

ETUDE CONFORMATIONNELLE DE LONGUES CHAINES EN SOLUTION: DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE COMPOSES $\alpha \omega$ BIFONCTIONNELS DANS LE MILIEU MIXTE METHYLCELLOSOLVE-EAU 80-20†

A. TCHAPLA

Groupe de Recherche N°12 C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry Dunant, B.P. 28 94320 Thiais, France

(Received in France 6 April 1981)

Abstract—The accurate difference between the logarithm of dissociation constants $\Delta pK_{aMCS} = pK_{a2MCS} - pK_{a1MCS}$ of weak diacids or dibases are obtained according to a least squares method from the titration curve in a particular mixed solvent: methylcellosolve-water (80/20 w/w). For that purpose, the consequences of different approximations in Debye-Hückel law are examined to determine the best formula which must be used to calculate them. The variation of the dielectric constant during titration is determined.

Application to homologous series of tertiary or primary ammonium aliphatic dihydrochlorides (from $n = 2$ to $n = 18$) is given. Comparison with pK_{1MCS} and pK_{2MCS} values which are given directly by reading of titration curve is made.

Le but de cet article est de préciser la méthode de calcul nécessaire à l'obtention du logarithme de la valeur thermodynamique du rapport des constantes d'acidité $\Delta pK_a = \log(K_{a2}/K_{a1})$ pour des solutés $\alpha \omega$ bionisables, à partir de mesures effectuées dans un milieu mixte eau-méthylcellosolve selon la méthode de Simon.¹ Un tel mélange hydroorganique a été utilisé car il est plus solubilisant que l'eau dans laquelle il y a une diminution notable de la solubilité des solutés quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée croît.² En conséquence un certain nombre d'études de détermination de structures ou d'analyses conformationnelles ont déjà été conduites dans ce milieu.³⁻⁸

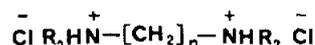
Ceci a été entrepris dans le cadre plus général d'une étude de l'évolution de la conformation en fonction de la longueur de chaîne dans des séries de solutés homologues bionisables. En effet, la différence du logarithme des constantes d'acidité de tels composés est, entre autres facteurs, relié à la distance séparant les deux groupements ionogènes.^{8,12b,12c,15,16,17,18a} Ainsi, si l'on désire accéder à cette distance, convient-il de déterminer avec précision la valeur de cette grandeur (ΔpK_a).

Or, lors du dosage de tels solutés, on ne peut définir qu'un ΔpK apparent par mesure de la différence de pH entre le quart et les trois quarts de titrage.^{8,9} Cette grandeur est différente du ΔpK_a thermodynamique et sa valeur numérique est fonction de la valeur des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} réelles des deux groupements.¹⁰ Les courbes de titrage se présentent même, sous différentes formes selon la valeur respective de ces deux grandeurs (K_{a1} et K_{a2}).^{10,11a,12a,13a,13b}

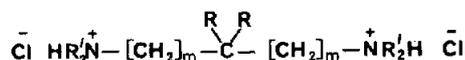
On est donc amené à effectuer des calculs à partir de la courbe de dosage, si l'on désire obtenir les valeurs des ΔpK_a thermodynamiques.

RESULTATS

Cette étude a été menée en calculant la grandeur ΔpK_a à partir des valeurs des constantes d'acidité d'une série de solutés appartenant à la série homologue des chlorures de diammonium aliphatiques linéaires 1 et 2.



1 $R = H$ ou CH_3 $n = [2; 14]$ ET 18



2 $R = CH_3$ $R' = H$ $m = 1 \ 2 \ 3$
 $R = R' = CH_3$ $m = 3$

(a) *Expression donnant le coefficient d'activité.* Le traitement mathématique nécessaire à l'obtention des constantes thermodynamiques fait intervenir les coefficients d'activité des différentes espèces en solution (voir partie expérimentale). A cet égard, l'expression de ce coefficient est différente selon qu'il est exprimé de manière rationnelle (éqn 1) ou en molarité (éqn 2).¹⁹

$$\log f = - \frac{Z^2 A(I)^{1/2}}{1 + a_i B(I)^{1/2}} - b_i I Z^2$$

$$- \log \left(\frac{d_B}{d_0} + \frac{0.001 c_B (M.O. \nu - MB)}{d_0} \right) \quad (1)$$

†Ce travail fait partie de la thèse de doctorat d'Etat de l'auteur n° 2201 Orsay 14 novembre 1979.

