na O Ac}|} = 10^{-6,68}$$

Nous pouvons écrire :

$$K_{\text{Na O Ac}} = \frac{|\text{Na}^+| |\text{Ac O}^-|}{C_0}$$

car la fraction dissociée est faible devant C₀

$$|\text{Ac O}^-| = |\text{Na}^+| = \sqrt{K_{\text{Na O Ac}} \cdot C_0}$$

Le pAcO d'une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique est donné par la relation :

$$pAcO = \frac{1}{2} pK_{NaOAc} - \frac{1}{2} \log C_0$$

- pAcO avant le point équivalent

L'acide perchlorique étant un acide fort et l'acétate de sodium une base forte nous pouvons considérer que la réaction est quantitative et négliger la concentration de HClO₄ devant celles de NaOAc et NaClO₄

$$|NaOAc| = (1-x) C_0 = C_{NaOAc}$$

$$|NaClO_4| = x \cdot C_0 = C_{NaClO_4}$$

x est le rapport de la quantité d'acide ajouté à la quantité initiale d'acétate :

$$K_{NaOAc} = \frac{|Na^+| |AcO^-|}{C_{NaOAc}} = 10^{-6,68}$$

et

$$K_{NaClO_4} = \frac{|Na^+| |ClO_4^-|}{C_{NaClO_4}} = 10^{-5,48}$$

Electroneutralité de la solution :

$$|H^+| + |Na^+| = |AcO^-| + |ClO_4^-|$$

La concentration des ions |H⁺| est négligeable avant le point équivalent.

En exprimant les concentrations des ions AcO⁻ et ClO₄⁻ en fonction de la concentration des ions Na⁺, il vient :

$$|AcO^-| = \frac{K_{NaOAc} \cdot C_{NaOAc}}{\sqrt{K_{NaOAc} C_{NaOAc} + K_{NaClO_4} C_{NaClO_4}}}$$

Le pAcO d'une solution d'acétate et de perchlorate de sodium est donné par la relation :

$$pAcO = pK_{NaOAc} - \log C_{NaOAc} + \frac{1}{2} \log [K_{NaOAc} \cdot C_{NaOAc} + K_{NaClO_4} \cdot C_{NaClO_4}]$$

- pAcO après le point équivalent

Après le point équivalent, sont présents en solution NaClO₄, HClO₄ et les ions provenant de leur dissociation

$$K_{NaClO_4} = \frac{|Na^+| |ClO_4^-|}{C_{NaClO_4}} = 10^{-5,48}$$

$$K_{HClO_4} = \frac{|H^+| |ClO_4^-|}{C_{HClO_4}} = 10^{-4,85}$$

Electroneutralité de la solution :

$$|H^+| + |Na^+| = |AcO^-| + |ClO_4^-|$$

En présence d'un excès d'acide perchlorique, la concentration des ions acétate est négligeable. Le pAcO de la solution est donné par l'expression :

$$pAcO = pK_i - pK_{HClO_4} + \log C_{HClO_4} - \frac{1}{2} \log [K_{NaClO_4} C_{NaClO_4} + K_{HClO_4} C_{HClO_4}]$$

Expérimentalement la pente de la droite $E = f(-\log [\text{Ac O}^-])$ varie de 0,058 à 0,060 (fig. 13)

A partir de cette droite d'étalonnage nous avons déterminé le $p \text{ Ac O}$ d'une solution de perchlorate de sodium 0,213 M :

$$p \text{ Ac O} = 8,05$$

la littérature donne $p \text{ Ac O} = 8,15$ [11]

Les mesures de potentiel sont reproductibles à 10 mV près.

- Electrode de référence : Inspirée de celle décrite par Qaraghuli et Stone [9], elle est constituée par le système mercure - acétate mercurieux, acétate de sodium, système rapide dans Ac OH.

