

ENERGETIQUE ELECTROCHIMIQUE
DE L'ÉCHANGE DE L'ION CHLORURE
EN MILIEU TETRAHYDROFURANNE

J.C.FOLEST, C.CHEVROT et J.PERICHON

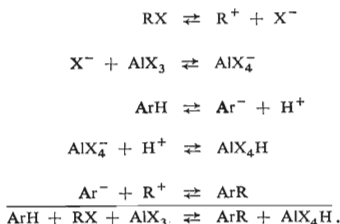
*Laboratoire d'Énergétique Electrochimique,
Faculté des Sciences de Paris, Paris, France*

Manuscrit reçu le 23 juin 1970

L'article présente une première série de résultats concernant l'échange des ions chlorures en milieu tétrahydrofuranne, en présence de quantités importantes des cations simples Li^+ , tétrabutylammonium et H^+ .

De nombreuses réactions organiques en milieu de solvants organiques font intervenir des échanges d'anions halogénures. Ceci est par exemple le cas des réactions de substitution nucléophile faisant intervenir un dérivé monohalogéné en tant que réactif ou produit, ainsi que de la formation de composés organométalliques par action d'un métal sur un dérivé monohalogéné. L'échange d'ions halogénures joue aussi un rôle essentiel, dans les réactions de synthèse de Friedel et Crafts.

Dans ce dernier cas, les conditions énergétiques d'échange de l'ion X^- peuvent être d'ailleurs couplées au pH du milieu solvant utilisé puisque la réaction globale est décomposable en actes élémentaires selon l'enchaînement:



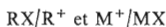
Cette décomposition laisse en outre apparaître le fait que l'enthalpie libre standard de la réaction de Friedel-Crafts peut être considérée comme la résultante d'enthalpies libres standard relatives à: 1. Une réaction de transfert de X^- de R^+ à AlX_3 ; 2. Une réaction de transfert de H^+ de Ar^- à AlX_4^- ; 3. Une réaction d'association entre Ar^- et R^+ .

L'étude énergétique de réactions homologues de la première citée constitue l'objet essentiel de ce travail. Celle de réactions d'échange de H^+ a été développée antérieurement¹. Les données relatives au troisième processus peuvent être extraites des mêmes informations, auxquelles doivent être jointes les données thermodynamiques relatives à la formation en solution de ArH , RX , ArR et HX dans le solvant utilisé.

En outre, dans de nombreux processus l'ion halogénure intervient dans la constitution d'un agent nucléophile d'attaque. Ainsi lors d'une substitution nucléophile du type:



la réaction fait intervenir deux couples élémentaires accepteurs-donneurs d'halogénures:



dont les propriétés dépendent d'ailleurs de la nature de A^- dans la mesure où R^+ et M^+ n'existent pratiquement en solution que sous forme associée à A^- .

Enfin lors de la formation de dérivés organo-métalliques par une réaction d'oxydo-réduction selon:



on doit prendre en considération l'influence du potentiel chimique μ_{X^-} de l'ion X^- sur les processus de réduction:



et d'oxydation:



La valeur prise par μ_{X^-} dépend d'ailleurs ici du potentiel chimique du cation M^+ dans le milieu considéré.

Ces exemples, pris dans leur ensemble, montrent qu'il est nécessaire pour définir l'énergétique électrochimique de plusieurs types très classiques de réactions organiques, de préciser quantitativement dans le solvant choisi les conditions énergétiques d'échange des particules X^- , H^+ , M^+ . Si les conditions d'échange de protons sont déjà assez connues dans un certain nombre de solvants (tétrahydrofurane¹, ammoniac², etc.), par contre les données relatives à l'échange d'ions halogénures se limitent le plus souvent à des constantes de dissociation d'halogénures métalliques ou d'ammoniums quaternaires et de quelques halogénures organiques tels que le chlorure de triphénylméthyle³. A notre connaissance, l'élaboration quantitative d'une échelle de pCl^- a seulement été abordée pour le solvant trichlorure d'antimoine fondu⁴ dans lequel d'ailleurs l'échange de Cl^- présente des caractères particuliers puisqu'il

