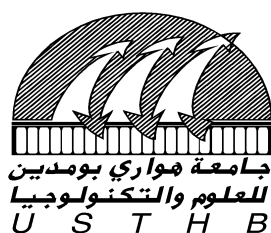


N° d'ordre : 35 / 2009 - M / CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène**

**Faculté de chimie**



## **THESE**

**Présentée pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**EN : CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Physique**

**Par : HEBABCHA MUSTAPHA**

**Sujet**

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS DE  
SUBSTITUTION DES CHLORURES PAR DES BROMURES  
SUR LES IONS TETRACHLORO-AURATES III EN MILIEU  
AQUEUX ET A 25°C**

**Soutenue le 10 / 10 / 2009 , devant le jury composé de :**

|                    |                       |             |                    |
|--------------------|-----------------------|-------------|--------------------|
| Mr M.H. GUERMOUCHE | Professeur            | USTHB       | Président          |
| Mr Feu G. CUDEY    | Professeur            | U. BESANCON | Directeur de Thèse |
| Mr A. AIT KACI     | Professeur            | USTHB       | Examineur          |
| Mme K. ABDEMEZIEM  | Maitre de Conférences | USTHB       | Examinatrice       |
| Mr M.A. LADJOUZI   | Maitre de Conférences | USTHB       | Examineur          |

**A la mémoire de mon père,  
A ma mère,  
A mes frères et sœurs,  
A ma femme,  
A mes enfants,  
A Ma belle famille.  
A mes frères et sœurs,  
A mes beaux frères et belles sœurs**

**A la mémoire de Feu Le Professeur Guy CUDEY**

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et de modélisation moléculaire ( faculté de chimie USTHB ) , sous la direction de Monsieur feu le Professeur G.Cudey., Ce travail lui est dédié à titre posthume.

Je tiens particulièrement à remercier Mr le Professeur A. AIT KACI et à lui témoigner ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, sa patience ainsi que pour ses incessants encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur Moulay Hassan GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB pour l'attention particulière qu'il a manifestée pour ce travail et l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury de thèse.

Je remercie vivement Madame K. ABDEMEZIEM Maitre de conférences à l'USTHB pour l'honneur et l'effort qu'elle m'a fait en participant au jury de cette thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur M.A. LADJOUZI, Maitre de conférences à l'USTHB de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner cette thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le précieux concours de Messieurs Professeur J.L Shuffenecker, J. B. Bourdet et J. Lozar, Maîtres de conférences. A ce titre , qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur GUY ROBERT , Directeur du Laboratoire d'électrochimie du solide ( U. de BESANCON )pour l'accueil dans son laboratoire . Que les membres de son laboratoire trouvent ici le témoignage de ma gratitude en particulier B. FAYS qui m'a initié à la calorimétrie .

Je dédie ce travail à Feu Le Professeur M.MEKLATI . De son vivant . il n'a cessé de m'encourager et de me prodiguer des conseils.

Comme je remercie Monsieur Le Professeur Hamid AIT AMAR, ex sous-Directeur de l'ENIL de Boumerdès d'avoir mis à mon entière disposition l'équipement nécessaire.

Comme Je voudrais remercier tout particulièrement mes collègues de laboratoire.

Je ne saurais terminer cette page sans adresser ma reconnaissance et ma gratitude à toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la confection de ce travail.

## **SOMMAIRE**

|                     |          |
|---------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION</b> | <b>1</b> |
|---------------------|----------|

### **CHAPITRE I**

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 <sup>ère</sup> Partie : PROBLEMES POSES PAR L'ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME EN REACTION                                                        | 2  |
| I - Méthode générale de mesure                                                                                                                        | 3  |
| II Méthode de détermination de $\Delta H$                                                                                                             | 4  |
| II.1- Réactions totales                                                                                                                               | 4  |
| II.2 - Réactions incomplètes                                                                                                                          | 4  |
| II.2.A - Cas d'un seul équilibre                                                                                                                      | 4  |
| II.2.B - Cas de deux équilibres successifs                                                                                                            | 5  |
| 2 <sup>ème</sup> PARTIE : CAS DE QUATRE EQUILIBRES SUCCESSIFS :<br>SUBSTITUTION DES CHLORURES PAR DES BROMURES DANS LES IONS<br>TETRACHLO-AURATES III | 7  |
| I- Position du problème et état actuel de la question                                                                                                 | 7  |
| II- Amélioration et affinement des résultats précédants                                                                                               | 12 |
| II-1 Étude potentiométrique                                                                                                                           | 13 |
| I-2 Étude calorimétrique                                                                                                                              | 15 |

### **CHAPITRE II :**

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>TECHNIQUE DE MESURE APPAREILLAGE PROTOCOLE</b> | <b>20</b> |
|---------------------------------------------------|-----------|

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 1 <sup>ère</sup> Partie : La calorimétrie                   | 21 |
| I - LE MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET                         | 21 |
| I-1 Description de l'appareil                               | 22 |
| I-2 - Principe de fonctionnement du calorimètre             | 22 |
| I 3- Le Montage différentiel . Son intérêt                  | 26 |
| I-4- Établissement de l'équation du calorimètre             | 27 |
| I-5- Étalonnage des couples d'éléments microcalorimétriques | 28 |
| II - Les aménagements extérieurs au calorimètre             | 29 |
| II 1 - But à atteindre                                      | 29 |
| II- 2 - 'agitation                                          | 29 |
| II- 3 - L'injection linéaire                                | 30 |
| II 3 a - Réservoir à réactif                                | 30 |
| II 3-b - Le "dispositif propulseur"                         | 31 |
| II-3-c - Étalonnage :                                       |    |

|                                   |                                                                                                          |               |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b><u>CHAPITRE III :</u></b>      | <b>MESURES ET RESULTATS</b>                                                                              | <b>39</b>     |
| <i>III-A</i>                      | <i>Mesures spectrométriques Préalables</i>                                                               | <i>40</i>     |
| <i>III B</i>                      | <i>- Détermination des constantes d'équilibre <math>K_i</math> par spectrométrie</i>                     | <i>... 45</i> |
| <i>III B 1</i>                    | <i>Force ionique 0,35 M</i>                                                                              | <i>45</i>     |
| <i>III B 2</i>                    | <i>Force ionique 0,5 M</i>                                                                               | <i>51</i>     |
| <i>III B 3</i>                    | <i>Force ionique 0,75 M</i>                                                                              | <i>54</i>     |
| <i>III B 4</i>                    | <i>Force ionique 1 M</i>                                                                                 | <i>57</i>     |
| <i>III C</i>                      | <i>- Détermination des enthalpies des réactions successives <math>\Delta H_i</math> Par calorimétrie</i> | <i>60</i>     |
| <i>III C 1 :</i>                  | <i>force ionique <math>I = 0.35 M</math></i>                                                             | <i>61</i>     |
| <i>III C 2 :</i>                  | <i>force ionique <math>I = 0.50 M</math></i>                                                             | <i>66</i>     |
| <i>III C 3 :</i>                  | <i>force ionique <math>I = 0.75 M</math></i>                                                             | <i>71</i>     |
| <i>III C 4 :</i>                  | <i>force ionique <math>I = 1 M</math></i>                                                                | <i>76</i>     |
| <b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> |                                                                                                          | <b>82</b>     |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>              |                                                                                                          | <b>83</b>     |

## INTRODUCTION

Le présent travail entrepris a pour but l'étude thermodynamique d'un système siège de plusieurs équilibres successifs. Nous nous proposons de déterminer à température constante pour chacun des équilibres :

- la variation d'enthalpie qui accompagne la réaction,
- la constante de la loi d'action des masses qui régit cet équilibre.

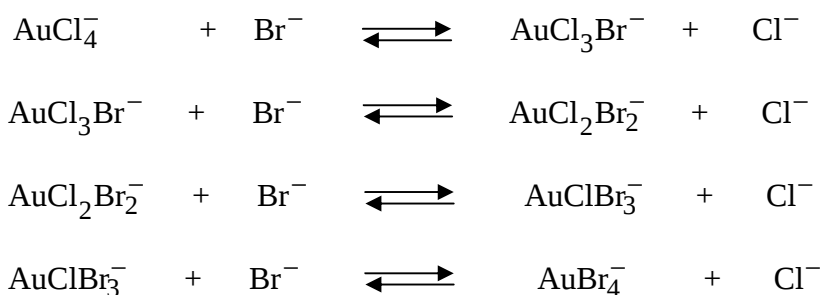
Notre démarche est la suivante :

- nous proposons tout d'abord une description du système à l'équilibre à partir d'un état initial donné (nature et nombre des particules présentes) ,
- nous en déduisons quelles sont les grandeurs à mesurer , dans le cadre de ce " modèle " , pour accéder aux grandeurs thermodynamiques .

Notre raisonnement est basé sur le fait que la calorimétrie est la technique principale et que , si besoin est, nous lui adjoindrons une ou plusieurs autres techniques complémentaires. Dans ce cas, il est impératif de vérifier au préalable la complémentarité effective , c'est à dire que les mesures porteront bien sur les mêmes systèmes. En d'autre termes , il s'agit de définir une " variable maîtresse " qui servira de base à toute les mesures .

Après une étude bibliographique, nous nous sommes intéressés au système suivant :

mélange (  $\text{AuCl}_4^- + \text{Br}^-$  ) siège des 4 équilibres successifs :



Nous nous sommes proposés en outre de tenter de mettre en évidence l'influence du milieu réactionnel sur les grandeurs thermodynamiques.

# CHAPITRE I

## 1<sup>ère</sup> Partie :

### PROBLEMES POSES PAR L'ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME EN REACTION

La calorimétrie est une technique de mesure qui permet d'accéder à l'effet thermique accompagnant une transformation physique ou chimique.

Cette transformation résulte souvent du mélange de deux systèmes susceptibles de réagir entre eux. Dans ce cas l'effet thermique mesuré n'est pas dû uniquement à la transformation envisagée et peut être entaché d'une erreur systématique plus au moins importante que nous convenions d'appeler " chaleur de mélange" et qu'il est nécessaire d'évaluer pour corriger les résultats.

En admettant que cette première étape a été franchie, la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur par le système en réaction, à pression et température constante soit  $Q_{P,T}$ , n'est autre que la variation d'enthalpie du système on peut écrire dans ces conditions :

$$Q_{P,T} = \int_{x_0}^x \Delta H_{P,T} \cdot dx$$

La mesure permet d'obtenir  $Q_{P,T}$  et pour en déduire l'enthalpie de la réaction il faut :

- D'une part connaître la variation de  $x$  (variable chimique) entre le début et la fin de la mesure.
- D'autre part, faire en sorte que  $\Delta H_{P,T}$  puisse être considéré comme indépendante de  $x$  au cours du mélange.

Dans ces conditions , et seulement dans ces conditions on peut écrire que :

$$Q_{P,T} = \int_{x_0}^x \Delta H_{P,T} \cdot dx = \Delta H_{P,T} \int_{x_0}^x dx$$

$$Q_{P,T} = \Delta H_{P,T} \cdot x \quad \text{en posant } x_0 = 0$$

$$\Delta H_{P,T} = \frac{Q_{P,T}}{x}$$

En réalité, l'enthalpie de réaction ainsi obtenue est une valeur moyenne qui sera d'autant plus proche de la valeur instantanée que  $x$  sera petit d'où la nécessité d'une grande précision des appareils de mesure tant pour  $Q_{P,T}$  que pour  $x$ .

Le but de ce premier chapitre est, après analyse des systèmes étudiés, de dégager des méthodes adaptées à la détermination de  $Q_{P,T}$  et  $x$  avec une précision suffisante.

## I - Méthode générale de mesure

### a - Avant le mélange

- Le réactif A : est en solution aqueuse. Soient  $C_A$  sa concentration et  $V_A$  le volume de la solution  $n_A = C_A \cdot V_A$ .

- Le réactif B : Qui lui est ajouté est également en solution aqueuse. Soient  $C_B$  sa concentration et  $V_B$  le volume de la solution ajoutée  $n_B = C_B \cdot V_B$ .

### b - Après le mélange (P,T)

$V_a + V_b$  : volume du mélange

$x$  moles ont réagi

Le système final peut être défini ainsi :

$(n_a - x)$  moles de A

$(n_b - x)$  moles de B

L'effet thermique global mesuré peut s'exprimer, d'après ce qui vient d'être dit, et peut s'écrire :

$$Q_{\text{tot}} = Q_m + Q_r$$

où  $Q_m$  : chaleur du mélange .

$Q_r$  : chaleur due à la réaction de  $x$  moles .1

$$Q_{\text{tot}} = Q_m + \Delta H_{P,T} \cdot x \quad (1)$$

d'où la nécessité de connaître  $Q_m$ .

Cette quantité de chaleur  $Q_m$  ne peut être mesurée directement, mais on peut essayer de l'évaluer. Cette évaluation est d'autant plus précise que  $Q_m$  est petit devant  $Q_{\text{tot}}$ .

Nous ne présentons pas ici les méthodes d'évaluation, (voir à ce sujet leur application dans la 2ème partie, paragraphe II-2 )

## II Méthode de détermination de $\Delta H$

La relation ( 1 ) , après correction conduit à :

$$\Delta H_{P,T} = \frac{Q_{\text{tot}} - Q_m}{x}$$

Ceci montre à l'évidence, la nécessité de déterminer  $x$ . Les méthodes de déterminations dépendent de la nature des réactions.

### II.1- Réactions totales

Dans ce cas,  $x$  est accessible expérimentalement d'une manière très simple. Il suffit par exemple de partir d'un excès du réactif A et d'y ajouter le réactif B, dans ce cas :

$$x = n_2 = C_B \cdot V_B$$

Outre la précision sur la mesure de  $(Q_{\text{tot}} - Q_m)$ , cela nécessite une bonne connaissance de  $C_B$  et  $V_B$  donc un soin particulier dans la préparation des solutions et dans la mesure de  $V_B$ .

### II.2 - Réactions incomplètes

Le système est le siège d'un ou plusieurs équilibres et dans ce cas  $x$  est la variable chimique et telle que  $x < n_b$  est par conséquent inconnue.

Généralement l'étude calorimétrique seule ne permet pas l'accès à  $\Delta H_{p,T}$  il faut y ajouter une méthode de détermination de  $x$  dans les mêmes conditions de précisions compatibles avec la calorimétrie.

Néanmoins dans le cas de systèmes qui sont le siège de un ou deux équilibres successifs, une analyse convenable du phénomène permet, par les seules mesures calorimétriques d'obtenir simultanément les enthalpies et les variables chimiques associées aux réactions considérées. Le traitement complet de ces méthodes est présenté en annexe 1. Cependant nous allons en présenter succinctement le principe.

#### II.2.A - Cas d'un seul équilibre

Admettons que  $Q_m$  ait été évalué. Nous connaissons  $Q_r$ . Soit l'équilibre :



Après mélange de  $n_A^0$  moles de A et  $n_B^0$  moles de B. On peut établir le bilan suivant :  
 $x$  étant toujours la variable chimique, à l'équilibre on a :

$$n_A = (n_A^0 - x) \quad ; \quad n_B = (n_B^0 - x) \quad ; \quad n_C = x$$

dans un mélange de volume  $V = V_a + V_b$

$$\text{soient} \quad [A] = \frac{n_A^0 - x}{V} \quad ; \quad [B] = \frac{n_B^0 - x}{V} \quad ; \quad [C] = \frac{x}{V}$$

Remarquons que toute mesure permettant d'obtenir la concentration de l'une des trois espèces présentes conduit à la valeur de  $x$ . (La détermination de  $[C]$  donne une meilleure précision).

Les méthodes chimico-physiques permettant d'atteindre ce but sont nombreuses citons : la phmètrie, la potentiométrie, la conductimètrie et la spectroscopie. Le seul impératif, est qu'elles soient réalisées dans des conditions telles que les résultats soient compatibles avec ceux obtenus en calorimétrie. Ce qui n'est pas toujours le cas. En effet la plupart de ces méthodes permettent d'accéder à l'activité et non pas à la concentration, d'où, si l'on exprime la loi d'action des masses on a :

$$K_{th} = \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} = \frac{[C]}{[A][B]} \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} = \frac{[C]}{[A][B]} f(c)$$

$$K_{th} = \frac{x}{(n_A^0 - x)(n_B^0 - x)} \cdot V \cdot f(c)$$

Cette dernière relation montre que la connaissance de x à partir de  $K_{th}$  nécessite soit la connaissance de f(c), soit de travailler dans des conditions de concentrations telles que f(c) # 1 en faisant en sorte que cette grandeur ne varie pas au cours de la réaction .

### II.2.B - Cas de deux équilibres successifs.

On admet toujours que  $Q_r$  est connue. Soient les équilibres et les grandeurs qui leurs sont respectivement associées.



