

## ETUDE PAR POTENTIOMETRIE ET PAR CALORIMETRIE DES EQUILIBRES DE SUBSTITUTION PAR LES IONS BROMURES DES ATOMES DE CHLORE DES COMPLEXES DE L'OR TRIVALENT EN MILIEUX AQUEUX A 25°C

G. CUDEY, L. SCHUFFENECKER, J.B. BOURDET et J. LOZAR

*Laboratoire de Thermodynamique des Solutions, Institut de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, B.P. 9, Dar El Beida (Algérie)*

(Reçu le 3 janvier 1983)

### ABSTRACT

In an aqueous solution bromide ions react with tetrachloroaurate(III) ions according to the successive substitution reactions ( $j$ )



where  $j = 1-4$ .

The apparent constants of the successive equilibria have been determined by potentiometry at 25°C in aqueous solutions, the ionic strength being set between 0.1 M and 0.15 M. The following values were obtained:  $K_1 = 378.5 \pm 5$ ,  $K_2 = 118.9 \pm 3$ ,  $K_3 = 54.5 \pm 1$ ,  $K_4 = 35.2 \pm 1$ .

The enthalpy variations for these reactions, under the same experimental conditions, were also measured using microcalorimetry. From these measurements, the molar enthalpy of successive substitution reactions, referred to 1 kg of solvent, could be determined. The following values (in J mole<sup>-1</sup>) were obtained;  $\Delta H_1 = -15940 \pm 50$ ,  $\Delta H_2 = -15940 \pm 50$ ,  $\Delta H_3 = -13660 \pm 50$ ,  $\Delta H_4 = -13660 \pm 50$ .

### RESUMÉ

En milieu aqueux, les ions bromures réagissent sur les ions tétrachloro-aurates(III) selon des réactions de substitution successives ( $j$ )



où  $j = 1-4$ .

Nous avons déterminé les constantes apparentes des équilibres successifs par potentiométrie à 25°C dans des milieux aqueux de force ionique comprise entre 0.1 M et 0.15 M. Nous avons obtenu les valeurs suivantes:  $K_1 = 378,5 \pm 5$ ,  $K_2 = 118,9 \pm 3$ ,  $K_3 = 54,5 \pm 1$ ,  $K_4 = 35,2 \pm 1$ .

Nous avons également mesuré par microcalorimétrie les variations d'enthalpie au cours des réactions dans les mêmes conditions expérimentales. Ces mesures nous ont permis de déterminer les enthalpies molaires des réactions de substitution successives, rapportées à 1 kg de solvant. Nous avons obtenu les valeurs suivantes (en J mole<sup>-1</sup>):  $\Delta H_1 = -15940 \pm 50$ ,  $\Delta H_2 = -15940 \pm 50$ ,  $\Delta H_3 = -13660 \pm 50$ ,  $\Delta H_4 = -13660 \pm 50$ .

## INTRODUCTION

En solution aqueuse, les ions bromures réagissent avec les ions tétrachloro-aurates(III) selon les réactions de formation (i)



La constante d'équilibre apparente  $\beta_i$  de l'équilibre (i) est définie par la relation (1)

$$\beta_i = [(\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-)/(\text{AuCl}_4^-)] [(\text{Cl}^-)/(\text{Br}^-)]^i \quad (1)$$

Les termes entre parenthèses représentent les molalités des ions à l'équilibre. Soit  $K_i^*$  la constante thermodynamique de l'équilibre (i). On a

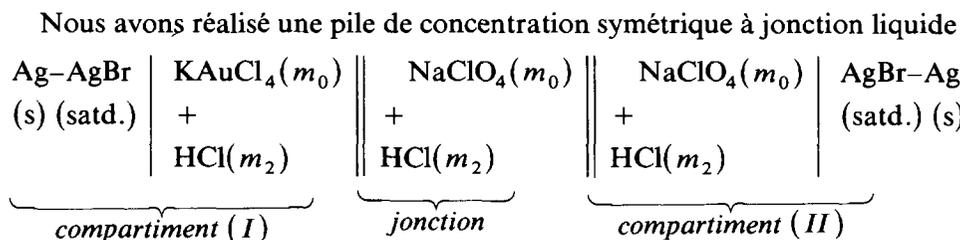
$$K_i^* = \beta_i [(\gamma_{\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-})/(\gamma_{\text{AuCl}_4^-})] [(\gamma_{\text{Cl}^-})/(\gamma_{\text{Br}^-})]^i \quad (2)$$

Les termes ( $\gamma_K$ ) représentent les coefficients d'activité des ions K, l'état de référence étant la solution aqueuse dans l'état infiniment dilué, extrapolé à la molalité unité.

