

Journées d'électrochimie. Rouen (France), 8-10 avril
1975

FRNC-CONF--144

FR760 82 80

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE REACTIONS ACIDE-BASE DANS
LE FLUORURE D'HYDROGENE ANHYDRE.

J.P. MASSON, J. DEVYNCK et B. TREMILLON

Laboratoire de Chimie
I.N.S.T.N., B.P. n° 6 - 91190 GIF-sur-YVETTE.

et

Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée
(associé au C.N.R.S.), E.N.S.C.P., Université de Paris VI
11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS Cedex 05.

Le but de cet exposé est de présenter quelques résultats d'un ensemble de travaux qui portent sur des études électrochimiques dans des milieux fluorés dérivés de HF.

Ces milieux sont :

- les mélanges eau-HF (de 0 à 100 % de HF)
- HF anhydre et les solutions de KF dans HF (jusqu'à HF-KF-1/1)
- les milieux superacides que sont les solutions d'acides du type SbF_5 dans HF.

Les problèmes que j'aborderai sont :

o L'évaluation des niveaux d'acidité de ces milieux à l'aide des fonctions R(H) basées sur les hypothèses de STREHLOW.

o La mesure du pH dans HF anhydre avec des indicateurs électrochimiques d'acidité.

A partir de cette mesure on montrera, en particulier, qu'il est possible de réaliser des courbes de titrage acide-base et de définir des tampons de pH.

o A propos de l'utilisation d'indicateurs électrochimiques d'acidité, je montrerai comment les courbes intensité-potentiel de composés organiques permettent *d'analyser le comportement de quelques composés organiques dans HF anhydre - ici : quinones*.

Ces divers milieux fluorés connaissent de nombreuses applications.

Les mélanges eau-HF, par exemple, sont fréquemment utilisés comme réactifs de mise en solution.

HF-anhydre et les mélanges HF-KF interviennent souvent dans les réactions de fluoration organique et les mélanges HF- SbF_5 sont des milieux qui, au même titre que l'acide fluorosulfurique et ses mélanges avec SbF_5 sont utilisés pour stabiliser les carbocations.

Ces diverses applications : fluoration et stabilisation de carbocations, font appel à deux paramètres fondamentaux, qui sont :

- le niveau d'acidité (l'activité des ions H^+)
- l'activité des ions fluorure

C'est, par exemple, l'activité des ions fluorure qui importe dans les réactions de fluoration

et

c'est le niveau d'acidité qui importe pour la stabilisation des carbocations.

Il est important de voir comment ces deux paramètres évoluent l'un par rapport à l'autre, pour choisir le meilleur milieu en fonction du résultat souhaité.

Si l'on considère, par exemple, l'oxydation électrochimique d'un composé, elle conduira à des composés de nature totalement différente selon le milieu ; elle conduira à un fluorure en milieu peu acide (riche en F^-) mais à une carbocation en milieu superacide.

Actuellement, la connaissance de ces milieux est insuffisante pour que l'on puisse prévoir, et donc choisir les meilleures conditions.

C'est l'une des raisons qui nous avait orienté vers cette étude systématique des milieux dérivés de HF, en particulier l'évaluation de l'acidité et de l'activité des ions fluorures.

EVALUATION DU NIVEAU D'ACIDITE DES MELANGES EAU-HF.

L'évaluation de niveau d'acidité des mélanges eau-HF comme de HF anhydre pose des problèmes liés à :

- leur caractère très acide
- et surtout, le caractère très corrosif de HF.

Les seules évaluations connues reposent sur l'utilisation d'indicateurs de HAMMET et ne sont pas toutes en accord ; des différences notables apparaissent entre des familles d'indicateurs de structures différentes.

De plus, aucun fonctionne correctement dans les milieux les plus acides tels que les mélanges HF-SbF₅ concentrés en SbF₅.

Les méthodes électrochimiques sont parfaitement utilisables aux niveaux d'acidité qui sont atteints par les mélanges eau-HF, niveaux comparables

à ceux des mélanges eau-acide sulfurique ou eau-acide perchlorique.

Par exemple, des mesures d'acidité à l'aide d'une électrode de verre ont été réalisées (JANATA et JANSEN) dans ces milieux. Il ne peut cependant pas être question d'utiliser une électrode de verre dans HF, mais *n'importe quel système électrochimique mettant en jeu des ions H⁺* peut convenir, moyennant certaines hypothèses sur la solvation des espèces oxydées et réduites du couple oxydo-réducteur.

Le potentiel de ce système devra être mesuré par rapport au potentiel normal (ou au potentiel de demi-vague) d'un système que l'on supposera, selon les hypothèses de STREHLOW, indépendant du milieu.

Le système de référence choisi doit être un système réversible dans tous les milieux ; nous avons, en ce qui concerne les mélanges eau-HF, utilisé le couple ferrocène/ferricinium pour les teneurs inférieures à 70 % de HF, et le couple perylène⁺/perylène²⁺ pour les teneurs plus élevées et pour HF anhydre.

Figure A.

On est donc amené à tracer les courbes i-E schématisées sur la figure suivante.

- Résultats -

D.1.

Quelques résultats sont présentés sur la première diapositive, pour des teneurs en HF inférieures à 70 % (courbe supérieure) avec quelques valeurs de fonctions H₀ (BELL et Co, HYMAN et Co).

On peut constater une différence importante entre 2 grandeurs qui, si les hypothèses étaient vérifiées, sont toutes les deux égales au pH,

$$\begin{aligned} \text{pour } 70 \% \text{ de HF } & \dots\dots\dots H_0 \approx -6 \text{ à } -7 \\ \text{alors que} & \dots\dots\dots R_0(H) = -12 \end{aligned}$$

la même différence est observée entre H₀ et les différentes fonctions d'acidité établies à partir de mesures électrochimiques dans H₂O-H₂SO₄.

On ne peut que constater, sans en tirer de conclusions quant à la supériorité de l'une ou l'autre des évaluations du niveau d'acidité. On peut cependant remarquer que des fonctions R(H) obtenues avec des systèmes électrochimiques de référence très différents conduisent à des résultats très

voisins, [ce qui n'est pas le cas des fonctions H_0]

POUR LES MELANGES DE TENEUR EN HF SUPERIEURE A 70 %.

Le couple *ferrocène/ferricinium* ne peut plus être utilisé comme référence de potentiel pour deux raisons :

- Fc serait protoné (donc le potentiel dépend du pH)
- Fc est oxydé chimiquement par les ions H^+ qui deviennent très oxydants (voir figure A).

On doit donc utiliser un autre système redox et nous avons utilisé le couple Pn^{+}/Pn^{2+} qui a été étudié au laboratoire, dont le potentiel ne dépend pas du niveau d'acidité dans le domaine considéré.

D.2. Les valeurs de $R(H)$ correspondantes figurent sur la seconde diapositive pour tout l'intervalle de pH, depuis 0 jusqu'à 100 % de HF.

Le niveau d'acidité varie régulièrement, de façon continue, depuis l'eau pure jusqu'à HF anhydre basique, c'est-à-dire une solution de KF dans HF.

Le niveau d'acidité de HF basique est ainsi évalué à :

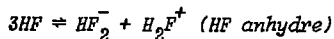
$$R(H) = pH_{aq} = -15,3$$

(valeur de $H_0 \# -10$)

EVALUATION DU pH DANS HF ANHYDRE.

Les mélanges eau-HF sont considérés comme tamponés : leur niveau d'acidité y est fixé et ne peut pas varier.

Par contre, dans HF anhydre, on peut, comme dans l'eau, faire varier le niveau d'acidité par addition d'acides ou de bases, par suite de l'équilibre d'auto-dissociation :



et le domaine d'acidité accessible est fixé, comme dans l'eau ou tout solvant peu dissocié par la constante de cet équilibre, on peut ainsi établir une échelle d'acidité dans HF anhydre, si l'on dispose d'un système indicateur

de pH, qui peut être, soit un système indicateur de l'activité des ions H^+ (ou H_2F^+) soit de l'activité des ions F^- (ou HF_2^-).

