

SUR L'ANALYSE DES REACTIONS EN MILIEU NON-AQUEUX AU MOYEN DES METHODES ELECTROCHIMIQUES

G. CHARLOT

*Laboratoire de Chimie Analytique E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin,
Paris, 5^e, France*

RESUME

Les méthodes électrochimiques sont appliquées à l'analyse des propriétés chimiques et électrochimiques dans les divers mélanges eau-acide sulfurique.

On montre que les mélanges les plus concentrés en acide se comportent comme des solvants anhydres d'un grand intérêt industriel.

On utilise cet exemple pour souligner qu'avec le développement des moyens de la Chimie analytique, il apparaît de plus en plus que l'analyse des réactions en solution, qui présente une grande importance pratique, constitue l'une des applications des plus importantes de la Chimie analytique.

L'un des buts parmi les plus importants de la chimie analytique générale, sinon le plus important par ses conséquences, est l'analyse des réactions en solution.

C'est en mettant en oeuvre les mêmes modes de raisonnement analytiques et au moyen des mêmes méthodes de mesure que l'on résout les problèmes posés par la mise au point de dosages et les problèmes d'analyse des réactions chimiques ou électrochimiques en solution. Et je crois personnellement que l'on méconnaît trop souvent ce rôle essentiel de l'analyste dans la recherche pure et dans la recherche industrielle.

C'est, j'en suis convaincu, notre devoir de rappeler incessamment ceci, dans l'intérêt général et en vue du développement de la chimie analytique. Et pour ceux qui ont la charge de l'enseignement de la chimie analytique, c'est, je crois, un devoir essentiel dans le présent de ne pas perdre de vue ce double but: analyse chimique, analyse des phénomènes.

De ce point de vue, l'un des domaines de développement récent considérable et qui offre toujours d'innombrables possibilités est celui de l'étude des propriétés dans les solvants autres que l'eau et ce n'est pas par hasard que de nombreux chimistes travaillant sur ce sujet sont des analystes. Les méthodes de la Chimie analytique générale permettent en effet d'aborder ces problèmes avec des chances de succès.

Dans les solvants, les méthodes de mesure les plus utiles sont encore les méthodes électrochimiques d'analyse sous leurs différentes formes.

Les méthodes électrochimiques d'analyse permettent en premier lieu de prévoir les réactions électrochimiques. Grâce au tracé aujourd'hui classique

des courbes intensité-potentiel à une électrode, il est possible de prévoir le comportement de chaque espèce chimique à une électrode donnée. La coulométrie à potentiel contrôlé indique le nombre d'électrons en jeu au cours de la réaction électrochimique. Les produits de l'électrolyse peuvent à leur tour être soumis à la même analyse.

Ces moyens—entre autres moyens électrochimiques—ont permis non seulement la mise au point de dosages par des méthodes électrochimiques, mais ils ont encore permis l'analyse et la prévision des réactions électrochimiques et entre autres un développement au cours de ces dernières de l'électrochimie préparative de corps organiques.

Le choix du solvant, celui de l'électrode, la mise en oeuvre systématique des moyens chimiques familières à l'analyste : pH, formation de complexes, etc.—multiplient les possibilités en vue d'un but donné.

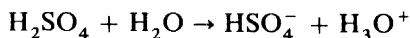
Réciproquement, le second aspect de l'utilisation des réactions électrochimiques est l'analyse des réactions chimiques. Celles-ci peuvent être suivies en particulier grâce aux courbes intensité-potentiel à une micro-électrode.

Il faut cependant remarquer que bien que cette façon de faire apporte des indications précieuses en ce qui concerne les propriétés chimiques, elle présente deux inconvénients majeurs. Il est nécessaire d'ajouter à la solution un électrolyte indifférent à chaque fois qu'il s'agit d'un solvant non ionique. En outre, les indications d'oxydo-réduction dépendent souvent de la nature de l'électrode dans le cas de systèmes oxydo-réducteurs lents et en particulier ceci est presque toujours le cas lorsqu'il s'agit de l'oxydation ou de la réduction du solvant lui-même.

Il ne saurait être question ici de décrire d'une façon générale les diverses méthodes électrochimiques, aujourd'hui très nombreuses, comme moyen d'étude des propriétés dans les solvants. Je me bornerai à prendre un exemple concernant des travaux en cours dans mon service. C'est un travail dû à Madame Bauer et à Monsieur Bouchet. Il concerne les propriétés dans les mélanges acide sulfurique-eau et j'insisterai sur ceux de ces mélanges qui constituent finalement des solvants anhydres.