Ces six grandeurs ont les significations qui leur ont été données précédemment. Ainsi :

$$Q = x_1 \cdot \Delta H_1 + x_2 \cdot \Delta H_2 = \sum x_i \Delta H_i$$

l'accès à  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  nécessite à priori, les  $x_i$  étant connues, la résolution du système :

$$\begin{cases} Q_r = \sum x_i \Delta H_i \\ Q'_r = \sum x'_i \Delta H_i \end{cases}$$

Étant bien entendu que les  $\Delta H_i$  ne varient pas avec l'avancement des réactions. Ce qui implique la recherche de conditions particulières applicables tant pour la calorimétrie que pour la méthode chimico-physique retenue pour la mesure des  $x_i$  . Ces conditions dépendent du système étudié et ne peuvent être présentées de façon générale .

Pour illustrer ce qui précède, nous examinons dans l'annexe 1 deux cas particuliers relatifs respectivement à un équilibre, à deux équilibres successifs et nous déduisons de ces

analyses les méthodes à utiliser, les conditions d'applications et la précision que l'on peut en attendre en ce qui concerne les résultats .

De cette analyse , on peut tirer la conclusion suivante :

- La méthode d'accès directe n'est applicable que dans des conditions particulières à savoir que les constantes de la loi d'action des masses doivent être suffisamment différentes pour disposer de domaines de prédominances de l'une ou l'autre des espèces C ou D .

Dans le cas contraire, il faut trouver une autre technique de détermination des  $x_i$  .

A fortiori , pour des systèmes sièges de plus de deux équilibres successifs , la calorimétrie est insuffisante pour déterminer les grandeurs thermodynamiques des systèmes étudiés.

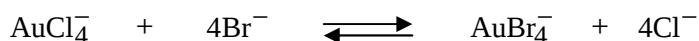
Le but de notre travail est de montrer sur un exemple concret comment procéder pour rendre compatibles les méthodes chimico-physique et la calorimétrie .

## **2 ème PARTIE**

### **CAS DE QUATRE EQUILIBRES SUCCESSIFS :** **SUBSTITUTION DES CHLORURES PAR DES BROMURES** **DANS LES IONS TETRACHLO-AURATES III**

#### **I- Position du problème et état actuel de la question**

Thomsen (1) et Abbeg (2) ont montré qu'en solution , si l'on ajoute suffisamment d'ions bromures dans une solution d'ions tetrachloro-aurate III , la réaction

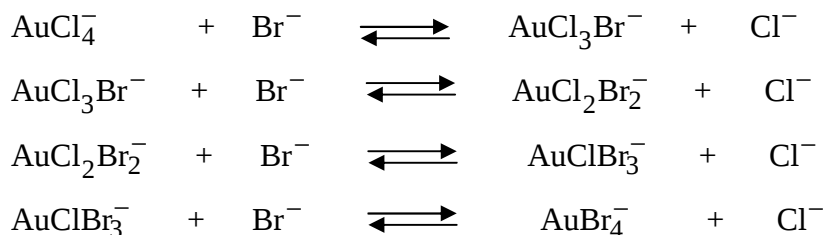


est complète et s'accompagne d'un effet exothermique de 59000 Joules. Ce qui implique une grande stabilité des ions tétrabromoaurates III .

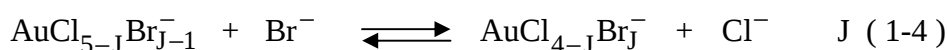
Des études plus détaillées ont été entreprises par la suite à partir de solution de tétrachloroaurates III .

Bjerrum et Jort (3) , Chateau Gadet et Pouradier (4) ont montré que la substitution des ions chlorures par les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  a lieu en quatre étapes avec la formation de complexes mixtes intermédiaire de type  $(\text{AuCl}_{4-m}(\text{OH})_m)^-$  . Raisonnant par analogie avec ces auteurs , Pouradier et Coquard (5) ayant remarqué que les spectres d'absorption de mélanges de tétrachloroaurates III et de bromures de potassium en solution acide ne correspondent pas à la superposition des spectres de tetrachloroaurates III et du tétrabromoaurates III . Ils en déduisent que la substitution a lieu par étapes avec la formation d'intermédiaires stables

de types  $(\text{AuCl}_{4-m}\text{Br}_m)^-$ . Les réactions successives pourraient être représentées par les équilibres :



Chacun de ces équilibres est régi par la loi d'action des masses et caractérisé par une constante apparente  $K_j$  telle que pour l'équilibre :



$$K_J = \frac{(\text{AuCl}_{4-j}\text{Br}_j^-) (\text{Cl}^-)}{(\text{AuCl}_{5-j}\text{Br}_{j-1}^-) (\text{Br}^-)} \quad J (1-4)$$

$K_j$  dépendant évidemment des coefficients d'activité des ions dans la solution .

Remarquons que l'avancement  $x_i$  d'un tel équilibre se fait sans faire varier la force ionique du milieu , En effet :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

puisque la réaction laisse constant le nombre total de moles d'ions présents.

De plus Pouradier et M. Coquard ont émis les hypothèses suivantes :

- D'une part, les ions complexes ayant la même géométrie et la même charge ont, dans un milieu de force ionique donnée, des coefficients d'activité qui restent très voisins.

- D'autre part, les ions chlorures et bromures ayant des propriétés très voisines, il en est de même pour leurs coefficients d'activité. Dans ces conditions

$$K_i^* = K_i \frac{\gamma_{(\text{AuCl}_{4-j}\text{Br}_j^-)}}{\gamma_{(\text{AuCl}_{5-j}\text{Br}_{j-1}^-)}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{Br}^-}}$$

$$K_i^* = K_i$$

La mesure des concentrations des diverses particules présentes permet moyennant ces hypothèses d'obtenir la valeur de la constante thermodynamique  $K_i^*$  pour chaque équilibre.

Pouradier et Coquard ayant montré que la mesure de la quantité d'ions bromures libres dans des mélanges de solutions de tetrachloroaurates III et de bromure de potassium en milieu

HCl ( pour éviter la réaction de Bjerrum ) en diverses proportions permet l'accès aux quatre constantes d'équilibres.

Les mesures ont été réalisées par potentiométrie à l'aide d'une électrode AgBr/Ag. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau A .

TABLEAU A

| AUTEURS                           | METHODE     | T ( K ) | MILIEU                       | K <sub>1</sub>         | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> |
|-----------------------------------|-------------|---------|------------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pechchevitskii et Kazakov (9)     | F.E.M.      | 298     | 0,2 M (KCl)                  | $\beta = 4 \cdot 10^6$ |                |                |                |
| Pouradier et Coquard (5)          | F.E.M.      | 298     | 0,1- 0,8M (Cl <sup>-</sup> ) | 370±130                | 73±60          | 63 ± 34        | 13 ± 6         |
| Pechchevitskii et Belevantsey (6) | SPECT. U.V. | 290–294 | 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )  | 338 ± 80               | 110±20         | 50±10          | 32 ± 7         |
| Lena - Almgren (7)                | SPECT. U.V. | 298     | 3 M (NaClO <sub>4</sub> )    | 290 ± 40               | 135±20         | 64±10          | 23 ± 3         |
| Elding et Gröning (8)             | SPECT. U.V. | 298     | 1 M (NaClO <sub>4</sub> )    | 240 ± 40               | 98±20          | 49±10          | 17 ± 5         |
| G. Cudey (10)                     | F.E.M       | 298     | 0,1 M                        | 378 ± 10               | 118 ± 15       | 54 ± 10        | 35 ± 10        |

L'existence des quatre équilibres a été confirmée par Peshchevitskii et Belevantsey (6) par des études spectroscopiques de mélanges identiques entre 17 et 21°C, en maintenant constante autour de 0,1 la force ionique par l'utilisation de ( HClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub> ) de concentration convenable. Leurs résultats sont également consignés le tableau A.

Plus récemment LENA ALMGREN (7) a repris cette étude de manière plus systématique en spectroscopie à 25°C entre 300 nm et 400 nm en fixant la force ionique à 3M, et a déterminé dans ce cas les valeurs de constantes sans doute apparentes compte tenu de la force ionique très élevée. De plus, elle a présenté un jeu de valeurs des coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_i(\lambda)$  des 5 complexes ; les valeurs obtenues sont dans le tableau A .

Enfin, ELDING et GRONING (8) à la suite d'études cinétiques de ces réactions à 25°C en milieu 1M de perchlorates de sodium ont proposé un mécanisme pour ces différentes substitutions. A partir des constantes de vitesses, ils ont proposé un jeu de 4 constantes d'équilibres consignés dans le tableau A. Signalons toutefois qu'ils retiennent un schéma faisant intervenir l'existence éventuelle de deux composés dissubstitués  $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$  (cis) et  $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$  (trans). Signalons que cette éventualité n'intervient pas dans l'étude thermodynamique du système et ne peut être prise en compte dans notre travail. On trouvera également les résultats obtenus dans le tableau A.

Nous présentant en outre dans le tableau B les valeurs des coefficients d'absorptions molaires  $\epsilon_i(\lambda)$  proposés par les différents auteurs .

TABLEAU B    absorption molaire     $\epsilon_i(\lambda)$      $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$

| <u>Auteurs</u>                                        | $\text{AuCl}_4^-$                                                                                    | $\text{AuCl}_3\text{Br}^-$                                                                                | $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$                                                                               | $\text{AuClBr}_3^-$                                                                                       | $\text{AuBr}_4^-$                                                                                       |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b><u>POURADIER</u><br/>Et<br/>M. COQUARD<br/>(5)</b> | 5340 (310)<br>5200 (320)<br>2300 (340)<br>5340 (360)                                                 | 5800 (324)                                                                                                | 7300 (338)                                                                                                 | 4650 (349)                                                                                                | 4780 (380)<br>2980 (360)<br>734 (340)<br>728 (310)                                                      |
| <b><u>ELDING</u><br/>et<br/>GRÖNING (8)</b>           | 350 (397)<br>5500 (328)                                                                              | 800 (380)<br>5500 (328)                                                                                   | 1200 (402)<br>6800 (333)                                                                                   | 4850 (353)<br>1400 (284)                                                                                  | 4950 (382)<br>1800 (294)                                                                                |
| <b><u>LENA</u><br/><u>ALMGREN</u><br/>(9)</b>         | 5379 ± 8<br>(311)<br>4529 ± 10<br>(325)<br>2191 ± 8<br>(340)<br>670 ± 5<br>(360)<br>457 ± 4<br>(382) | 4846 ± 38<br>(311)<br>6024 ± 48<br>(325)<br>4184 ± 35<br>(340)<br>1710 ± 25<br>(360)<br>828 ± 21<br>(382) | 2418 ± 72<br>(311)<br>5327 ± 89<br>(325)<br>5907 ± 69<br>(340)<br>3353 ± 49<br>(360)<br>1668 ± 39<br>(382) | 862 ± 74<br>(311)<br>2213 ± 92<br>(325)<br>4967 ± 70<br>(340)<br>4614 ± 51<br>(360)<br>2877 ± 41<br>(382) | 473 ± 51<br>(311)<br>551 ± 64<br>(325)<br>963 ± 50<br>(340)<br>3128 ± 36<br>(360)<br>4776 ± 29<br>(382) |

L'examen des résultats obtenus dans le tableau précédent, confirme l'existence des quatre équilibres successifs ; confirmation obtenue à l'aide de deux méthodes distinctes.

On peut toutefois noter :

- D'une part une certaine dispersion des résultats entre les différents auteurs.

- D'autre part, pour un même auteur une précision relativement médiocre sur les valeurs des constantes d'équilibre successives.

La dispersion observée peut être due à la différence

- de la nature du milieu réactionnel d'une part.
- de la force ionique que ce milieu (voir tableau A col 4 )

On peut toutefois observer que chaque auteur, n'a utilisé dans son travail qu'une seule technique (voir tableau A col 2 ) et n'aie pas éprouvé le besoin de contrôler l'aide d'une autre méthode.

C'est pourquoi G. Cudey (10) s'est intéressé à ce système dans le but de vérifier si les valeurs citées à l'époque par les auteurs (5) et (6) (tableau A ) permettaient, à partir de mesures calorimétriques, conduisant aux quantités de chaleurs des quatre équilibres successifs, d'obtenir un jeu de quatre valeurs des enthalpies de réactions  $\Delta H_i$  acceptables, et bien entendu

tels que  $\sum_{i=1}^4 \Delta H_i$  voisine de la valeur trouvée par Abbeg (2).

Dans le but : d'une part, d'éviter la formation de complexes du type  $\text{AuCl}_{4-n}\text{OH}_n^-$ , d'autre part de travailler dans des conditions comparables à celle des auteurs (5) et (6), mais également avec le souci d'obtenir des quantités de chaleurs intermédiaires suffisamment précises, il a étudié les mélanges des systèmes suivants :

Système A :

$$V_0(\text{cm}^3) \left\{ \begin{array}{l} \text{KAuCl}_4 \quad C_0 = 6 \cdot 10^{-3}\text{M} ; 10^{-2}\text{M} ; 2 \cdot 10^{-2} \\ \text{avec} \quad \text{HCl} \quad 10^{-1}\text{M} \end{array} \right.$$

Système B :

$$V (\text{cm}^3) \left\{ \begin{array}{l} \text{a) KBr } 0,25\text{M} \text{ avec } \text{HCl } 10^{-1}\text{M} \\ \text{b) KBr } 0,50\text{M} \text{ avec } \text{HCl } 10^{-1}\text{M} \end{array} \right.$$

La configuration du calorimètre imposant  $V_0 \approx 10 \text{ cm}^3$  et  $v$  variant entre 0 et  $1,5 \text{ cm}^3$ .

Le système B-b) était nécessaire pour que les avancements du quatrième équilibre soit suffisant. Dans le cas contraire  $\Delta H_4$  aurait été obtenu avec une trop grande imprécision.

Après correction des chaleurs de mélange  $Q_m$  ( paragraphe II 2 ); pour chaque mélange on peut écrire l'équation suivante :

$$Q_r = x_1\Delta H_1 + x_2\Delta H_2 + x_3\Delta H_3 + x_4\Delta H_4$$

les  $x_i$  étant les avancements de chacune des réactions et  $\Delta H_i$  les enthalpies correspondantes les valeurs de  $x_i$  pour chaque mélange (  $V_0 + v$  ) sont calculées à partir des constantes  $K_i$  de chacun des équilibre ( méthode de calcul présentée en annexe 2 ) et les  $\Delta H_i$  sont considérées comme constantes pour tout les mélanges ce qui est en accord avec les hypothèses de Pouradier et Coquard (5) concernant les coefficients d'activité .

Dans ces conditions, il suffisait de résoudre un système de quatre équations à quatre inconnus on obtient un jeu de quatre enthalpies de réaction. En utilisant les valeurs des constantes d'équilibres suivantes :

$$K_1 = ( 370 \pm 80 ) \quad K_2 = ( 90 \pm 20 ) \quad K_3 = ( 50 \pm 10 ) \quad K_4 = ( 25 \pm 7 )$$

conciliant les résultats des auteurs (5) et (6) les enthalpies des réactions successives ont été :

$$\Delta H_1 = -14600 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -15300 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = -15800 \pm 500 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = -16300 \pm 500 \text{ J.mol}^{-1}$$

Remarquons l'imprécision des résultats mais compte tenu de la dispersion sur les valeurs des constantes  $K_i$ , il n'a pas été possible de faire mieux. Retenons surtout de ces mesures que

$$\sum_i^4 \Delta H_i = 62000 \pm 1400 \text{ Joules}$$

est en accord avec Abbeg (2)

Remarquons également que la dispersion observée ne permet ni d'infirmer, ni de confirmer les hypothèses de départ relatives à la force ionique du milieu.

Pour avancer dans cette voie il est tout d'abord nécessaire de préciser, pour des systèmes équivalents de ceux étudiés, les constantes d'équilibres ; c'est ce qui a été entrepris à Alger ( U.S.T.H.B. ) et qui est exposé dans le paragraphe suivant.

## II- Amélioration et affinement des résultats précédants

Au cours des essais précédants la détermination des constantes d'équilibre et la mesure des chaleurs de réaction ont été faites d'une part par deux équipes différentes et portaient sur des milieux qui n'étaient pas rigoureusement identiques. Ces écarts peuvent expliquer en partie la divergence des résultats. Aussi avons-nous décidé de reprendre :

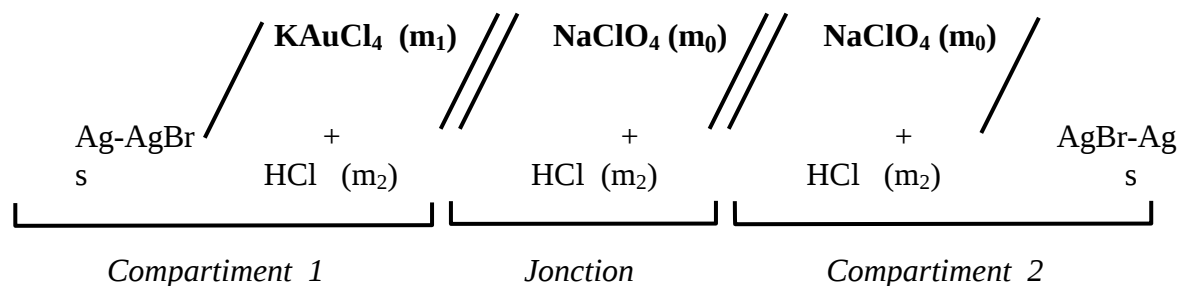
- La détermination des constantes apparentes des équilibres successifs par potentiométrie dans des milieux de force ionique comprise entre 0,1 à 0,15 M .