s'agit d'un ion de solvolysé. Dans le tétrahydrofurane seule une étude du comportement de l'électrode d'argent en présence de perchlorate de lithium a été effectuée⁵. Le présent article est destiné à présenter une première série de résultats concernant l'échange des ions chlorures en milieu tétrahydrofurane (THF), en présence de quantités importantes des cations simples Li^+ , tétrabutylammonium (NBu_4^+) et H^+ .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'étude expérimentale a été menée par relevé des courbes intensité-potential d'électrodes d'argent plongeant dans des solutions dans le THF des chlorures de H^+ , Li^+ et NBu_4^+ à des concentrations comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, en présence d'acide perchlorique ou de perchlorate de lithium ou de tétrabutylammonium à des concentrations relativement élevées par rapport à celle du chlorure, soit 10^{-1} à $3 \cdot 10^{-1}\text{M}$. Des relevés potentiométriques à courant nul de ces électrodes d'argent en fonction de la concentration totale en chlorure ou en perchlorate ont été également effectués.

Dans une première partie nous décrirons les résultats obtenus pour des solutions contenant des quantités importantes de perchlorate du même cation que celui du chlorure étudié. La seconde partie sera consacrée à l'étude du comportement de l'électrode d'argent en solution de chlorure en présence des perchlorates associés à un cation différent de celui lié au chlorure étudié.

Les relevés voltampérométriques et potentiométriques ont été effectués à l'aide d'ensembles Tacussel identiques à ceux décrits dans¹. Le tracé des courbes intensité-potential a été effectué avec une variation régulière du potentiel égale à 66 mV/min pour des électrodes d'argent à section de fil de diamètre 1 mm, tournant à 600 tours/min.

Le solvant THF a été purifié ainsi que décrit dans¹. Les chlorures et perchlorates utilisés ont été des produits pour analyse Prolabo et K and K. L'ensemble THF-électrolyte indifférent contenait sensiblement 10^{-2}M en eau, sauf dans le cas où le milieu contenait 10^{-1}M en acide perchlorique. La teneur en eau de ce dernier milieu était alors de $3 \cdot 10^{-1}\text{M}$.

Tous les relevés de potentiel ont été effectués par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}\downarrow/(\text{AgClO}_4 \cdot 10^{-1}\text{M}, \text{MClO}_4 \cdot 10^{-1}\text{M})$, séparée de la solution étudiée par une jonction frittée. Notons à ce propos que les potentiels redox de ces références pour $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{NBu}_4^+$ ou $(\text{H}^+ + \text{Li}^+)$ sont les mêmes à ± 20 mV près, les cations M^+ n'ont été modifiés d'une expérience à l'autre que pour éliminer, autant que possible, les potentiels de jonction.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

COMPORTEMENT D'UNE ÉLECTRODE D'ARGENT EN PRÉSENCE DE CHLORURE MCl EN MILIEU THF RENDU CONDUCTEUR PAR LE PERCHLORATE MClO_4

Le cation M^+ est Li^+

En milieu LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}\text{M}$, l'oxydation d'une électrode d'argent se fait selon la réaction:



et se traduit par un mur d'oxydation (fig. 1).

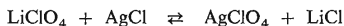
Par contre, en présence de LiCl aux concentrations comprises entre 10^{-4} et $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, on observe une vague d'oxydation dont la hauteur du palier de diffusion

est proportionnelle à la concentration totale en LiCl (fig. 1). Cette vague, très bien définie, présente une forme caractérisée par $E_{3/4} - E_{1/4} = 60$ mV; elle correspond donc à une réaction rapide d'échange d'un électron et on peut l'attribuer à la réaction électrochimique:



On doit noter que AgCl, produit qui reste au moins en partie attaché à l'électrode, n'introduit pas de chute ohmique notable à l'électrode du fait de ses propriétés semiconductrices.

Par ailleurs, la courbe donnant le potentiel d'une électrode d'argent légèrement chlorurée en fonction du logarithme de la concentration totale en LiCl en présence de LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M est une droite de pente $-0,06$ V par décade de concentration totale en LiCl (fig. 2). De même le potentiel d'une électrode d'argent en présence seulement de LiClO_4 varie de $0,06$ V par décade de concentration totale en AgClO_4 (fig. 3). La constante K_1 de l'équilibre:



peut donc être calculée à partir de ces résultats⁵. Sa valeur est de $10^{-16,6 \pm 0,3}$ en bon accord avec la valeur de $10^{-16,3}$ donnée par Badoz et Sato⁵.