Nous avons recherché des systèmes électrochimiques indicateurs de pH :

- l'électrode à hydrogène fonctionne en milieu basique, mais mal en milieu acide (comme les solutions de SbF_5)
- les *meilleurs systèmes* que nous avons trouvés pour les mesures potentiométriques sont les systèmes du type quinone/semiquinone.

Ceci m'entraîne à ouvrir une parenthèse sur le comportement électrochimique des quinones dans HF anhydre.

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES QUINONES DANS HF.

Les quinones assez simples, comme :

- la benzoquinone et ses dérivés méthylés (to'uinone ou xyloquinone)
- la naphtoquinone
- l'antraquinone

présentent, dans HF anhydre basique, un comportement différent de celui qu'elles présentent en milieu aqueux ou dans tout autre solvant protonique. Alors qu'elles sont réduites en une seule étape dans l'eau, elles se réduisent en 2 étapes dans HF, comme on peut le voir sur la diapositive suivante.

D.3.

L'électrode est une micro-électrode de platine ou de carbone vitreux.

La courbe voltampérométrique de la paraxyloquinone 10^{-3} M comporte une première vague ($E_{1/2} \approx 0,3$) qui correspond à la réduction en semiquinone et une deuxième vague ($E_{1/2} = 0,07$ V) qui correspond à la réduction en diphénol.

L'analyse mathématique montre que ces deux étapes sont mono-électroniques et réversibles.

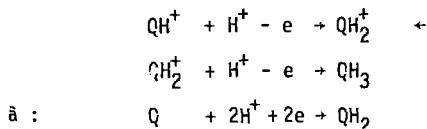
Cette stabilisation de la forme semiquinone est due à la protonation initiale de la quinone.

D.4 Ceci peut être vérifié facilement par augmentation du pH, par exemple par addition d'eau, comme on peut le voir sur la diapositive suivante :

courbe 1 : HF anhydre basique (KF 0,1 M) $H_0 \approx -10$, $R(H) = -15$

5 : HF + 20 % d'eau $H_0 = -7,5$ $R(H) = -12,7$

Le passage d'un système à deux vagues monoélectroniques à un système à une vague diélectronique, soit de :



montre que l'on passe d'un pH où la quinone est protonée ($R(H) = -15$) à un pH où elle ne l'est plus ($R(H) = -12,7$).

On peut donc situer le pK de la quinone à environ :

$$\begin{aligned} R(H) &= -13 \\ \text{ou } H_0 &= -7,5 \end{aligned}$$

(valeur publiée à partir de mesures de H_0 à l'aide d'indicateurs colorés : - 7,2 pour naphto-1,4). Le schéma du comportement des quinones peut donc être tiré du schéma classique représenté sur la figure B.

Fig. B

Donc l'étude électrochimique des quinones permet de déterminer leur pK.

Revenons au comportement en milieu HF anhydre.

Les quinones présentent deux vagues de réduction monoélectronique ; nous allons montrer que ces réactions ont lieu avec échange de 1H^+ , soit :



donc le potentiel s'écrit :

$$E = E_0 + 0,054 \log \frac{|\text{QH}^+| |\text{H}^+|}{|\text{QH}_2^+|}$$

soit :

$$E = E_0 - 0,054 \text{ pH} + 0,054 \log \frac{|\text{QH}^+|}{|\text{QH}_2^+|}$$

si le rapport QH^+/QH_2 est constant, la variation du potentiel de demi-vague, par exemple, est proportionnelle au pH qu'elle permet de mesurer.

D.5 Les différentes quinones qui ont été envisagées sont regroupées sur la figure suivante : On voit qu'à l'exception du chloranil (tetrachloro) elles présentent toutes ce comportement électrochimique caractéristique à 2 vagues monoélectroniques ; les valeurs des coefficients de Nernst sont très voisines des valeurs théoriques.

QUINONES EN MILIEU ACIDE.

Voyons maintenant si le déplacement des courbes en milieu acide est conforme à la loi de variation :

$$E = Cste - 0,054 \text{ pH}$$

D.6 Le déplacement des courbes voltampérométriques est représenté, dans un cas particulier, sur la figure suivante :

- courbe 1 : milieu faiblement basique (pH mal défini)
- 2 : après acidification par SbF_5 (milieu acide $\approx 0,1 \text{ M}$)
- 3 : après neutralisation de SbF_5 par KF (milieu basique, $\text{KF } 0,1 \text{ M}$)

La quinone avait été préalablement réduite partiellement pour que son potentiel soit un potentiel d'équilibre (rapport $\text{QH}^+/\text{QH}_2^+$ constant).

On peut constater que les courbes se déplacent quand le milieu devient plus acide.

On peut comparer à ce qui se passe à une électrode à hydrogène (qui est aussi indicatrice du niveau d'acidité) : le saut de potentiel est du même ordre de grandeur avec les deux systèmes.

On peut en déduire que les mélanges quinone/semiquinone constituent de bons indicateurs d'acidité dans tout le domaine de pH accessible dans HF anhydre.

TITRAGES ACIDE-BASE.

Il est donc possible de suivre des titrages acide-base dans HF anhydre à l'aide d'une électrode convenable (Pt ou carbone vitreux) et d'un mélange de quinone et de semiquinone.

D.7. Une courbe caractéristique est représentée sur la figure suivante :

- courbe de titrage de SbF_5 par KF (partie B)
comparée au titrage inverse (KF par SbF_5) suivi à une électrode à hydrogène.

Les sauts de potentiel sont du même ordre de grandeur.

On peut aussi comparer entre elles plusieurs quinones :

D.8. La figure suivante montre 2 titrages :

KF par SbF_5 et titrage en retour.

Suivis à l'aide de 3 indicateurs différents :

- parabenzoquinone
- 1,4-naphtoquinone
- Duroquinone

Les sauts de potentiels sont les mêmes : on peut donc utiliser indifféremment l'une ou l'autre des quinones.

Quelques courbes de titrage sont encore représentées sur les figures suivantes :

- D.9.
- | | |
|-------------------------------------|----------|
| - SbF_5 par KF | courbe 1 |
| - SbF_5 par KBF_4 | courbe 2 |

L'analyse mathématique montre que KBF_4 est une base faible (BF_3 acide faible)

D.10

TaF_5

indicateur : 1,4-naphtoquinone

partie A : titrage de KF par TaF_5

B : titrage en retour de TaF_5 par KF.

Echelle d'acidité.

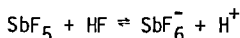
A partir de l'analyse de ces courbes, on peut établir l'échelle d'ac-

D.11 dité représentée sur la figure suivante :

- à l'origine vers les milieux basiques ($\text{pF} = 0$ ou $\text{pH}_{\text{HF}} = \text{pK}_i$) est obtenue avec KF ou NaF qui sont des bases fortes.
- l'eau est également une base forte.
- KBF_4 (couple $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$) est une base faible
- HSO_3F est un acide faible ($\text{pK}_a = 2,54$)

Un problème se pose en ce qui concerne l'acidité de SbF_5 .

Certains auteurs le considèrent comme un acide fort (c'est-à-dire réagissant quantitativement sur HF) :



Si nous admettons ceci, l'analyse de nos courbes conduirait à une valeur de $pK_i = 10,3$. Or, des mesures conductimétriques permettent d'atteindre :

$$pK_i = 11,5$$

$$(K_i = \frac{|H_2F^+| |HF_2^-|}{|HF|})$$

On doit donc admettre un pK_i au moins égal à cette valeur, donc considérer que SbF_5 n'est pas un acide très fort, même si c'est l'acide le plus fort que l'on connaisse.