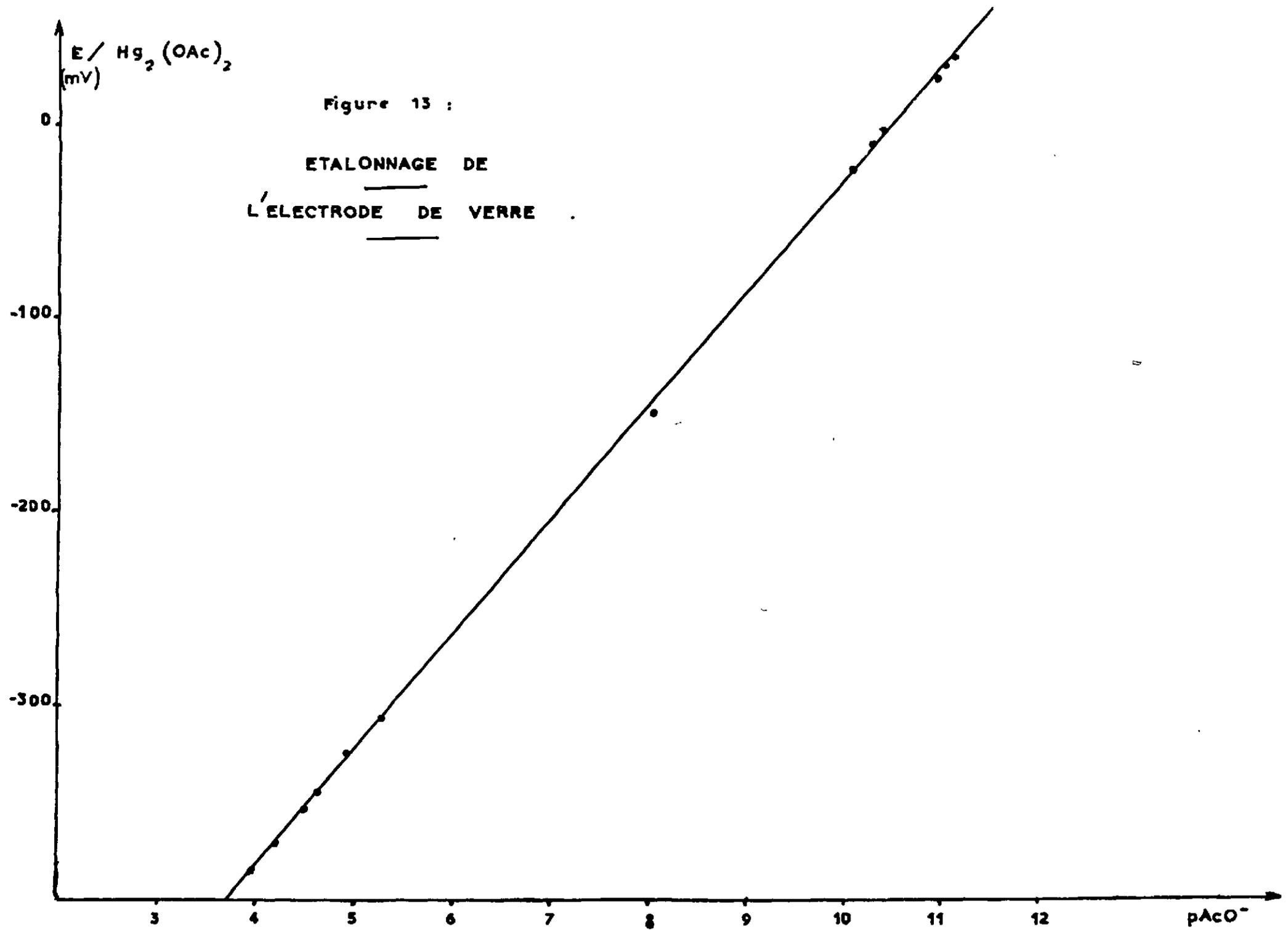
Dans un compartiment séparé, nous plaçons au-dessus d'une goutte de mercure de l'acétate mercurieux, préalablement malaxé avec du mercure en quantité équimoléculaire, puis une solution de Na Cl O_4 0,5 M dans l'acide acétique anhydre, saturée en acétate de sodium. La jonction de ce compartiment avec la solution à titrer est assurée par deux parois de verre fritté entre lesquelles nous plaçons une solution de perchlorate de sodium 0,5 M dans l'acide acétique anhydre (fig. 14).

3) Cellule

.....

Cellule à cinq tubulures rodées dont le volume utile est compris entre 40 et 150 ml.

Les titrages ont été effectués sur le même volume de solution soit 45 ml. Les solutions d'acétates alcalino - terreux de concentration C_0 sont titrées par des solutions d'acide perchlorique de concentration $\cong 2 C_0$.