Les coefficients d'activités ( $\gamma_K$ ) varient avec la force ionique du milieu, il en est de même pour les constantes apparentes  $\beta_i$ . Néanmoins, la relation (2) met en évidence des rapports de coefficients d'activité d'ions monovalents de structures et de propriétés voisines. Il est donc légitime d'admettre que ces rapports varient peu lorsque les variations de la force ionique sont modérées. Nous avons par conséquent considéré que les constantes apparentes  $\beta_i$  sont invariantes dans le domaine de force ionique correspondant à notre étude (0,1–0,15 M).

Dans une première partie, nous avons étudié les réactions de substitution par potentiométrie à l'aide d'une pile différentielle. Le traitement des résultats nous a permis de déterminer les valeurs des constantes d'équilibres apparentes. Dans une deuxième partie, nous avons mesuré par microcalorimétrie les enthalpies molaires des réactions dans les mêmes conditions expérimentales. L'ensemble de cette étude a été effectué à  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## ETUDE POTENTIOMETRIQUE



$m_0$  et  $m_2$  représentent les molalités (mole kg<sup>-1</sup>).

La cellule de mesure est maintenue à  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  et le milieu est acidifié

TABLEAU 1

Description des systèmes étudiés

 $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  représentent les molalités, exprimées en mole  $\text{kg}^{-1}$ , de  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{HCl}$ , respectivement.

	1	2	3	4	5	6
$m_0$	0,006	0,006	0,01	0,01	0,02	0,02
$m_1$	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50
$m_2$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

par  $\text{HCl}(m_2)$  pour éviter l'hydrolyse des ions  $\text{AuCl}_4^-$  et pour fixer la force ionique initiale du système. Nous avons vérifié que, grâce à la symétrie du système, l'influence de la jonction liquide sur la force électromotrice de la pile est négligeable dans tout notre domaine expérimental.

On ajoute simultanément dans les deux compartiments des quantités égales d'une solution aqueuse [ $\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)$ ] à l'aide de burettes automatiques très précises et préalablement étalonnées. Dans le compartiment (II) la molalité de  $\text{HCl}$  reste constante. Dans le compartiment (I), chaque ion bromure qui réagit libère un ion chlorure. Il n'y a pas de variation de la force ionique dans le compartiment (I) par suite des réactions de substitution. Il en résulte que les forces ioniques des deux compartiments demeurent égales. Soient  $a_1$  et  $a_{\text{II}}$  les activités des ions bromures dans les compartiments (I) et (II). Nous admettons qu'à l'équilibre le rapport des activités est égal à celui des molalités.

$$a_{\text{II}}/a_1 = (\text{Br}^-)_{\text{II}}/(\text{Br}^-)_1 \quad (3)$$

La force électromotrice de la pile est représentée par la relation (4)

$$E/V = (RT)(F)^{-1} \ln(a_{\text{II}}/a_1) \quad (4)$$

où  $R$  est la constante du gaz parfait exprimée en  $\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$ ,  $T$  est la température absolue du système exprimée en Kelvin, et  $F$  représente la quantité d'électricité correspondant à 1 Faraday, soit  $96\,487 \text{ C mole}^{-1}$ .

Les volumes initiaux des solutions dans les compartiments (I) et (II) sont égaux à  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$ . Nous avons mesuré la force électromotrice de la pile en fonction du volume  $v$  de solution ajouté sur six systèmes différents décrits dans le Tableau 1. Chaque système a fait l'objet de trois séries de mesures indépendantes avec une reproductibilité meilleure que  $0,1 \text{ mV}$ .

## RESULTATS

L'ensemble des résultats figure dans les Tableaux 2-4. La connaissance de  $v$  fournit la valeur de  $(\text{Br}^-)_{\text{II}}$  et la mesure de la force électromotrice  $E$

conduit à la détermination du rapport  $(\text{Br}^-)_{\text{II}}/(\text{Br}^-)_{\text{I}}$ .

Bilan de brome

$$(\text{Br}^-)_{\text{II}} = (\text{Br}^-)_{\text{I}} + (\text{Br}^-)_{\text{fixé}} \quad (5)$$

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux de l'étude potentiométrique,  $m_0 = 0,006 \text{ mole kg}^{-1}$

$E$  représente la valeur moyenne des forces électromotrices mesurées après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$

$x$  représente la valeur correspondante du rapport  $(\text{Br}^-)/(\text{Cl}^-)$  à l'équilibre.

$\phi_{\text{exp.}}$  est calculée à partir de la relation (14).