La comparaison de nos résultats avec ceux établis par KILPATRICK au sujet du couple BF_3/BF_4^- conduit à une valeur proche de ce 11,5

$$pK_i = 11,68$$

qu'on admettra comme produit ionique du solvant.

Revenons maintenant à l'échelle générale d'acidité.

L'échelle d'acidité dans HF peut être placée sur l'échelle R(H) puisque l'on connaît la valeur de R(H) à l'origine de l'échelle

$$\text{soit : } R(H) = -15,3 \text{ pour } KF = 1 \text{ M}$$

et l'étendue de l'échelle (soit 11,5 unités).

Le milieu le plus acide correspondrait à une solution molaire de SbF_5 dans HF, soit :

$$pH_{HF} = 1,8$$

$$\text{et } R(H) \# -25$$

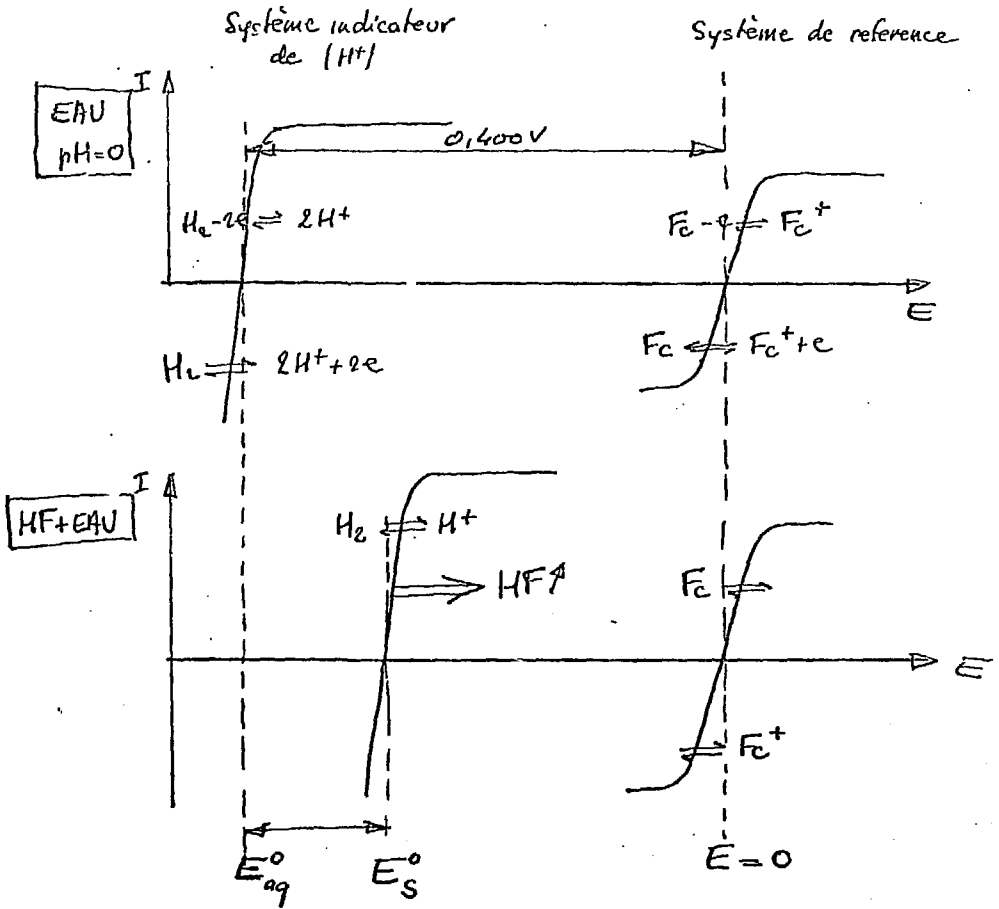
Des milieux plus acides seront obtenus avec des teneurs en HF supérieures à 1 M, mais on ne peut plus considérer ces milieux comme des solutions d'acide dans HF : ce sont des soivants différents, probablement tamponés (comme les mélanges eau-HF), à des valeurs de R(H) inférieures à -25.

Fig. C Pour conclure et pour résumer, la figure suivante représente les niveaux d'acidité (exprimés par $R(H)$) obtenus depuis l'eau jusqu'aux mélanges HF-SbF₅.

Nous connaissons maintenant les valeurs de fonction d'acidité $R(H)$ jusqu'aux solutions diluées de SbF₅ dans HF-anhydre, qui sont les milieux les plus acides que nous ayons analysés. Il nous reste à prolonger ces mesures vers les milieux encore plus acides que sont les mélanges HF-SbF₅ concentrés en SbF₅. C'est ce que nous essayons actuellement.

FIGURE A.

Evaluation du niveau d'acidité
avec l'électrode à hydrogène

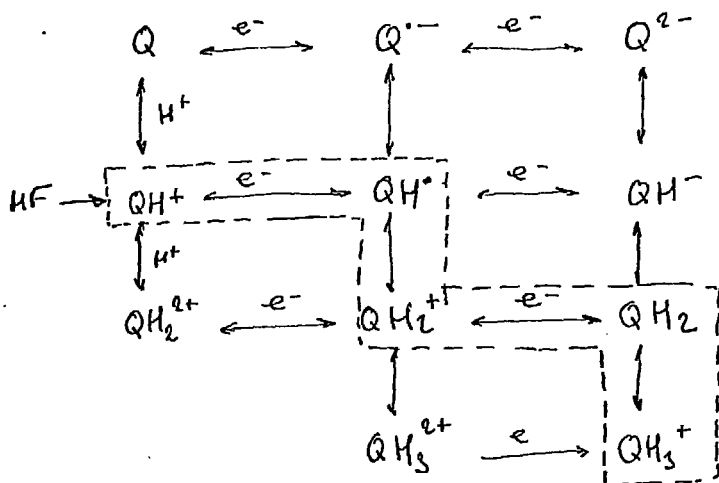


$$R(H) = \frac{F}{RT} [E_{aq}^o - E_s^o]$$

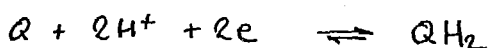
E_{aq}^o = Potentiel de l'électrode normale à hydrogène dans l'eau (Platine platine', $a_{H^+} = 1M$, $P_{H_2} = 1atm$)

E_s^o = Potentiel de l'électrode à hydrogène dans le milieu (Platine platine', $p_{H_2} = 1atm$).

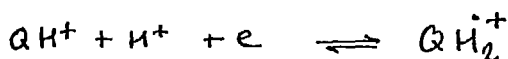
Comportement électrochimique des quinones
dans HF



Dans l'eau :



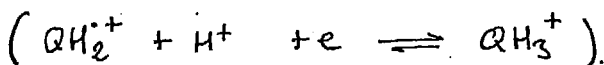
dans HF



avec:

$$E = E^{\circ} - 0,054 pH + 0,054 \log \frac{[QH^+]}{[QH_2^{\bullet+}]}$$

suivi de:



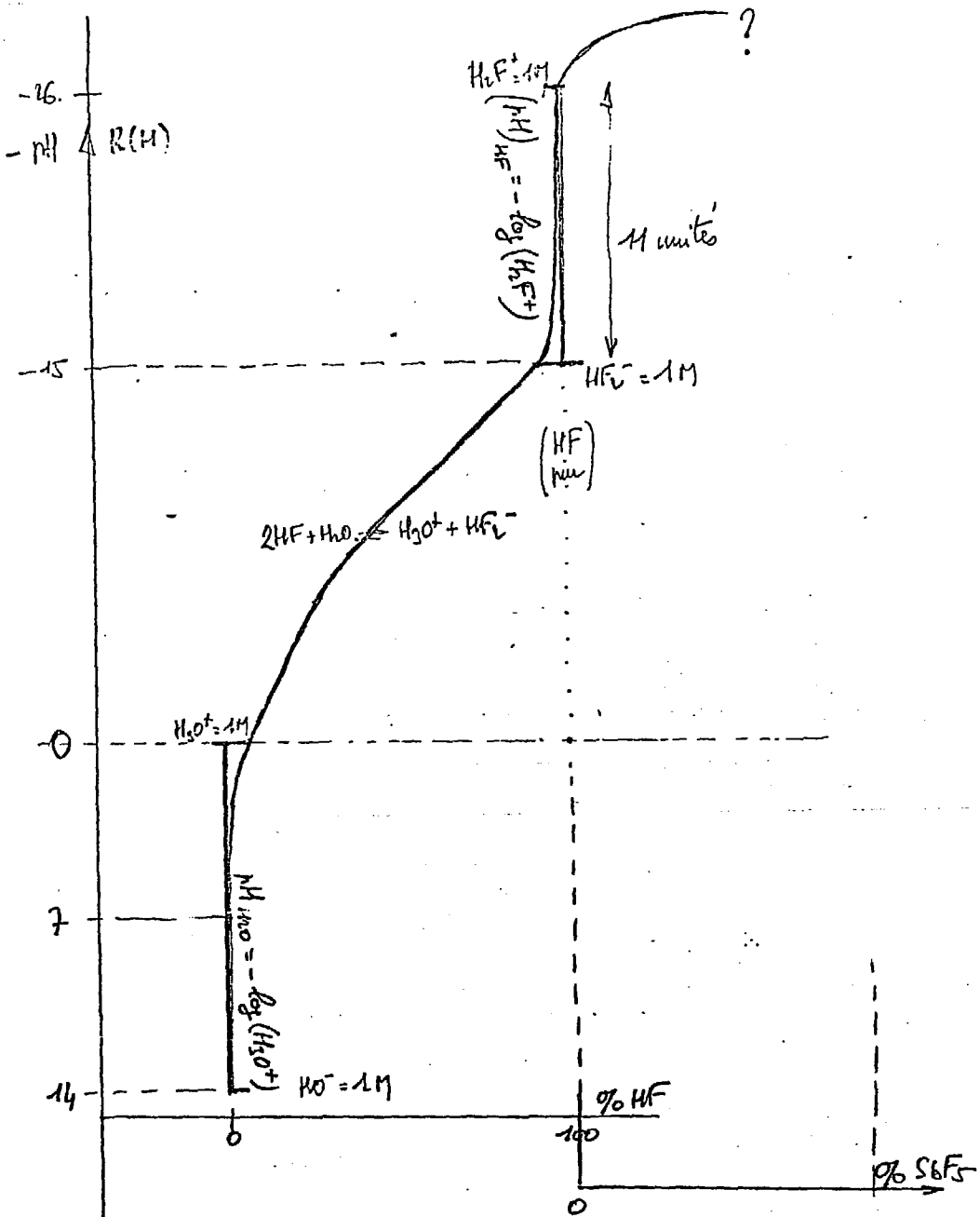
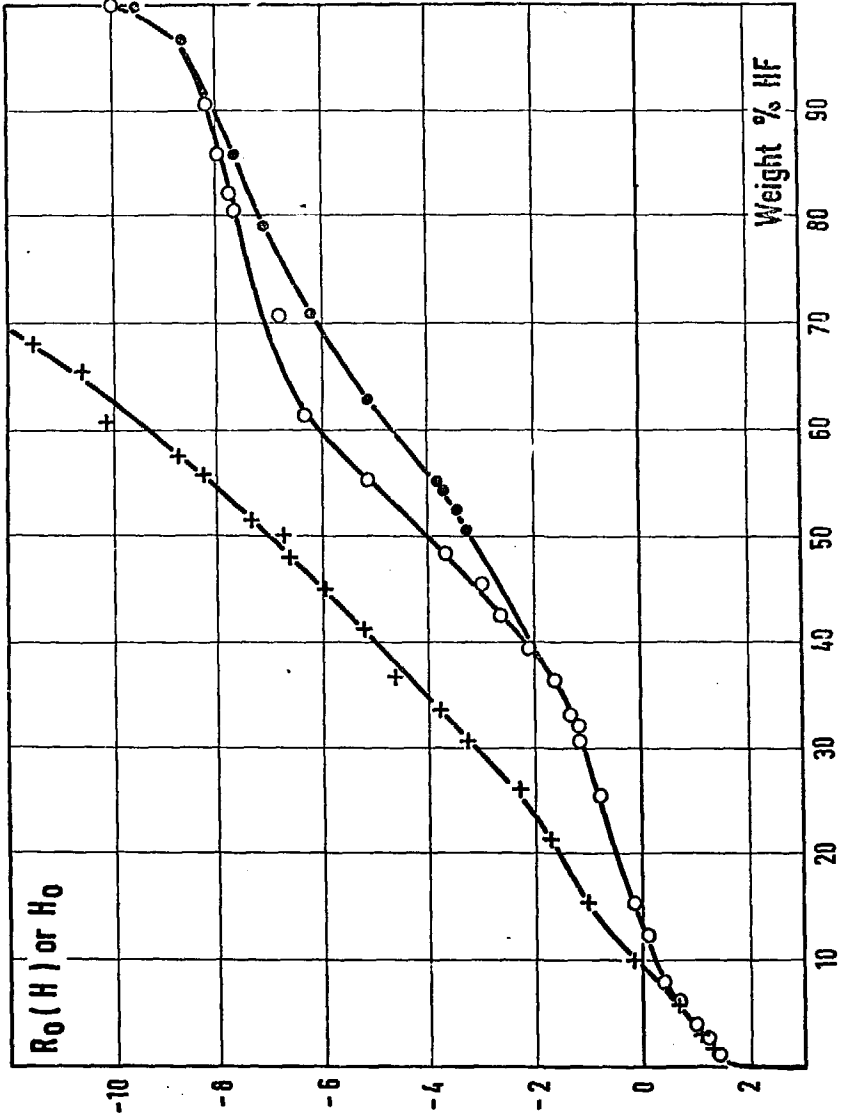
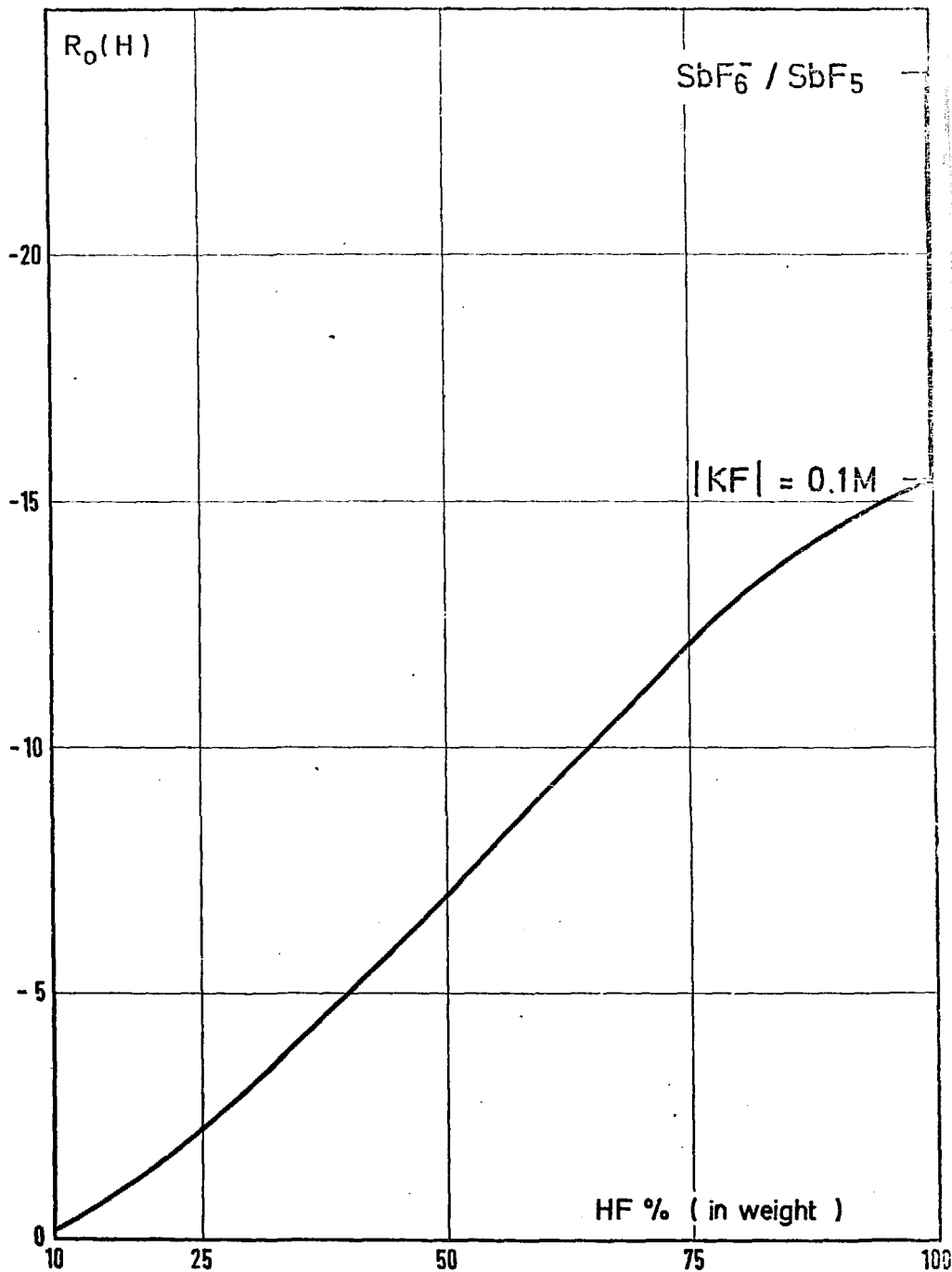
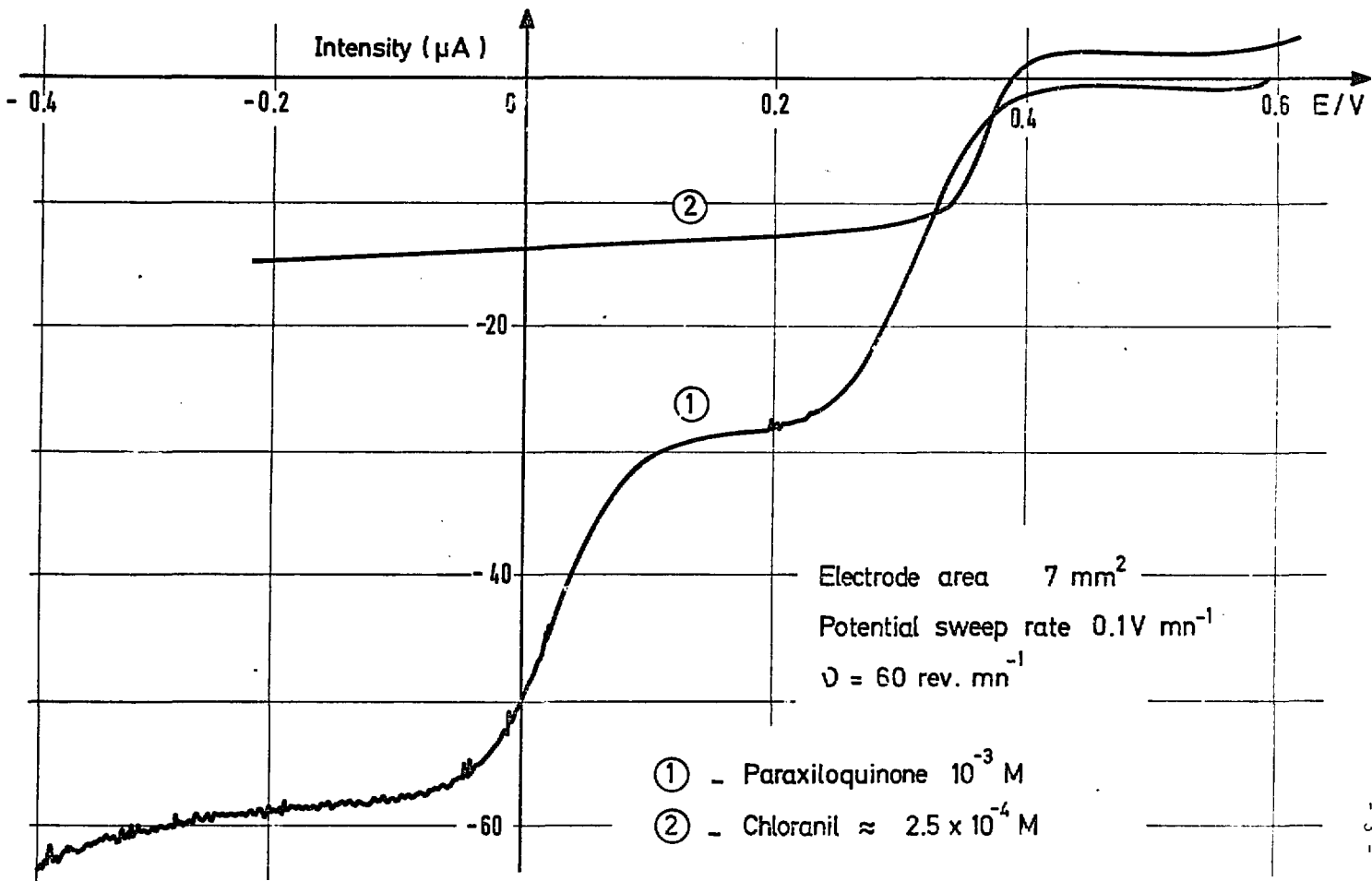


