

Echelle d'acidité pour les acides forts de Bronsted en reference a leur complexe avec l'eau et en phase gazeuse

L'indice residuel p (H...O) en tant que jauge d'acidité

Michel Fournier

Faculté des Sciences, F-66025 Perpignan, France

Antoine Potier

Laboratoire des Acides Minéraux, U.S.T.L., F-34060 Montpellier, France

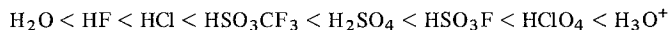
Marcel Allavena

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (C.N.R.S.), 23 rue du Maroc, F-75019 Paris, France

Acidity Scale for Strong Bronsted Acids Referred to their Complexes with Water and in the Gaseous Phase

The Residual Index p (H...O) as an Acidity Gauge

CNDO/2 calculations on AH...B complexes "in the gaseous phase" (AH = strong acids, B = water) gives the following order



if we take as reference the Wiberg "residual" index p (H...O). Other properties and in particular the charge transfer behave in the same fashion. Charge variations for each atom give an explanation for the Pauling rule for the oxygenated acids.

Key words: Bronsted acids, strong ~

1. Introduction

En toute généralité et en particulier pour les acides de Bronsted AH l'acidité de Bronsted rend compte du transfert du proton de l'acide au milieu alors que l'acidité de Lewis correspond à la formation du complexe de coordination acide-base c'est à dire pour les acides de Bronsted à celle du complexe AH...B.

Une échelle d'acidité de Lewis peut être constituée par les enthalpies de la liaison hydrogène qui se forme entre différents acides et une base de référence.

En fait l'enthalpie de transfert du proton, ΔH_i ¹ et l'enthalpie de la liaison hydrogène, ΔH_f ont été utilisées avec succès par Arnett, Mitchell et Murty [1] dans l'étude des bases. Ceux-ci ont pu montrer à la suite de Taft [2] que ΔH_i et ΔH_f n'étaient pas reliées l'une à

¹ Pour ces auteurs les ΔH sont relatifs aux couples acide-base, ΔH_i en solvant acide fluorosulfurique et ΔH_f en solvant tétrachlorure de carbone avec *p*-fluorophénol.

l'autre de façon univoque. Le passage de ΔH_f à ΔH_i rend compte de la mise en solution en milieu "ionisant" du complexe AH...B de Lewis et l'on comprend alors l'intérêt de disposer de données convenables concernant la complexation pour arriver à une bonne compréhension du processus d'ionisation. Arnett, Mitchell et Murty proposent pour cela de se référer au complexe AH...B en phase gazeuse (du moins en ce qui concerne l'étude des bases).

Mallheureusement ceci n'est faisable que si le complexe AHB peut se former en phase gazeuse ou mieux être isolé en matrice à basse température et l'on ne peut guère se référer qu'à quelques déterminations spectroscopiques de Bertie et Millen d'une part [3] et de Ault et Pimentel [4, 5] d'autre part.

Ces derniers en particulier ont montré que les complexes acide-base entre HCl et NH₃ et entre HCl et H₂O piégés à partir de la phase gazeuse, en matrice d'argon étaient réellement des complexes AH...B sans transfert de proton de l'acide vers la base. Des calculs théoriques antérieurs de Clementi [6] sur le couple HCl, NH₃ sont en excellent accord avec les conclusions expérimentales.

On peut donc penser qu'une étude quantique des complexes AH...B (couple acide-base) isolés doit suppléer au manque d'informations expérimentales. C'est dans ce sens qu'a été entrepris ce travail dont le but est un classement relatif d'acides forts vis à vis d'une base de référence.

Ces résultats seront confrontés ultérieurement avec ceux d'un travail consacré aux monohydrates d'acides forts dans l'état cristallisé (sels d'oxonium) et aux solutions correspondantes et qui aura pour but d'expliquer l'acidité de Bronsted des mêmes couples acide-base [14].

La base de référence est l'eau. Les acides étudiés sont les suivants: HF, HCl, HSO₃CF₃, H₂SO₄, HNO₃, HSO₃F et HClO₄ mais on y a joint aux extrémités de l'échelle des acidités, H₂O très faible et H₃O⁺ très fort.

Les calculs ont été effectués en CNDO/2. Le mémoire de Schuster [7] sur les propriétés de la liaison hydrogène dans plusieurs couples acide-base peut servir de référence. On rappelle que dans ce travail la confrontation avec l'expérience a donné un ordre relatif des énergies de liaison qui semble correct. Schuster y a aussi mis en évidence une corrélation unique entre énergie de liaison et *transfert de charge* (de la base vers l'acide).