- La mesure des variations d'enthalpie des réactions dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous présentons brièvement la méthode potentiométrique qui a été améliorée.

## II-1 Étude potentiométrique

Nous avons réalisé la pile de concentration symétrique à jonction liquide suivante (fig 1) :

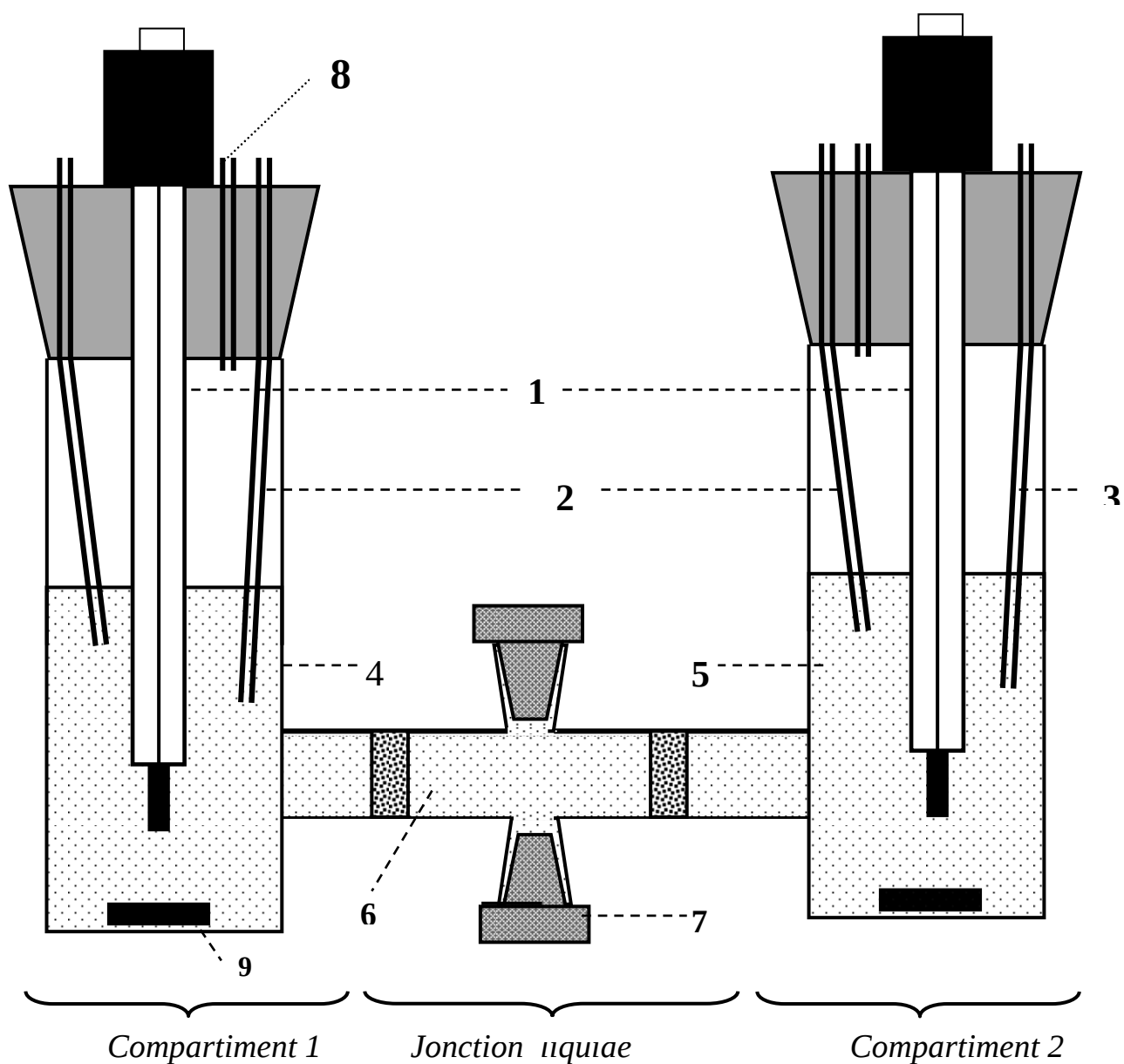


$m_0$  et  $m_2$  représentent les molalités ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ). La cellule de mesure est maintenue à  $25,0 \pm 0,1$  °C, le milieu est acidifié par  $\text{HCl} (m_2)$  pour éviter la formation de complexes  $(\text{AuCl}_{4-m}(\text{OH})_m)^-$  et fixer la force ionique initiale du système.

Avant d'entreprendre les mesures proprement dites, nous avons dû vérifier que, grâce à la symétrie du système l'influence de la jonction liquide sur la force électromotrice (f.e.m) de la pile est négligeable dans tout notre domaine expérimental.

Le principe de la mesure est très simple, on ajoute simultanément, dans les deux compartiments, soumis à un barbotage d'azote, des quantités égales d'une même solution aqueuse  $[\text{KBr} (m_1) + \text{HCl} (m_2)]$ . Les volumes ajoutés outre le fait qu'ils doivent être égaux, doivent également être déterminés avec une très grande précision. Dans ce but, nous avons utilisé des burettes automatiques très précises et préalablement étalonnées.

- Dans le compartiment II (référence), la molalité de  $\text{HCl}$  reste constante.
- Dans le compartiment I (mesure), les réactions de substitutions, libèrent autant d'ions chlorures  $\text{Cl}^-$  qu'elles consomment d'ions bromures  $\text{Br}^-$  et par conséquent, la force ionique ne varie pas par suite des réactions et demeure la même que le compartiment II.



1. Électrode Ag-AgBr .
2. Cathéter pour adjonction .
3. Cathéter pour l'arrivé d'azote.
4. Solution (  $\text{KAuCl}_4$  m ,  $\text{HCl}$  m<sub>1</sub> )
5. Solution (  $\text{NaClO}_4$  m ,  $\text{HCl}$  m<sub>1</sub> )
6. Solution pour jonction liquide (  $\text{NaClO}_4$  m ,  $\text{HCl}$  m<sub>1</sub> )
7. Bouchon pour vidange.
8. Évacuation d'azote.
9. Agitateur.

**Fig 1 A : Cellule potentiometrique**

Il en résulte que si  $a_I$  et  $a_{II}$  sont respectivement les activités des ions bromures dans les compartiments I et II, nous pouvant admettre qu'à l'équilibre, le rapport des activités est égale à celui des molalités.

$$\frac{a_{II}}{a_I} = \frac{(Br_{II}^-)}{(Br_I^-)}$$

$$E \text{ (volt)} = (RT) F^{-1} \ln \left( \frac{a_{II}}{a_I} \right)$$

$$E \text{ (volt)} = (RT) F^{-1} \ln \left( \frac{(Br_{II}^-)}{(Br_I^-)} \right)$$

Les volumes initiaux des solutions dans les compartiments I et II sont égaux à  $100 \text{ cm}^3$ , la f.e.m. de la pile est mesurée en fonction du volume de solution ajouté sur 6 systèmes différents décrits dans le tableau C.

Tableau C :

|       | 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 |
| $m_2$ | 0,10  | 0,10  | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |

Chaque système a fait l'objet de 3 mesures indépendantes avec une reproductibilité de l'ordre de 0.1 mV.

La connaissance de  $v$  fournit la valeur de  $[Br^-]_{II}$  et la mesure de  $E$  conduit à la détermination du rapport  $(Br_{II}^-) / (Br_I^-)$  et par la suite le bilan de bromures :

$$(Br^-)_{II} = (Br^-)_I + (Br^-)_{\text{fixé}}$$

$$(Cl^-)_{\text{Libre}} = (Cl^-)_{\text{initial}} + (Br^-)_{\text{fixé}}$$

Dans le but de ne pas alourdir cette présentation, le traitement théorique des résultats est reporté en annexe 2. Nous y montrons que la cohérence des mesures justifie l'hypothèse de départ à savoir  $(a_{Br_{II}^-} / a_{Br_I^-}) = (Br_{II}^-) / (Br_I^-)$  quels que soient les systèmes étudiés.

Nous obtenons les résultats suivants relatifs aux équilibres :



$$\begin{array}{lll}
\beta_1 = 378 \pm 5 & & K_1 = 378 \pm 5 \\
\beta_2 = (45 \pm 1) \cdot 10^3 & K_1 \cdot \beta_{i-1} = \beta_i & K_2 = 119 \pm 3 \\
\beta_3 = (24.5 \pm 0.5) \cdot 10^5 & \text{et } \beta_0 = 0 & K_3 = 54.5 \pm 1 \\
\beta_4 = (86.3 \pm 1) \cdot 10^6 & & K_4 = 35 \pm 1
\end{array}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec ceux de Peshchevetskii et Belevantsey ( tableau A ).

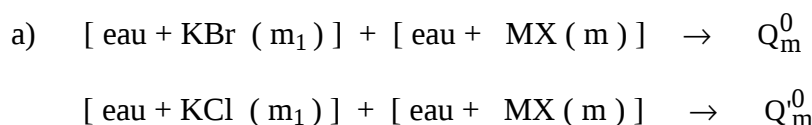
A partir de ces résultats, peut on espérer trouver un jeu de valeurs d'enthalpie de réactions  $\Delta H_i$  en faisant les mêmes hypothèses simplificatrices ?

## II-2 Étude calorimétrique

Dans but d'utiliser correctement les résultats potentiométrique nous avons réaliser les mesures calorimétriques sur les mêmes systèmes que précédemment ( tableau C ). Rappelons que dans ces conditions l'effet thermique

$$Q_{\text{tot}} = Q_r + Q_m$$

De plus au cours d'expérience préliminaires, nous avons évalué les chaleurs de mélanges  $Q_m$  des systèmes suivants :



HCl , LiCl , NaCl , NaClO<sub>4</sub> .

Si  $k$  est le rapport  $Q_m^0 / Q_m^0$  on constate que  $k$ , peut être, dans les conditions de mesures considérées comme indépendant de la nature de l'électrolyte MX mais varie avec  $m$ .

b) [ eau + KCl (  $m_1$  ) + HCl ( 0,1 M ) ] + [ eau + KAuCl<sub>4</sub> (  $m_0$  ) + HCl ( 0,1 M ) ]  
selon le même mode opératoire qu'en a) soit  $Q_m^0$  la chaleur de mélange .

Compte tenu des observations faites en a) et de la faible valeur de  $Q_m^0$  par rapport à  $Q_m^0$ , l'évaluation de la chaleur de mélange  $Q_m$  dans le cas de mesures effectives peut être faite à partir de  $Q_m^0$  par la relation  $Q_m = k \cdot Q_m^0$  avec une précision satisfaisante pour toute valeur de  $v \text{ cm}^3$  de KBr ajouté .

Il nous a ainsi été possible de déterminer les quantités de chaleurs  $Q_r$  en fonction du volume de KBr (  $m_1$  ) ajouté dans  $v_0 \text{ cm}^3$  de KAuCl (  $m_0$  ) .

En admettant , ce qui est en accord avec les hypothèses concernant les activités des systèmes , Que l'enthalpie  $\Delta H_i'$  de la réaction :

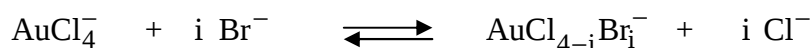


est constante dans tout le domaine de force ionique. Soit  $\Delta H_r$  la quantité de chaleur rapportée à 1 kg d'eau .

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^4 A_i \Delta H_i'$$

$A_i$  étant la molalité du complexe  $\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-$  dans ce système d'unité :

Pour calculer les  $\Delta H_i'$ , qui sont donc les enthalpies correspondant à la réaction :



Le calcul des  $\Delta H_i'$  se réduit à la résolution d'un système de quatre équations à quatre inconnues si l'on connaît les  $A_i$  qui sont par ailleurs déterminées par potentiomètre.

Le calcul par la méthode des moindres carrées à conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned}\Delta H_1' &= -15940 \pm 50 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_2' &= -31880 \pm 100 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_3' &= -45540 \pm 150 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_4' &= -59200 \pm 200 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

Notant dès à présent un excellent accord avec la valeur déterminée par Abegg (2) .

Sachant que pour les réaction successives  $\Delta H_i = \Delta H_1' - \Delta H_{i-1}'$  on trouve :

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= -15940 \pm 50 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_2 &= -15940 \pm 50 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_3 &= -13660 \pm 50 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta H_4 &= -13660 \pm 50 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

**On constate que les enthalpies de substitution des deux premières réactions sont sensiblement égales ainsi d'ailleurs que les deux dernières.**

On remarque également l'influence importante de la connaissance précise des valeurs des  $K_i$ . En effet, à partir de données calorimétriques très voisines, G. Cudey ayant utilisé des  $K_i$

différents trouve des  $\Delta H_i$ , certes du même ordre de grandeur mais par contre les valeurs de  $\Delta H_3$  et  $\Delta H_4$  sont données supérieures à  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$ .

Nous avons vu qu'au cours de ces mesures, aussi bien potentiométriques que calorimétriques, la force ionique du milieu réactionnel variait de 0,1 à 0,15 M. Les résultats obtenus sont en accord avec le fait que cette faible variation n'a pas d'influences visibles sur les grandeurs thermodynamiques du système. Mais, en est-il de même pour de plus grandes variations de la force ionique ?

C'est pour répondre à cette question que nous nous sommes proposés de poursuivre ce travail dans les milieux de forces ioniques différentes les unes des autres ( 1M ; 0,75 M ; 0,50 M et 0,35 M ) fixées par un sel de fond , à savoir dans un premier temps  $\text{NaClO}_4$  . Bien entendu pour une série de mesures donnée les solutions sont préparées de telle sorte que la force ionique reste constante.

Nous nous proposons de reprendre le même plan de travail que celui qui vient d'être présenté à savoir :

- Étude potentiométrique pour la détermination des  $K_i$ .
- Étude calorimétrique pour celle des  $\Delta H_i$ .

Cela n'a pas été possible pour des raisons techniques. En effet, si l'état de surface des électrodes  $\text{AgBr/Ag}$  ne demeure pas parfait, il peut se produire une réaction entre l'argent de l'électrode et l'or (  $\text{Au III}$  ) du complexe . Dans ce cas , la f.e.m. de la pile n'a plus de rapport avec la concentration des ions  $\text{Br}^-$  en solution .

Cette destruction de l'état de surface intervient automatiquement après une durée d'utilisation qui varie selon la concentration des ions chlorures dans la solution; et il est impossible de ne pas utiliser ceux ci car ils sont indispensables si l'on veut " observer " l'avancement des réactions de substitution pour des valeurs intermédiaires.

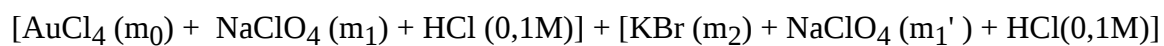
De plus, l'expérience a montré que l'utilisation de ces électrodes était totalement incompatible avec la présence de perchlorates (  $\text{ClO}_4^-$  ) dans les solutions qui provoquent la destruction de l'électrode.

Compte tenu de ces remarques nous avons du envisager un autre plan de travail basé sur le raisonnement suivant :

La connaissance des  $K_i$  dans un milieu donné, compatible avec l'utilisation des électrodes, permet de calculer la concentration de tous les complexes en solution. Une mesure de la densité optique de la même solution par spectrométrie ultraviolet permet en résolvant le système :

$$(D.O.)_{\lambda} = \sum_i \epsilon_i(\lambda) C_i$$

d'obtenir les coefficients d'absorption molaires  $\epsilon_i$  de chacun des complexes. Après avoir vérifié sur des solutions de  $AuCl_4$  et  $AuBr_4$  en milieu  $NaClO_4$  que la force ionique du milieu ne faisant pas varier les  $\epsilon_i(\lambda)$ , nous avons étudié par cette technique, à force ionique constante différents mélanges :



et par la même relation que ci-dessus, les  $\epsilon_i(\lambda)$  étant connus, déduire des (DO) mesurées les  $C_i$ , l'autre partie des mesures étant la calorimétrie .

**Ces deux techniques ainsi que l'appareillage utilisé et le protocole de mesure sont présentées dans le chapitre II .**

## CHAPITRE II

## TECHNIQUE DE MESURE APPAREILLAGE PROTOCOLE

Au cours des études théoriques relatives aux systèmes sièges de plusieurs équilibres successifs, nous avons montré que l'accès aux grandeurs thermodynamiques nécessitait :

- La détermination des avancements des réactions à l'équilibre par une méthode de " comptage des particules présentes ".

- La détermination de la chaleur de réaction  $Q$  résultant du mélange progressif des réactifs.

Il est évidemment nécessaire que les systèmes étudiés dans les deux cas soient comparables de manière à établir des relations entre les résultats obtenus à partir des deux techniques.

Nous avons montré dans le chapitre I que la potentiométrie et la calorimétrie permettaient parfaitement cette cohérence. Nous nous proposons, d'utiliser ces deux méthodes pour étudier le comportement des ions tetrachloroaurates III mis en présence d'ions bromures; dans le cas où la force ionique est maintenue constante au cours du mélange par la présence d'un " *sel de fond* " de concentration adéquate; en l'occurrence le perchlorate de sodium; choisi en raison du fait que les ions perchlorates sont réputés "liguants faibles".