FIGURE C.

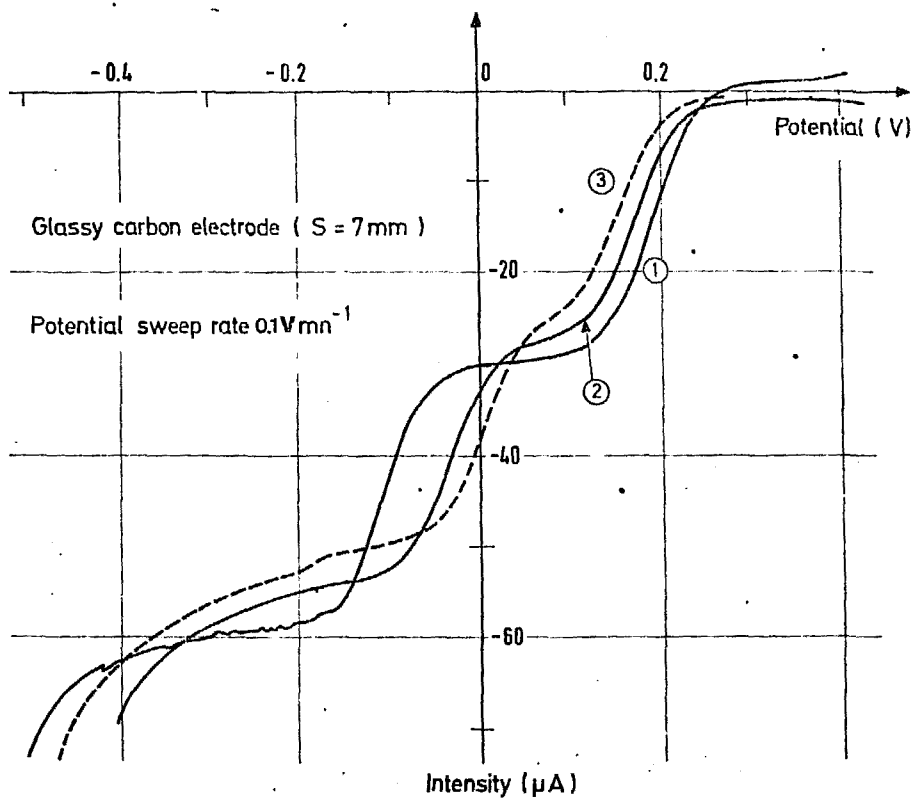




$R_0(H)$ acidity function of water- HF mixtures and of anhydrous HF
(basic media KF 0.1M and SbF_6^- / SbF_5 buffer 0.2 M)