2. Geometries de base

Lorsque deux molécules se rapprochent l'une de l'autre pour former un complexe acide-base, elles se déforment progressivement en se réorientant simultanément l'une par rapport à l'autre. Le problème général très lourd peut être simplifié en remarquant qu'il y a des conformations limites décrites ici en détail pour le complexe H₂O, HCl.

Couple H₂O, HCl. Ce couple est sur le chemin réactionnel allant de H₂O + HCl à H₃O⁺ + Cl⁻. La géométrie du groupe H₂O...H est donc intermédiaire de H₂O et H₃O⁺. Sur les Fig. 1a et 1b sont représentées deux géométries admissibles. Les coordonnées angulaires sont sur la Fig. 2. En 1a, la liaison hydrogène linéaire O...HCl se fait dans une direction proche de l'orientation presque tétraédrique de l'une des paires électroniques libres de l'eau alors qu'en 1b on a considéré que l'ion Cl⁻ venait former avec H₃O⁺ une liaison hydrogène linéaire O-H...Cl.

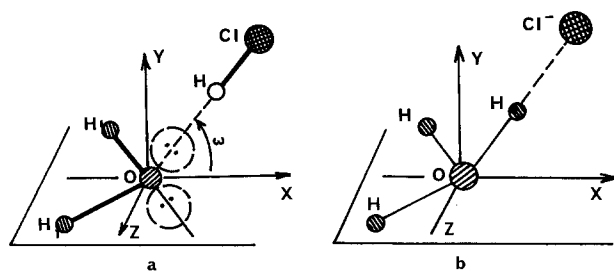


Fig. 1. Extrêmes du chemin réactionnel $\text{H}_2\text{O}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$:
(a) couple H_2O , HCl
(b) couple H_3O^+ , Cl^-

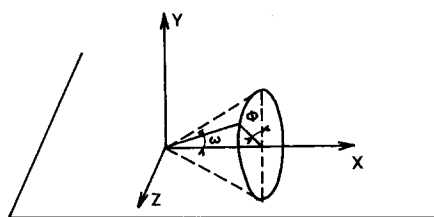


Fig. 2. Coordonnées angulaires de la liaison hydrogène

On voit que du point de vue des coordonnées angulaires ces deux molécules sont identiques sauf en ce qui concerne ω .

En fait, en dehors du "bon sens" rien à priori ne permet de choisir ϕ et ω , ce qui pour H_2O . HF a conduit Schuster à un calcul de minimisation d'énergie à la fois sur ϕ et ω . Sa conclusion est que, en CNDO/2 la position stable du complexe correspond à $\phi = \omega = 0$. Dans ces conditions le problème s'est réduit au tracé du diagramme d'énergie $E = E(d_{\text{OF}}, d_{\text{FH}})$. Nous nous sommes, de ce fait, pour $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, contentés de faire deux calculs au voisinage de l'équilibre en prenant comme géométrie celle de (a) et celle du modèle plan de Schuster (avec $d_{\text{OCl}} = 2,75 \text{ \AA}$ et $d_{\text{HCl}} = 1,40 \text{ \AA}$). Les énergies obtenues sont: $E_{\text{plan}} =$

Tableau 1. Géométrie des molécules libres d'acide et d'eau

| Molécule | Distances ^e | (Å) | Angles | (°) |
|---------------------------|------------------------|-------|-----------|--------------------|
| H_2O | O-H | 1,040 | HOH | 104,5 ^a |
| H_3O^+ | O-H | 1,050 | HOH | 111,0 ^a |
| HF | F-H | — | — | — ^b |
| HCl | Cl-H | 1,368 | — | — ^c |
| HNO_3 | N=O | 1,220 | ONO | 120,0 ^c |
| | N-(OH) | 1,260 | NOH | 111,0 ^c |
| | O-H | 1,025 | — | — ^c |
| HClO_4 | Cl-O | 1,460 | OCIO | 107 ^c |
| | O-H | 1,037 | CIOH | 75 ^c |
| H_2SO_4 | S=H | 1,43 | OSO | 116 ^d |
| | S-(OH) | 1,53 | (HO)S(OH) | 106 ^d |
| HSO_3F | S-O | 1,43 | OSO | 118 ^d |
| | S-F | 1,58 | FS(OH) | 106 |
| | S-(OH) | 1,53 | — | — |
| | O-H | 1,016 | — | — |
| HSO_3CF_3 | S=O | 1,43 | OSO | 116 ^d |
| | S-(CH ₃) | 1,81 | OSC | 108 |
| | S-(OH) | 1,53 | — | — |
| | C-F | 1,30 | FCF | tet |
| | O-H | 1,016 | — | — |

^a De Paz, Ehrenson et Friedman [8].