Les raisons qui donnent un intérêt à ces solvants sont les suivantes: des quantités énormes de soufre sont disponibles dans un certain nombre de pays comme sous-produit de la purification du gaz naturel. Par voie de conséquence, l'acide sulfurique est devenu l'un des réactifs industriels parmi les moins coûteux. Mais au moment de résoudre des problèmes précis, on s'aperçoit que si l'on connaît dans ce solvant un grand nombre de propriétés d'une façon empirique, les propriétés générales qui permettraient des prévisions sont très mal connues.

Une première remarque s'impose. La caractérisation de ces mélanges par leur molarité en acide sulfurique, comme on le fait habituellement, est très trompeuse. L'acide concentré commercial 18 fois molaire correspond à une fraction molaire de 0,8 et l'acide 15 M correspond à une fraction molaire de 0,5. Si l'on tient compte de la réaction de l'acide sulfurique sur l'eau supposée être:



il renferme extrêmement peu d'eau. C'est, de même que les acides plus

concentrés, un solvant pratiquement anhydre. Il apparaît même, d'après les propriétés que nous verrons, que déjà l'acide 12M, fraction molaire environ 0,3, se comporte déjà comme un solvant anhydre.

Les mélanges anhydres ont des propriétés très remarquables en ce qui concerne les solubilités, l'oxydo-réduction, les complexes. Ils sont par ailleurs miscibles à de nombreux solvants organiques.

Notons encore que ces solvants sont très ioniques et de constante diélectrique voisine de 100. Ils présentent donc le très grand avantage de ne pas nécessiter l'addition d'un électrolyte. L'acide sulfurique pur est lui-même suffisamment dissocié.

Etudier ces mélanges, c'est en principe, étudier une infinité de solvants.

Afin d'avoir une idée des propriétés générales, nous avons tenté de relier—au moins expérimentalement—les propriétés dans ces divers solvants. Le problème était donc obligatoirement de ramener à une base commune les diverses propriétés, entre autres les mesures de potentiels d'oxydo-réduction et d'acidité du milieu. Et nous indiquons de suite que les résultats sont déjà très précieux du point de vue pratique si ces comparaisons peuvent être faites à 5 centivolts près par exemple.

La méthode de comparaison la plus logique, particulièrement dans ce cas, est de rattacher les propriétés à celles dans l'eau. Nous prenons, comme il a été fait maintes fois, une définition unique des activités, l'activité telle que nous la définissons habituellement dans l'eau.

L'activité d'une espèce chimique dans un solvant est la même que dans l'eau lorsque les deux solvants sont théoriquement en équilibre. Cela revient à affecter—en solution infiniment diluée—les concentrations dans les solvants de coefficients γ_r , coefficient qui tient compte de l'ensemble des différences des milieux, en particulier des différences de solvation pour une espèce chimique donnée entre le solvant et l'eau.

En ce qui concerne les potentiels d'oxydo-réduction, il n'y a pas, en principe, de difficulté insurmontable. On connaît des couples oxydo-réducteurs, tel le couple ferrocène-ferricinium pour lesquels les propriétés oxydo-réductrices sont en première approximation indépendantes du milieu, c'est-à-dire non influencées par les variations de solvation. Le potentiel normal de ce système est de +0,40 volt dans l'eau. On le prendra comme référence dans les mélanges eau-acide sulfurique avec la valeur $E_0 = 0.40$ V, ramenant ainsi tous les potentiels à une origine qui sera l'électrode normale à hydrogène dans l'eau.

Mais l'utilisation de cette méthode a présenté ici des difficultés. Il faut d'abord s'assurer que le couple du ferrocène répond bien dans les mélanges acide sulfurique-eau aux conditions demandées : propriétés oxydo-réductrices indépendantes du solvant. Il est alors indispensable de le comparer à une autre référence de nature très différente. Par ailleurs son potentiel est trop bas et la solubilité trop faible en milieu concentré pour qu'on puisse l'utiliser autrement que dans les milieux riches en eau.

On a pu remarquer que de nombreux hydrocarbures polynucléaires pouvaient être utilisés dans le même but : ce sont des systèmes rapides ; ils semblent se comporter indépendamment du solvant, par exemple dans le trichlorure d'antimoine fondu.

24 hydrocarbures ont été essayés. Parmi eux, 3 ont été retenus qui réalisent

les conditions de réversibilité, de solubilité dans les solvants considérés et de domaines de potentiel convenables. Ce sont des systèmes du pérylène, du tétracène et du triphényl carbonium.