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

$v(\text{cm}^3)$	$E(\text{mV})$	$x \times 10^3$	$(\phi_{\text{exp.}}) \times 10$
$m_1 = 0,5 \text{ mole kg}^{-1}$			
1	72,7	2,794	7,841
2,5	61,2	10,15	18,91
3	57,3	13,86	22,31
4	48,9	24,61	28,37
5	39,9	42,39	32,85
6	31,9	68,14	35,54
7	25,8	99,37	36,94
8	21,4	133,2	37,67
9	18,3	167,1	38,25
10	15,9	201,9	38,53
12	12,7	270,1	39,04
14	10,7	335,5	39,62
16	9,1	400,3	39,94
$m_1 = 0,25 \text{ mole kg}^{-1}$			
1	76,7	1,221	3,956
2	72,7	2,763	7,842
3	68,3	4,780	11,62
4	64,5	7,182	15,31
5	60,7	10,10	18,87
6	56,8	13,78	22,26
7	52,5	18,54	25,39
8	48,4	24,30	28,27
9	43,9	31,93	30,72
10	39,5	41,47	32,71
11	35,3	53,00	34,21
12	31,5	66,02	35,34
13	28,4	79,91	36,22
14	25,6	94,86	36,82
15	23,2	110,70	37,17
16	21,1	127,1	37,34
18	18,2	157,0	38,12
20	15,8	188,7	38,35
22	14,1	219,0	38,67
24	12,7	248,3	39,01

TABLEAU 3

Résultats expérimentaux de l'étude potentiométrique,  $m_0 = 0,01$  mole  $\text{kg}^{-1}$

$E$  représente la valeur moyenne des forces électromotrices mesurées après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$ .

$x$  représente la valeur correspondante du rapport  $(\text{Br}^-)/(\text{Cl}^-)$  à l'équilibre.

$\phi_{\text{exp}}$  est calculée à partir de la relation (14).

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

$v(\text{cm}^3)$	$E(\text{mV})$	$x \times 10^3$	$(\phi_{\text{exp}}) \times 10$
$m_1 = 0,5$ mole $\text{kg}^{-1}$			
1	87,6	1,558	4,835
2	82,4	3,622	9,596
3	76,8	6,423	14,25
4	71,6	10,02	18,77
5	66,2	14,85	23,09
6	60,3	21,58	27,13
7	53,7	31,44	30,67
8	46,5	46,33	33,45
9	39,8	66,18	35,44
10	34,0	90,56	36,71
11	29,3	118,20	37,45
12	25,7	147,0	37,96
13	23,1	174,8	38,51
14	20,6	205,2	38,67
15	18,8	234,7	38,88
16	17,2	263,5	39,12
18	14,8	321,2	39,43
20	12,9	378,6	39,58
$m_1 = 0,25$ mole $\text{kg}^{-1}$			
1	90,9	0,703	2,427
2	87,7	1,538	4,836
3	84,9	2,498	7,225
4	82,1	3,603	9,591
5	79,2	4,889	11,93
6	76,4	6,372	14,23
7	73,5	8,104	16,50
8	71,0	9,966	18,74
9	68,3	12,13	20,92
10	65,4	14,70	23,04
11	61,9	18,18	25,03
12	59,3	21,43	27,92
13	56,2	25,66	28,86
14	52,8	31,04	30,51
15	49,3	37,35	32,01
18	39,4	63,45	35,27
20	33,8	85,80	36,57
22	29,2	110,9	37,32
26	22,8	162,9	38,25
30	18,7	214,6	38,78

TABLEAU 4

Résultats expérimentaux de l'étude potentiométrique,  $m_0 = 0,02 \text{ mole kg}^{-1}$

$E$  représente la valeur moyenne des forces électromotrices mesurées après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$ .

$x$  représente la valeur correspondante du rapport  $(\text{Br}^-)/(\text{Cl}^-)$  à l'équilibre.

$\phi_{\text{exp}}$  est calculée à partir de la relation (14).

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

$v(\text{cm}^3)$	$E(\text{mV})$	$x \cdot 10^3$	$(\phi_{\text{exp}}) \cdot 10$
$m_1 = 0,5 \text{ mole kg}^{-1}$			
1	107,7	0,7134	2,462
2	104,1	1,556	4,913
3	100,4	2,553	7,350
4	96,9	3,717	9,770
5	93,6	5,063	12,170
6	89,5	6,803	14,540
7	87,1	8,370	16,910
8	83,8	10,440	19,230
9	80,5	12,900	21,520
10	77,0	15,81	23,75
11	73,9	19,03	25,95
12	70,1	23,32	28,04
13	65,5	29,32	29,96
14	61,2	36,44	31,76
15	56,6	45,53	33,36
16	51,8	57,33	34,68
18	43,0	88,21	36,57
20	35,8	127,0	37,61
$m_1 = 0,25 \text{ mole kg}^{-1}$			
1	109,5	0,341	1,232
2	107,6	0,710	2,462
3	105,6	1,114	3,688
4	103,6	1,559	4,911
5	101,7	2,032	6,131
6	99,8	2,550	7,346
7	98,0	3,108	8,557
8	96,2	3,714	9,763
9	94,4	4,349	10,96
10	92,5	5,085	12,16
11	90,9	5,799	13,35
12	89,2	6,604	14,35
13	87,7	7,420	15,71
14	85,8	8,382	16,88
15	84,2	9,342	18,04
16	82,4	10,47	19,19
18	79,2	12,80	21,47
20	75,7	15,68	23,69
24	68,2	23,42	27,89
28	59,7	35,79	31,58