I-B - Etude électrochimique des perchlorates alcalino - terreux

1) Electrodes

Une étude de réactions électrochimiques dans l'acide acétique nécessite un montage à trois électrodes. Le passage du courant par migration des ions nécessite une concentration ionique importante, or la dissociation des sels, même concentrés, reste faible, ce qui entraîne une forte résistance de la solution.

Dans le circuit d'électrolyse, comprenant une électrode indicatrice et une électrode auxiliaire, la résistance de la solution introduit une chute ohmique importante, même pour de faibles intensités de courant. La mesure du potentiel de l'électrode indicatrice doit donc éviter d'inclure la mesure de la chute ohmique. Dans ce but, on utilise un montage à trois électrodes caractérisé par un circuit de mesure du potentiel (distinct du circuit d'électrolyse) dans lequel ne passe aucun courant. On mesure le potentiel de l'électrode indicatrice par rapport à la troisième électrode dite électrode de référence.

Il convient de placer l'électrode indicatrice et l'électrode de référence sur le même plan horizontal et à proximité l'une de l'autre, afin de diminuer la partie du circuit de mesure de potentiel constitué par le solvant.

a) Electrode indicatrice

C'est une électrode à gouttes de mercure. Le temps de formation d'une goutte est compris entre 4 et 6 secondes.

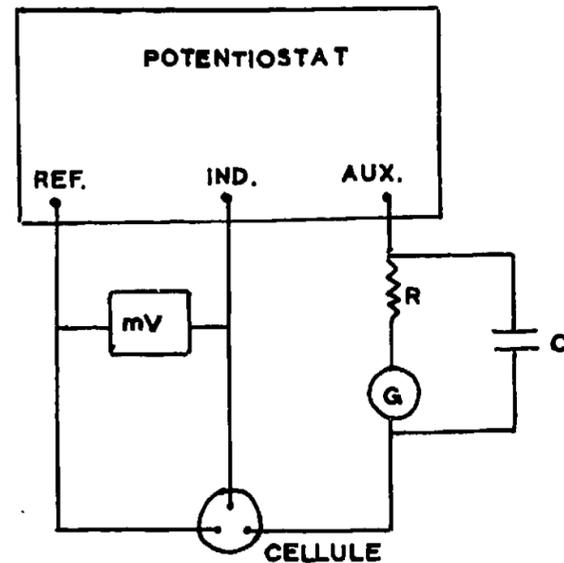
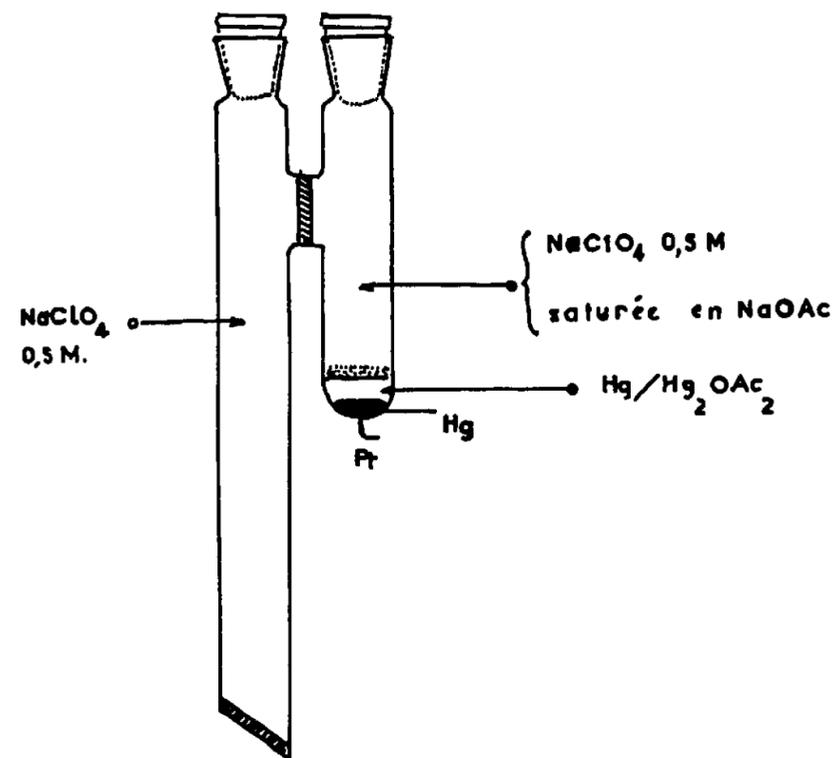