Malheureusement ; ainsi que nous l'avions d'ailleurs précisé ,les électrodes AgBr/Ag ne peuvent être employées dans un tel milieu .Il fallait donc trouver une autre technique de comptage des particules. Nous avons retenu la spectrométrie U.V. qu'au départ nous proposons d'utiliser à titre de " méthode test ".

Dans ce chapitre, nous présentons successivement les deux méthodes de mesures à savoir :

- La calorimétrie
- La spectrométrie U.V.

ainsi que les protocoles de mesures adaptés dans chaque cas .

### 1ère Partie : La calorimétrie

Le calorimètre utilisé est un " microcalorimètre à conduction" de Tian-Calvet qui a été aménagé de telle sorte que nous puissions réaliser les mesures dans les conditions imposées par le système étudié.

En particulier, pour profiter de sa grande sensibilité de l'ordre de  $4.10^{-3}$  J/ heure même pour des quantités de chaleurs relativement importantes de l'ordre de quelques joules, il nous a semblé judicieux d'étaler les effets thermiques dans le temps par une adjonction programmée couplée avec un système d'agitation .

L'utilisation de ces dispositifs est rendue possible par le principe de fonctionnement de l'appareil. Aussi, il nous a paru judicieux de présenter brièvement cet appareil. En conséquence, dans cette première partie, nous exposons successivement :

- Le calorimètre et son principe de fonctionnement .
- Le dispositif d'adjonction programmée .
- Le dispositif d'agitation .
- Le protocole de mesure utilisé .

### I - LE MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET



Fig II A : LE MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET

#### I-1 Description de l'appareil

La partie essentielle du calorimètre est l'élément microcalorimétrie (fig. II B ), dans lequel, on peut introduire le récipient de mesure, une cellule cylindrique de 17 mm de diamètre et de 100 mm de hauteur, dans lequel se produit le phénomène thermique étudié. Bien entendu ce

réceptacle est mobile et doit pénétrer dans l'élément microcalorimétrie de manière à assurer le meilleur contact thermique possible.

La douille, recevant la cellule constitue ce que nous appelons l'enceinte interne, est en contact avec une série de soudures (environ 300) associées en deux piles thermoélectriques. L'autre série de soudures est en contact avec les parois internes d'un cylindre aménagé dans un bloc d'aluminium que l'on appellera l'enceinte externe. Les piles thermoélectriques ont un double rôle:

- Conducteur thermique
- Détecteur de l'écart de température entre les deux enceintes .

Le microcalorimètre comprend en réalité plusieurs (2 ou 4) de ces éléments associés par paires (fig. II C ) et montés en opposition. L'utilité de ce dispositif apparaîtra au cours de l'étude du fonctionnement .

### I-2 - Principe de fonctionnement du calorimètre

La conception de l'appareil est tel que le flux de chaleur entre l'enceinte interne et externe est proportionnel à la quantité totale de chaleur dissipée ou absorbée par la réaction (G.BEY(14)).

Soit un effet thermique produit au sein de la cellule de mesure :

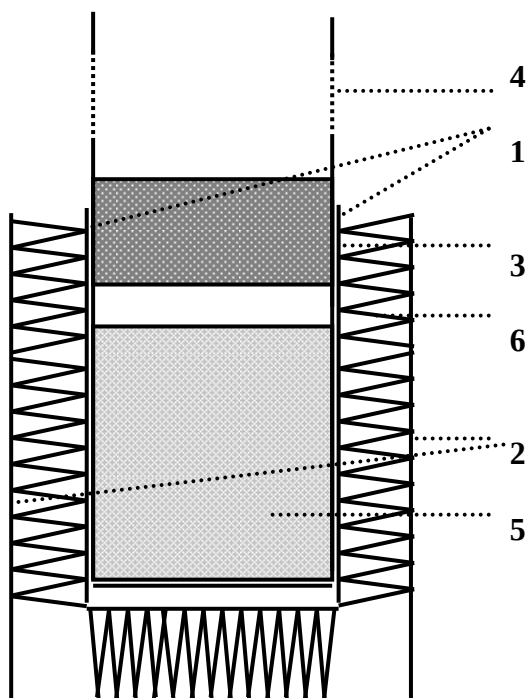
- $\theta_i$  est la température de l'enceinte interne .
- $\theta_e$  La température de l'enceinte externe .

On peut admettre que  $\theta_e$  est constante par construction .

Chaque thermocouple de la pile délivre une f.e.m. proportionnelle à l'écart (  $\theta_i - \theta_e$  ); si cet écart n'est pas très important.

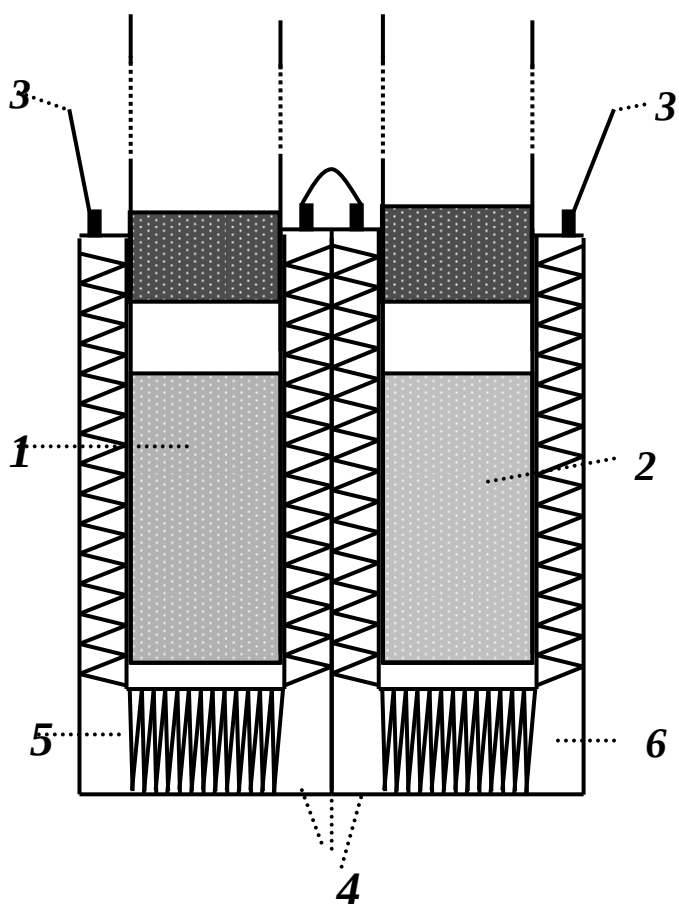
Une pile de  $n$  thermocouples délivrera une f.e.m. proportionnelle à  $n$  d'une part et à  $\Delta\theta = (\theta_i - \theta_e)$  d'autre part .

C'est cette f.e.m. qui est enregistrée et qu'il faut relier à l'effet thermique .



**Fig II B : Élément microcalorimétrique**

1. Enceinte interne.
2. Enceinte externe.
3. Douille.
4. Canne de verre.
5. Cellule de mesure.
6. Assemblage de thermocouple (pile de thermocouple ou fluxmètre.)



**Fig II C : Mesure différentielle**

1. Cellule de mesure.
2. Cellule de référence.
3. Fils vers le galvanomètre.
4. Enceinte externe commune.
5. Élément calorimétrique de mesure.
6. Élément calorimétrique de référence.

Pour illustrer ce qui vient d'être exposé analysons un enregistrement du signal délivré par la thermopile (fig. II D) (thermogramme) à la suite d'un effet thermique de puissance constante (effet joule par exemple) dissipé dans la cellule.

Ce thermogramme peut être découpé en trois zones à savoir :

- A.B : Aucun effet thermique  $\Delta\theta = (\theta_i - \theta_e) = 0$ , la f.e.m. délivrée est nulle ce qui se traduit par une ligne horizontale de déviation nulle sur l'enregistreur A.B est la ligne de base ou "zéro expérimental".

- B.C : Production d'un effet thermique à puissance constante  $\theta_i$  croît et l'écart  $\Delta\theta$  croît de même façon jusqu'en E (enregistrement B.E).

A partir de E, le flux thermique est tel qu'il compense exactement la puissance fournie : régime permanent de E à C' avec une déviation constante  $h$ .

- C.D : A partir de C suppression de l'effet thermique et retour à l'équilibre de température entre les deux enceintes (enregistrement C'D).

Théoriquement, la déviation  $h$  est proportionnelle à la puissance dissipée par la cellule soit :

$$h = k \cdot P$$

Le thermogramme de la (fig. II E) confirme cette hypothèse.

Un tel thermogramme permet l'étalonnage en puissance. Soit la détermination du coefficient  $k$  relatif à l'ensemble calorimètre chaîne de mesure si  $P$  est constante.

Comment accéder à la quantité de chaleur  $Q$  dans ce cas

$$\delta Q = P \cdot dt \quad \text{où} \quad Q = P \cdot t$$

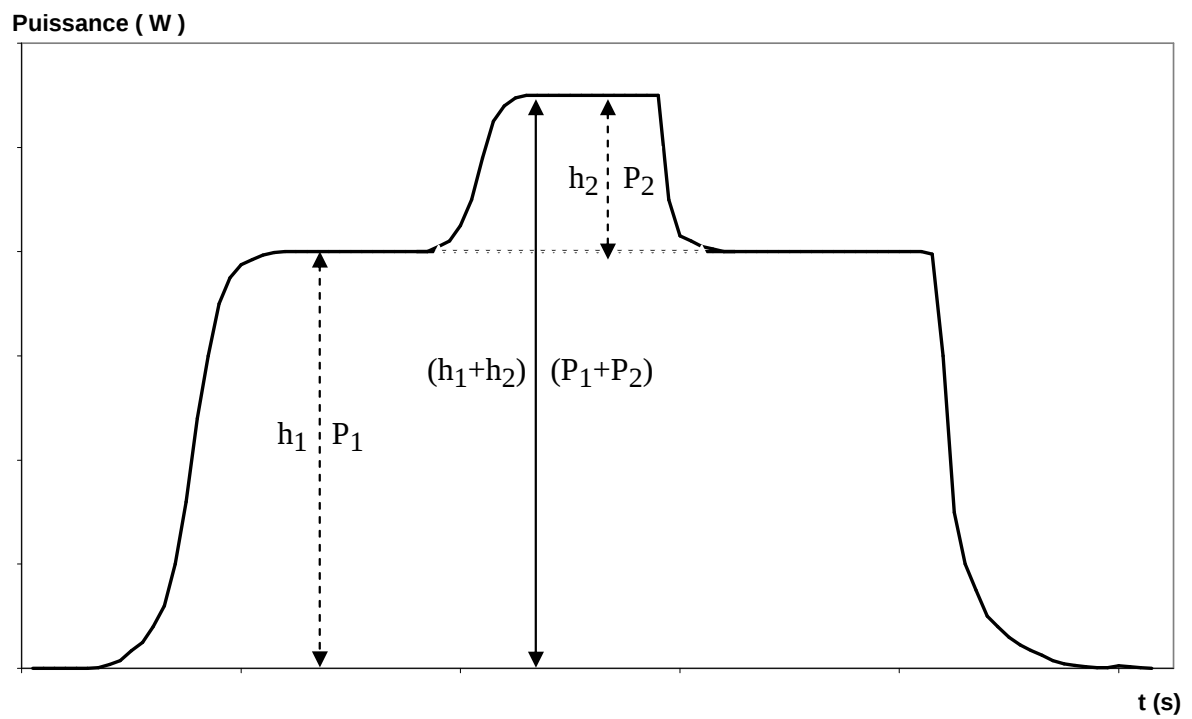
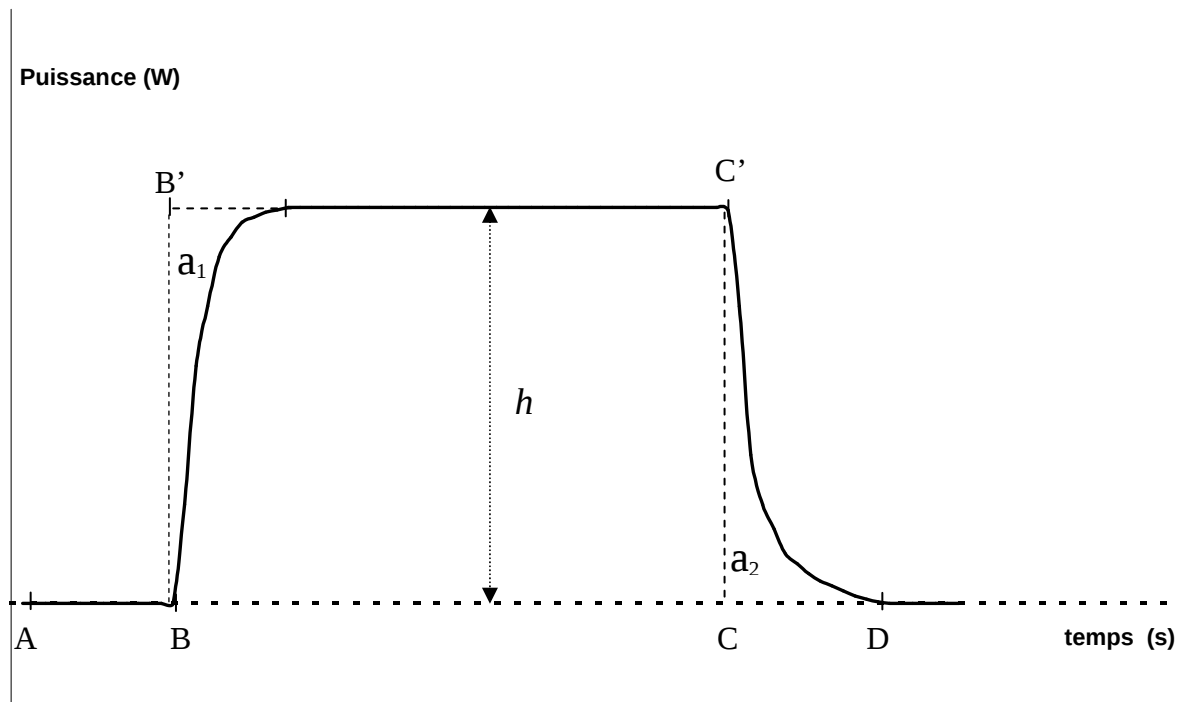
$$\text{en } B : P = 0 \qquad Q = 0 \qquad B' : P = P_{\max}$$

La droite BC représente la durée de l'expérience, à condition de connaître la vitesse  $v$  de déroulement du papier.

Dans ces conditions l'aire du rectangle BB'C'C est proportionnelle à la quantité de chaleur  $Q$ . Soit  $A$  cette aire

$$A = h \cdot (v \cdot t) \quad \text{et} \quad Q = K \cdot a$$

En fait le thermogramme permet de déterminer une aire comprise entre la ligne de base et l'enregistrement. Cette aire mesurable, ne peut permettre d'obtenir  $Q$  qu'à condition que  $a_1 = a_2$ .



$$\frac{h_1}{P_1} = \frac{h_2}{P_2} = \frac{h_1 + h_2}{P_1 + P_2} = k$$

En conséquence, l'appareil peut être étalonné de deux manières différentes :

- *En déviation* : mesure de  $h$  en régime permanent (accès à la puissance débitée) .
- *En aire* : Mesure de l'aire " $A$ " obtenu à partir de quantités de chaleurs connues .

Le bon fonctionnement du calorimètre nécessite que dans le cas décrit dans la figure (fig II D) , les deux étalonnage conduisent à la même quantité de chaleur .

En réalité, la déviation est proportionnelle non pas à  $\theta_i$  mais à  $\Delta\theta = (\theta_i - \theta_e)$  et correspondance de  $P$  avec  $h$  ou de  $Q$  avec  $a$  n'est correct que si  $\theta_e$  demeure constante pendant toute la durée de la mesure . Cette condition est quasiment impossible à réaliser compte tenu de la sensibilité.

Pour éliminer cette cause d'erreurs, On utilise un montage en différentiel entre deux cellules .

### I 3- Le Montage différentiel . Son intérêt

les éléments microcalorimétriques sont associés par paires par un montage différentiel. Il en résulte qu'au cours d'une manipulation, on dispose d'une cellule dite " Cellule de mesure " l'autre servant de référence.

De cette façon, toute perturbation indépendante de la manipulation affectera de la même façon les deux cellules, ne perturbera le signal.