Bilan de chlore

$$(\text{Cl}^-)_I = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{fixé}} \quad (6)$$

d'où

$$(\text{Cl}^-)_I = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{II}} - (\text{Br}^-)_I \quad (7)$$

$$(\text{Cl}^-)_I = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{II}} [1 - (\text{Br}^-)_I / (\text{Br}^-)_{\text{II}}] \quad (8)$$

Les valeurs des molalités des ions chlorure et bromure à l'équilibre dans le compartiment (I) sont donc accessibles expérimentalement. Soient  $A_i$  les valeurs respectives des molalités des ions  $\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-$  et  $x$  le rapport  $(\text{Br}^-)_I / (\text{Cl}^-)_I$ .

Les constantes d'équilibres apparentes s'écrivent alors

$$\beta_i = (A_i / A_0) / x^i$$

En posant  $\beta_0 = 1$ , on peut établir les relations suivantes

$$(\text{Au})_{\text{tot.}} = A_0 \sum_0^4 \beta_i x^i \quad (9)$$

$$(\text{Br}^-)_{\text{tot.}} = (\text{Br}^-)_{\text{II}} = (\text{Br}^-)_I + A_0 \sum_0^4 i \beta_i x^i \quad (10)$$

$$(\text{Br}^-)_{\text{fixé}} = (\text{Br}^-)_{\text{II}} - (\text{Br}^-)_I = A_0 \sum_0^4 i \beta_i x^i \quad (11)$$

Soit  $\phi$  le degré de substitution défini par

$$\phi = (\text{Br}^-)_{\text{fixé}} / (\text{Au})_{\text{tot.}} \quad (12)$$

d'où

$$\phi = \left[ \sum_0^4 i \beta_i x^i \right] / \left[ \sum_0^4 \beta_i x^i \right] \quad (13)$$

$\phi$  s'exprime uniquement en fonction de la variable  $x$  et des constantes apparentes  $\beta_i$ . Par ailleurs,  $\phi$  peut être déterminée à partir des mesures potentiométriques, soit  $\phi_{\text{exp.}}$  les valeurs expérimentales de  $\phi$ .

$$\phi_{\text{exp.}} = [1 - (\text{Br}^-)_I / (\text{Br}^-)_{\text{II}}] [(\text{Br}^-)_{\text{II}} / (\text{Au})_{\text{tot.}}] \quad (14)$$

Les solutions étudiées sont suffisamment diluées pour que l'on puisse admettre que les rapports des molalités sont égaux aux rapports des molarités, d'où

$$\phi_{\text{exp.}} = [1 - (\text{Br}^-)_I / (\text{Br}^-)_{\text{II}}] (m_1 v) / (m_0 V_0) \quad (15)$$

Nous avons représenté sur la Fig. 1 les valeurs de  $\phi_{\text{exp.}}$  en fonction de  $x$ . On constate que l'ensemble de nos mesures est cohérent puisque les points représentatifs des six séries de mesures sont situés sur une même courbe. La relation (13) fournit le modèle analytique représentatif de la fonction  $\phi_{\text{exp.}}$ .

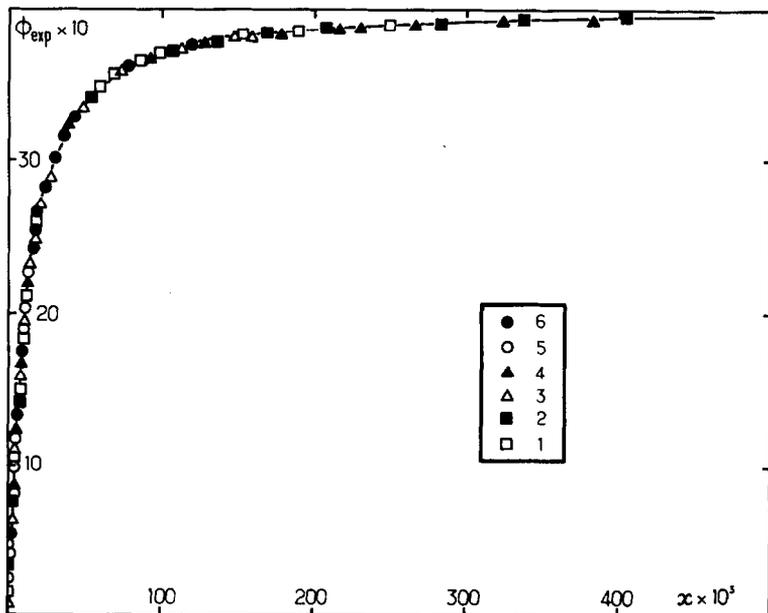
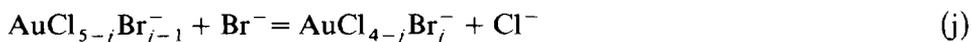


Fig. 1. Représentation des mesures  $\Phi_{\text{exp}}$  [relation (15)] du degré de substitution  $\Phi$  [relation (12)] en fonction du rapport  $x$  des molalités des ions bromures et chlorures à l'équilibre.