Figure 14: a) MONTAGE A TROIS ELECTRODES



b) ELECTRODE DE REFERENCE

b) Electrode auxiliaire

Elle est constituée par une nappe de mercure située au fond de la cellule et reliée au circuit par un fil de platine.

c) Electrode de référence : à l'acétate mercurieux

2) Le circuit électrique du montage à trois électrodes pour la détermination

des courbes intensité - potentiel comprend :

- un potentiostat couplé avec un pilote
- un millivoltmètre électronique
- un enregistreur galvanométrique

- Le potentiostat Tacussel PRT 500 L impose la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice.

- le pilote, appareil Tacussel Servovit 2, permet de faire varier la différence de potentiel à la vitesse constante de 60 mV/mn (vitesse suffisamment lente pour que le régime stationnaire s'établisse à l'indicatrice).

- le millivoltmètre électronique Tacussel Type S6E, permet de contrôler la différence de potentiel imposée entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence.

- L'enregistreur galvanométrique Sefram, Type B G enregistre la variation du courant en fonction du temps. Le potentiel variant linéairement dans le temps, il enregistre en fait les courbes intensité - potentiel. Il est placé entre l'électrode auxiliaire et le potentiostat, car s'il était en série avec l'électrode indicatrice la chute de tension à ses bornes se retrancherait du potentiel. Un système d'amortissement permet de diminuer l'amplitude des oscillations du scripteur dues au grossissement des gouttes de mercure.

3) Cellule d'électrolyse

C'est une cellule de faible volume (25 ml) à tubulures rodées.

4) Le coulomètre Tacussel, Type C.E.A.M. 1 a été employé pour la coulométrie à intensité imposée :

$$t = 1,200 \text{ sec.}$$

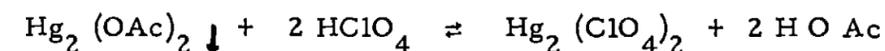
$$i = 3 \text{ mA}$$

$$v = 20 \text{ ml}$$

I-C - Titrages en retour de l'acétate mercurieux

Il est possible, dans l'acide acétique anhydre de doser l'acide perchlorique par l'acétate de sodium et les acétates alcalino - terreux qui sont des bases assez fortes.

L'acétate mercurieux ne se dissout pas dans l'acide acétique anhydre, mais en milieu acide perchlorique la dissolution se produit suivant la réaction :



Dans une solution d'acide perchlorique 10^{-1} M dans l'acide acétique, on ajoute une quantité d'acétate mercurieux (10^{-2} M) de façon à être en excès d'acide. On titre ensuite cette solution par les différents acétates alcalino - terreux 10^{-1} M. Ce titrage n'a pas pu être fait avec $\text{Ca} (\text{O Ac})_2$ car sa solubilité ($\approx 10^{-2}$ M) est trop faible pour qu'on puisse effectuer le dosage dans les mêmes conditions. Ces titrages doivent être faits très lentement car les équilibres s'établissent difficilement en présence de précipité.

II - PRODUITS ET REACTIFS

1 - Solvant

L'acide acétique R.P. Prolabo contenait 0,5 à 1 g d'eau par litre. Cet acide a été purifié par distillation [12]. Après avoir dosé l'eau on ajoute de l'anhydride acétique en excès (environ deux fois la quantité nécessaire à sa déshydratation) ; on chauffe une journée à reflux et on recueille la fraction passant à $117^{\circ} \pm 1^{\circ}$. L'acide acétique ne contient plus que 0,05 g à 0,1g d'eau par litre. Il est conservé dans un récipient spécialement conçu pour faire des prélèvements à l'abri de l'air.

2 - Les sels

Ils sont recristallisés dans l'acide acétique.

- Acétate de sodium, $3 H_2O$ et acétate de baryum, $1 H_2O$: produits Prolabo R.P.
- Acétates de magnésium et de strontium : Prolabo purs
- Acétate de calcium : Merck

Après recristallisation les acétates sont séchés à l'étuve à $120^{\circ} C$.