^b Schuster [7]; ^c ce travail avec minimisation partielle. ^d Ce travail, estimation. ^e Toutes les valeurs OH, ClH et FH ont été minimisées.

$-36,7717$ eV et $E_{(a)} = -36,7692$ eV. Le modèle plan étant le plus stable il a été choisi pour tracer la surface d'énergie.

Autres couples. On donne dans le Tab. 1 les coordonnées de base pour l'ensemble des autres couples. Pour H_2O , HF et H_3O^+ on a pris les chiffres donnés par Schuster, pour HCl, HNO_3 et $HClO_4$ on a procédé à une optimisation partielle, enfin, pour HSO_3F , H_2SO_4 et HSO_3CF_3 on s'est référé aux géométries les plus probables mais on a optimisé les liaisons OH qui participeront ensuite à la formation du complexe.

3. Resultats

On a calculé les géométries optimales des liaisons hydrogène en construisant pour chaque couple acide-base les courbes isoénergétiques dans des diagrammes d'abscisse O...A (c'est à dire O...Cl, O...ONO₂ etc...) et d'ordonnées H-A (c'est à dire H-ONO₂, H-OC₃ etc...). Ces géométries sont données dans le Tab. 2 conjointement avec la géométrie initiale de l'acide et le déplacement de l'hydrogène lors de la complexation. Pour ces géométries optimales sont données aussi les *énergies des liaisons hydrogène* obtenues par différence entre l'énergie de la supermolécule H_2O , HA et celle des molécules séparées.

$$E(O...H-A) = E(H_2O \cdot HA) - [E(H_2O) + E(HA)]$$

Ce sont les résultats où les risques d'erreur sont les plus grands puisque l'on travaille sur les différences d'énergies pour des systèmes qui ne sont pas totalement optimisés.

On donne ensuite sur le Tab. 2 diverses charges atomiques de Mulliken avant et après formation du complexe, le transfert de charge correspondant entre l'acide et la base et enfin les indices de liaisons de Wiberg [8] pour la liaison OH (ou ClH ou FH).

A ces résultats sont joints quelques autres (H_2O , H_3O^+ , HF) dus à Schuster et complétés.

4. Discussion – Choix d'une variable de reference

Parmi ces propriétés certaines sont relativement insensibles, c'est le cas de la longueur de la liaison hydrogène ou de la charge de l'hydrogène de cette liaison, d'autres le sont beaucoup plus, par exemple l'allongement de la liaison AH lors de la formation du complexe acide-base mais aussi l'énergie de cette liaison, le transfert de charge et l'*indice résiduel* de liaison de la liaison hydrogène.

Il est clair en tout cas qu'on distingue dans ces quatre cas un ordre



L'imprécision est plus grande pour HSO_3CF_3 qui se place avant ou après HNO_3 et encore plus importante pour H_2SO_4 .

Pour ce dernier, qu'il apparaisse en référence à l'énergie de liaison plus faible que les trois derniers est vraisemblable mais qu'il soit plus faible que HF est manifestement faux. On est en droit de penser que le modèle initial choisi pour H_2SO_4 libre est assez mauvais mais on ne connaît pas cette molécule dans l'état gazeux et l'on doit de ce fait choisir un modèle.

Ceci conduit à dire que les risques d'erreur pour un classement seront moindres *si l'on peut se référer à des propriétés intrinsèques du complexe*. Les deux propriétés qui semblent évoluer de la façon la plus homogène sont les *indices de Wiberg des deux parties* A-H et H...O de la liaison hydrogène A-H...O, $p(A-H)$ et $p(H...O)$.