$$\log f = -\frac{Z^2 A(I)^{1/2}}{1 + a_i B(I)^{1/2}} - b_i I Z^2 \quad (2)$$

Notons par ailleurs que la plupart des auteurs n'utilisent qu'une formule simplifiée (éqn 3):

$$\log f = -\frac{Z^2 A(I)^{1/2}}{1 + a_i B(I)^{1/2}} \quad (3)$$

avec $A = 1.825 \cdot 10^6 (d_0)^{1/2} (DT)^{-3/2}$

$$B = 5.03 \cdot 10^9 (d_0)^{1/2} (DT)^{-1/2}$$

$$b_i = 0, 1 \text{ ou } 0.2^{12d, 20, 21} \quad a_i = 3 \text{ \AA} \text{ ou } 5 \text{ \AA}^{11b, 13c, 22}$$

Mo masse moléculaire du solvant ici 46.25; MB masse moléculaire du soluté, d_0 densité du solvant à T°K, d_B densité de la solution à T°K, c_B concentration en molarité du soluté, $\nu = 3$ ions, Z nombre de charges présentes sur l'ion, D constante diélectrique du solvant et I force ionique selon Lewis.¹⁹

Nous rapportons dans le Tableau 1 l'incidence sur le résultat final de l'expression utilisée pour exprimer $\log f$. Tous ces calculs ont été faits dans le cas particulier du dosage du chlorhydrate d'hexaméthylènediammonium 1-6 1 ($n = 6$, R = H). Les valeurs respectives des termes a_i et b_i ont été choisies en accord avec la théorie de Debye-Hückel.^{12d, 21, 22}

Quelle que soit l'équation utilisée (1), (2), ou (3) nous avons trouvé une même valeur de pK_{a1} , de pK_{a2} et par suite de ΔpK_a . Seules les valeurs de a_i et b_i modifient très légèrement les résultats numériques (0.02 unité pK).

On peut donc utiliser l'équation (3) simplifiée pour exprimer $\log f$. La constante diélectrique macroscopique varie au cours du dosage entre 32.3 et 35.9. Or, d'après Gordon,²⁰ une association entre les ions pour former des agrégats neutres d'ions est généralement présente pour des valeurs de constante diélectrique inférieure à 35, causant une importante dépression sur f. Elle nécessite d'utiliser une autre formule pour exprimer f que la formule (3). Le fait de n'obtenir, par traitement mathématique, que des droites (dont le coefficient de corrélation est au minimum de 0.999) et non des courbes nous fait penser que, bien qu'étant dans la zone limite où le phénomène se produit, l'expression donnant la valeur du coefficient d'activité est correcte et que nous n'avons pas d'association de ce type.

Pour la suite des calculs, nous avons pris $a_i = 5 \text{ \AA}$ sur la base des arguments développés par Quintin^{13c} dans le cas de dosages effectués dans un solvant mixte.

(b) *Valeurs des pK_a thermodynamiques.* Afin des tester notre méthode de calcul des constantes d'acidité, nous l'avons appliqué à une série de diammoniums à squelette rigide de structure 3. Nous avons fait varier la concentration du soluté (isomère 3 β 20 β Δ 5) et trouvé la même

valeur de ΔpK_a . Ceci étant en accord avec d'autres résultats obtenus pour des dosages effectués soit à différentes concentrations dans l'eau²⁹ soit dans différents milieux mixtes,³³ nous n'avons pas fait d'expériences supplémentaires quant à l'influence de la concentration et avons considéré que le traitement mathématique utilisé donne bien la valeur thermodynamique de cette grandeur.

Par ailleurs, nous avons mesuré le ΔpK_a d'une amine primaire et d'une amine tertiaire dont la distance interfonctionnelle est identique et trouvé la même valeur de ΔpK_a (isomère 3 β 20 α Δ 5). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

En fait les résultats obtenus par le calcul appellent deux commentaires. Les valeurs rapportées de pK sont celles obtenues à la suite du calibrage de l'électrode de verre à l'aide de solutions aqueuses de référence. Il faut donc tenir compte du décalage systématique dû au fait que les mesures sont effectuées dans un milieu mixte (voir partie expérimentale). Ces valeurs ne représentent donc pas directement des grandeurs thermodynamiques. Quoiqu'il en soit le but du travail est la détermination des valeurs de ΔpK_a . Les valeurs de cette grandeur, rapportées dans les tableaux peuvent donc être considérées comme thermodynamiques. En effet elles résultent d'une différence pour laquelle il y a compensation des erreurs systématiques. Ceci est vrai malgré la légère imprécision apportée par la non connaissance de la

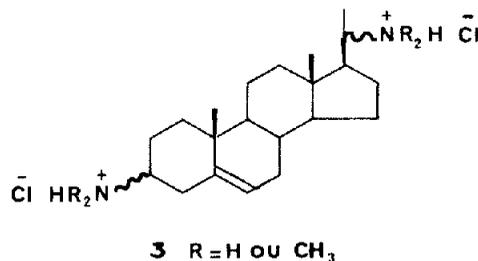


Tableau 2. pK_a et ΔpK_a calculés des chlorhydrates de 3-20- Δ 5 diaminopregnène dans MCS H₂O à 25°. Les erreurs sont soumises aux mêmes remarques que celles du Tableau 3