Étudions le signal délivré par un couple de cellules :

#### Élément 1 :

$\theta_{i1}$  ,  $\theta_{e1}$  son coefficient de proportionnalité  $k_1$   
signal délivré  $E_1 = k_1 (\theta_{i1} - \theta_{e1})$

#### Élément 2 :

$\theta_{i2}$  ,  $\theta_{e2}$  son coefficient de proportionnalité  $k_2$   
signal délivré  $E_2 = k_2 (\theta_{i2} - \theta_{e2})$

Signal différentiel délivré par le montage en opposition :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = k_1 (\theta_{i1} - \theta_{e1}) - k_2 (\theta_{i2} - \theta_{e2})$$

L'appareil est construit de telle sorte que en cours normal d'utilisation  $\theta_{e1} = \theta_{e2} = \theta_e$

Dans ces conditions :

$$\Delta E = k_1 \theta_{i1} - k_2 \theta_{i2} + \theta_e (k_2 - k_1)$$

Pratiquement il n'est possible d'avoir deux éléments rigoureusement identiques; il est donc indispensable de réguler la température de l'appareil pour avoir  $\theta_e$  constant . Dans ces conditions et en absence d'effet thermique dans les deux cellules.

$$\theta_{i1} = \theta_e \quad \theta_{i2} = \theta_e$$

Il en résulte  $\Delta E = 0$ ; la ligne de base correspond bien , dans ce cas à un "zéro expérimental " .

Si la cellule de mesure (élément 1 par exemple) est le siège d'un effet thermique ,  $\theta_{i1}$  varie, le signal  $\Delta E$  s'écrit :

$$\Delta E = k_1 ( \theta_{i1} - \theta_{e1} ) - \underbrace{k_2 ( \theta_{i2} - \theta_{e2} )}_0 = k_1 ( \theta_{i1} - \theta_{e1} )$$

Le signal recueilli dépend donc uniquement :

- de  $\theta_{i1}$  donc de l'effet thermique
- de  $k_1$  donc des caractéristiques thermoélectrique de l'élément de mesure.

Il reste à relier le signal observé à l'effet thermique produit dans la cellule, ce qui nécessite un étalonnage préalable. Les conditions de mesures étant strictes, l'étalonnage doit être fait en respectant ces mêmes conditions. Pour en définir les modalités il est nécessaire de connaître " l'équation du calorimètre" .

#### I-4- Établissement de l'équation du calorimètre

Considérons une puissance thermique  $P$  développée dans la cellule de mesure .

- Une partie de cet effet thermique est dissipée dans l'appareil (flux thermique sortant) proportionnellement à l'écart (  $\theta_i - \theta_e$  )

$$\varphi = p ( \theta_i - \theta_e ) = p \Delta\theta \quad [1-4]$$

- L'autre partie sert à échauffer la cellule. Si on appelle  $\mu$  sa capacité calorifique , cette seconde partie correspond à

$\mu \Delta\theta_i$  or  $\Delta\theta_i = \Delta\theta$  puisque  $\theta_e$  est constant

et au départ  $\theta_i = \theta_e$  .

L'effet thermique globale correspondant à la puissance  $P$  peut se mettre sous la forme :

$$P = p \Delta\theta + \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt} \quad [2-4]$$

La f.e.m.  $E$  délivrée est proportionnelle à  $\Delta\theta$  et la chaîne de mesure émet un signal  $h$  ( déviation par rapport à la ligne de base ) également proportionnel à  $\Delta\theta$  soit :

$$h = g . \Delta\theta \quad [3-4]$$

( g est une constante caractéristique de la chaîne de mesure ).

$$\text{d'où} \quad \Delta\theta = \frac{h}{g} \quad \text{d'où} \quad d(\Delta\theta) = \frac{1}{g} dh$$

$$P = \frac{p}{g} h + \frac{\mu}{g} \frac{dh}{dt} \quad [4-4]$$

Dans cette relation  $\frac{p}{g}$  et  $\frac{\mu}{g}$  sont des constantes caractéristiques de l'ensemble (calorimètre, cellule et chaîne de mesure) .

Remarquons que le second terme du 2ème membre de cette équation est nul dans le cas de tous les régimes permanents ce qui rend les signaux indépendants de la capacité calorifique donc du contenu de la cellule de mesure .

#### I-5- Étalonnage des couples d'éléments microcalorimétriques

Il est nécessaire de pouvoir relier simplement le thermogramme enregistré à l'effet thermique inconnu .

Soit un effet thermique Q tel que :

$$Q_0^t = \int_0^t P(t) dt$$

d'après la relation [4-4]

$$Q_0^t = \underbrace{\int_0^t \frac{p}{g} h(t) dt}_I + \underbrace{\int_{h(0)}^{h(t)} \frac{\mu}{g} dh}_{II} \quad [5-4]$$

Terme I :  $\frac{p}{g} \int_0^t h(t) dt$

L'intégrale représente l'aire a sous le thermogramme d'où  $I = \frac{p}{g} a$

Terme II :

$$\frac{\mu}{g} \int_{h(0)}^{h(t)} dh = \frac{\mu}{g} h(t) - h(0)$$

En travaillant de telle sorte que l'enregistrement reviennent à la ligne de base  $h(t) = h(0)$  le terme II est nul d'où :

$$Q_0^t = \frac{p}{g} A \quad [6-4]$$

On s'affranchit ainsi de l'influence de la capacité calorifique de la cellule. Après l'étalonnage, la réalisation des mesures nécessite :

- Le mélange des réactifs en évitant les effets parasites dus aux écarts de températures.
- L'homogénéisation de ce mélange par un dispositif d'agitation approprié.

## II - Les aménagements extérieurs au calorimètre

### II 1 - But à atteindre

Le mélange de  $V \text{ cm}^3$  du réactif (1) à  $v \text{ cm}^3$  du réactif (2) en une seule opération donne en général lieu à un effet thermique dont la valeur dépasse et de loin la sensibilité la plus faible de l'appareil. De plus, une telle opération conduit à un point de mesure, d'où des délais très longs pour obtenir une série de valeurs exploitable.

En outre, l'homogénéisation du mélange de deux réactifs doit être réalisée le plus rapidement possible sans effet parasites notables.

Pour arriver à nos fins, nous avons mis au point un dispositif d'agitation et un appareil d'injection programmée.

### II- 2 - L'agitation

Tout système d'agitation produit au sein de la cellule un effet thermique parasite quasiment impossible à évaluer. Dans le cas du calorimètre de Calvet, il suffit que cet effet parasite soit constant au cours du temps.

En effet, dans ces conditions, l'agitation conduit à un régime permanent qui se traduit par une ligne de base ainsi que le montre la figure (fig. II-H). Il est alors aisé de la déduire de l'effet thermique global.

Dans ce but, nous avons réalisé le dispositif d'agitation représenté sur la figure (fig. II-F). Le problème était surtout d'obtenir une puissance réglable et surtout constante durant plusieurs heures.

Ceci a été obtenu par l'emploi d'un électroaimant agissant sur l'agitateur par des impulsions régulières programmées par un dispositif à cames. A l'essai nous avons pu observer une remarquable stabilité de l'effet thermique parasite. Ainsi d'ailleurs qu'une rapide homogénéisation du mélange.

### II- 3 - L'injection linéaire

Comme nous l'avons indiqué dans l'étude du fonctionnement du calorimètre, le signal recueilli, pour une sensibilité donnée est proportionnel à la puissance débitée dans la cellule or l'adjonction de  $v \text{ cm}^3$  de réactif s'accompagne d'un effet thermique  $Q$ , la puissance dépend bien entendu de la durée de l'adjonction. Dans le cas de réaction chimique rapide la puissance débitée est en générale très importante. On dispose alors de deux solutions à savoir:

- Diminuer suffisamment la sensibilité de la détection pour enregistrer la totalité du signal relatif à la quantité de chaleur  $Q$ .

- Étaler suffisamment dans le temps l'effet thermique  $Q$ , de telle sorte que la puissance émise soit compatible avec les capacités de l'appareil tout en conservant une sensibilité très intéressante.

Pour des raisons évidentes, nous n'avons pas retenu la première solution ce qui nous a amené à mettre au point un dispositif d'injection linéaire dans le temps. Pratiquement, ce système peut être défini comme composé de deux parties indépendantes que nous présenterons séparément

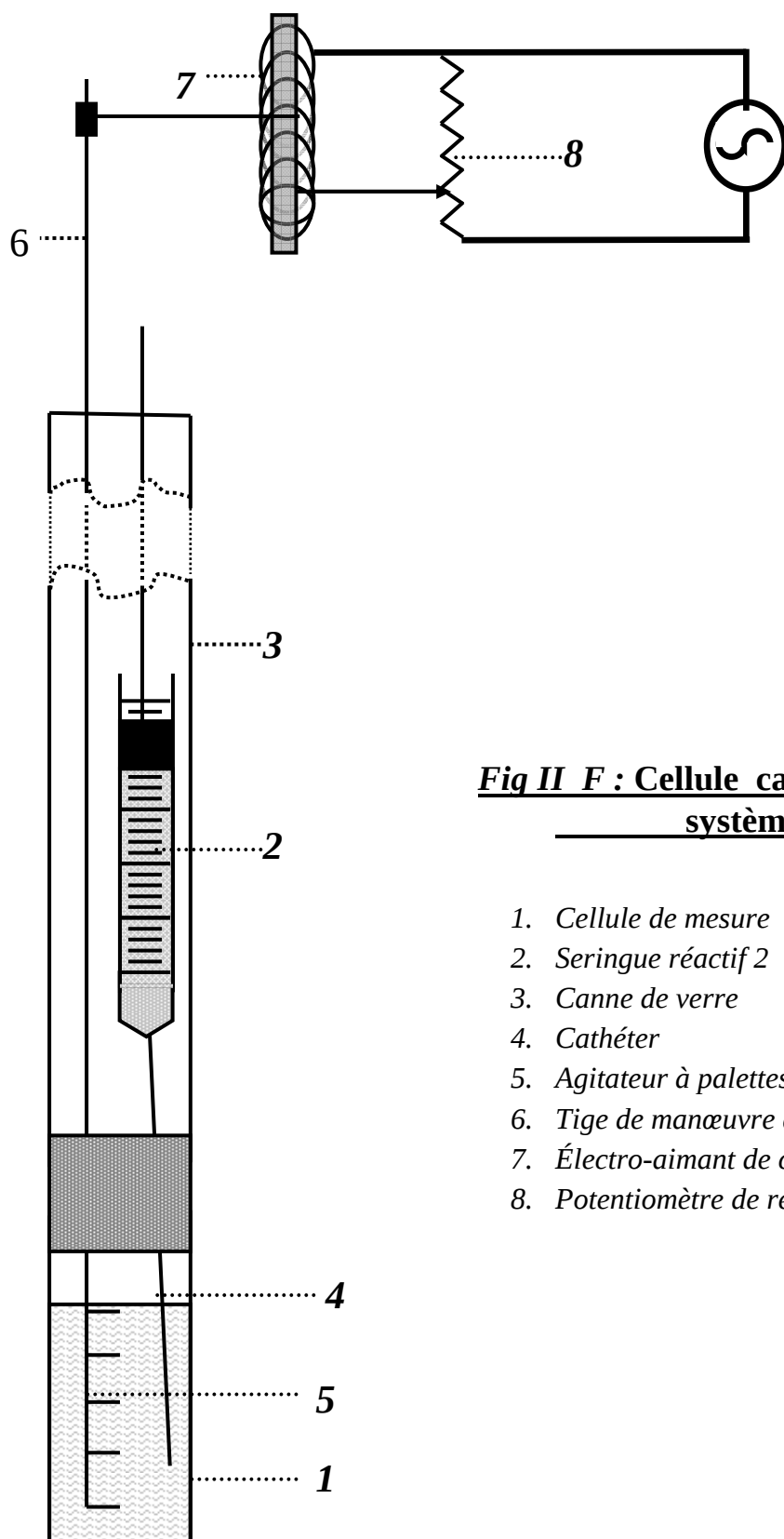
### II 3 a - Réservoir à réactif

Les problèmes résultants du mélange de deux solutions sont de deux ordres.

- Appréciation précise du volume .

- Températures des solutions (réactif 1 et réactif 2) doivent être rigoureusement identiques au moment du mélange ou , tout au moins, la différence entre leurs températures doit être suffisamment faible pour que l'effet parasite qui pourrait en résulter demeure inférieur à la sensibilité de l'appareil .

Pour atteindre ce double but, nous avons tout d'abord réalisé le montage de figure ( fig II F)..



**Fig II F : Cellule calorimétrique avec système d'agitation**

1. Cellule de mesure
2. Seringue réactif 2
3. Canne de verre
4. Cathéter
5. Agitateur à palettes
6. Tige de manœuvre de l'agitation
7. Électro-aimant de commande
8. Potentiomètre de réglage

Il s'agit d'une seringue à injection montée dans la canne de verre qui supporte la cellule de mesure. Cette seringue est placée immédiatement au-dessus de la cellule et, le dispositif étant en place, elle se trouve dans le bloc calorimétrique. La seringue contenant, par exemple, le réactif 1, est munie d'un cathéter en Téflon qui traverse le bouchon et plonge dans le réactif 2 contenu dans la cellule. Pour éviter un mélange prématuré des réactifs, le cathéter est obstrué par de la graisse au silicone.

Le piston de la seringue est prolongé par une tige traversant toute la canne et permettant la manœuvre de l'extérieur. Cette manœuvre étant réalisée par un " dispositif propulseur " que nous décrivons maintenant.

### II 3-b - Le "dispositif propulseur"

Ce système doit avant tout posséder les qualités suivantes :

- D'une part , reproductibilité et linéarité parfaites du mouvement de translation transmis au piston de la seringue .

- D'autre part , conception telle que les imperfections éventuelles des pièces en mouvements ne nuisent à la régularité de l'injection .

Nous avons retenu le principe du treuil à tambour 14 représenté sur la figure (fig II G).

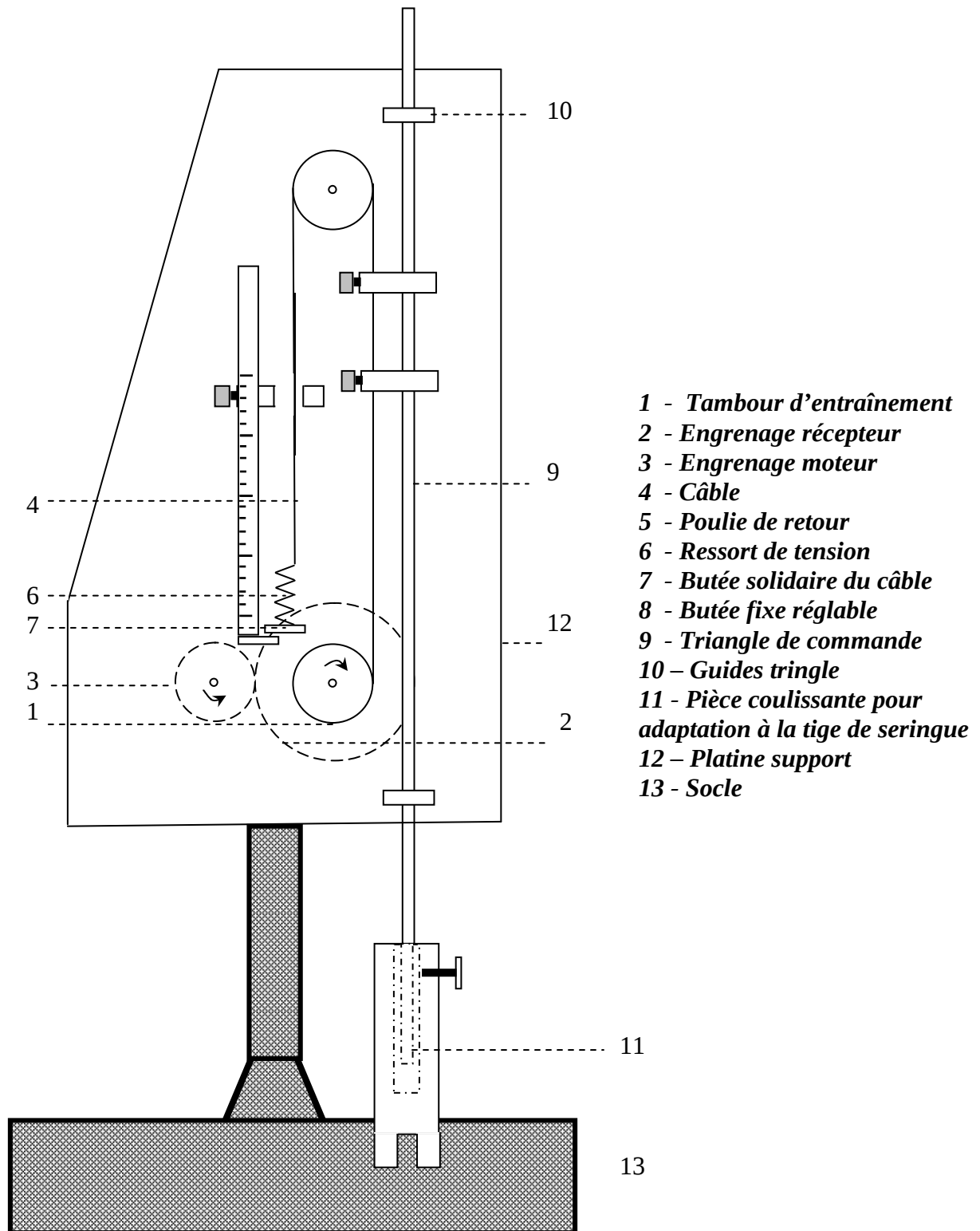
Le tambour d'entraînement usiné avec précision est entraîné par un moteur synchrone. Un câble d'acier ( corde à piano de 0,3 ou 0,4 mm de diamètre ) est de trois tours morts sur ce tambour par un dispositif à ressort avec poulie de retour .