- Les perchlorates

- perchlorate de sodium : Fluka
 - perchlorates de baryum et de magnésium - Prolabo purs
 - perchlorates de calcium et de strontium : Kand K Laboratories
- Les perchlorates sont séchés sous vide, mais de cette façon leur déshydratation n'est pas totale. Aussi, les solutions acétiques de perchlorates ont été rendues anhydres par addition d'anhydride acétique et chauffage à reflux pendant une journée.

- Dosages des cations alcalino - terreux [13]

Les titres des solutions de perchlorates ont été déterminés par dosage en milieu aqueux.

- perchlorate de magnésium : dosage de Mg^{2+} par E.D.T.A. (indicateur noir eriochrome T.)
- perchlorate de calcium : dosage de Ca^{2+} par E.D.T.A. (noir eriochrome T)
- perchlorate de strontium : dosage de Sr^{2+} par E.D.T.A. (pourpre de phtaléine)
- perchlorate de baryum : dosage de Ba^{2+} par E.D.T.A. (pourpre de phtaléine).

3 - Acide perchlorique

Les solutions d'acide perchlorique R.P. Prolabo à 65 % ont été déshydratées par addition d'anhydride acétique de la façon suivante : On dissout dans l'acide acétique R.P. une quantité d'acide perchlorique telle que la solution finale soit environ 1 M, puis on ajoute l'anhydride acétique nécessaire à la déshydratation de la solution. L'acide perchlorique présente catalyse la réaction, il se produit un dégagement de chaleur. Cette solution 1 M contenait environ 0,3 g d'eau par litre.

Les solutions d'acide perchlorique dans l'acide acétique sont titrées par le phtalate acide de potassium en présence de violet -cristal.

4 - Dosage de l'eau

L'eau est dosée par le réactif de KARL FISCHER [14]. Le titrage est suivi par potentiométrie à intensité constante à deux électrodes de platine. Le point équivalent est déterminé à l'aide d'un titrimètre automatique Tacussel, Type T.A.E.P.

La solution titrante de KARL FISCHER est étalonnée avec du tartrate de sodium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. CHARLOT et B. TREMILLON
"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"
Ed. Gauthier - Villars - Paris (1963)
- [2] B. ADLI BLOCH
"Etude polarographique des complexes du Cd(II) dans l'acide acétique anhydre" - Thèse - Paris (1964)
- [3] G. DURAND et B. TREMILLON
"Etude polarographique du mercure dans l'acide acétique anhydre" - Bull. Soc. Chim. France 475, 2855 (1963)
- [4] I. M. KOLTHOFF et S. BRUCKENSTEIN
J. Am. Chem. Soc. 78, 2974 (1956)
- [5] L. LE PORT
"Titrages potentiométriques dans l'acide acétique anhydre"
Thèse - Paris (1965)
- [6] A.T. CASEY et K. STARKE
Anal. Chem. 31 (2), 1060 (1959)

- [7] P.J. PROLL et L.H. SUTCLIFFE
Trans. Faraday - Soc. 57 , 1078 (1961)
- [8] O.W. KOLLING et J.L. LAMBERT
Inorg. Chem. 3 , 202 (1964)
- [9] QARAGHULI et STONE
Anal. Chem. 31 , 1448 (1959)
- [10] G. CHARLOT
"L'analyse qualitative et les réactions en solution"
Ed. Masson - Paris (1963)
- [11] I.M. KOLTHOFF et S. BRUCKENSTEIN
J. Am. Soc. 79 , 1 (1957)
- [12] M. LAPIDUS , M. LUCAS et B. TREMILLON
Bull. Soc. Chim. France, 1949 (1960)
- [13] G. CHARLOT
"Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative
minérale " - Ed. Masson - Paris (1961)
- [14] A.S. MEYER et C.M. BOYD
Anal. Chem. 31 , 215 (1959)

- [15] JASINSKI et SMAGOWSKI
Chemia Analityczna 10 (2) , 217 (1965)
- [16] M. ALEI, Jr, Q.C. JOHNSON, HELEN D. COWAN
et J.F. LEMONS
J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, vol. 29 , p. 2327-2339

Manuscrit reçu le 20 septembre 1968

FIN