Nous avons déterminé les valeurs des constantes apparentes en appliquant la méthode des moindres carrés à la fonction  $Y = \sum(\phi - \phi_{\text{exp}})^2$ . Le minimum de la fonction  $Y$  a été déterminé par optimisation (méthode Simplex). Nous avons introduit les constantes  $K_j$  correspondant aux équilibres successifs



où  $j = 1-4$ .

On a remplacé les paramètres  $\beta_i$  dans la relation (13) par les paramètres  $K_i$  en utilisant les relations

$$K_i \beta_{i-1} = \beta_i$$

$i$  variant de 1 à 4

$$\beta_0 = 1$$

Nous avons obtenu les résultats

$$K_1 = 378,5 \pm 5 \quad \beta_1 = 378,5 \pm 5$$

$$K_2 = 118,9 \pm 3 \quad \beta_2 = (45 \pm 1) \times 10^3$$

$$K_3 = 54,5 \pm 1 \quad \beta_3 = (24,5 \pm 0,5) \times 10^5$$

$$K_4 = 35,2 \pm 1 \quad \beta_4 = (86,3 \pm 1) \times 10^6$$

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Peshchevitskii et Belevantsev [1] qui, à partir de mesures spectroscopiques UV, proposent  $K_1 = 340 \pm 80$ ;

$K_2 = 110 \pm 20$ ;  $K_3 = 50 \pm 20$ ;  $K_4 = 32 \pm 7$ . Par contre, les résultats de l'étude potentiométrique de Pouradier et Coquard [2] dans des milieux de force ionique 0,1 M divergent sensiblement de nos valeurs  $K_1 = 370 \pm 80$ ;  $K_2 = 90 \pm 20$ ;  $K_3 = 50 \pm 10$ ;  $K_4 = 25 \pm 7$ .

## ETUDE CALORIMETRIQUE

Nous avons mesuré, à 25°C, la variation d'enthalpie résultant de l'addition d'une solution aqueuse [ $\text{HCl}(m_2) + \text{KBr}(m_1)$ ] dans une solution aqueuse [ $\text{KAuCl}_4(m_0) + \text{HCl}(m_2)$ ]. Le volume initial est  $V_0$ . Afin de pouvoir utiliser les résultats de l'étude potentiométrique, nous avons choisi des systèmes caractérisés par les valeurs de  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  figurant dans le Tableau 1.

### Dispositif expérimental

Nous avons utilisé un microcalorimètre de type Calvet auquel nous avons adapté un système d'injection de liquide linéaire en fonction du temps et un système d'agitation contrôlée dont la puissance dissipée est constante [3]. Nous avons mesuré en continu la puissance dissipée pendant toute la durée de l'injection de la solution [ $\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)$ ] dans la cellule contenant

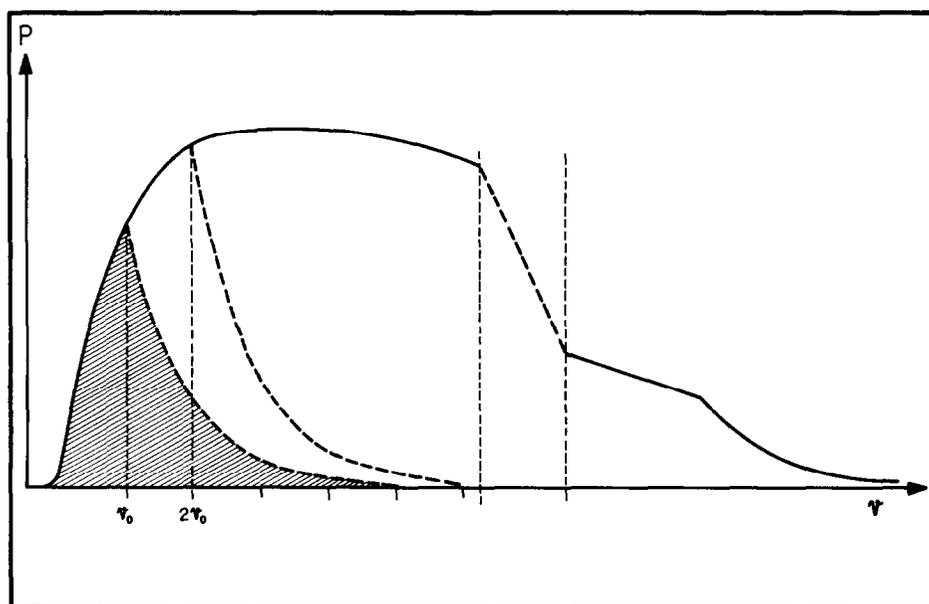


Fig. 2. Représentation qualitative d'un thermogramme. On mesure la puissance calorifique en fonction du volume  $v$  de solution ajoutée. L'aire hachurée est proportionnelle à l'enthalpie échangée après adjonction du volume  $v_0$  de solution.