Le ressort porte une butée permettant un arrêt automatique en fin de course et une remise en position initiale.

Pratiquement, le "dispositif propulseur" est monté sur une platine usinée solidaire d'un socle lourd qui en assure la stabilité (fig. II G ). Ce socle s'encastre entre les quatre puits de cellule du calorimètre. La platine pivote de manière à présenter le poussoir à l'une ou l'autre des cellules. Un jeu d'engrenages interchangeables intercalé entre le moteur et le tambour permet le choix des vitesses d'injection (actuellement, nous disposons de sept vitesses, la plus grande étant de  $1 \text{ cm}^3$  en 12 minutes, la plus faible étant de  $1 \text{ cm}^3$  en 5 heures ).

### II-3-c - Étalonnage :

La vitesse d'adjonction est fonction de l'ensemble du système et en particulier de la seringue utilisée. Nous avons vérifié par gravimétrie que la linéarité et la reproductibilité répondaient aux exigences fixées au départ à savoir  $\frac{\Delta v}{v} \leq 5 \cdot 10^{-3}$



**Fig II G : Le "dispositif propulseur"**

Nous disposons donc d'un appareillage capable de réaliser, sans effets parasites des mélanges homogènes de réactifs . De plus compte tenu de la linéarité de l'adjonction en fonction du temps il nous a été possible, à partir d'une seule opération de déterminer  $Q = f(v_{ajouté})$  pour différentes valeurs de  $v$  entre 0 et  $v$  maximum .

Compte tenu des cellules et des seringues utilisées, les gammes de mesures possible sont les suivantes :

- Dans la cellule  $V = 10 \text{ cm}^3$  de réactif II .
- Injection de  $0 < v < 1.5 \text{ cm}^3$  de réactif I .

C'est compte tenu , de ces impératifs techniques que nous choisissons les concentrations relatives des deux réactifs pour obtenir l'état final désiré .

La figure (fig. II J) représente l'enregistrement du thermogramme résultant de l'injection progressive de  $v \text{ cm}^3$  d'une solution  $0,25 \text{ M}$  de bromure de potassium dans  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution  $10^{-2} \text{ M}$  en tetrachloroaurate III.

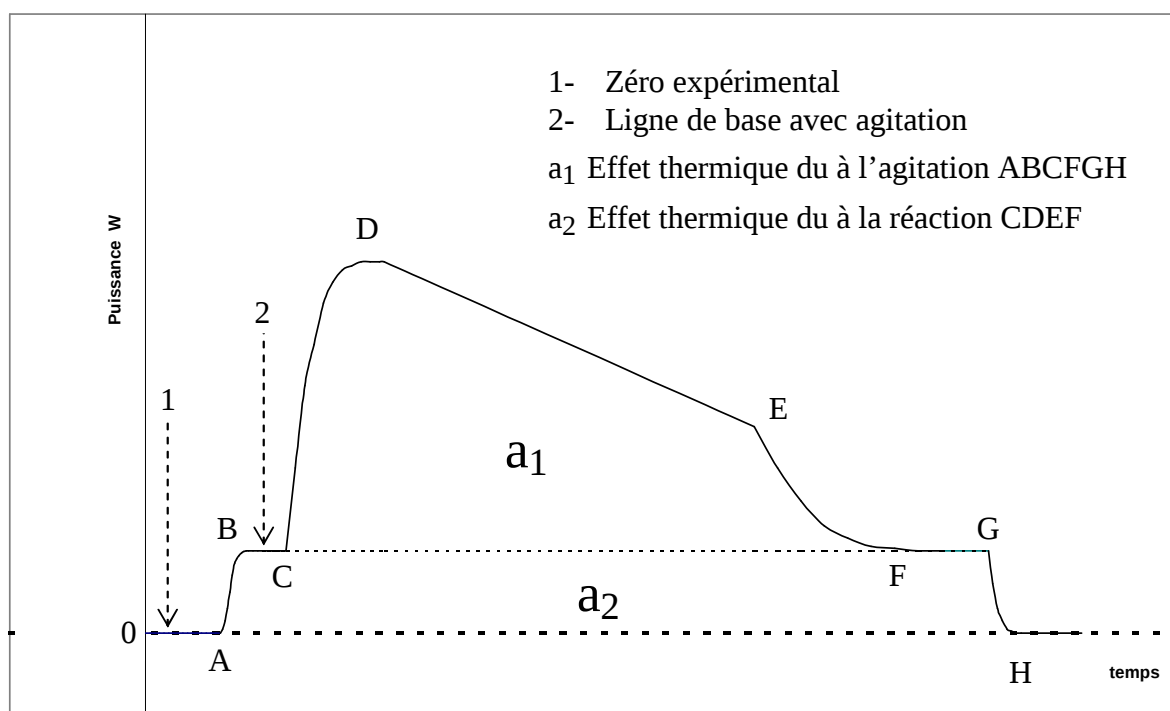
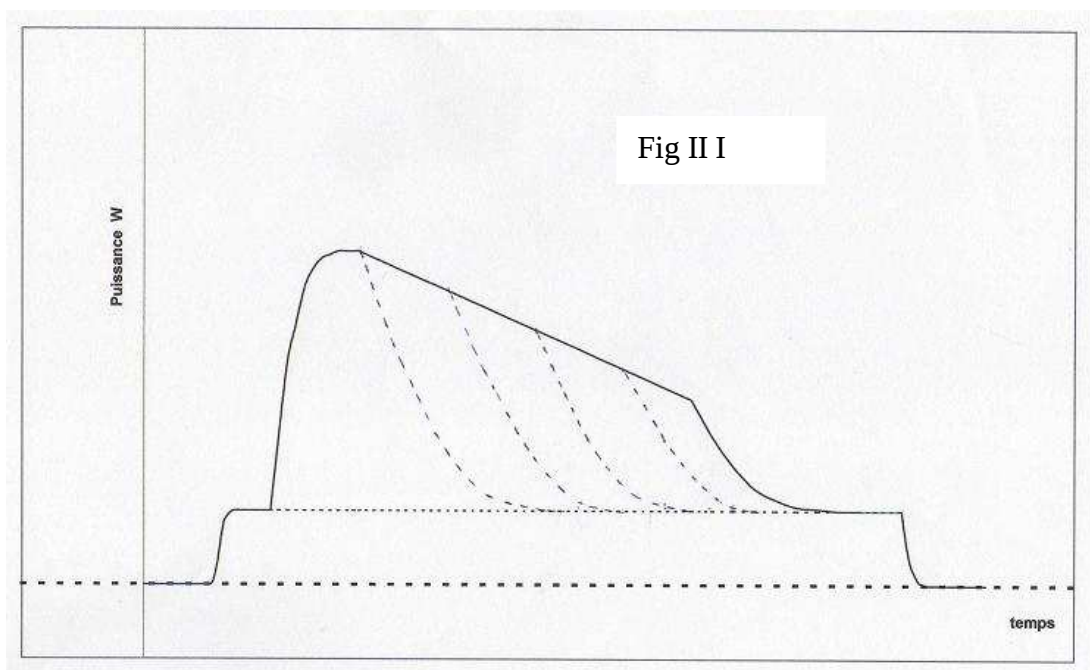


Fig II H : thermogramme effet thermique agitation et réaction chimique

Ce thermogramme peut être découpé sur des intervalles de temps correspondant chacun à  $0,1 \text{ cm}^3$  ( fig II I ) ; l'allure des courbes en pointillés a été déterminée expérimentalement et bien entendu , nous avons vérifié que les résultats ainsi obtenus coïncident avec ceux des thermogrammes correspondant à des ajouts discontinus de volumes globaux  $v$  correspondants.

De cette façon, avec un seul thermogramme, résultant de l'injection continue, nous obtenons dans le cadre de nos travaux 12 points expérimentaux pour des volumes cumulés de  $0,1 \text{ cm}^3$  à  $1,4 \text{ cm}^3$ .



## 2ème Partie : La spectroscopie U.V.- visible

Les complexes  $\text{AuCl}_{4-m}\text{Br}_m^-$  absorbent dans l'U.V. entre 300 et 400 nm. Les spectres d'absorption des complexes mixtes sont intermédiaires entre le spectre de l'aurichlorure et celui de l'auribromure. Il sont d'autant plus déplacés vers les grandes longueurs d'ondes que la substitution du chlorure par le bromure est plus importante.

Pour une longueur d'onde  $\lambda$  déterminée on mesure la densité optique ( D.O. ) de la solution qui dépend :

- Des coefficients d'extinction molaires  $\epsilon_i(\lambda)$  de chaque espèce présente .
- Des concentrations de chacune des espèces .

soit 
$$(\text{D.O.})_\lambda = \sum_i C_i \cdot \epsilon_{i,\lambda} \cdot l$$

$l$  : étant le parcours optique dans la cellule de mesure .

A priori pour un mélange de  $v \text{ cm}^3$  de bromures  $C_1$  et  $V \text{ cm}^3$  de  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0$ , il y'a cinq complexes présents donc dix inconnues, à savoir les  $C_i$  et les  $\epsilon_i(\lambda)$ . Si nous considérons que par d'autres mesures appliquées à ce même mélange, on obtient les  $C_i$ . Pour une longueur d'onde donnée, la détermination des  $\epsilon_i(\lambda)$  est possible à partir des mesures des (D.O.) pour un minimum de trois mélanges, étant entendu que, en ce qui concerne  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{AuBr}_4^-$  une mesure directe est réalisable.

Ceci suppose évidemment que les  $\epsilon_i(\lambda)$  ne varient pas avec les  $C_i$  ce qui impose de demeurer dans des domaines de concentrations compatibles avec l'application de la loi de Beer-Lambert .

Réciproquement , à partir de la relation :

$$(D.O.)_{\lambda} = \sum_1^5 C_i \cdot \epsilon_{i,\lambda} \cdot l$$

appliquée a un mélange quelconque. La connaissance des  $\epsilon_i(\lambda)$  permet, à partir de l'étude d'un même mélange à au moins cinq longueurs d'onde différentes, de calculer les  $C_i$  correspondants , et en déduire les  $K_i$  , les avancements  $x_i$  de chaque réaction .

Si on pose  $\Delta H_i$  l'enthalpie molaire de chaque réaction de substitution on peut écrire :

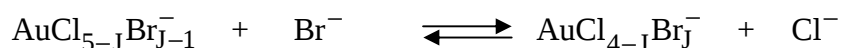
$$Q_r = \sum_{i=1}^4 x_i \Delta H_{iP,T}$$

et par conséquent l'étude calorimétrique d'au moins quatre mélanges réalisés dans des mêmes conditions qu'en spectroscopie UV-visible permet ,à priori, de déterminer les  $\Delta H_i$  relatifs à chacune des quatre réactions de substitution .

Ce tour d'horizon permet de préciser les conditions des deux séries de mesures envisagées et d'en définir le protocole de mesure .

### 3ème Partie : protocoles de mesure

Rappelons que nous nous proposons d'étudier l'influence de la force ionique du milieu sur les grandeurs thermodynamiques des réactions de substitution :



avec J variant de 1 à 4

#### I- Calorimétrie

Rappelons que par construction le *dispositifs* calorimétrique permet d'injecter un volume  $v$  de  $1,5 \text{ cm}^3$  maximum de réactif I dans un volume  $V= 10 \text{ cm}^3$  de réactif II . Compte tenu de ces impératifs et pour que les quatre enthalpies de substitution puissent être déterminées avec la même précision , le choix des concentrations des deux réactifs ,à savoir, les ions bromures et les ions tétrachloaurates III n'est pas indifférent .

En effet, si l'on examine la figure (fig II L) représentant l'avancement des quatre réactions; en fonction du rapport  $r = n(\text{Br}^-)/n(\text{AuCl}_4^-)$  ; on peut voir que l'avancement de la quatrième réaction de substitution ne devient notable qu'à partir de  $r = 2,5$ . Nous avons décidé

d'atteindre  $r$  de l'ordre de 3.5 à 4,0. Ce qui implique que,  $C_0$  étant la concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  et  $C_1$  celle des ions bromures, nous devons avoir  $\frac{C_1}{C_0} \approx 25$ .

De manière à pouvoir imposer la force ionique par un "sel de fond" d'une part; et à obtenir des effets thermique exploitables nous avons retenu  $C_0 = 10^{-2}$  M donc  $C_1 = 0,25$  M.

Pour la calorimétrie, nous avons donc préparé les solutions suivantes : Soit  $I$  la force ionique désirée

- Tétrachloroaurate  $\text{AuCl}_4^-$  :  $C_0 = 10^{-2}$  M

Cette solution doit contenir de l'acide chlorhydrique 0,1 M afin d'éviter l'hydrolyse et également un déplacement trop important des équilibres à la suite de l'adjonction des ions bromures.

On prépare donc par pesée une solution mère contenant pour 1 kg d'eau (I-0,1-0.01) moles de "sel de fond", en l'occurrence  $\text{NaClO}_4$  ou  $\text{KNO}_3$ .

On y dissout ensuite 0,1 moles d'acide chlorhydrique et 0,01 moles de  $\text{AuCl}_4^-$ .

Nous avons ainsi préparé pour chacun des deux "sels de fond" retenus des solutions pour des forces ioniques  $I = 1 ; 0,75 ; 0,50$  et  $0,35$  M.

- Solutions de bromures :  $C_1 = 0,25$  M

De même elle doit contenir HCl 0,1 M. La solution mère préparée par pesée contient pour 1 kg d'eau (I-0,25-0,1) moles de "sel de fond" ce qui explique que la force ionique la plus faible soit 0,35 M.

Bien entendu; si le "sel de fond" est  $\text{NaClO}_4$ , les bromures sont apportés par  $\text{NaBr}$ , et si le "sel de fond" est  $\text{KNO}_3$ , on utilise  $\text{KBr}$ .

Les solutions ainsi préparées seront mélangées dans le calorimètre de la façon suivante.

- Solution de bromure elle est introduite dans la seringue.

- Solution de tétrachloroaurate,  $10 \text{ cm}^3$  mesurés à la pipette sont placés dans la cellule de mesure qui est ensuite fixée à la canne de verre. Le tout est introduit dans le calorimètre, on attend, l'équilibre thermique (4 heures minimum) qui se traduit par une première ligne de base. On déclenche l'agitation et l'on observe alors une nouvelle ligne de base (fig II G). On démarre l'injection la vitesse retenue étant de  $1 \text{ cm}^3$  heure; l'adjonction dure 1h 30 mn. On attend alors le retour à la ligne de base avec agitation.

On mesure l'aire  $a(v)$  après "découpage" du thermogramme et à l'aide de la valeur de ( $\frac{p}{g}$ ) obtenu par étalonnage on en déduit les effet thermique correspondant en fonction du volume  $v$  ajouté.

## 2- Spectroscopie

Il aurait été judicieux d'utiliser les mêmes solutions qu'en calorimétrie .Malheureusement, l'absorption des différents complexes est trop importante pour conserver ces concentrations .

Nous avons donc utilisé des concentration plus faible , mais en veillant ,au cours des mélanges , a conserver le même rapport  $r = n(\text{Br}^-) / n(\text{AuCl}_4^-)$  pour les mêmes forces ioniques  $I$  le coefficient d'absorption  $\epsilon_i(\lambda)$  ne varient pas avec la concentration  $C_0$  .

Nous avons donc travaillé sur des mélanges de solutions suivante

- Tetrachloroaurates  $C_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$

contenant  $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} : 0,1 \text{ M} \\ \text{"sel de fond"} (I - 0.1 - 5 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/kg} \end{array} \right.$

- Solution de bromures  $C_1 = 0,025 \text{ M}$

contenant  $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} : 0,1 \text{ M} \\ \text{"sel de fond"} (I - 0.1 - 0,25) \text{ mol/kg} \end{array} \right.$

Pour respecter le rapport  $r$  , les mélanges ont été effectués à partir des mêmes valeurs de volumes  $v$  des solutions de bromures , mais avec 20 cm des solutions de tétrachloroaurates .

Signalons que les mélanges doivent être étudiés immédiatement après leur préparation , une évolution des solutions au cours du temps ayant été constatée .

Les mesures effectuées à l'aide spectrophotomètre " LAMBDA 9 UV/VIS/NIR PERKEN-ELMER " , équipé d'un système d'acquisition de données placé dans une salle climatisée. Pour des raisons pratiques on a utilisé des cellules de parcours optique de 1 cm .

# **CHAPITRE III**

## MESURES ET RESULTATS

Rappelons qu'à l'origine de ce travail, nous nous proposons de déterminer les grandeurs thermodynamiques des équilibres successifs de substitution des chlorures par des bromures dans les ions  $\text{AuCl}_4^-$  en utilisant deux techniques différentes relatives à l'étude de différents mélanges.

- La potentiométrie permettant de déterminer les concentrations des divers complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  à l'équilibre et partant de là, les constantes apparentes d'équilibre ainsi que les avancements  $x_i$  des réactions étudiées.