Tableau 2. Propriétés géométriques et électroniques de la liaison hydrogène dans les couples acide-base

| | H ₂ O ^b | HF ^b | HCl | HNO ₃ | HSO ₃ CF ₃ | H ₂ SO ₄ | HSO ₃ F | HClO ₄ | H ₃ O ⁺ ^b |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------|--|------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|--|
| $r(\text{XH})$ acide A | 1,030 | 1,004 | 1,368 | 1,025 | 1,016 | 1,037 | 1,016 | 1,040 | 1,050 |
| $r(\text{XH})$ lié A | 1,04 | 1,020 | 1,40 | 1,058 | 1,058 | 1,0645 | 1,0645 | 1,097 | 1,17 (max) |
| $\Delta r(\text{XH})$ A | 0,010 | 0,016 | 0,033 ^a 0,028 ^a | 0,033 | 0,042 | 0,0027 | 0,048 | 0,057 | 0,14 (max) |
| $r(\text{X}-\text{H} \dots \text{O})$ | 2,54 | 2,42 | 2,73 ^a 2,43 ^a | 2,43 | 2,44 | 2,43 | 2,43 | 2,42 | 2,34 |
| ΔE (kcal) | 8,7 | 15,4 | 15,6 | 16,9 | 17,76 | 14,81 | 19,1 | 20,6 | 59,7 |
| $q(H)$ acide | 0,13 | 0,226 | 0,09 | 0,22 | 0,21 | 0,17 | 0,24 | 0,25 | 0,44 |
| $q(H)$ lié | 0,1756 | 0,2574 | 0,18 | 0,28 | 0,27 | 0,285 | 0,30 | 0,32 | 0,40 |
| Δe | 0,036 | 0,056 | 0,072 | 0,088 | 0,086 | 0,088 | 0,091 | 0,199 | 0,272 |
| $p(\text{XH})$ acide | 0,97 | 0,049 | 0,99 | 0,88 | 0,90 | 0,89 | 0,88 | 0,86 | (?) |
| $p(\text{XH})$ lié | 0,9205 | 0,8525 | 0,86 | 0,78 | 0,754 | 0,724 | 0,74(?) | 0,67 | 0,453 |
| p résiduel | 0,0485 | 0,08 | 0,09 | 0,124 | 0,122 | 0,125 | 0,129 | 0,160 | 0,38 |

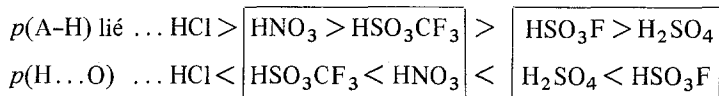
Acide = relatif à l'acide libre; lié = relatif au complexe; Δr = allongement de $r(\text{XH})$ lors de la complexation;

E = énergie de la liaison H (kcal/mole⁻¹); $q(\text{H})$ = charge positive de l'hydrogène acide; Δe = transfert de charge (négative) de la base vers l'acide; $p(\text{XH})$ = indice de Wiberg; p résiduel = indice de Wiberg pour la liaison résiduelle H...O.

^a Pour HCl les + sont relatifs à des mises à l'échelle du type de celles de Lundgren [9] et inspirées de Bellamy [10].

^b Calculs de P. Schuster [7] sauf pour les valeurs p .

Pour ceux-ci on observe les ordres



Cette fois l'imprécision ne porte plus que sur deux couples et comme, en tout état de cause, il est peu vraisemblable que même en phase gazeuse H_2SO_4 soit plus fort que HSO_3F , il semble plus approprié de se référer à $p(\text{H}\dots\text{O})$. Il n'est d'ailleurs pas impossible que les différences de propriétés entre HNO_3 et HSO_3CF_3 soient non significatives.

Un autre avantage de $p(\text{H}\dots\text{O})$ est qu'il est nul lorsque la liaison hydrogène n'est pas formée alors que $p(\text{A-H})$ libre a une valeur variable avec l'acide (voir plus loin).

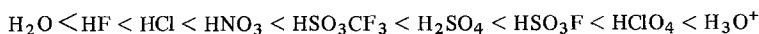
5. L'indice $p(\text{H}\dots\text{O})$ ou indice résiduel de la liaison hydrogène

Plus $p(\text{A-H})$ est grand plus la paire liante correspondante y est localisée. Ceci admet comme corollaire que la décroissance de $p(\text{A-H})$ dans une série ou dans la formation d'un complexe correspond à une délocalisation progressive par rapport à la région A-H. Ceci est évident si l'on compare (Tab. 2 et Fig. 3c) les valeurs de $p(\text{A-H})$ libre et $p(\text{A-H})$ lié. Il y a diminution croissante de $p(\text{A-H})$ lié par rapport à $p(\text{A-H})$ libre lui-même décroissant lorsqu'on passe de l'acide H_2O à l'acide H_3O^+ . Dans ces conditions on peut d'ailleurs se demander si $[p(\text{A-H}) \text{ libre} - p(\text{A-H}) \text{ lié}] = p(\text{A-H})$ ne serait pas une meilleure mesure que $p(\text{A-H})$ lié, mais ce nouveau paramètre, malheureusement défini comme la différence de deux quantités, risque d'être trop sensible aux incertitudes des calculs.