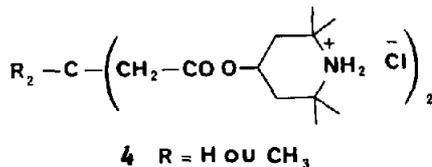
Conc. (Mole/l)	Isomères 3 β 20 β Δ 5		Isomères 3 β 20 α Δ 5		termi- naison		
	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a	pK_{a1}			
$1,85 \cdot 10^{-3}$	8,18	9,47	1,39	8,42	9,72	1,30	NH ₃ ⁺
$3,70 \cdot 10^{-3}$	8,15	9,46	1,38	7,46	8,78	1,32	NMe ₂ H ⁺

Tableau 1. Variation observée sur les valeurs de pK_a en fonction de l'approximation faite sur la loi de Debye-Hückel

valeur de a_i et b_i	pK_a			ΔpK_a	valeur de a_i et b_i	pK_a			ΔpK_a
	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a			pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a	
$a_i = 3 \text{ \AA}$	8,37	9,93	1,56	$a_i = 5 \text{ \AA}$	8,39	9,93	1,54		
$b_i = 0,2$				$b_i = 0,1$					

valeur du produit ionique K_w de l'eau dans les conditions opératoires utilisées (Partie Expérimentale).

Le Tableau 3 contient les pK_a et ΔpK_a calculés des diammoniums 1R = H et R = Me (2 à 14 et 18). Nous y faisons figurer aussi ces mêmes valeurs, obtenues dans le cadre de l'étude de l'effet de gem substitution avec les diammoniums 2 et 4.



Nous ne reportons pas de valeur de constantes "calculées" pour les composés 1 (R = H; n = 2,3 et R = Me; n = 2,3 et 4) et 2 (R = H; n = 3); en effet, dans ces deux cas, nous n'avons pas obtenu une droite par traitement mathématique, mais une courbe. Les écarts importants par rapport à la linéarité sont dus aux points correspondant à la lecture du pH en début de titrage. Pour obtenir les valeurs plus justes des constantes que celles apparentes, il faudrait tout comme Delpuech²⁹ faire un calcul par itération et à différentes concentrations.

Signalons que de telles difficultés ont déjà été rencontrées dans le cas du dosage des acides dicarboxyliques courts.³¹⁻³⁶

Il est à noter que dans le particulier de huit chlorhydrates de propanediammonium avec différents groupements alcoyles substituant les azotes, Tissier *et al.*³⁰ appliquent la méthode de Speakman^{31,32} avec les approximations faites par celui-ci pour obtenir les pK thermodynamiques dans l'eau sans signaler de déviation à la droite théorique attendu.

(c) *Comparaison des ΔpK apparents et des ΔpK_a thermodynamiques.* Les ΔpK apparents montrent une variation sensiblement identique à celle observée avec les ΔpK calculés assimilables aux ΔpK_a thermodynamiques.

Ainsi, si l'on compare les résultats obtenus par les deux méthodes nous pouvons constater que (a) La comparaison des résultats apparents et thermodynamiques dans le cas des diammoniums de structure 2 et 4 montre que ni les valeurs des ΔpK apparents,⁸ ni les valeurs des ΔpK_a thermodynamiques (Tableaux 3 et 4) observées ne permettent de mettre en évidence de différence systématique lorsqu'on introduit un gem diméthyle au milieu de la chaîne. En effet, dans aucun des cas nous n'observons de différence de ΔpK ou de ΔpK_a entre les composés 1 et 2 de même longueur de chaîne, ou entre les deux composés 4.

(b) La méthode de détermination des ΔpK_a thermodynamique (Tableau 3) donne une variation en fonction de la longueur de chaîne qui est similaire à celle obtenue avec les ΔpK apparents⁹ (Tableau 4).

Pour une étude approximative, la comparaison des ΔpK apparents suffit à rendre compte de l'évolution d'un

Tableau 3. pK_a et ΔpK_a calculés des dichlorhydrates d'amines symétriques primaires et tertiaires à 25° dans méthyl cellosolve-eau 80-20