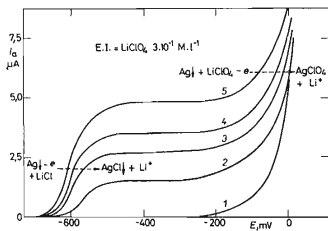


FIG. 1

Courbes intensité-potentiel d'oxydation d'une électrode d'argent en milieu THF

1 LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M; 2 LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M + LiCl $2,5 \cdot 10^{-4}$ M; 3 LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M + LiCl $5 \cdot 10^{-4}$ M; 4 LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M + LiCl $7,5 \cdot 10^{-4}$ M; 5 LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}$ M + LiCl $1 \cdot 10^{-3}$ M.

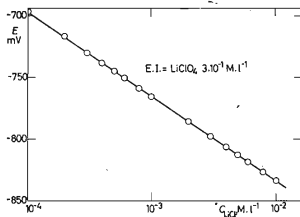


FIG. 2

Variations du potentiel à courant nul d'une électrode d'argent plongeant dans une solution dans le THF $3 \cdot 10^{-1}$ M en LiClO_4 en fonction de la concentration totale en LiCl

Le cation M^+ est NBu_4^+

Les courbes intensité-potential d'une électrode d'argent en présence seulement de NBu_4ClO_4 font apparaître un mur d'oxydation situé à ± 20 mV près au même potentiel que dans l'oxydation en présence de $LiClO_4$. Ce fait peut être interprété si l'on admet que $AgClO_4$ est peu dissocié alors que $LiClO_4$ et NBu_4ClO_4 le sont de façon sensiblement égale¹.

Les courbes intensité-potential d'une électrode d'argent en solution de NBu_4Cl à concentration variable entre $5 \cdot 10^{-4}M$ et $2 \cdot 10^{-3}M$ en présence de NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ présentent deux vagues d'oxydation dont les hauteurs des paliers de diffusion sont égales et proportionnelles à la concentration totale en NBu_4Cl (fig. 4). Le potentiel de demi-vague de la première vague est de $-1,215$ V. L'allure générale de cette vague, en particulier sa pente de montée faible, l'apparente à une vague correspondant à une cinétique électrochimique lente. La deuxième vague, dont le potentiel de demi-vague est de $-0,765$ V présente par contre une pente correspondant à une réaction rapide engageant un électron.

Nous avons en outre suivi l'évolution de la courbe intensité-potential d'une électrode d'argent lors de l'addition progressive de perchlorate d'argent $AgClO_4$ de 0 à $2 \cdot 10^{-3}M$ à une solution de NBu_4Cl $2 \cdot 10^{-3}M$ contenant NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$

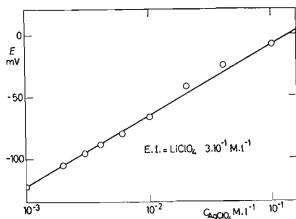


FIG. 3

Variations du potentiel à courant nul d'une électrode d'argent plongeant dans une solution dans le THF $3 \cdot 10^{-1}M$ en $LiClO_4$ en fonction de la concentration totale en $AgClO_4$

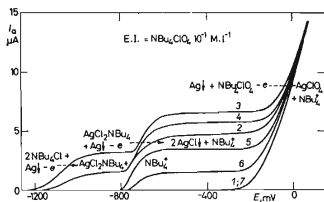


FIG. 4

Courbes intensité-potential d'oxydation d'une électrode d'argent en milieu THF

1 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$; 2 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $10^{-3}M$ en NBu_4Cl ; 3 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $2 \cdot 10^{-3}M$ en NBu_4Cl ; 4 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $2 \cdot 10^{-3}M$ en NBu_4Cl + $AgClO_4$ $5 \cdot 10^{-4}M$; 5 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $2 \cdot 10^{-3}M$ en NBu_4Cl + $AgClO_4$ $10^{-3}M$; 6 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $2 \cdot 10^{-3}M$ en NBu_4Cl + $AgClO_4$ $1,5 \cdot 10^{-3}M$; 7 NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ + $2 \cdot 10^{-3}M$ en NBu_4Cl + $AgClO_4$ $2 \cdot 10^{-3}M$.