En fait les indices de Wiberg (et aussi bien de Mulliken) sont obtenus à partir des coefficients du développement des orbitales moléculaires en LCAO (partiellement localisées) et l'on constate que la diminution de $p(\text{A-H})$ a pour contre partie une augmentation de $p(\text{H}\dots\text{O})$. On peut d'une façon imagée traduire ce fait en disant que la délocalisation de la paire liante est compensée par une relocalisation sur le domaine $\text{H}\dots\text{O}$, ou que le nuage électronique liant du domaine AH s'est étalé vers l'oxygène lorsqu'on est passé de AH à $\text{AH}\dots\text{O}$.

Nous considérerons donc que l'indice résiduel $p(\text{H}\dots\text{O})$ est un bon paramètre pour représenter l'acidité de Lewis d'un acide de Bronsted vis à vis d'une base de référence. *Il croît à acidité croissante de l'acide.*

Ceci conduit à l'ordre des acidités de Lewis



pour des complexes en phase gazeuse et vis à vis de la base eau.

6. Correlations entre $p(\text{H}\dots\text{O})$ et les autres propriétés (Fig. 3)

Propriétés géométriques. La longueur de liaison $r(\text{A-H})$ libre donne assez peu de renseignements, par contre $r(\text{A-H})$ lié évolue de façon régulière dans le même sens que l'indice résiduel. $\Delta(r\text{AH}) = r(\text{AH}) \text{ lié} - r(\text{AH}) \text{ libre}$ malgré une certaine imprécision due au fait qu'elle est une différence, permet de retrouver le même ordre; la formation de la liaison hydrogène se traduit par un allongement Δr d'autant plus important que l'indice résiduel, c'est à dire l'acidité de Lewis croît (Fig. 3a).

On note par contre que la longueur de la liaison hydrogène $\text{A-H}\dots\text{O}$ varie relativement peu, ce qui est probablement dû à l'emploi de la méthode CNDO/2. Cependant, l'évolu-