initialement un volume  $V_0 = 10 \text{ cm}^3$  de la solution aqueuse  $[\text{KAuCl}_4(m_0) + \text{HCl}(m_2)]$ . Le volume maximum ajouté est de  $1,5 \text{ cm}^3$ . Nous avons découpé les thermogrammes obtenus sur des intervalles de temps correspondant à l'addition de  $0,1 \text{ cm}^3$  (Fig. 2). Nous avons ainsi pu déterminer la correspondance entre la variation d'enthalpie mesurée et le volume  $v$  de la solution ajoutée. L'allure des courbes en pointillé a été déterminée expérimentalement par simulation et par comparaison avec les thermogrammes correspondant à des ajouts discontinus.

### Résultats expérimentaux

La variation d'enthalpie mesurée est la somme de l'enthalpie de mélange et des enthalpies des réactions de substitution. L'enthalpie de mélange a été évaluée de la manière suivante.

(a) Au cours d'expériences préliminaires, nous avons mesuré successivement les enthalpies de mélange des systèmes suivants



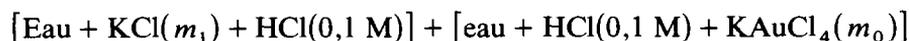
et



avec  $m_1 < 1 \text{ mole kg}^{-1}$  et  $m < 1 \text{ mole kg}^{-1}$ ; MX étant HCl, LiCl, NaCl,  $\text{NaClO}_4$ .

Soit  $k$  le rapport des enthalpies mesurées dans chaque couple d'expériences. On a constaté que  $k$  est indépendant de la nature de l'électrolyte MX, mais varie avec la valeur de  $(m)$ .

(b) Nous avons mesuré l'enthalpie de mélange du système



selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la mesure des enthalpies de réactions. Soit  $\Delta H^m(\text{KCl}, m_1, m_0)$  la valeur de l'enthalpie mesurée. Nous avons observé que pour  $m_1 = 0,25 \text{ mole kg}^{-1}$ , aucun effet thermique n'est mesurable quelle que soit la valeur de  $m_0$ . Pour  $m_1 = 0,5 \text{ mole kg}^{-1}$ ,

TABLEAU 5

Valeurs des corrections  $\Delta h'$  des mesures calorimétriques par  $\text{cm}^3$  de solution  $(\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2))$  ajoutée, lorsque le volume initial est  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$   
 $m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

$m_0$ (mole $\text{kg}^{-1}$ )	$\Delta h'(\text{J cm}^{-3})$	
	$m_1 = 0,25 \text{ mole kg}^{-1}$	$m_1 = 0,5 \text{ mole kg}^{-1}$
0,006	0	$0,15 \pm 0,003$
0,01	0	$0,14 \pm 0,02$
0,02	0	$0,10 \pm 0,02$

TABLEAU 6

Résultats expérimentaux de l'étude calorimétrique,  $m_0 = 0.006$  mole  $\text{kg}^{-1}$

$\Delta h$  représente la valeur moyenne de l'enthalpie mesurée (après correction) après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$ .

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

Les valeurs correspondent à un volume initial  $V_0 = 100$   $\text{cm}^3$ .

$v(\text{cm}^3)$	$\Delta h(\text{J})$
$m_1 = 0,5$ mole $\text{kg}^{-1}$	
1,0	- 7,40
3,0	- 20,68
4,0	- 25,63
5,0	- 29,55
6,0	- 31,56
7,0	- 32,89
8,0	- 33,54
9,0	- 33,96
10,0	- 34,51
11,0	- 34,75
12,0	- 34,95
13,0	- 34,95
14,0	- 35,27
15,0	- 35,12
$m_1 = 0,25$ mole $\text{kg}^{-1}$	
1,0	- 3,74
2,0	- 7,35
3,0	- 11,10
4,0	- 14,40
6,0	- 20,64
8,0	- 25,75
10,0	- 29,45
12,0	- 31,52
14,0	- 32,64
15,0	- 32,95

nous avons pu mesurer des enthalpies de mélange en fonction du volume ajouté pour chaque valeur de  $m_0$ . On a constaté en outre que la puissance thermique mise en jeu est constante au cours de l'expérience.