(fig. 4). La hauteur du palier de diffusion de la première vague décroît linéairement avec la quantité de AgClO_4 ajoutée, par contre la hauteur de la deuxième vague reste inchangée. Pour une concentration de AgClO_4 correspondant à la moitié de la quantité de NBu_4Cl , la première vague a disparu totalement. Si on poursuit l'addition de AgClO_4 la hauteur de la deuxième vague décroît à son tour linéairement avec la concentration en AgClO_4 . On remarque en outre que la solution étudiée ne se trouble par apparition d'un précipité de AgCl que lorsque la quantité totale de AgClO_4 ajoutée est supérieure à la moitié de NBu_4Cl initialement présent.

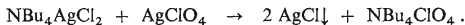
Enfin nous avons représenté sur la figure 5 les variations du potentiel à courant nul pris par une électrode d'argent plongeant dans une solution de NBu_4Cl $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction de la quantité de AgClO_4 ajoutée. On note la présence de trois paliers de potentiel et de deux points équivalents parfaitement définis. Le premier correspondant à une cassure sur la courbe potentiel-concentration ajoutée en AgClO_4 . Ce point équivalent correspond à une quantité de AgClO_4 égale à la moitié de NBu_4Cl présent, le second au double de cette valeur.

L'ensemble de ces résultats peut être interprété aisément en admettant la formation d'un complexe $\text{NBu}_4\text{AgCl}_2$.

Dans le dosage potentiométrique de NBu_4Cl $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en présence de NBu_4ClO_4 10^{-1}M par AgClO_4 interviendront successivement les réactions entre espèces peu dissociées:

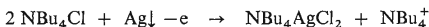


et

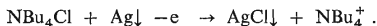


Par contre, les ions ClO_4^- ne donneraient naissance en solution à concentrations importantes qu'aux espèces AgClO_4 et NBu_4ClO_4 à l'exclusion du perchlorate mixte.

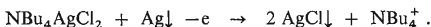
Les deux vagues décrites ci-dessus pour l'oxydation de l'argent en présence de NBu_4Cl et de NBu_4ClO_4 correspondent alors aux réactions électrochimiques:



suivie de

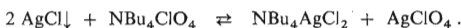


Pour la première réaction il y a échange de deux ions Cl^- par électron ce qui signifie bien que la première vague a un palier de diffusion de hauteur moitié de la hauteur totale qui correspond alors à un ion Cl^- échangé par électron. Enfin, la vague unique observée pour une quantité molaire de AgClO_4 ajoutée moitié de celle de NBu_4Cl correspond à la réaction électrochimique:



Notons que la hauteur totale des deux vagues pour l'oxydation de l'argent en présence de NBu_4Cl est plus faible à concentration en chlorure égale à celle observée pour l'oxydation de l'argent en présence de LiCl . On peut en conclure que LiCl et NBu_4Cl ont des coefficients de diffusion différents dans un rapport $D(\text{NBu}_4\text{Cl}) : D(\text{LiCl}) = 0,7$. Les résultats précédents et en particulier la donnée de la différence de potentiel aux bornes de la cellule:

$\text{Ag} \downarrow / \text{AgClO}_4(10^{-1}\text{M}), \text{NBu}_4\text{ClO}_4(10^{-1}\text{M}) / \text{AgClO}_4$ (concentration totale $1,25 \cdot 10^{-3}\text{M} + \varepsilon$), NBu_4Cl (concentration totale $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), $\text{NBu}_4\text{ClO}_4(10^{-1}\text{M}) / \text{Ag} \downarrow$ que l'on peut extraire de la courbe de la figure 5 puisqu'il s'agit du potentiel $E_2 = -950\text{ mV}$ du palier intermédiaire par rapport à la référence utilisée, permettent de déterminer la constante K_2 de l'équilibre