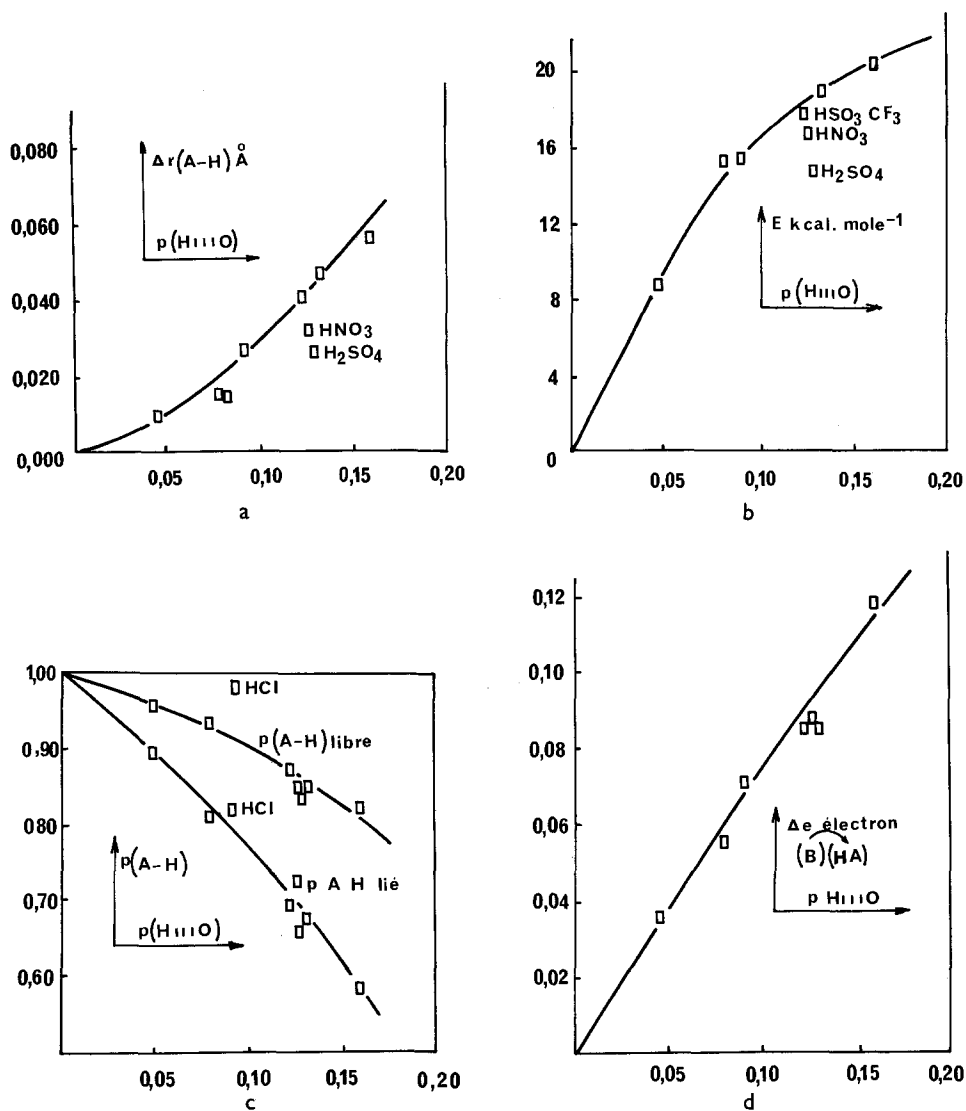


Fig. 3. Propriétés de la liaison hydrogène en fonction de l'indice "résiduel" $p(\text{H}\dots\text{O})$: (a) allongement de la liaison A-H; (b) énergie de la liaison hydrogène; (c) indice de Wiberg de la liaison A-H libre; (d) transfert électronique de la base vers l'acide

tion observée est correcte puisque l'expérience montre que $r(\text{AH})$ décroît lorsque $r(\text{AHB})$ croît.

Énergie de la liaison hydrogène. Elle est obtenue par différence. Elle croît avec $p(\text{H}\dots\text{O})$ et l'on peut tracer une courbe unique $E = E[p(\text{H}\dots\text{O})]$ dont seul l'acide sulfurique pour lequel les résultats sont plus douteux (voir plus haut) est exclu (Fig. 3b).

Indices de Wiberg $p(\text{A-H})$. Là encore on trouve des corrélations acceptables, aussi bien pour $p(\text{A-H})$ libre que pour $p(\text{A-H})$ lié (Fig. 3c).

Note sur HCl: En fait le seul écart grave apparaît pour HCl où il y a inversion avec HF par rapport à l'ordre normal pour $p(\text{A-H})$ libre. Très certainement cela résulte des approximations de la méthode CNDO/2 qui surestime le rôle des orbitales d dans la liaison $\text{Cl}\dots\text{H}$.

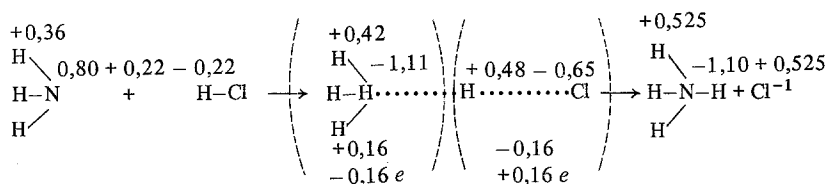
7. Les causes profondes de l'acidité – Le transfert de charge – Relation avec l'indice résiduel

De façon classique on a tendance à dire que l'acidité d'un acide de Bronsted est d'autant plus grande que la charge positive de son hydrogène acide est plus grande. Il faut bien noter que ceci est à peine vérifié dans le Tab. 2, surtout pour les valeurs $q(\text{H libre})$ mais aussi pour les valeurs $q(\text{H lié})$. En fait la charge de l'hydrogène acide n'est pas forcément le meilleur caractère de l'acidité et l'on doit plutôt chercher à caractériser l'aptitude globale de l'acide à attirer les charges électroniques, ce "pompage" s'effectuant par les atomes les plus électronégatifs de l'acide ou ceux que disposent d'un maximum de place sur leur couche de valence; en d'autres termes c'est sur le transfert global des charges électroniques de la base vers l'acide que nous devons fixer notre attention.

En premier lieu on note qu'il y a une relation pratiquement linéaire entre l'indice résiduel $p(\text{H} \dots \text{O})$ et Δe le transfert électronique de la base vers l'acide (Fig. 3d). Autrement dit *l'indice résiduel est représentatif de l'acidité relative de Lewis de l'acide*. Il présente sur le transfert de charge l'avantage d'être une propriété intrinsèque du complexe.

Mais $p(\text{H} \dots \text{O})$ et Δe ne sont que des effets globaux de l'aptitude de l'acide à pomper les électrons et cette aptitude se manifeste dans les *répartitions de charge* du complexe $\text{AH} \dots \text{B}$.