Diammonium 1 R = H			Diammonium 1 R = Me			
n	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a
4	7,86	9,875	2,01*	-	-	-
5	8,23	9,85	1,61	7,20	8,79	1,58*
6	8,34	9,88	1,54	7,29	8,79	1,50
7	8,37	9,79	1,42*	7,34	8,745	1,41*
8	8,45	9,82	1,37*	7,37	8,75	1,375*
9	8,48	9,77	1,30	7,45	8,73	1,28*
10	8,495	9,77	1,27*	7,42	8,72	1,295*
11	8,56	9,84	1,29*	7,45	8,74	1,29
12	8,56	9,87	1,31*	7,45	8,72	1,275
13	8,57	9,855	1,28	7,45	8,74	1,29*
14	8,56	9,88	1,31	7,45	8,76	1,31
18	8,56	9,84	1,28	7,43	8,75	1,32
Diammonium 2 R' = H			Diammonium 2 R' = Me			
5	8,21	9,85	1,65*	-	-	-
7	8,37	9,82	1,45	7,40	8,79	1,39*
Diammonium 4 R = H			Diammonium 4 R = Me			
6,90	8,31	1,42**	7,07	8,51	1,43**	

L'erreur expérimentale sur ΔpK_a avec un intervalle de confiance de 99% est au maximum égale à 0.02 upH sauf dans les cas indiqués où l'imprécision expérimentale conduit à des valeurs $0.02 < |\Delta| < 0.04$ upH. Pour les valeurs absolues de pK_a le même calcul a conduit à $0.02 < |\Delta| < 0.04$ upH.

** $|\Delta| = 0.05$ upH.

phénomène; par contre, pour une étude précise, les ΔpK_a thermodynamiques sont nécessaires. En effet, même aux concentrations très faibles auxquelles les mesures ont été faites, l'écart peut atteindre 0.2 unité pK . Ainsi donc, tout comme le conclut Delpuech²⁹ nos résultats montrent que l'emploi de la théorie de Debye Hückel paraît essentiel pour les mesures comparatives en fonction de la structure de polyacides ou de polybases organiques ayant des pK peu différents.

(c) Le ΔpK_a ne diminue pas régulièrement lorsque la chaîne augmente. Il se stabilise à partir de 9 méthylènes de chaîne à une valeur de 1.30 et cela quel que soit le degré de substitution sur l'azote. Il en est de même pour le ΔpK apparent qui se stabilise à une valeur de 1.18.⁹

Tableau 4. Evolution du ΔpK apparent en fonction du nombre de carbones de chaîne⁹

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	18
(composé)														
(R = H)	3,01	2,24	1,74	1,54	1,35	1,35	1,26	1,20	1,20	1,21	1,10	1,18	1,16	1,14
(R = Me)	3,74	2,24	1,82	1,41	1,28	1,26	1,28	1,22	1,20	1,21	1,18	1,18	1,17	1,17

La théorie électrostatique laisse prévoir que le ΔpK_a thermodynamique d'un composé dibasique diminue lorsque le nombre de carbones séparant les deux groupements ionogènes augmente, pour tendre vers une valeur limite de 0.6. De plus, il a été montré qu'à cette valeur de 0.6 correspond obligatoirement un ΔpK apparent de 0.95 directement mesurable sur une courbe de titrage.^{9,10,15}

Que nous considérons les ΔpK apparents ou les ΔpK_a thermodynamiques, les valeurs sont supérieures aux prévisions théoriques, découlant de la théorie électrostatique. Une étude complémentaire a donc été entreprise pour donner une interprétation à ce résultat.¹⁵

CONCLUSION

Pour obtenir des valeurs thermodynamiques de ΔpK_a dans le cadre des conditions expérimentales définies par Simon, il suffit d'utiliser la formule simplifiée de Debye-Hückel pour exprimer le coefficient d'activité f des espèces.

Dans cette équation, il faut donner la valeur 2 comme valeur de la charge z d'un composé bionisé, même si le nombre de groupes méthylènes qui sépare les charges est grand. Enfin la valeur de la distance minimale d'approche des ions joue peu sur la valeur finale du ΔpK_a . Sur la base des arguments de Quintin^{13c} on peut prendre comme valeur numérique, pour cette distance d'approche une valeur de 5 Å, l'important étant de prendre la même valeur pour tous les solutés, dans le cadre d'une étude comparative.

La comparaison des valeurs de ΔpK apparents et de ΔpK_a obtenues par le calcul montre que les valeurs apparentes suffisent à rendre compte de l'évolution d'un phénomène, par contre les valeurs obtenues par le calcul sont nécessaires dans le cadre d'une étude précise, l'écart entre les deux valeurs pouvant atteindre 0.2 unité de pK .

En considérant l'évolution de la valeur du ΔpK_a en fonction de la longueur de chaîne, les résultats obtenus ont montré qu'à partir de neuf atomes de carbone de chaîne, cette grandeur prend une valeur constante. Trois hypothèses³⁷⁻³⁹ qui sont discutées par ailleurs, peuvent être envisagées pour interpréter ce phénomène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les préparations et caractéristiques physiques de tous les composés étudiés sont déjà décrites par ailleurs.^{8,9}

Les mesures de pH ont été effectuées avec un ensemble de titrage automatique Radiometer. Les mesures de constantes diélectriques ont été effectuées avec un Dipolmeter type DM 01 W.T.W. L'électrode de verre a été étalonnée à l'aide d'un millivoltmètre électronique Tacussel type 56N et d'une électrode de platine Tacussel type Pt 3/88.