Le pérylène est oxydé par l'acide sulfurique en radical cation Pn^+ et le système Pn^+/Pn^{2+} a un potentiel normal de 1,45 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans l'eau. De même le tétracène Tc^{\cdot}/Tc^{2+} , $E_0 = 1,45$ V. L'ion triphénylcarbonium ϕ_3C^+ peut être oxydé en ϕ_3C^{2+} , $E_0 = 2,45$ V.

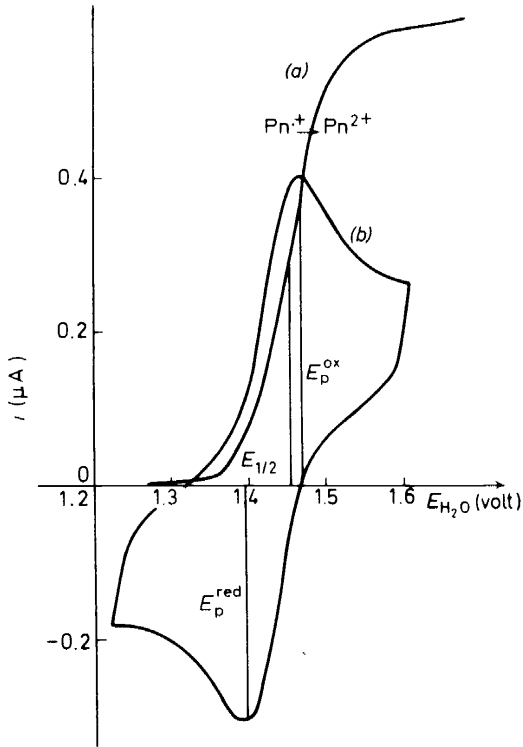


Figure 1. Oxydation de Pn^+ dans l'acide sulfurique de 18M (a) Courbe voltammétrique (1 mV s^{-1}); (b) Courbe de voltammétrie cyclique

La Figure 1 représente la courbe intensité-potential d'oxydation du pérylène[†]. En correspondance, on voit la courbe en voltammétrie cyclique. On constate que la première condition, rapidité du système est réalisée. En outre, le potentiel normal du système est indiqué sur la courbe.

La Figure 2 permet de comprendre comment les auteurs ont opéré. En ordonnées figurent les potentiels d'oxydo-réduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans l'eau. Nous supposons, suivant l'hypothèse de Strehlow que le système du ferrocène a un potentiel normal indépendant du solvant qui est de 0,40 V dans l'eau, courbe 1. Une électrode de comparaison mercure/sulfate mercurieux, sulfate de potassium saturé dans l'eau est ensuite étalonnée par rapport au couple ferrocène-ferricinium, ceci jusque

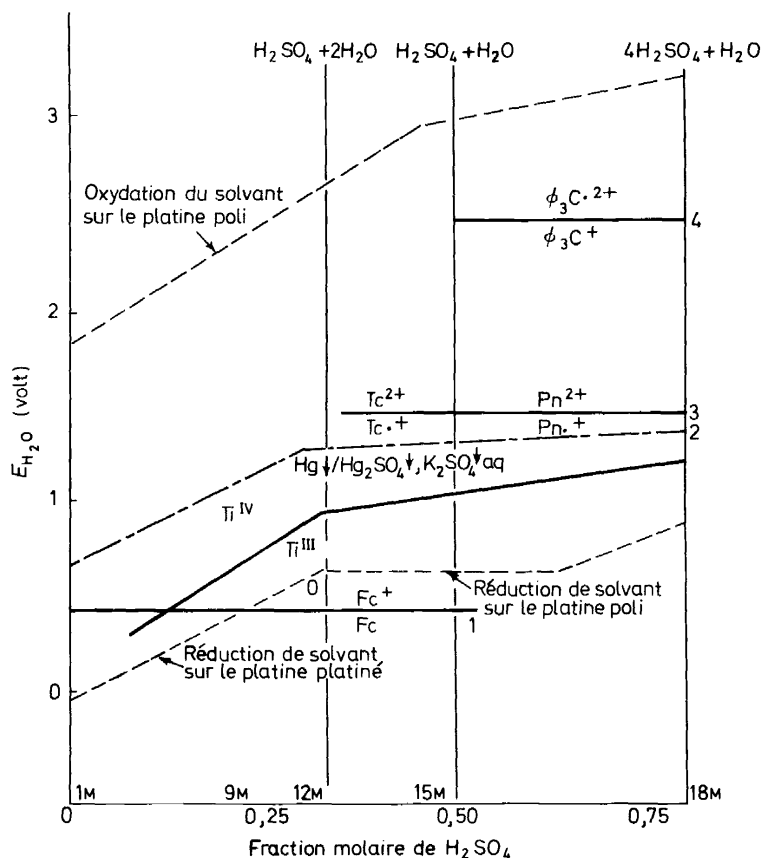


Figure 2. Diagramme de potentiel-fraction molaire dans les mélanges acide sulfurique-eau

vers les mélanges H_2SO_4 15M, en utilisant la courbe de réduction du ferricinium en voltammétrie cyclique et par polarographie. (Le ferrocène est lui-même oxydé lentement par le solvant.) Au-delà de H_2SO_4 15M, il n'est plus possible d'utiliser le ferricinium.