Dans ce domaine la meilleure référence théorique est le travail de Clementi [6] où l'on observe les transferts électroniques suivants:



On constate, sur le diagramme ci-dessus, que simultanément, les charges électroniques se déplacent de l'azote vers le chlore, des hydrogènes de la base vers les atomes d'azote et de chlore, et enfin de l'hydrogène acide vers le chlore.

On peut suivre une évolution du même type sur quelques exemples (Fig. 4). Ici la charge de l'oxygène "donneur" varie peu dans tous les cas, mais les charges électroniques des hydrogènes de l'eau et de l'hydrogène acide diminuent, et le *bénéfice du transfert de charge se reporte sur le radical de l'acide*.

On note alors que pour les acides oxygénés, l'atome central du groupement XO_n n'est pratiquement pas modifié et ce sont les oxygènes ligands y compris celui du groupement OH, qui est d'ailleurs le plus perturbé, qui attirent les électrons.

Dans le cas de HNO_3 et HClO_4 tout se passe comme si il y avait acquisition d'électrons par le groupement XO_n et simultanément tendance à l'uniformisation des charges des oxygènes, ce qui est l'amorce d'un processus permettant d'aller de l'acide H_mXO_n à l'anion XO_n^{m-} . Ceci permet de comprendre le mécanisme qui fait de HClO_4 (avec ces quatre oxygènes dont un hydrogéné) le plus acide de la série et explique les règles classiques de pK de Pauling et de Ricci [12, 13].

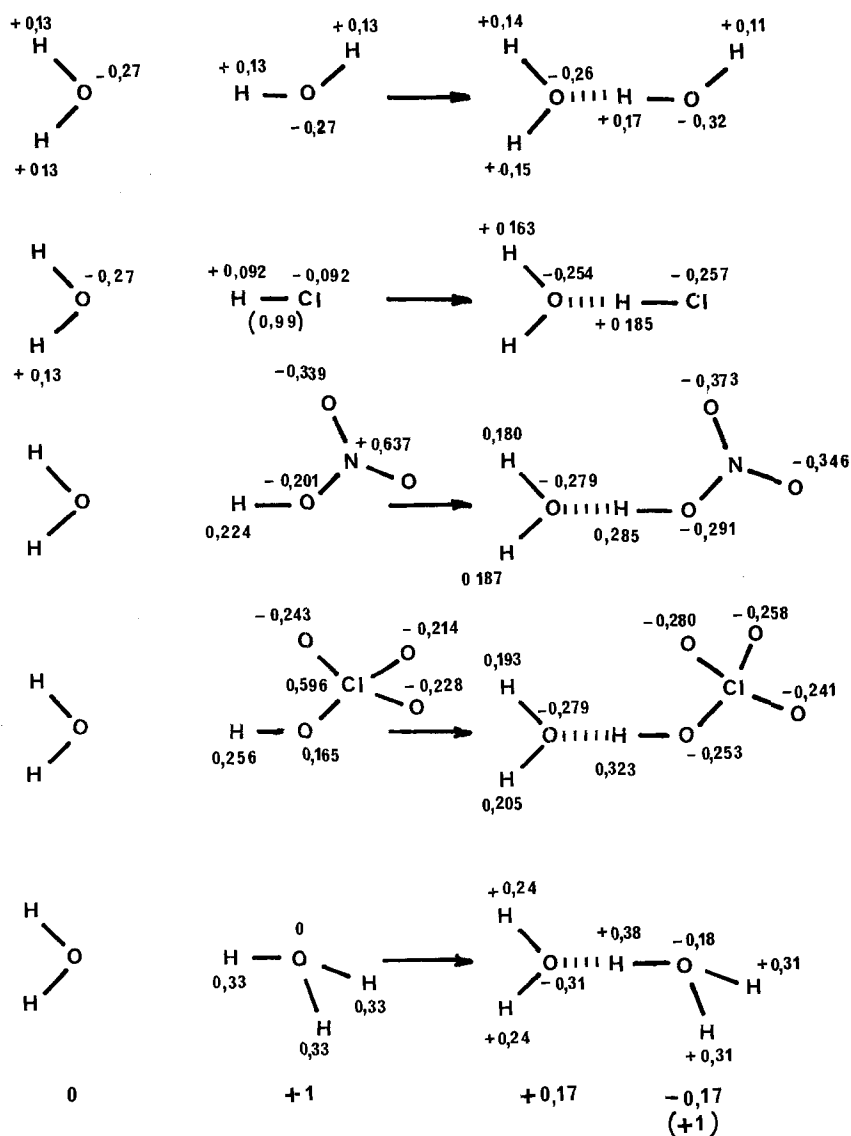


Fig. 4. Transferts de charge dans la formation des complexes $AH : OH_2$

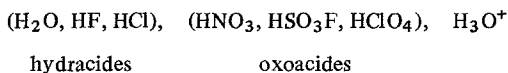
8. Acidités de Lewis et de Bronsted des acides de Bronsted