Nous avons admis que l'enthalpie de mélange intervenant au cours des réactions de substitution vaut

$$\Delta H^m(\text{KBr}, m_1, m_0) = k \Delta H^m(\text{KCl}, m_1, m_0)$$

Les valeurs de  $k$  choisies étant celles déterminées au cours des expériences préliminaires.

Nous avons ainsi pu évaluer avec une précision satisfaisante, les corrections à apporter aux mesures globales (Tableau 5) afin de déterminer les

TABLEAU 7

Résultats expérimentaux de l'étude calorimétrique,  $m_0 = 0,01 \text{ mole kg}^{-1}$

$\Delta h$  représente la valeur moyenne de l'enthalpie mesurée (après correction) après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$ .

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

Les valeurs correspondent à un volume initial  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$ .

$v(\text{cm}^3)$	$\Delta h(\text{J})$
$m_1 = 0,5 \text{ mole kg}^{-1}$	
1,0	-7,53
2,0	-15,21
3,0	-22,41
4,0	-29,36
5,0	-35,64
6,0	-41,22
7,0	-46,16
8,0	-49,77
9,0	-52,78
10,0	-54,12
11,0	-55,61
12,0	-56,68
13,0	-57,11
14,0	-57,63
15,0	-57,43
$m_1 = 0,25 \text{ mole kg}^{-1}$	
1,0	-3,82
2,0	-7,70
3,0	-11,50
4,0	-15,10
6,0	-22,49
8,0	-29,10
10,0	-35,40
12,0	-41,32
14,0	-46,17
15,0	-48,27

variations d'enthalpie correspondant aux réactions de substitution (Tableaux 6-8).

#### Traitement des résultats

Soit  $\Delta H'_i$  l'enthalpie de la réaction (i) conduisant à la formation d'une mole de  $\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-$  par kg d'eau dans les conditions de l'expérience



Nous admettons que  $\Delta H'_i$  est constant dans tout notre domaine de force

TABLEAU 8

Résultats expérimentaux de l'étude calorimétrique,  $m_0 = 0,02$  mole  $\text{kg}^{-1}$

$\Delta h$  représente la valeur moyenne de l'enthalpie mesurée (après correction) après l'adjonction d'un volume  $v$  de solution  $[\text{KBr}(m_1) + \text{HCl}(m_2)]$ .

$m_0$  représente la molalité initiale de  $\text{KAuCl}_4$ .

Les valeurs correspondent à un volume initial  $V_0 = 100$   $\text{cm}^3$ .

$v(\text{cm}^3)$	$\Delta h(\text{J})$
$m_1 = 0,5$ mole $\text{kg}^{-1}$	
1,0	- 7,73
2,0	- 15,53
3,0	- 23,31
4,0	- 30,49
5,0	- 38,31
6,0	- 45,80
7,0	- 52,74
8,0	- 59,42
9,0	- 66,42
10,0	- 72,83
11,0	- 89,62
12,0	- 84,87
13,0	- 90,94
14,0	- 95,70
15,0	- 99,90
$m_1 = 0,25$ mole $\text{kg}^{-1}$	
1,0	- 4,00
2,0	- 7,90
3,0	- 11,85
4,0	- 15,76
6,0	- 23,35
8,0	- 30,93
10,0	- 38,50
12,0	- 45,77
14,0	- 52,90
15,0	- 56,50

ionique. Soit  $\Delta H$  la variation d'enthalpie mesurée, rapportée à 1 kg d'eau.

On a

$$\Delta H = \sum_{i=1}^4 A_i \Delta H'_i \quad (16)$$

$A_i$  représente la molalité du complexe  $\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-$  formé.

$$\Delta H = A_0 \sum_1^4 \Delta H'_i \beta_i x^i \quad (17)$$

Soit  $\Delta h$  la variation d'enthalpie mesurée correspondant à l'addition du

volume  $v$  de réactif. On a

$$\Delta H \# \Delta h [1000 / (V_0 + v)] \quad (18)$$

En introduisant la fonction  $\phi$  déterminée lors de l'étude potentiométrique, on établit la relation

$$\begin{aligned} \psi &= \Delta H / (\text{Br}^-)_{\text{fixé}} = [\Delta H / (\text{Au})_{\text{tot.}}] [(\text{Au})_{\text{tot.}} / (\text{Br}^-)_{\text{fixé}}] \\ \psi &= \Delta H / (\text{Br}^-)_{\text{fixé}} = [\Delta H / (\text{Au})_{\text{tot.}}] / \phi \end{aligned} \quad (19)$$

$(\text{Au})_{\text{tot.}}$  représente la quantité totale d'or présente dans le système lorsqu'on a ajouté le volume  $v$  de réactif.

$$(\text{Au})_{\text{tot.}} = m_0 V_0 / (V_0 + v) \quad (20)$$

Il en résulte

$$\psi = (10\Delta h) / (m_0\phi) \quad (21)$$

Par ailleurs, les relations (11) et (17) conduisent à la relation (22)

$$\psi = \left[ \sum_1^4 \Delta H'_i \beta_i x^i \right] / \left[ \sum_1^4 i \beta_i x^i \right] \quad (22)$$

A chaque couple de valeurs expérimentales  $(v, \Delta h)$  on associe le couple  $(x, \phi)$  issu de l'étude potentiométrique. La relation (21) permet ainsi de calculer les valeurs expérimentales  $\psi_{\text{exp.}}$  de la fonction  $\psi$  représentée analytiquement par la relation (22).