En effet,

$$E_2 = 58 \log ([\text{Ag}^+]_{\text{solution}} / [\text{Ag}^+]_{\text{référence}}),$$

or puisque $[\text{ClO}_4^-]$ est le même dans la solution de référence et dans la solution

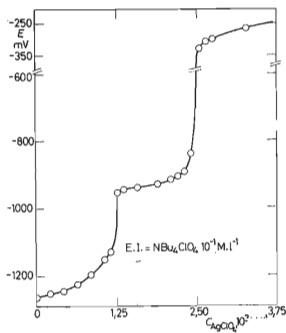


FIG. 5

Dosage potentiométrique à une électrode d'argent d'une solution dans le THF contenant $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ de NBu_4Cl et 10^{-1}M de NBu_4ClO_4

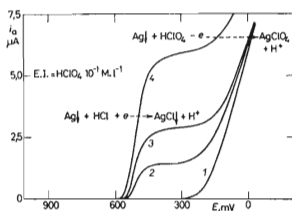


FIG. 6

Courbes intensité-potential d'oxydation d'une électrode d'argent en milieu THF

- 1 $\text{HClO}_4 \ 10^{-1}\text{M} + \text{LiClO}_4 \ 3 \cdot 10^{-1}\text{M}$;
- 2 $\text{HClO}_4 \ 10^{-1}\text{M} + \text{LiClO}_4 \ 3 \cdot 10^{-1}\text{M} + \text{HCl} \ 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$;
- 3 $\text{HClO}_4 \ 10^{-1}\text{M} + \text{LiClO}_4 \ 3 \cdot 10^{-1}\text{M} + \text{HCl} \ 10^{-3}\text{M}$;
- 4 $\text{HClO}_4 \ 10^{-1}\text{M} + \text{LiClO}_4 \ 3 \cdot 10^{-1}\text{M} + \text{HCl} \ 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

étudiée, du fait de la présence d'une quantité importante de NBu_4ClO_4 relativement dissocié

$$E_2 = 58 \log \left(\frac{[\text{AgClO}_4]_{\text{solution}}}{[\text{AgClO}_4]_{\text{référence}}} \right)$$

d'où

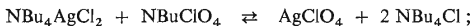
$$[\text{AgClO}_4]_{\text{solution}} = 10^{-17,3}$$

et

$$K_2 = [\text{NBu}_4\text{AgCl}_2][\text{AgClO}_4]/[\text{NBu}_4\text{ClO}_4] = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-16,3}/10^{-1}$$

soit $K_2 = 10^{-19,2}$.

De même, le potentiel des points d'abscisse non nulle mais inférieure à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en AgClO_4 sur la courbe de figure 4 permet par un raisonnement analogue au précédent, le calcul de la constante K_3 de l'équilibre



on trouve ici: $K_3 = 10^{-23,2}$.

Enfin, la constante K_4 de l'équilibre de dissociation du complexe $\text{NBu}_4\text{AgClO}_4$ selon:

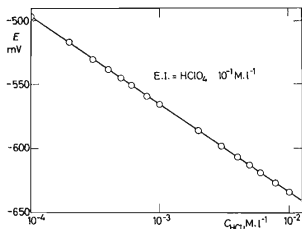


FIG. 7

Variations du potentiel à courant nul d'une électrode d'argent plongeant dans une solution dans le THF

LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ en fonction de la concentration totale en HCl ; NBu_4ClO_4 10^{-1} M en fonction de la concentration totale en HCl . (La même courbe.)

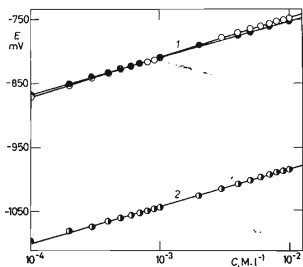


FIG. 8

Variations du potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène plongeant dans une solution dans le THF

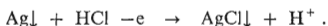
1 En fonction de la concentration totale en HClO_4 ; ● NBu_4ClO_4 10^{-1} M ; ○ LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 2 en fonction de la concentration totale en HCl ; ○ LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; ● NBu_4ClO_4 10^{-1} M .

est
$$K_4 = \sqrt{(K_3/K_2)} = 10^{-2}.$$

M^+ est le cation H^+

Les courbes intensité-potential d'oxydation d'une électrode d'argent en présence de $LiClO_4$ $3 \cdot 10^{-1}M$ et $HClO_4$ $10^{-1}M$ montrent que l'argent s'oxyde sensiblement au même potentiel qu'en présence de $LiClO_4$ seul ou de NBu_4ClO_4 seul. Ce résultat recoupe les données antérieures¹, lesquelles montrent que $HClO_4$, $LiClO_4$ et NBu_4ClO_4 sont relativement dissociés et ceci de façon sensiblement identique.