Voltammograms of quinone compounds in anhydrous HF (+ KF 0.1 M)



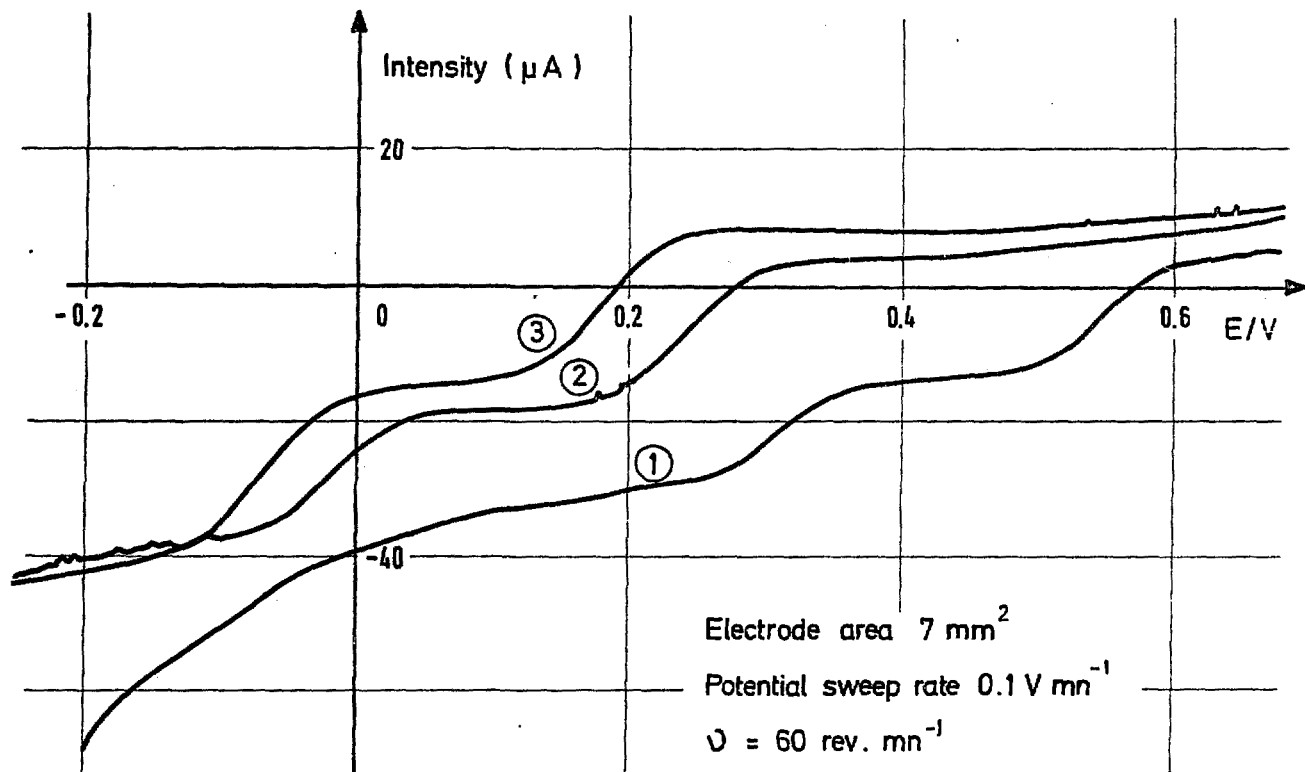
Evolution of the voltammograms of 1,4 - naphthoquinone in water . HF media

- ① - Anhydrous HF (+ KF 0.1 M)
- ② - HF + 5 % water
- ③ - HF + 10 % water

compound	half-wave potentials (V) ref. Cu CuF ₂ KF 0.2M	b (V)	number of electrons
parabenzquinone	+ 0,40	0.052	1
	+ 0.27	0.052	1
2 - methyl hydroquinone	+ 0.35	0.049	1
	+ 0.14	0.051	1
tetramethyl parabenzquinone (duroquinone)	+ 0.22	0.053	1
	- 0.02	0.053	1
tetra chloro parabenzquinone (chloranil)	+ 0.35	0.029	2
1,4 - naphtoquinone	+ 0.30	0.053	1
	- 0.04	0.053	1
9,10 - anthraquinone	- 0.13	0.053	1
	- 0.42	0.051	1

Ceci peut être vérifié facilement par augmentation du pH, par exemple par addition d'eau, comme on peut le voir sur la diapositive suivante :

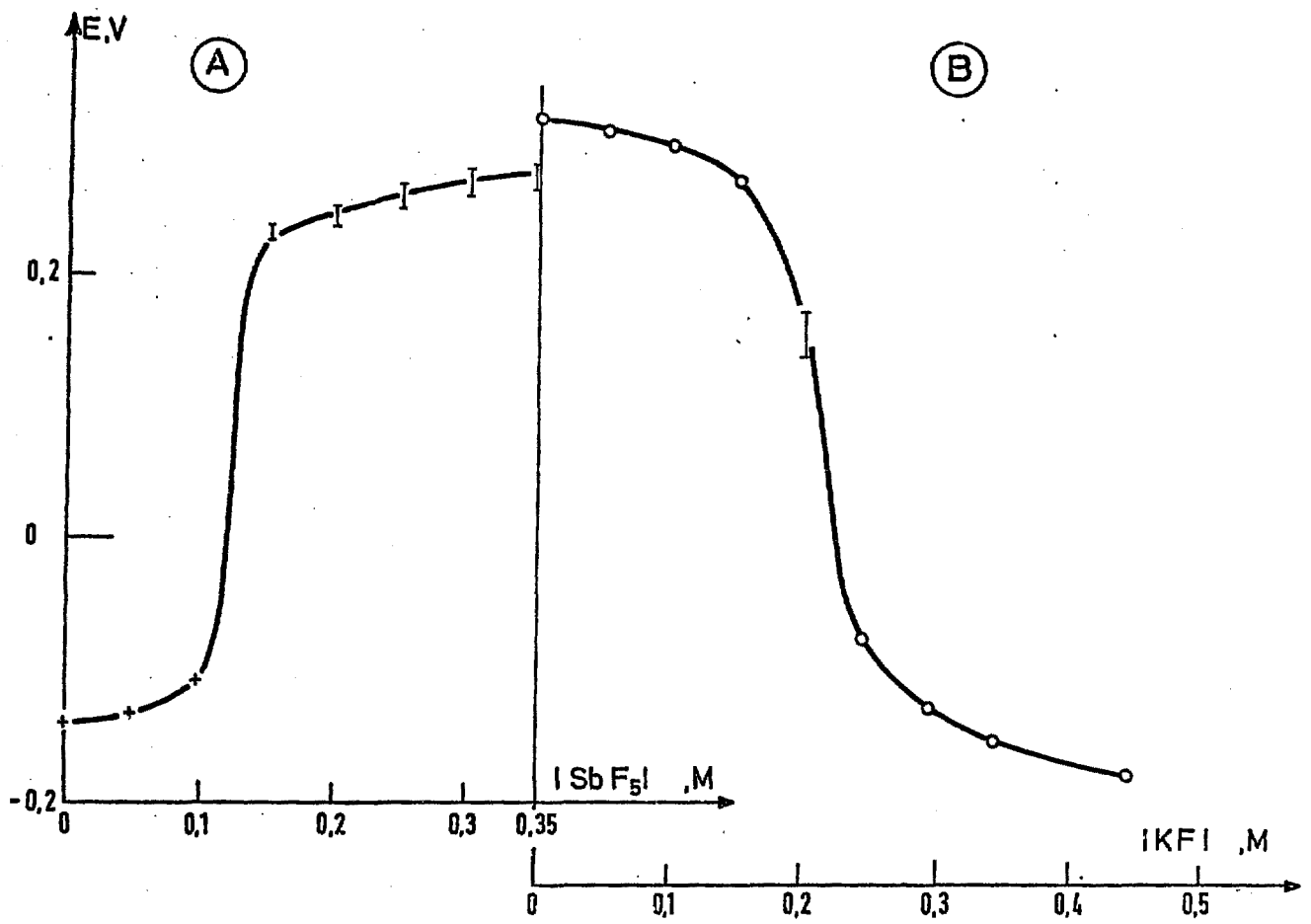
courbe 1 : HF anhydre basique (KF 0,1 M) $H_0 \approx -10$, $R(H) = -15$
 5 : HF + 20 % d'eau $H_0 = -7,5$, $R(H) = -12,7$