Ce que l'on a obtenu est un classement des acidités de Lewis d'un ensemble d'acides de Bronsted dans un milieu de constante diélectrique unité. Le calcul est relatif à des couples acide-base isolés. On doit souligner que cela ne donne à priori aucun renseignements sur ce qui se produirait dans un milieu de constante diélectrique importante et plus particulièrement dans des milieux aqueux dilués ou concentrés en acide. Néanmoins certaines conclusions relatives à ce point peuvent être tirées.

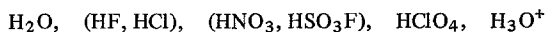
La différence essentielle entre les enthalpies de protonation ΔH_i et de liaison hydrogène ΔH_f (voir introduction) en ce qui concerne les bases [1] est que les ΔH_i obéissent à une

relation linéaire unique des pK_a mais que par contre les ΔH_f portés en fonction des ΔH_i donnent des droites caractéristiques des groupements fonctionnels de ces bases.

Ici le choix de la variable fondamentale $p(H...B)$ propre au complexe $AH...B$ de Lewis interdit une différenciation entre groupes d'acides en ce qui concerne les lois $r(A-H) = f[p(H...B)]$, $\Delta e = g[p(H...B)]$ etc.... Par contre on constate sur les courbes obtenues que les groupements A de même type (monoatomiques comme F et Cl, oxygénés comme les XO_n) ont tendance à se grouper. Ceci peut se traduire par l'ordre suivant:

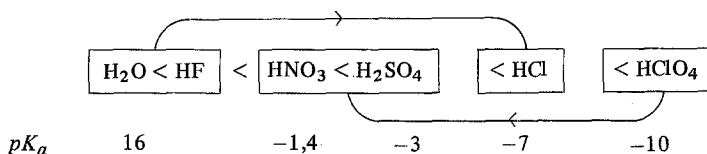


et plus en détail,



Ces groupes pour les acides pourraient correspondre aux droites de Taft pour les bases.

Par ailleurs cet ordre est différent de celui des acidités de Bronsted puisqu'on observe pour les pK_{eau} l'ordre



On peut en conclure que le passage du milieu dilué de constante diélectrique unité au milieu aqueux ionisant dilué se traduit par des changements si considérables dans les propriétés, que les groupes d'acides caractérisés ici s'étalent et se recouvrent comme le montre le schéma. C'est un phénomène général du même type qui se produit lorsqu'on passe aux milieux concentrés en acide.

References

- Arnett, E. M., Mitchell, E. J., Murty, T. S. S. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3875 (1974)
- Taft, R. W., Gurka, D., Joris, P., Von Schleyer, P., Rakshys, J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4801 (1969)
- Bertie, J. E., Millen, D. J.: *J. Chem. Soc.* 497, 514 (1964)
- Ault, B. S., Pimentel, G. C.: *J. Phys. Chem.* **77**, 57 (1973)
- Ault, B. S., Pimentel, G. C.: *J. Phys. Chem.* **77**, 1649 (1973)
- Clementi, E.: *J. Chem. Phys.* **46**, 3851 (1967); Clementi, E., Popkie, H.: *J. Chem. Phys.* **57**, 1077 (1972)
- Schuster, P.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **19**, 212 (1970)
- De Paz, M., Ehrenson, S., Friedman, L.: *J. Chem. Phys.* **52**, 3362 (1970)
- Lundgren, J. O.: *Acta Univ. Uppsala, Abstracts of Upps. Diss. from the Faculty of Science* 271 (1974)
- Bellamy, L. J., Owen, A. J.: *Spectr. Chim. Acta* **25A**, 319 (1969)
- Wiberg, K. B.: *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968)
- Pauling, L.: *General chemistry*, 2nd Ed. San Francisco: Freeman 1953
- Ricci, J. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 109 (1948)
- Fournier, M., Allavena, M., Potier, A.: a paraître.

Reçu le 19 Janvier 1976