En présence d'acide chlorhydrique à des concentrations comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}M$ avec $LiClO_4$ $3 \cdot 10^{-1}M$, $HClO_4$ $10^{-1}M$ comme électrolyte indifférent, l'argent s'oxyde selon une vague de forme correspondant à une réaction rapide à un électron. La hauteur du palier de diffusion de cette vague est proportionnelle à la concentration totale en HCl (fig. 6) et son potentiel de demi-vague est de $-0,515V$ par rapport au système de référence, ici $Ag\downarrow/AgClO_4$ ($10^{-1}M$), $LiClO_4$ ($10^{-1}M$). Cette vague peut donc être attribuée simplement à la réaction électrochimique:



La courbe représentant la variation du potentiel à courant nul d'une électrode d'argent en fonction du logarithme de la concentration totale en HCl en présence de $LiClO_4$ $3 \cdot 10^{-1}M$, $HClO_4$ $10^{-1}M$ est une droite de pente $60mV$ par décade de concentration totale en $HClO_4$ (fig. 7). Il en est de même si on remplace $LiClO_4$ par NBu_4ClO_4 $10^{-1}M$ (fig. 7).

Comme précédemment, la considération des ordonnées de cette courbe permet le calcul de la concentration faible de $AgClO_4$ en équilibre avec les espèces HCl , $AgCl\downarrow$ et $HClO_4$, donc aussi celui de la constante d'équilibre K_5 de la réaction:¹



on trouve ici $K_5 = 10^{-12,6}$. Cette valeur ne peut être que qualitativement comparée à celles des constantes K_1 , K_2 et K_3 . En effet les milieux contenant $10^{-1}M$ en $HClO_4$ contiennent aussi $3 \cdot 10^{-1}M$ en H_2O alors qu'en présence de $LiClO_4$ ou de NBu_4ClO_4 la teneur en eau est de l'ordre de $10^{-2}M$. Comme dans le cas de la constante K_1 (ref.⁶), il est en effet possible que la constante K_5 dépende très fortement de la quantité d'eau présente dans le milieu. Nous n'avons pas vérifié l'influence de ce paramètre.

COMPORTEMENT D'UNE ÉLECTRODE D'ARGENT EN PRÉSENCE DE CHLORURE MCl EN MILIEU THF RENDU CONDUCTEUR PAR UN PERCHLORATE $M'ClO_4$ AVEC $M' \neq M$

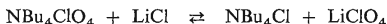
Les résultats que nous venons de présenter montrent que la nature du cation associé à l'ion Cl^- intervient de façon prépondérante sur les propriétés d'échange de cette particule en milieu THF. Ces phénomènes sont aisément explicables en admettant que dans le THF les chlorures des différents cations étudiés jusqu'alors ne sont que très faiblement dissociés.

Dans le paragraphe qui va suivre nous étudierons des systèmes plus complexes faisant intervenir deux cations différents. Ceci permettra de montrer qu'aucune nouvelle espèce par rapport à celles déjà introduites n'apparaît dans de tels systèmes, ainsi que de vérifier les valeurs des constantes d'équilibres données précédemment.

Cette étude n'est en fait rendue possible que parce que l'on peut admettre que l'acide perchlorique, les perchlorates de lithium et de tétrabutylammonium sont notablement dissociés en milieu THF.