Voltammograms of 1,4 - naphthoquinone 10^{-3} M (partially reduced) at various acidity levels :

- ① Slightly basic media
- ② Acidic média ($\text{SbF}_5 \approx 0.1 \text{ M}$)
- ③ Basic media ($\text{KF} \approx 0.1 \text{ M}$)

si le rapport QH^+/QH_2 est constant, la variation du potentiel de demi-vague, par exemple, est proportionnelle au pH qu'elle permet de mesurer.

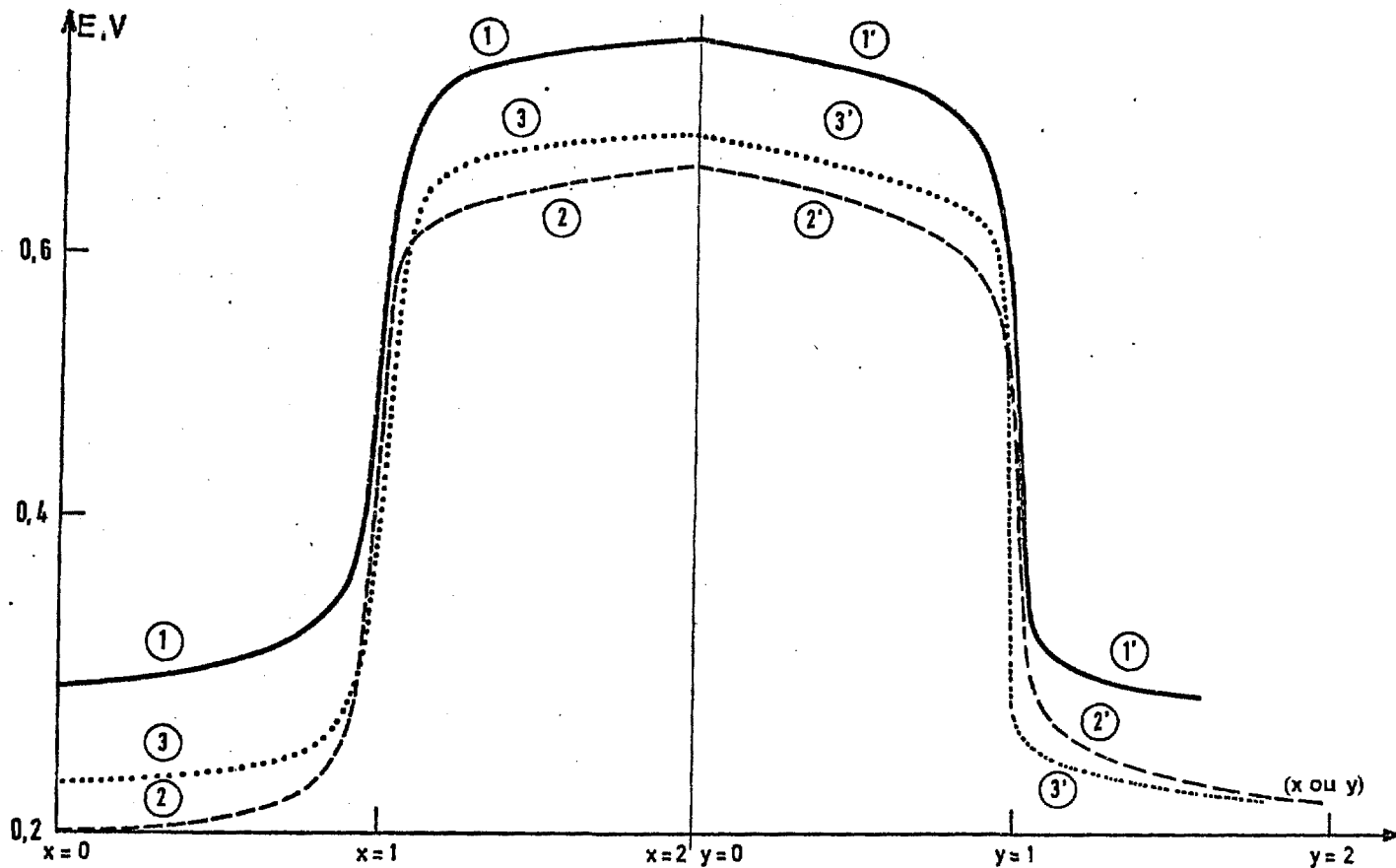


Comparaison du fonctionnement de l'électrode à hydrogène à celui de l'électrode à naphtoquinone-1,4 pour la mesure potentiométrique de l'acidité

-A- Variation du potentiel d'équilibre d'une électrode à hydrogène (Pt platiné, H_2 1 atm.) au cours du titrage de KF par SbF_5 .

-B- Variation du potentiel d'équilibre d'une électrode de carbone vitreux dans un mélange naphtoquinone-1,4/naphtosemiquinone-1,4 10^{-3} M, au cours du titrage de SbF_5 par KF.

Il est donc possible de suivre des titrages acide-base dans HF anhydre à l'aide d'une électrode convenable (Pt ou carbone vitreux) et d'un mélange de quinone et de semiquinone.



Courbes de titrage potentiométrique de SbF_5 par KF

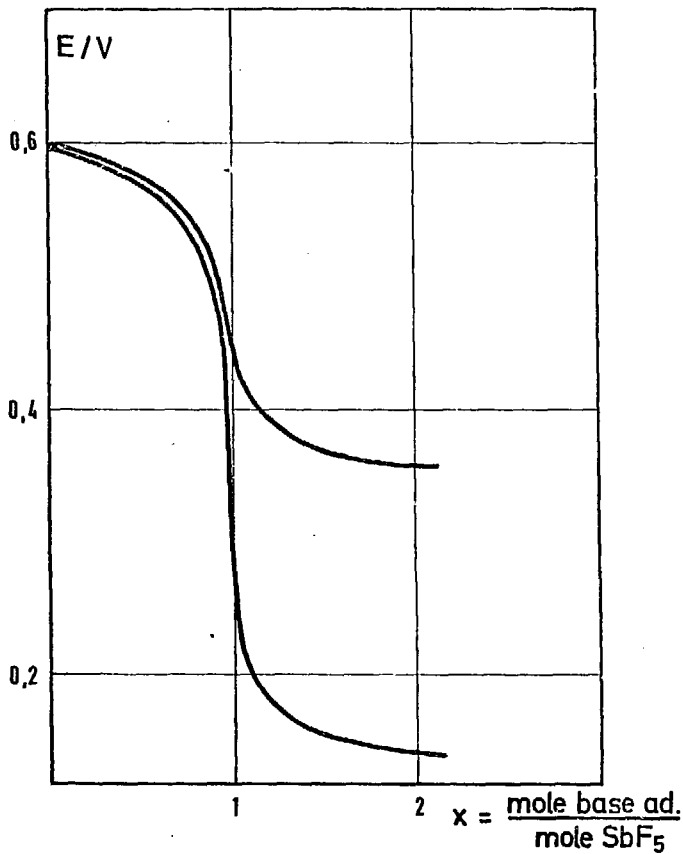
(1), (2), (3)- titrage de la base résiduelle par SbF_5 ; (1'), (2'), (3')- titrage de SbF_5 par KF