- La calorimétrie permet de mesurer les effets thermiques  $Q_r$  qui résultent des mêmes mélanges que précédemment et en utilisant les  $x_i$  déterminés précédemment, conduit à la connaissance des  $\Delta H_i$ .

Or nous avons déjà signalé les problèmes posés par les mesures potentiométriques, en particulier quand il s'agit de travailler à force ionique contrôlée par  $\text{NaClO}_4$  comme " **sel de fond** ". En conséquence, nous avons adopté une autre méthode d'approche. La méthode retenue est basée sur l'analyse suivante :

- Si en l'absence de "sel de fond" la méthode potentiométrique permet d'obtenir les valeurs de  $K_i$  ( Annexe II ). L'étude par spectrométrie UV-Visible de mélanges contenant dans le même

rapport  $r = \frac{n(\text{Br}^-)}{n(\text{Au})_{\text{tot}}}$  les ions  $\text{Br}^-$  et, permet de calculer les coefficients d'absorption molaire

$\epsilon_i(\lambda)$  des différents complexes présents à l'équilibre à l'aide de la relation :

$$(\text{D.O.})_\lambda = \sum_{i=1}^5 C_i \epsilon_{i,\lambda}$$

- Si de plus, on se maintient dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert et si les  $\epsilon_{i,\lambda}$  ne dépendent pas de la force ionique, les valeurs ainsi obtenues peuvent être retenues pour déterminer les  $C_i$  donc les  $K_i$  et les  $x_i$  dans les mêmes mélanges, mais à force ionique différente ; d'où la nécessité de mesures spectrométriques préalables.

### III-A Mesures spectrométriques Préalables

Le but de ces mesures est de vérifier les valeurs expérimentales des  $\epsilon_{i,\lambda}$ , des complexes peuvent être considérées comme constant si on fait varier la force ionique à l'aide d'un "**sel de fond**" et si la nature de ce dernier à une influence sur les  $\epsilon_{i,\lambda}$ . Bien entendu, cette vérification a porté sur les solutions de  $\text{AuCl}_4^-$  d'une part et de  $\text{AuBr}_4^-$  d'autre part, préparées de la façon suivante:

Solution de  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- $\text{HCl} : 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molalité ( I-0,1-C0 )

Solution de  $\text{AuBr}_4^-$   $C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivantes :

- $\text{HCl} : 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molalité ( I-0,1-C0 )

Nous avons déterminé à 25°C la densité optique de ces solutions pour les forces ioniques 1 ; 0,75 ; 0,50 ; 0,35 et 0,1 molaires pour des longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 400 nm .

Le tableau (III A 1) représente les absorption molaire  $\epsilon_\lambda$  de  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{AuBr}_4^-$  à ces diverses forces ioniques, les valeurs obtenus sont comparées à celle proposée par L. Almgren (7 ) pour une force ionique 3M .

En aucun cas , nous n'avons pu mettre en évidence une évolution systématique de la densité optique donc des  $\epsilon_\lambda$  de ces deux complexes .

**Tableau III A 1 :** absorption molaire  $\epsilon_{\lambda}$   $\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$

| Complexe          | I       | 382 nm        | 360 nm        | 340 nm        | 325 nm        | 311 nm        |
|-------------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{AuCl}_4^-$ | 3 M (7) | $457 \pm 4$   | $670 \pm 5$   | $2191 \pm 8$  | $4529 \pm 10$ | $5379 \pm 8$  |
|                   | 1,00 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,75 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,50 M  | $455 \pm 5$   | $674 \pm 5$   | $2195 \pm 10$ | $4510 \pm 10$ | $5490 \pm 10$ |
|                   | 0,35 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,10 M  |               |               |               |               |               |
| $\text{AuBr}_4^-$ | 3 M (7) | $4776 \pm 29$ | $3128 \pm 36$ | $963 \pm 50$  | $551 \pm 64$  | $473 \pm 51$  |
|                   | 1,00 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,75 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,50 M  | $4810 \pm 10$ | $3210 \pm 10$ | $950 \pm 10$  | $610 \pm 5$   | $480 \pm 5$   |
|                   | 0,35 M  |               |               |               |               |               |
|                   | 0,10 M  |               |               |               |               |               |

Il résulte de ces premières mesures que la méthode spectrométrique pourra conduire à la détermination des concentrations des différents complexes dans les mélanges ( $\text{AuCl}_4^- + \text{Br}^-$ ) pour ces différentes forces ioniques en utilisant les  $\epsilon_{i,\lambda}$  déterminées à partir des mesures de densité optique effectuées en l'absence de " sel de fond " et à force ionique 0,1 M.

- des mesures potentiométriques .

effectuées en l'absence de " sel de fond " et à force ionique 0,1 M.

On a remarqué aussi que la nature du " sel de fond " n'a aucune influence sur les valeurs des absorptions molaires  $\epsilon_{\lambda}$  .

les constantes d'équilibre obtenues par G. Cudey ( 10 ) par des mesures potentiométriques nous ont permis d'accéder aux concentrations ( voir annexe II ) de divers complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  (tableau III 2) . La résolution du système d'équations (1) par la méthode des moindres carrées nous a permis d'accéder aux  $\epsilon_{i,\lambda}$  des divers espèces .

$$(\text{D.O.})_{\lambda} = \sum_{i=1}^5 C_i \epsilon_{i,\lambda}$$

**Tableau III A 2 :** *Concentrations calculées des divers complexes I =0,10 M*

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $5,011 \cdot 10^{-04}$ | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $4,220 \cdot 10^{-04}$ | $7,160 \cdot 10^{-05}$       | $3,792 \cdot 10^{-06}$         | $9,189 \cdot 10^{-08}$ | $1,444 \cdot 10^{-09}$ |
| 0,2     | 0,50  | $3,557 \cdot 10^{-04}$ | $1,249 \cdot 10^{-04}$       | $1,370 \cdot 10^{-05}$         | $6,872 \cdot 10^{-07}$ | $2,235 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,3     | 0,75  | $2,997 \cdot 10^{-04}$ | $1,630 \cdot 10^{-04}$       | $2,768 \cdot 10^{-05}$         | $2,151 \cdot 10^{-06}$ | $1,083 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,4     | 1,00  | $2,525 \cdot 10^{-04}$ | $1,886 \cdot 10^{-04}$       | $4,399 \cdot 10^{-05}$         | $4,694 \cdot 10^{-06}$ | $3,247 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,130 \cdot 10^{-04}$ | $2,044 \cdot 10^{-04}$       | $6,123 \cdot 10^{-05}$         | $8,392 \cdot 10^{-06}$ | $7,456 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,800 \cdot 10^{-04}$ | $2,125 \cdot 10^{-04}$       | $7,832 \cdot 10^{-05}$         | $1,321 \cdot 10^{-05}$ | $1,444 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,523 \cdot 10^{-04}$ | $2,147 \cdot 10^{-04}$       | $9,449 \cdot 10^{-05}$         | $1,903 \cdot 10^{-05}$ | $2,484 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,8     | 2,00  | $1,292 \cdot 10^{-04}$ | $2,127 \cdot 10^{-04}$       | $1,093 \cdot 10^{-04}$         | $2,569 \cdot 10^{-05}$ | $3,914 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,9     | 2,25  | $1,099 \cdot 10^{-04}$ | $2,075 \cdot 10^{-04}$       | $1,223 \cdot 10^{-04}$         | $3,299 \cdot 10^{-05}$ | $5,768 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,0     | 2,50  | $9,369 \cdot 10^{-05}$ | $2,002 \cdot 10^{-04}$       | $1,335 \cdot 10^{-04}$         | $4,075 \cdot 10^{-05}$ | $8,063 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,2     | 3,00  | $6,862 \cdot 10^{-05}$ | $1,818 \cdot 10^{-04}$       | $1,504 \cdot 10^{-04}$         | $5,692 \cdot 10^{-05}$ | $1,396 \cdot 10^{-05}$ |
| 1,4     | 3,50  | $5,080 \cdot 10^{-05}$ | $1,616 \cdot 10^{-04}$       | $1,605 \cdot 10^{-04}$         | $7,293 \cdot 10^{-05}$ | $2,148 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,0     | 5,00  | $2,194 \cdot 10^{-05}$ | $1,068 \cdot 10^{-04}$       | $1,622 \cdot 10^{-04}$         | $1,128 \cdot 10^{-04}$ | $5,081 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,170 \cdot 10^{-05}$ | $7,422 \cdot 10^{-05}$       | $1,470 \cdot 10^{-04}$         | $1,332 \cdot 10^{-04}$ | $7,828 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,0     | 7,50  | $6,627 \cdot 10^{-06}$ | $5,210 \cdot 10^{-05}$       | $1,279 \cdot 10^{-04}$         | $1,436 \cdot 10^{-04}$ | $1,046 \cdot 10^{-04}$ |
| 3,5     | 8,75  | $3,975 \cdot 10^{-06}$ | $3,734 \cdot 10^{-05}$       | $1,095 \cdot 10^{-04}$         | $1,469 \cdot 10^{-04}$ | $1,278 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,0     | 10,0  | $2,510 \cdot 10^{-06}$ | $2,742 \cdot 10^{-05}$       | $9,347 \cdot 10^{-05}$         | $1,458 \cdot 10^{-04}$ | $1,475 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,5     | 11,25 | $1,660 \cdot 10^{-06}$ | $2,063 \cdot 10^{-05}$       | $8,006 \cdot 10^{-05}$         | $1,422 \cdot 10^{-04}$ | $1,636 \cdot 10^{-04}$ |
| 5,0     | 12,50 | $1,142 \cdot 10^{-06}$ | $1,589 \cdot 10^{-05}$       | $6,903 \cdot 10^{-05}$         | $1,372 \cdot 10^{-04}$ | $1,767 \cdot 10^{-04}$ |
| 6,0     | 15,0  | $5,982 \cdot 10^{-07}$ | $1,003 \cdot 10^{-05}$       | $5,254 \cdot 10^{-05}$         | $1,259 \cdot 10^{-04}$ | $1,955 \cdot 10^{-04}$ |

Pour la force ionique 0,1M nos solutions ont été préparé en ajoutant à un volume  $V_0 = 20$  ml de la solution A un volume  $v$  de la solution B

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 5.10^{-4}$  M

Le solvant est préparé de la façon suivante : - HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>

Solution B : KBr  $C_1 = 0,025$  mol . l<sup>-1</sup>

- Le solvant est préparé de la façon suivante : - HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>

**Tableau III A 3 : Mesures de la densité optique pour  $I = 0.1$  M**

| v<br>( ml ) | r     | Longueur d'onde (nm) |       |       |       |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |       | 311                  | 325   | 340   | 360   | 382   |
| 0.00        | 0.00  | 2,742                | 2.423 | 1,104 | 0,337 | 0,228 |
| 0,1         | 0,25  | 2,644                | 2,384 | 1,274 | 0,433 | 0,267 |
| 0,2         | 0,50  | 2,593                | 2,512 | 1,473 | 0,552 | 0,316 |
| 0,3         | 0,75  | 2,544                | 2,64  | 1,683 | 0,686 | 0,373 |
| 0,4         | 1.00  | 2,494                | 2,761 | 1,894 | 0,826 | 0,436 |
| 0,5         | 1,25  | 2,443                | 2,869 | 2,097 | 0,967 | 0,502 |
| 0,6         | 1,5.0 | 2,391                | 2,96  | 2,286 | 1,104 | 0,568 |
| 0,7         | 1,75  | 2,335                | 3,035 | 2,458 | 1,234 | 0,633 |
| 0,8         | 2.00  | 2,277                | 3,091 | 2,611 | 1,356 | 0,695 |
| 0,9         | 2,25  | 2,218                | 3,129 | 2,742 | 1,467 | 0,755 |
| 1,0         | 2,50  | 2,157                | 3,152 | 2,854 | 1,567 | 0,811 |
| 1,2         | 3.00  | 2,032                | 3,151 | 3,018 | 1,735 | 0,912 |
| 1,4         | 3,50  | 1,907                | 3,103 | 3,114 | 1,862 | 0,999 |
| 2.0         | 5.00  | 1,559                | 2,795 | 3,113 | 2,051 | 1,181 |
| 2,5         | 6,25  | 1,321                | 2,481 | 2,944 | 2,075 | 1,271 |
| 3.0         | 7,5   | 1,132                | 2,187 | 2,729 | 2,041 | 1,327 |
| 3,5         | 8,75  | 0,984                | 1,931 | 2,512 | 1,982 | 1,361 |
| 4.0         | 10    | 0,868                | 1,718 | 2,313 | 1,916 | 1,382 |
| 4,5         | 11,25 | 0,776                | 1,541 | 2,136 | 1,848 | 1,392 |
| 5.0         | 12,5  | 0,702                | 1,392 | 1,98  | 1,783 | 1,396 |
| 6.0         | 15    | 0,593                | 1,163 | 1,725 | 1,666 | 1,392 |

La résolution par la méthode des moindres carrées du système de 20 équations à 5 inconnus nous avons pu obtenir les coefficients absorption molaire  $\epsilon_{i,\lambda}$  dont les valeurs sont consignées dans le tableau III A 4 .

**Tableau III A 4 : Coefficients absorption molaire  $\epsilon_{i,\lambda}$   $\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$**

| Complexe                     | 382 nm        | 360 nm        | 340 nm        | 325 nm        | 311 nm        |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{AuCl}_4^-$            | $455 \pm 5$   | $674 \pm 5$   | $2195 \pm 10$ | $4510 \pm 10$ | $5490 \pm 10$ |
| $\text{AuCl}_3\text{Br}^-$   | $810 \pm 20$  | $1630 \pm 20$ | $4205 \pm 20$ | $6020 \pm 20$ | $4850 \pm 20$ |
| $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$ | $1670 \pm 20$ | $3340 \pm 20$ | $5910 \pm 20$ | $5340 \pm 20$ | $2430 \pm 20$ |
| $\text{AuClBr}_3^-$          | $2880 \pm 20$ | $4625 \pm 30$ | $5005 \pm 30$ | $2225 \pm 20$ | $860 \pm 20$  |
| $\text{AuBr}_4^-$            | $4810 \pm 10$ | $3210 \pm 10$ | $950 \pm 10$  | $610 \pm 5$   | $480 \pm 5$   |

L'analyse des résultats des valeurs des coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_{i,\lambda}$  montre qu'elle sont en bon accord avec ceux de Lena-Almgren (7) .

De la première lecture des résultats consignés dans le Tableau ( III A 1 ) on notera que les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_{i,\lambda}$  sont indépendants et de la force ionique et du sel de fond.

Cette première étape franchie, ces valeurs de  $\epsilon_{i,\lambda}$  nous permettrons avec des mesures de la densité optique de notre système pour d'autres forces ioniques d'accéder facilement aux concentrations des cinq complexes, aux quatre constantes d'équilibre ainsi qu' aux avancements des quatre réactions successives .

### **III B - Détermination des constantes d'équilibre $K_i$ par spectrométrie**

Nous avons montré précédemment, pour la force ionique 0.1 M, et connaissant les valeurs  $\epsilon_i, \lambda$  des divers complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  et la densité optique de nos solutions on peut accéder aux concentrations des diverses espèces  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  et de là aux constantes d'équilibre.

Dans notre présent travail, pour des forces ionique  $I = 0,35\text{M} ; 0,5\text{M} ; 0,75\text{M}$  et  $1\text{M}$ , on a entrepris de mesurer les densités optiques de diverses solutions préparées en ajoutant au volume  $V_0$  de la solution A et un volume ( $v$ ) de la solution B.

Solution A :  $\text{AuCl}_4^- \quad C_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " ( $\text{NaClO}_4$ ) de molarité ( $I - C - C_0$ )

Solution B :  $\text{KBr} \quad C_1 = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " ( $\text{NaClO}_4$ ) de molarité ( $I - C - C_1$ )

#### **III B 1 Force ionique $I = 0,35 \text{ M}$**

Solution A :  $\text{AuCl}_4^- \quad C_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " ( $\text{NaClO}_4$ ) de molarité ( $0,25 \text{ M}$ )

Solution B :  $\text{KBr} \quad C_1 = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " ( $\text{NaClO}_4$ ) de molarité ( $0,225 \text{ M}$ )

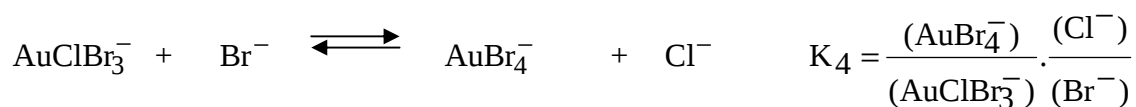
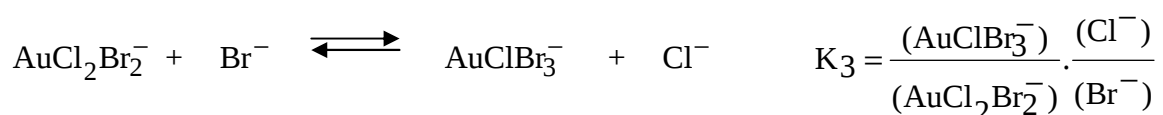
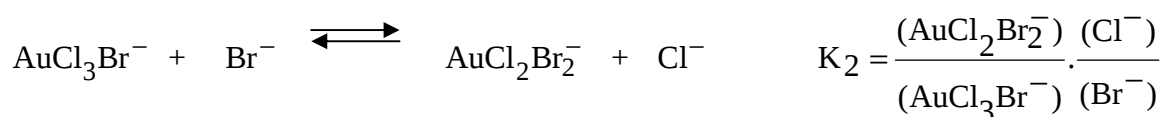
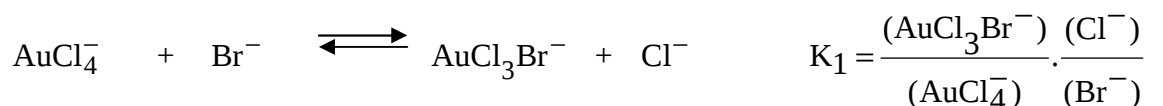
Les résultats de la mesure des densités optiques pour les mélange de  $V_0 = 20 \text{ ml}$  de la solution et un volume  $v$  de la solution B pour cette force ionique sont consignés dans le tableau III B 1 a .