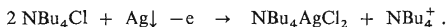
LiCl en milieu NBu₄ClO₄

Les courbes intensité-potential à une électrode d'argent de solutions de LiCl en milieu NBu₄ClO₄ 10⁻¹M ont la même allure que celles relevées pour les solutions de NBu₄Cl en milieu NBu₄ClO₄. En particulier les potentiels de demi-vague ainsi que les hauteurs des paliers de diffusion sont identiques à mieux que respectivement 10 mV et 10% près, LiCl se comporte donc comme NBu₄Cl dans ce milieu non tamponné en ions Li⁺ et par contre tamponné en NBu₄⁺ et ClO₄⁻. On peut donc admettre que la réaction:



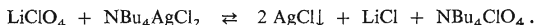
est déplacée vers la droite pour les faibles concentrations en LiCl en milieu concentré en NBu₄ClO₄.

L'addition de quantités croissantes de LiClO₄ à une solution de LiCl en milieu NBu₄ClO₄ se traduit sur les courbes intensité-potential à une électrode d'argent par un déplacement vers les potentiels plus positifs de la vague relative à la réaction électrochimique:



La hauteur du palier de diffusion de cette vague reste constante, quant à la première vague elle ne subit aucun changement appréciable, ni en position, ni en hauteur. Pour une concentration en LiClO₄ ajouté de l'ordre de 10⁻¹M, les deux vagues sont confondues et le potentiel de demi-vague ainsi que la hauteur du palier de diffusion sont sensiblement les mêmes que ceux correspondant à l'oxydation de l'argent en présence de LiCl à même concentration en milieu contenant uniquement LiClO₄ 3 · 10⁻¹M.

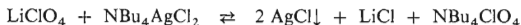
On peut donc en déduire que le complexe NBu₄AgCl₂ est détruit par action de LiClO₄ selon la réaction:



Dans le milieu considéré contenant une forte concentration en NBu₄ClO₄ cette réaction n'est pas quantitative puisqu'il est nécessaire d'ajouter une quantité importante de LiClO₄ pour que n'apparaisse plus la formation du complexe. Par contre,

la réaction de LiClO_4 sur une solution ne contenant que le complexe $\text{NBu}_4\text{AgCl}_2$ est quantitative.

La valeur de la constante K_6 de l'équilibre



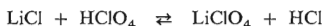
est égale à K_1/K_2 soit $10^{2.6}$ est en bon accord avec les résultats mentionnés ci-dessus.

Ces observations confirment donc que dans le THF le chlorure de tétrabutylammonium est sensiblement plus dissocié que le chlorure de lithium. Cette hypothèse sera encore confirmée ultérieurement par l'étude du comportement d'une électrode d'argent en présence de NBu_4Cl en milieu LiClO_4 .

LiCl en milieu HClO_4

Le comportement d'une électrode d'argent en présence de LiCl dans une solution contenant en outre LiClO_4 $3 \cdot 10^{-1}\text{M}$ et HClO_4 10^{-1}M est identique au comportement de cette électrode d'argent en présence de HCl en milieu HClO_4 .

Tout se passe donc comme si tous les ions Cl^- étaient engagés sous forme HCl en solution. Ceci confirme donc que l'équilibre



est totalement déplacé vers la droite même en présence de LiClO_4 en excès. La constante $K_7 = K_5/K_1 = 10^4$ de cet équilibre correspond bien aux remarques expérimentales notées ici. Le proton H^+ est donc un capteur de chlorure nettement plus énergétique que l'ion Li^+ .

Nous avons vérifié pour confirmer ce résultat que l'acide perchlorique était un acide plus fort dans le THF que l'acide chlorhydrique. La variation du potentiel d'une électrode à hydrogène plongeant dans une solution 10^{-1}M en LiCl en fonction du logarithme de la concentration en HCl est une droite de pente 60 mV. Il en est de même pour les variations du potentiel d'une électrode à hydrogène plongeant dans une solution $3 \cdot 10^{-1}\text{M}$ en LiClO_4 en fonction de la concentration en HClO_4 (fig. 8).

A concentrations égales de HCl et de HClO_4 , ces deux droites sont décalées de 235 mV; ceci confirme bien le fait que HCl est un acide plus faible que HClO_4 et permet de retrouver la valeur $K_7 = 10^4$ pour l'équilibre



NBu_4Cl en milieu LiClO_4

Dans un tel milieu tamponné en LiClO_4 , l'argent s'oxyde au même potentiel qu'en présence de LiCl en milieu LiClO_4 . En particulier, les variations du potentiel d'une

électrode d'argent en fonction du logarithme de la concentration de NBu_4Cl en milieu LiClO_4 et de la concentration de LiCl en milieu LiClO_4 sont des droites de pente 60 mV par décade de concentration en chlorure, pratiquement confondues.