Mesures de pH et titrage

(a) *Méthode.* La méthode et les conditions de titrage sont celles données par Simon *et al.*¹ Seule la concentration des échantillons à doser a été modifiée: elle était d'environ $1.85 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

(b) *Traitement des électrodes.* Afin d'éviter la dérive des indications de l'électrode de verre^{32,33,40} lors de nos mesures en milieu mixte, cette dernière est placée avant chaque série de mesures pendant 24 hr dans une solution d'acide chlorhydrique 0.1N puis 12 hr dans un tampon pH 6.60 à 25°C (Radiometer réf. S. 1001). L'électrode est régénérée tous les soirs en la plaçant au minimum 12 hr dans HCl 0.1N et une fois en milieu de journée en la plaçant 1 hr dans HCl 0.1N. De plus, on vérifie les indications de cette électrode plusieurs fois par jour.

(c) *Calibrage de l'appareil.* L'ensemble de titrage est calibré au minimum quatre fois par jour avec les tampons fraîchement préparés suivants⁴¹ pH 4.00₅ et pH 9.18. Avant et après les titrages, on vérifie chaque fois que la lecture du pH du tampon 6.60 est juste à 0.02 unité de pH près. De même, on vérifie que la valeur du pK du paranitrophénol ($3.7 \cdot 10^{-3}$ mole/l) est de 8.38 à 0.02 unité de pK près, comme décrit par Simon *et al.*¹ Dans le cas contraire, on recommence le calibrage de l'appareil avec les tampons pH 4.005 et 9.18.

Cette précaution est rendue nécessaire^{13d,42} par le fait qu'elle définit les conditions de référence lors du dosage dans le milieu mixte MCS-eau.

Dans la méthode décrite par Simon, on se contente de l'étalonnage de l'électrode de verre au moyen de solutions de référence aqueuses. Cependant, le fait d'effectuer des mesures dans un milieu mixte hydroorganique peut modifier notablement le potentiel de cette électrode introduisant ainsi un décalage systématique qui peut être important.⁴³ Nous avons donc préparé des solutions tamponnées à pH 4.005 et 9.18 dans le milieu mixte utilisé et étalonné notre électrode de verre par rapport à une électrode à hydrogène.⁴⁴ Nous avons trouvé une différence de différence de potentiel constante quel que soit le pH de la solution auquel les mesures ont été faites soit 635 mV (± 3 mV) lorsque l'électrode de verre trempe dans l'eau et 490 mV (± 5 mV) lorsqu'elle trempe dans le milieu mixte.

(d) *Titration.* Des solutions à doser ont été préparées par pesée au centième de mg près, dans une fiole jaugée de 25 ml. Le volume de la prise d'essai était de 3 ml avec une précision de 0.1%. Le titrant utilisé avait un titre de $0.0971N \pm 0.0004 N$ avec 99% de confiance (moyenne de tous les dosages témoins). Le volume maximum $V_{b,max}$ de titrant versé au cours d'un dosage est de 0.250 ml. La température de mesures était de 25.05°C. Sa fluctuation au cours d'un même dosage a été au maximum de 0.10°C. Au cours de l'ensemble de tous les dosages, elle a été de 0.40°C.

(e) *Pureté des échantillons.* Pour tous les dichlorhydrates dosés, l'écart numérique entre le titre obtenu par pesée et celui obtenu par titrage ne dépassait pas 1%.

Détermination des valeurs de pK thermodynamiques. La méthode utilisée est similaire à celle par laquelle on obtient les constantes thermodynamiques des diacides carboxyliques^{12c,15,16,19} et des diamines.^{24,25} Les équations nécessaires sont

$$Y = (H^+)^2 \frac{f_0}{f_1} \frac{1 - \bar{h}}{2 - \bar{h}} \quad (4)$$

$$X = (H^+)^2 \frac{f_0}{f_2} \frac{\bar{h}}{2 - \bar{h}} \quad (5)$$

$$\bar{h} = \frac{b + H^+ - OH^-}{a} \quad (6)$$

Dans ces équations, H^+ représente l'activité en ion H^+ déduite du pH, b représente la concentration en base, " a " la concentration en diacide OH^- la concentration en ion hydroxyle déduite du produit ionique de l'eau, f_2 , f_1 et f_0 sont respectivement les coefficients d'activité d'espèces bichargées, monochargées et neutres. Différentes approximations ont été proposées pour déterminer les valeurs des constantes d'acidité.²³⁻²⁸ Elles concernent l'influence des effets de dilution ou portent sur la concentration en ion hydroxyle. Pour notre part, nous n'avons rien négligé comme conseillé par Delpuech *et al.*²⁹