Le potentiel des systèmes Pn^+/Pn^{2+} et Tc^+/Tc^{2+} est alors déterminé par rapport à l'électrode au sulfate mercurique et on obtient une horizontale à partir des mélanges 12M jusqu'aux mélanges 15M, courbe 3. Nous prolongeons cette courbe horizontalement jusqu'aux milieux 18M et la dernière partie de la courbe 2 peut alors être déterminée.

La courbe 4 nous montre les résultats obtenus avec le système ϕ_3C^+/ϕ_3C^{2+} par rapport à l'électrode au sulfate mercurique. Elle est horizontale. Notre hypothèse concernant ces systèmes oxydo-réducteurs semble confirmée; leur potentiel normal est indépendant du solvant.

Le diagramme ainsi étalonné, nous pouvons porter les limitations approximatives par le solvant à une électrode de platine poli.

On voit que les acides concentrés permettent d'aller en milieu beaucoup plus oxydant que dans l'eau. Ici, environ 3 V au lieu de 1,23 V dans l'eau à $\text{pH} = 0$. Par contre l'eau permet d'aller vers des milieux plus réducteurs.

On peut maintenant placer les systèmes qui nous intéressent. Soit l'exemple de $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$. C'est un système rapide dès les milieux H_2SO_4 7M et, en milieu acide concentré, Ti^{IV} est déjà très oxydant.

Il apparaît que deux domaines peuvent être envisagés : (i) les mélanges riches en eau, $\text{H}_2\text{SO}_4 < 12\text{M}$ et (ii) les mélanges anhydres.

La cassure qui marque les variations de potentiel pour les espèces chimiques courantes : électrode au sulfate mercureux, $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$, etc. délimite approximativement les deux domaines. La réduction du solvant est celle de H^+ dans les milieux riches en eau; H_2SO_4 est réduit à partir de H_2SO_4 12M. L'oxydation du solvant est celle de l'eau jusque vers H_2SO_4 13M, c'est ensuite celle de l'acide sulfurique.

C'est dans les milieux anhydres que les propriétés deviennent très différentes des propriétés dans l'eau. A partir des milieux 12M, les sulfates alcalino-terreux, le sulfate de plomb se dissolvent alors que les sulfates (ii) et (iii) sont peu solubles. De nombreux solvants organiques sont miscibles.

Les applications de ces propriétés sont nombreuses tant en chimie minérale qu'en chimie organique.

Nous avons porté en abscisses les fractions molaires en H_2SO_4 avec la correspondance en molarité. Nous aurions dû logiquement porter une échelle d'acidité qui prolonge l'échelle de pH dans l'eau.

On sait que de nombreuses fonctions d'acidité telles celle de Hammett ont été décrites, plus particulièrement dans les mélanges acide sulfurique-eau. Elles ne sont pas indépendantes du solvant, particulièrement dans les milieux anhydres. Le problème reste de trouver un indicateur de pH ou un système oxydo-réducteur mettant en jeu des protons qui remplisse cette condition.

Le seul système dont nous disposons est l'électrode à hydrogène. L'électrode à hydrogène est seulement utilisable ici dans les milieux $\text{H}_2\text{SO}_4 < 12\text{M}$. En milieu plus concentré l'acide sulfurique est réduit et l'électrode ne fonctionne plus. Nous avons reporté son potentiel sur la *Figure 2*, courbe 6. Les pH ramenés à l'eau sont obtenus en divisant les potentiels ramenés à l'eau par 0,06.

En conclusion, je me suis efforcé sur un exemple de montrer l'importance des méthodes analytiques pour résoudre des problèmes de préparation industrielle.

La Chimie analytique générale, grâce à son développement considérable au cours de ces dernières années met entre nos mains les moyens qui permettent de résoudre des problèmes variés.

Chaque analyste doit en être conscient et ne pas se cantonner exclusivement à étudier la mise au point de dosages.

A cette condition, je suis convaincu que la Chimie analytique verra croître son importance dans l'avenir. Je le souhaite vivement.