Ces résultats expriment qualitativement que l'équilibre:

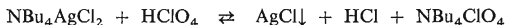
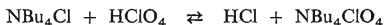


est totalement déplacé vers la droite. Or, la constante K_8 de cet équilibre est égale à K_4K_1/K_3 soit $10^{4,6}$ ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux mentionnés ici.

NBu₄Cl en milieu HClO₄

L'argent en présence de NBu_4Cl en milieu HClO_4 s'oxyde au même potentiel que HCl en milieu HClO_4 . Le complexe $\text{NBu}_4\text{AgCl}_2$ est quantitativement détruit par addition de HClO_4 .

On doit donc admettre que les équilibres:



sont totalement déplacés vers la droite.

Ceci correspond au fait que les constantes relatives à ces équilibres sont respectivement:

$$K_9 = K_5K_4/K_3 = 10^{8,7}, \quad K_{10} = K_5/K_2 = 10^{6,6}.$$

HCl en milieu NBu₄ClO₄ ou LiClO₄

Les courbes intensité-potential à une électrode d'argent de solutions de HCl en milieu tamponné en NBu_4ClO_4 ou LiClO_4 présentent une seule vague d'oxydation située à des potentiels plus positifs qu'avec NBu_4Cl et LiCl en présence des électrolytes correspondants. Les vagues obtenues correspondent à des systèmes électrochimiques lents et ne deviennent rapides que si le milieu est tamponné en HClO_4 .

La courbe donnant les variations du potentiel d'une électrode d'argent en présence de HClO_4 à concentration constante en fonction de la concentration de HCl est une droite de pente 60 mV par décade de la concentration en HClO_4 , ce qui vérifie encore que HCl est un acide plus faible que HClO_4 dans le THF.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats expérimentaux donnés précédemment montre en premier lieu qu'aucune des espèces chlorures mises en évidence au cours de l'étude, à savoir, AgCl , $\text{AgCl}_2\text{NBu}_4$, LiCl , HCl , NBu_4Cl ne peut être considérée comme totalement dissociée dans les systèmes étudiés.

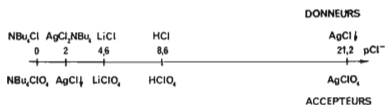


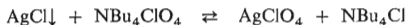
FIG. 9

Echelle relative de pCl^- dans le THF

Nous avons, à propos de l'étude des perchlorates de H^+ , Li^+ et NBu_4^+ retenu, en tant que critère montrant que ces perchlorates étaient notablement dissociés, le fait que le potentiel d'oxydation de l'argent en présence de ces électrolytes indifférents était indépendant du cation. L'étude du comportement de l'électrode à hydrogène en milieu HClO_4 dilué et en présence de perchlorate nous avait également amené à cette conclusion¹. Les résultats présentés ici en ce qui concerne les chlorures ne permettent pas d'avancer une telle hypothèse puisque les différents chlorures mis en évidence ont tous des constantes de dissociation différentes les unes des autres. Nous ne pouvons donc donner leur pK de dissociation que par rapport à l'un d'entre eux, nous avons choisi à cette fin NBu_4Cl qui est le plus dissocié des cinq chlorures qui interviennent ici.

La figure 9 représente dans cette optique les pK relatifs de dissociation en M^+ et chlorure de différents chlorures étudiés par rapport à celui de NBu_4Cl .

La constante K_{11} de l'équilibre



étant égale à $K_2K_4 = 10^{-21,2}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Perichon J., Buvet R.: Bull. Soc. Chim. France 1967, 3697.
2. Herlem M.: Thèse de Doctorat. Paris 1967.
3. Pocker Y., Buchholz R. F.: J. Am. Chem. Soc. 92, 2075 (1970).
4. Texier P.: Thèse de Doctorat. Paris 1969.
5. Badoz J., Sato M.: Compt. Rend. 254, 3354 (1962).
6. Levavasseur A.: Thèse de Doctorat. Paris 1963.