Nous avons vérifié préalablement que dans nos conditions expérimentales le rayon de l'atmosphère ionique^{18b} est supérieur à la distance maximum séparant les deux charges.^{19,22,45} Ainsi, nous avons pris $Z = 2$ pour les dichlorhydrates. L'activité des espèces neutres a été négligée en conséquence de l'étude de Delpuech²⁹ et comme Speakman³¹ le fait. Nous avons donc pris f_0 égal à l'unité. Pour chacun des solutés dosés, on relève dans la

zone tamponnée de chacune des huit courbes de titrage indépendantes, le pH de la solution et la quantité de titrant versé en au moins dix points différents régulièrement espacés. Les valeurs de pK_{a1} , pK_{a2} et ΔpK_a sont obtenues en calculant le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite $X = K_{a1}Y + K_{a1}K_{a2}$ par une méthode de régression linéaire.

Les calculs sont effectués sur une calculatrice Hewlett Packard 9100 B. Le coefficient de corrélation r de la droite obtenue a varié entre les valeurs 0,999 et 0,999995.

Détermination de OH^-

Nous n'avons pas mesuré la valeur de produit ionique de l'eau K_w dans le cas particulier du mélange MCS-eau; Ohtaki¹⁴ ayant mesuré K_w dans le cas du mélange méthanol-eau (80-20 en poids) a trouvé une valeur de $10^{-15.3}$. Par analogie, nous avons donc fait nos calculs en prenant comme valeur 10^{-15} et 10^{-16} sans préjuger de la valeur réelle de K_w puisque non mesurée. Nous avons par ailleurs effectué les mêmes calculs en prenant $K_w = 10^{-14}$ dans le cas particulier du dosage du dichlorhydrate **1** ($n = 6$ R = H). Nous avons trouvé trois valeurs différentes de ΔpK_a : 1,539 ($K_w = 10^{-14}$) 1,51 ($K_w = 10^{-15}$) et 1,501 ($K_w = 10^{-16}$). Une variation similaire des valeurs de ΔpK_a a été obtenue avec plusieurs autres solutés. La comparaison des résultats est donc correcte sous réserve de prendre *a priori* une valeur bien déterminée de K_w pour exprimer la concentration en ion hydroxyle. En conséquence, ne connaissant pas la vraie valeur de K_w nous avons pris pour exprimer OH^- $K_w = 10^{-14}$ bien que cette valeur soit manifestement fautive.

Précision des mesures

Les huit valeurs de pK_{a1} , pK_{a2} et ΔpK_a sont regroupées. Leur valeur moyenne est déterminée. La précision $|\Delta|$ des valeurs données dans les tableaux de résultats est le résultat de l'application de la méthode des moindres carrés aux déviations s avec un facteur t de probabilité de 99% dans les tables de Student,⁴⁶ soit:

$$|\Delta| = \frac{ts}{(n-1)^{1/2}} \text{ avec } s = \left(\frac{\sum \Delta^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Cette valeur $|\Delta|$ dans le cas du ΔpK_a n'est pas exactement la somme des valeurs $|\Delta|$ obtenues pour pK_{a1} et pK_{a2} . En effet, on effectue ce calcul séparément pK_{a1} , pK_{a2} et ΔpK_a .

En tenant compte des erreurs commises sur les titres du titrant et du soluté à doser, sur la mesure des volumes d'échantillon ainsi que celles introduites par les fluctuations de température au cours d'un dosage, et de la lecture du pH en début de titrage, la résolution des eqns (4) et (5) avec l'ensemble des valeurs limites de tous ces paramètres conduit à des valeurs de pK_{a1} , pK_{a2} et ΔpK_a qui sont différentes de celles reportées dans les tableaux de résultats. L'écart est de 0,008 upH au maximum pour pK_{a1} , 0,02 upH pour pK_{a2} et 0,015 upH pour ΔpK_a . Cette erreur est à comparer aux fluctuations $|\Delta|$ de mesures proprement dites qui sont reportées en bas de chaque tableau de mesures.

Mesure de la constante diélectrique et des densités

Avant d'effectuer les mesures, les solutions sont maintenues 30 min à $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$ dans un bain thermostaté (colora type NB 34389). La température ambiante était de 23° .