(1), (1')- indicateur: p-benzosemiquinone/p-benzohydroquinone

(2), (2')- indicateur: naphthoquinone-1,4/naphtosemiquinone-1,4

(3), (3')- indicateur: duroquinone/durosemiquinone

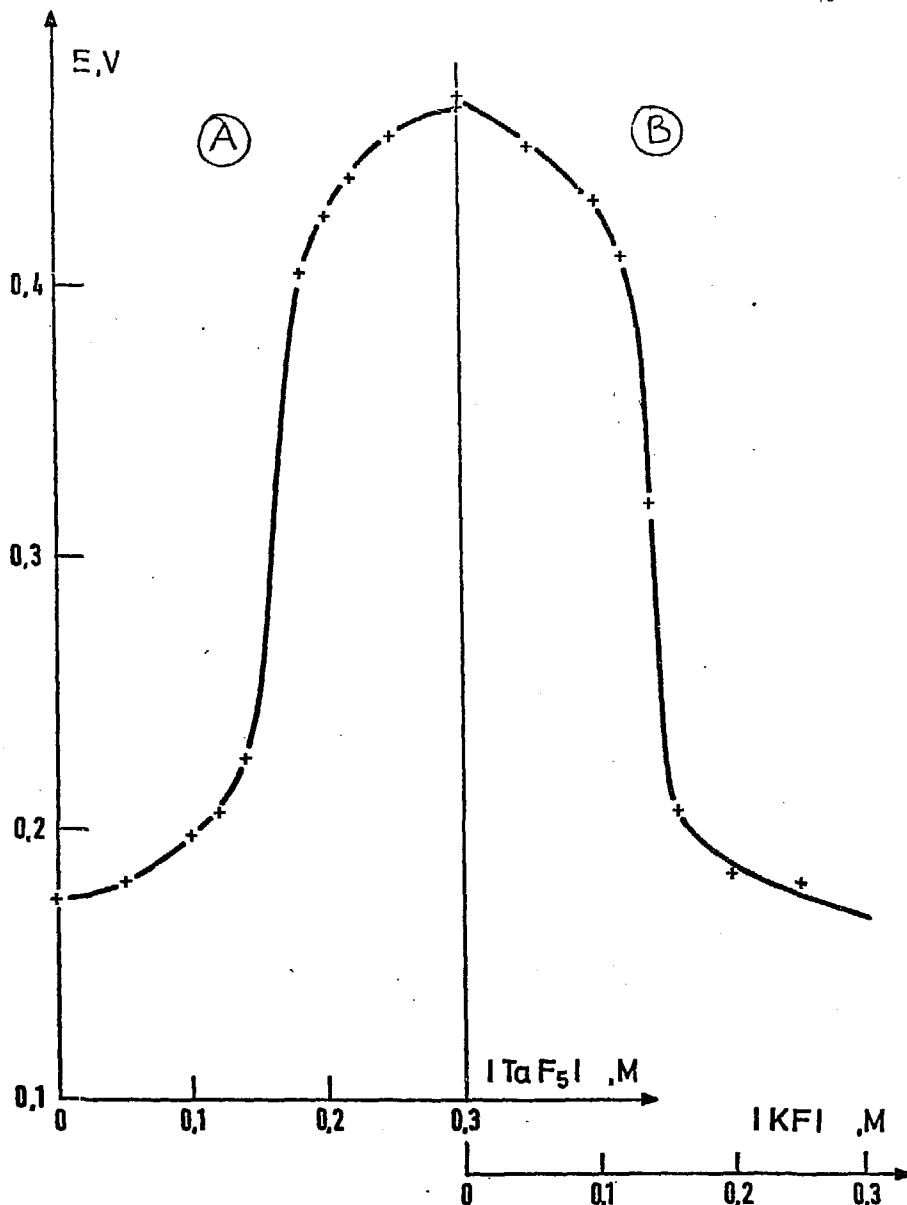
- l'eau est également une base forte.
- KBF_4 (couple $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$) est une base faible
- HSO_3F est un acide faible ($\text{p}K_{\text{B}} = 2,54$)



Potentiometric titration curves of $\text{SbF}_5 \approx 0.1 \text{ M}$ in HF by :

① : KF , ② : KBF_4

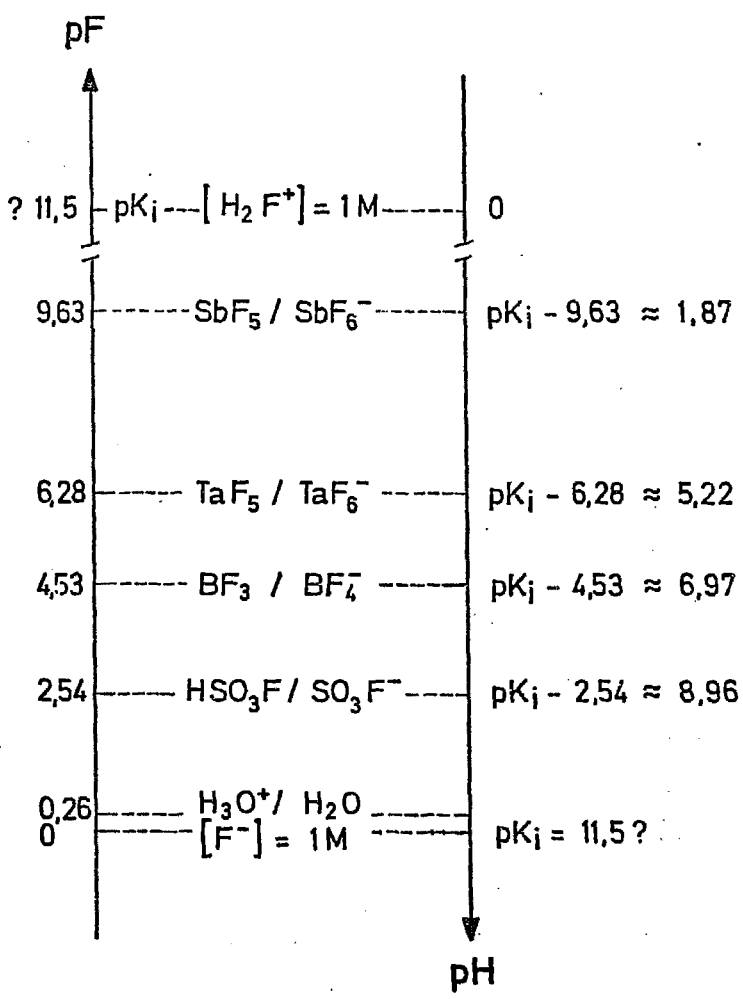
Electrochemical indicator : 1,4- Benzoquinone 10^{-3} M
 partially reduced; glassy carbon electrode , reference :
 $\text{Cu} / \text{CuF}_2 / \text{Kf } 0,2 \text{ M}$, ionic strenght fixed with
 $\text{KSbF}_6 \approx 0.2 \text{ M}$



Potentiometric titration of TaF_5 by KF glassy carbon electrode; indicator: 1,4-napthoquinone / 1,4-napthosemiquinone.

Ⓐ Titration of KF by TaF_5

Ⓑ Titration of TaF_5 by KF



Acidity scale in anhydrous HF
(pH or pF)