L'extrapolation à  $x = 0$  de la courbe représentant la fonction  $\psi$  permet de déterminer une valeur approchée de  $\Delta H'_1$ . Nous avons obtenu  $\Delta H'_1 = -15950 \pm 100 \text{ J mole}^{-1}$ . En faisant l'hypothèse que les enthalpies des réactions successives sont du même ordre de grandeur, il est commode de poser

$$\Delta H'_i = i\Delta H'_1 + \delta h_i$$

$i$  variant de 2 à 4.

TABLEAU 9

Détermination des enthalpies molaires des réactions de substitution

$(\Delta H'_i)_1$  et  $(\Delta H'_i)_{11}$  résultent respectivement de la minimisation de la somme des carrés des écarts absolus et des écarts relatifs.

$(\Delta H'_i - \Delta H'_{i-1})$  représente les enthalpies  $\Delta H_i$  des équilibres successifs.

$i$	$(\Delta H'_i)_1(\text{J})$	$(\Delta H'_i)_{11}(\text{J})$	$(\Delta H'_i)_{\text{moyen}}(\text{J})$	$(\Delta H'_i - \Delta H'_{i-1})(\text{J})$
1	-15950	-15930	-15940	-15940
2	-32000	-31800	-31900	-15960
3	-45480	-45650	-45565	-13665
4	-59225	-59195	-59210	-13645

La relation (22) devient alors

$$\psi = \Delta H'_1 + \left[ \sum_2^4 \delta h_i \beta_i x^i \right] / \left[ \sum_1^4 i \beta_i x^i \right] \quad (23)$$

Il faut donc déterminer les paramètres  $\Delta H'_1$ ,  $\delta h_2$ ,  $\delta h_3$ ,  $\delta h_4$ . Pour cela, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés en minimisant successivement les fonctions  $Y_1$  et  $Y_2$  définies par

$$Y_1 = \sum (\psi - \psi_{\text{exp.}})^2 \quad Y_2 = \sum [1 - (\psi/\psi_{\text{exp.}})]^2$$

La recherche des minimums a été effectuée par la méthode du Simplex avec la contrainte  $16\,050 \geq |\Delta H'_1| \geq 15\,850 \text{ J mole}^{-1}$ . Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 9.

Les deux calculs conduisent à des résultats très voisins, et mettent en évidence le fait que les enthalpies des deux premières réactions successives sont sensiblement égales, ainsi que celles des deux dernières. La valeur de  $\Delta H'_4$  que nous avons obtenue est en excellent accord avec celle déterminée par Abegg ( $-59\,000 \pm 2\,000 \text{ J mole}^{-1}$ ) [4], par contre, l'hypothèse avancée par les auteurs de la table "Stability Constants" [5], selon laquelle les enthalpies des réactions de substitution successives sont égales, est infirmée d'une manière significative. Nous avons finalement adopté les valeurs (en  $\text{J mole}^{-1}$ )

$$\Delta H'_1 = -15\,940 \pm 50$$

$$\Delta H'_2 = -31\,880 \pm 100$$

$$\Delta H'_3 = -45\,540 \pm 150$$

$$\Delta H'_4 = -59\,200 \pm 200$$

soit, pour les enthalpies des réactions successives définies par  $\Delta H_i = \Delta H'_i - \Delta H'_{i-1}$  avec  $\Delta H'_0 = 0$ , les valeurs (en  $\text{J mole}^{-1}$ )

$$\Delta H_1 = -15\,940 \pm 50$$

$$\Delta H_2 = -15\,940 \pm 50$$

$$\Delta H_3 = -13\,660 \pm 50$$

$$\Delta H_4 = -13\,660 \pm 50$$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.I. Peshchevitskii et V.I. Belevantsev, Zh. Neorg. Khim., 12 (1967) 312.
- 2 J. Pouradier et M. Coquard, J. Chim. Phys., 63 (1966) 1072.
- 3 G. Cudey, Thèse d'Etat, Université de Besançon, 1971.
- 4 P. Abegg, Handb. Anorg. Chem., 2 (1908) 807.
- 5 L.G. Sillen, Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part I. Inorganic Ligands, The Chemical Society, London, 1971.