Constante diélectrique

En prenant comme valeur de constantes diélectriques à 25° ⁴⁷ 16,93 (MCS) et 78,35 (eau), nous avons trouvé une variation expérimentale de D en fonction du volume de titrant V_b rajouté égale à $D^{25} = 17,85 V_b + 32,35$ avec $0 \leq V_b \leq 0,250$ ml. La valeur de 32,35 pour le mélange 80-20 montre par ailleurs que le mélange n'est pas idéal.⁴⁸

Densités

La variation de densité du mélange MCS-eau en fonction de V_b (eau pure) a été trouvée égale à $d_0^{25} = 0,0263 V_b + 0,9865$ $0 \leq V_b \leq 0,250$ ml. Ces valeurs sont données compte tenu de la valeur vraie de la densité de l'eau⁴⁷ à 25° . Dans les mêmes conditions, nous avons trouvé pour le MCS pur 0,95995 (litt.⁴⁷ 0,96024).

La variation de densité des solutions à doser en fonction de V_b (titrant utilisé) a été trouvée égale à: $d_0^{25} = 0,0300 V_b + 0,9868$ $0 \leq V_b \leq 0,160$ ml.

Nous en avons extrapolé les valeurs pour $0,160 \text{ ml} \leq V_b \leq 0,250$ ml. La dépression sur la valeur du rapport d_b/d_0 n'étant que de trois dix millièmes.

Remerciements—Je remercie Monsieur le Prof. Berteaud (CNRS Thiais) qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et m'a permis d'utiliser les appareils pour la détermination des valeurs des constantes diélectriques. Je remercie Monsieur Taulelle (ENSIC Paris) et Monsieur G. Hannus (Dept. Chimie. I.U.T. Orsay) pour leurs conseils ou leur aide lors du calibrage de l'électrode de verre. Je remercie aussi Monsieur Z. Welvart (CNRS Thiais) et Monsieur C. Fabre (CNRS Thiais) qui m'ont aidé et conseillé à l'occasion de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹W. Simon, G. H. Lissy, A. Morikof, E. Heilbronner, *Zusammenstellung von Scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve wasser*. Juris Verlag, Zürich (1959); W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1835 (1958) et Réfs. citées.
- ²E. J. Fendler et J. H. Fendler, *Physical Organic Chemistry* (Edited by V. Gold). Academic Press, New York (1970).
- ³P. F. Sommer et W. Simon, *Zusammenstellung von Scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve wasser*. Juris Verlag, Zürich Band II (1961); W. Simon et P. F. Sommer, *Ibid.* Band III (1963).
- ⁴P. F. Sommer, C. Pascual, V. P. Arya, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1734 (1963); C. Pascual et W. Simon, *Ibid.* **47**, 683 (1964).
- ⁵M. Svoboda, J. Jonas, J. Sicher, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **23**, 1551 (1958); J. Sicher, J. Jonas, M. Tichy, *Tetrahedron Lett.* 825 (1963); J. Sicher, M. Tichy, F. Sipos, M. Svoboda et J. Jonas, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **29**, 1561 (1964); et Réfs. citées; J. Sicher, M. Tichy, F. Sipos, *Tetrahedron Letters* 1393 (1966); J. Sicher, M. Tichy, F. Sipos, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2238 (1966).
- ⁶J.-P. Mazaleyrat et Z. Welvart, *Chem. Comm.* 485 (1969); J.-P. Mazaleyrat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2313 (1973) et Réfs citées; M. Malissard, S. Sicsic, Z. Welvart, A. Chiaroni, C. Riche et C. Pascard-Billy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1459 (1974).
- ⁷C. Freppel, J.-C. Richer, A. Tchaplà et Z. Welvart, *Can. J. Chem.* **51**, 1838 (1973).
- ⁸C. Fabre et A. Tchaplà, *Nouv. J. Chim.* **4**, 609 (1980).
- ⁹C. Fabre et A. Tchaplà, soumis à publication.
- ¹⁰P. E. Sturrock, *J. Chem. Educ.* **45**, 258 (1968); **45**, 621 (1968).
- ¹¹A. Albert, E. P. Sergeant, *Ionization Constants of Acids and Bases*. Methuen, London; Wiley, New York, Chap. 3. ^ap. 51. ^bp. 58 et 65 (1962).
- ¹²E. J. King, *International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15: Equilibrium properties of Electrolyte Solutions*, Vol. 4: Acid-Base equilibria, (Edité par R. A. Robinson), Pergamon Press, Oxford (1965); ^aChap. 3, p. 55; ^bChap. 7, p. 156; ^cChap. 9, p. 219 et 225 et Chap. 10, p. 249, 258; ^dChap. 1, p. 20; ^eChap. 4, p. 80.
- ¹³M. Quintin, *Electrochimie*, PUF, Paris (1970); ^aChap. 8, p. 301; ^bChap. 9, p. 335; ^cChap. 6, p. 245 à 247; ^dChap. 7, p. 283.
- ¹⁴H. Ohtaki et N. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **75**, 90 (1971).
- ¹⁵A. Tchaplà, à paraître.
- ¹⁶J. Greenspan, *Chem. Rev.* **12**, 339 (1933).
- ¹⁷Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim.* 2203 (1964).
- ¹⁸R. Audubert, *Les ions en solution. Interactions et décharges*. 1ère partie Equilibres électro chimiques, PUF Paris (1955); ^aChap. 2, p. 10, p. 20, p. 22; ^bChap. 3, p. 76, p. 80.
- ¹⁹M. Salomon, *Physical Chemistry of Organic Solvent systems* (Edité par A. K. Convington et T. Dickinson), Chap. 2, p. 139. Plenum Press, London (1973).
- ²⁰J. E. Gordon, *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, p. 37. Wiley Interscience, New York (1975).

- ²¹J. B. Hasted, D. M. Ritson et C. H. Collie, *J. Chem. Phys.* **16**, 1011 (1948).
- ²²J. E. Prue et P. J. Sherrington, *Trans Farad. Soc.* **57**, 1795 (1961).
- ²³S. D. Haman, *J. Chem. Educ.* **47**, 658 (1970).
- ²⁴L. Meites et D. M. Barry, *Talanta* **20**, 1173 (1973).
- ²⁵H. M. Peek et T. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5304 (1951).
- ²⁶N. J. Hamer et S. F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **35**, 381 (1945).
- ²⁷L. Meites, *J. Chem. Educ.* **49**, 682 (1972).
- ²⁸A. Lomax et A. J. Bard, *Ibid.* **45**, 621 (1968); J. A. Goldman, *Ibid.* **46**, 123 (1969).
- ²⁹J. J. Delpuech, M. N. Deschamps et Y. Martinet, *J. Chim. Phys.* **66**, 232 (1969).
- ³⁰C. Tissier et P. Barrillier, *C. R. Acad. Sci. Série C* **268**, 1953 (1969).
- ³¹J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.* 855 (1940).
- ³²J. C. Speakman, *Ibid.* 270 (1943).
- ³³M. L. Dondon, *J. Chim. Phys.* **54**, 290 (1957); *Ibid.* **54**, 304 (1957).
- ³⁴M. L. Dondon, *C.R. Acad. Sci., Série C* **238**, 1223 (1954).
- ³⁵H. Le Moal et F. Salmon-Legagneur, *C.R. Acad. Sci. Série C* **241**, 706 (1955).
- ³⁶F. Auerbach et Smolczyck, *Z. Phys. Chem.* **11Q**, 65A, 1124, cités par H. Le Moal Thèse d'Etat, 11 déc. 1952, Paris, Série A, N°2527. N° d'ordre 3359 p. 31.
- ³⁷C. Tanford, *J. Mol. Biol.* **67**, 59 (1972).
- ³⁸R. Zana, C. Tondre et J. Lang, *La Recherche* **82**, 883 (1977).
- ³⁹U. Mayer, *Monatsh Chem.* **109**, 421 (1978); *Ibid.* **109**, 775 (1978).
- ⁴⁰G. Gelbard et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2639 (1966).
- ⁴¹R. C. Weast, S. M. Selby et C. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics* 46th Edn, p. D.72. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1965-1966).
- ⁴²A. L. Baccarella, E. Grunwald, H. P. Marshall et E. L. Purlee, *J. Phys. Chem.*, **62**, 856 (1958).
- ⁴³B. L. Karger, J. N. Lepage et N. Tanaka, *Secondary Chemical Equilibria in High Performance Liquid Chromatography* (Edited by C. Horvath), Vol. 1, p. 129 à 131 et Réf. citées. Academic Press, New York (1980).
- ⁴⁴P. Benoit et E. Deransart, *Les Mesures Physico Chimiques dans l'industrie*, Chap. 3. Mesures du pH p. 25. Ed. Technique et Documentation Paris ou Société PIC, Genève (1976); M. Gaboriaud, *Bull. Union Phys.* **589**, 375 (1976).
- ⁴⁵J. J. Kankare, *Talanta* **22**, 1005 (1975).
- ⁴⁶J. Lamat, *Statistiques et Probabilités*, Coll. des Etudes à l'industrie, Ed. Techniques et Vulgarisation Paris, p. 212 (1967).
- ⁴⁷J. A. Riddick et W. Bunger, *Technique of Chemistry*, Vol. II, Chap. III, pp. 67, 68 et 469. Wiley Interscience, New York (1970).
- ⁴⁸J. C. Jungers, I. Sajus, I. de Aguirre et D. Decroocq, *L'Analyse Cinétique de la Transformation Chimique*. Tome II. Publication de l'I.F.P. Ed. Technip. Chap. B, p. 608 à 620. Paris (1968).