Tableau III B 1 a : Mesure de la densité optique  $I = 0.35 M$

| v<br>( ml ) | r     | Longueur d'onde (nm) |       |       |       |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |       | 311                  | 325   | 340   | 360   | 382   |
| 0.00        | 0.00  | 2,731                | 2,411 | 1,091 | 0,331 | 0,226 |
| 0,1         | 0,25  | 2,673                | 2,355 | 1,251 | 0,413 | 0,257 |
| 0,2         | 0,5.0 | 2,592                | 2,429 | 1,392 | 0,492 | 0,289 |
| 0,3         | 0,75  | 2,501                | 2,482 | 1,520 | 0,571 | 0,323 |
| 0,4         | 1.00  | 2,404                | 2,514 | 1,635 | 0,650 | 0,360 |
| 0,5         | 1,25  | 2,305                | 2,527 | 1,736 | 0,728 | 0,398 |
| 0,6         | 1,50  | 2,204                | 2,525 | 1,825 | 0,804 | 0,437 |
| 0,7         | 1,75  | 2,103                | 2,509 | 1,901 | 0,877 | 0,478 |
| 0,8         | 2.00  | 2,004                | 2,482 | 1,965 | 0,947 | 0,518 |
| 0,9         | 2,25  | 1,907                | 2,447 | 2,019 | 1,013 | 0,559 |
| 1,0         | 2,50  | 1,813                | 2,405 | 2,063 | 1,075 | 0,599 |
| 1,2         | 3.00  | 1,637                | 2,304 | 2,123 | 1,186 | 0,678 |
| 1,4         | 3,50  | 1,478                | 2,191 | 2,153 | 1,280 | 0,753 |
| 2.0         | 5.00  | 1,103                | 1,846 | 2,12  | 1,467 | 0,944 |
| 2,5         | 6,25  | 0,891                | 1,596 | 2,02  | 1,541 | 1,065 |
| 3.0         | 7,5   | 0,742                | 1,393 | 1,899 | 1,569 | 1,153 |
| 3,5         | 8,75  | 0,636                | 1,231 | 1,778 | 1,569 | 1,217 |
| 4.0         | 10    | 0,558                | 1,101 | 1,664 | 1,554 | 1,262 |
| 4,5         | 11,25 | 0,499                | 0,997 | 1,561 | 1,531 | 1,292 |
| 5.0         | 12,5  | 0,453                | 0,911 | 1,469 | 1,503 | 1,313 |
| 6.0         | 15    | 0,387                | 0,781 | 1,314 | 1,442 | 1,331 |

Par la résolution du système d'équation à 5 inconnues on a pu accéder aux

- concentrations  $C_i$  de divers complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  ( Tableau III B 1 b )
- quatre constantes d'équilibre successives .
- avancement  $x_i$  de chaque réaction ( Tableau III B 1 c ) .



Si par les mesures des densités optiques on a accès aux concentrations des complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$ , le calcul des constantes d'équilibres a nécessité le calcul des concentrations des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ , pour cela on a été amené a faire le bilan de matière .

En faisant le bilan de matière

$$\begin{aligned} (\text{AuCl}_4^-)_0 &= C_0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n_0 &= C_0 \cdot V_0 \text{ moles} \\ (\text{Br}^-)_0 &= C_1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n_1 &= C_1 \cdot v \text{ moles} \\ (\text{Cl}^-)_0 &= C \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n &= C \cdot (V_0 + v) \text{ moles} \end{aligned}$$

A l'équilibre et compte tenu des avancements  $x_i$  des réactions, le système est alors décrit par

| espèce présentes             | nombre de moles de chaque espèce présente | Concentration de chaque espèce       |
|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{AuCl}_4^-$            | $n_0 - x_1$                               | $(n_0 - x_1)/(V_0 + v)$              |
| $\text{AuCl}_3\text{Br}^-$   | $x_1 - x_2$                               | $(x_1 - x_2)/(V_0 + v)$              |
| $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$ | $x_2 - x_3$                               | $(x_2 - x_3)/(V_0 + v)$              |
| $\text{AuClBr}_3^-$          | $x_3 - x_4$                               | $(x_3 - x_4)/(V_0 + v)$              |
| $\text{AuBr}_4^-$            | $x_4$                                     | $(x_4)/(V_0 + v)$                    |
| $\text{Br}^-$                | $n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i$                  | $(n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i)/(V_0 + v)$ |
| $\text{Cl}^-$                | $n + \sum_{i=1}^4 x_i$                    | $(n + \sum_{i=1}^4 x_i)/(V_0 + v)$   |

Pour accéder aux concentrations des ions chlorures et bromures on a du calculer les avancements des quatre réactions. de là ont a pu déterminer les constantes d'équilibre qui s'établissent comme suit :

$$K_1 = \frac{(x_1 - x_2)}{(n_0 - x_1)} \cdot \frac{(n + \sum_{i=1}^4 x_i)}{(n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i)}$$

$$K_2 = \frac{(x_2 - x_3)}{(x_1 - x_2)} \cdot \frac{(n + \sum_{i=1}^4 x_i)}{(n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i)}$$

$$K_3 = \frac{(x_3 - x_4)}{(x_2 - x_3)} \cdot \frac{(n + \sum_{i=1}^4 x_i)}{(n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i)}$$

$$K_3 = \frac{(x_4)}{(x_3 - x_4)} \cdot \frac{(n + \sum_{i=1}^4 x_i)}{(n_1 - \sum_{i=1}^4 x_i)}$$

**Tableau III B 1 b : Concentrations calculées des divers complexes I =0,35 M**

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $4,991 \cdot 10^{-04}$ | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $4,220 \cdot 10^{-04}$ | $7,144 \cdot 10^{-05}$       | $3,979 \cdot 10^{-06}$         | $1,276 \cdot 10^{-07}$ | $1,251 \cdot 10^{-09}$ |
| 0,2     | 0,50  | $3,557 \cdot 10^{-04}$ | $1,241 \cdot 10^{-04}$       | $1,425 \cdot 10^{-05}$         | $9,423 \cdot 10^{-07}$ | $1,904 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,3     | 0,75  | $2,997 \cdot 10^{-04}$ | $1,613 \cdot 10^{-04}$       | $2,856 \cdot 10^{-05}$         | $2,912 \cdot 10^{-06}$ | $9,072 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,4     | 1,00  | $2,527 \cdot 10^{-04}$ | $1,860 \cdot 10^{-04}$       | $4,503 \cdot 10^{-05}$         | $6,279 \cdot 10^{-06}$ | $2,676 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,131 \cdot 10^{-04}$ | $2,008 \cdot 10^{-04}$       | $6,222 \cdot 10^{-05}$         | $1,111 \cdot 10^{-05}$ | $6,057 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,799 \cdot 10^{-04}$ | $2,080 \cdot 10^{-04}$       | $7,907 \cdot 10^{-05}$         | $1,732 \cdot 10^{-05}$ | $1,159 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,521 \cdot 10^{-04}$ | $2,094 \cdot 10^{-04}$       | $9,486 \cdot 10^{-05}$         | $2,475 \cdot 10^{-05}$ | $1,973 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,8     | 2,00  | $1,287 \cdot 10^{-04}$ | $2,066 \cdot 10^{-04}$       | $1,091 \cdot 10^{-04}$         | $3,319 \cdot 10^{-05}$ | $3,085 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,9     | 2,25  | $1,091 \cdot 10^{-04}$ | $2,008 \cdot 10^{-04}$       | $1,216 \cdot 10^{-04}$         | $4,241 \cdot 10^{-05}$ | $4,519 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,0     | 2,50  | $9,264 \cdot 10^{-05}$ | $1,929 \cdot 10^{-04}$       | $1,322 \cdot 10^{-04}$         | $5,216 \cdot 10^{-05}$ | $6,289 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,2     | 3,00  | $6,714 \cdot 10^{-05}$ | $1,736 \cdot 10^{-04}$       | $1,477 \cdot 10^{-04}$         | $7,238 \cdot 10^{-05}$ | $1,084 \cdot 10^{-05}$ |
| 1,4     | 3,50  | $4,905 \cdot 10^{-05}$ | $1,528 \cdot 10^{-04}$       | $1,565 \cdot 10^{-04}$         | $9,234 \cdot 10^{-05}$ | $1,665 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,0     | 5,00  | $2,029 \cdot 10^{-05}$ | $9,783 \cdot 10^{-05}$       | $1,551 \cdot 10^{-04}$         | $1,417 \cdot 10^{-04}$ | $3,955 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,051 \cdot 10^{-05}$ | $6,663 \cdot 10^{-05}$       | $1,390 \cdot 10^{-04}$         | $1,670 \cdot 10^{-04}$ | $6,131 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,0     | 7,50  | $5,849 \cdot 10^{-06}$ | $4,623 \cdot 10^{-05}$       | $1,202 \cdot 10^{-04}$         | $1,801 \cdot 10^{-04}$ | $8,241 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,5     | 8,75  | $3,480 \cdot 10^{-06}$ | $3,299 \cdot 10^{-05}$       | $1,029 \cdot 10^{-04}$         | $1,848 \cdot 10^{-04}$ | $1,014 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,0     | 10,0  | $2,195 \cdot 10^{-06}$ | $2,424 \cdot 10^{-05}$       | $8,808 \cdot 10^{-05}$         | $1,843 \cdot 10^{-04}$ | $1,178 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,5     | 11,25 | $1,456 \cdot 10^{-06}$ | $1,832 \cdot 10^{-05}$       | $7,584 \cdot 10^{-05}$         | $1,808 \cdot 10^{-04}$ | $1,317 \cdot 10^{-04}$ |
| 5,0     | 12,50 | $1,008 \cdot 10^{-06}$ | $1,420 \cdot 10^{-05}$       | $6,581 \cdot 10^{-05}$         | $1,757 \cdot 10^{-04}$ | $1,433 \cdot 10^{-04}$ |
| 6,0     | 15,0  | $5,353 \cdot 10^{-07}$ | $9,091 \cdot 10^{-06}$       | $5,079 \cdot 10^{-05}$         | $1,635 \cdot 10^{-04}$ | $1,607 \cdot 10^{-04}$ |

Tableau III B 1 c : Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I=0,35M$

| v<br>ml | r     | $x_1$                  | $x_2$                  | $x_3$                  | $x_4$                  | $(\text{Cl}^-) \text{ M}$ | $(\text{Br}^-) \text{ M}$ |
|---------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0       | 0     | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | $1,000 \cdot 10^{-01}$    | 0                         |
| 0,1     | 0,25  | $1,504 \cdot 10^{-06}$ | $8,577 \cdot 10^{-08}$ | $2,587 \cdot 10^{-09}$ | $3,454 \cdot 10^{-11}$ | $9,958 \cdot 10^{-02}$    | $4,515 \cdot 10^{-05}$    |
| 0,2     | 0,50  | $2,789 \cdot 10^{-06}$ | $3,170 \cdot 10^{-07}$ | $1,928 \cdot 10^{-08}$ | $5,213 \cdot 10^{-10}$ | $9,916 \cdot 10^{-02}$    | $9,279 \cdot 10^{-05}$    |
| 0,3     | 0,75  | $3,882 \cdot 10^{-06}$ | $6,574 \cdot 10^{-07}$ | $6,030 \cdot 10^{-08}$ | $2,471 \cdot 10^{-09}$ | $9,875 \cdot 10^{-02}$    | $1,428 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,4     | 1,00  | $4,809 \cdot 10^{-06}$ | $1,075 \cdot 10^{-06}$ | $1,320 \cdot 10^{-07}$ | $7,270 \cdot 10^{-09}$ | $9,833 \cdot 10^{-02}$    | $1,949 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,5     | 1,25  | $5,593 \cdot 10^{-06}$ | $1,544 \cdot 10^{-06}$ | $2,372 \cdot 10^{-07}$ | $1,644 \cdot 10^{-08}$ | $9,792 \cdot 10^{-02}$    | $2,492 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,6     | 1,50  | $6,256 \cdot 10^{-06}$ | $2,043 \cdot 10^{-06}$ | $3,762 \cdot 10^{-07}$ | $3,146 \cdot 10^{-08}$ | $9,751 \cdot 10^{-02}$    | $3,055 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,7     | 1,75  | $6,817 \cdot 10^{-06}$ | $2,553 \cdot 10^{-06}$ | $5,474 \cdot 10^{-07}$ | $5,362 \cdot 10^{-08}$ | $9,710 \cdot 10^{-02}$    | $3,637 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,8     | 2,00  | $7,290 \cdot 10^{-06}$ | $3,064 \cdot 10^{-06}$ | $7,477 \cdot 10^{-07}$ | $8,394 \cdot 10^{-08}$ | $9,669 \cdot 10^{-02}$    | $4,238 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,9     | 2,25  | $7,690 \cdot 10^{-06}$ | $3,563 \cdot 10^{-06}$ | $9,734 \cdot 10^{-07}$ | $1,232 \cdot 10^{-07}$ | $9,628 \cdot 10^{-02}$    | $4,856 \cdot 10^{-04}$    |
| 1,0     | 2,50  | $8,028 \cdot 10^{-06}$ | $4,046 \cdot 10^{-06}$ | $1,220 \cdot 10^{-06}$ | $1,717 \cdot 10^{-07}$ | $9,588 \cdot 10^{-02}$    | $5,493 \cdot 10^{-04}$    |
| 1,2     | 3,00  | $8,556 \cdot 10^{-06}$ | $4,940 \cdot 10^{-06}$ | $1,760 \cdot 10^{-06}$ | $2,969 \cdot 10^{-07}$ | $9,507 \cdot 10^{-02}$    | $6,815 \cdot 10^{-04}$    |
| 1,4     | 3,50  | $8,934 \cdot 10^{-06}$ | $5,726 \cdot 10^{-06}$ | $2,334 \cdot 10^{-06}$ | $4,578 \cdot 10^{-07}$ | $9,427 \cdot 10^{-02}$    | $8,200 \cdot 10^{-04}$    |
| 2,0     | 5,00  | $9,548 \cdot 10^{-06}$ | $7,448 \cdot 10^{-06}$ | $4,023 \cdot 10^{-06}$ | $1,100 \cdot 10^{-06}$ | $9,191 \cdot 10^{-02}$    | $1,267 \cdot 10^{-03}$    |
| 2,5     | 6,25  | $9,762 \cdot 10^{-06}$ | $8,312 \cdot 10^{-06}$ | $5,205 \cdot 10^{-06}$ | $1,722 \cdot 10^{-06}$ | $9,000 \cdot 10^{-02}$    | $1,667 \cdot 10^{-03}$    |
| 3,0     | 7,50  | $9,866 \cdot 10^{-06}$ | $8,849 \cdot 10^{-06}$ | $6,133 \cdot 10^{-06}$ | $2,339 \cdot 10^{-06}$ | $8,814 \cdot 10^{-02}$    | $2,079 \cdot 10^{-03}$    |
| 3,5     | 8,75  | $9,920 \cdot 10^{-06}$ | $9,188 \cdot 10^{-06}$ | $6,841 \cdot 10^{-06}$ | $2,909 \cdot 10^{-06}$ | $8,633 \cdot 10^{-02}$    | $2,495 \cdot 10^{-03}$    |
| 4,0     | 10,0  | $9,949 \cdot 10^{-06}$ | $9,406 \cdot 10^{-06}$ | $7,379 \cdot 10^{-06}$ | $3,417 \cdot 10^{-06}$ | $8,459 \cdot 10^{-02}$    | $2,910 \cdot 10^{-03}$    |
| 4,5     | 11,25 | $9,966 \cdot 10^{-06}$ | $9,552 \cdot 10^{-06}$ | $7,790 \cdot 10^{-06}$ | $3,862 \cdot 10^{-06}$ | $8,290 \cdot 10^{-02}$    | $3,320 \cdot 10^{-03}$    |
| 5,0     | 12,50 | $9,976 \cdot 10^{-06}$ | $9,653 \cdot 10^{-06}$ | $8,109 \cdot 10^{-06}$ | $4,251 \cdot 10^{-06}$ | $8,128 \cdot 10^{-02}$    | $3,720 \cdot 10^{-03}$    |
| 6,0     | 15,0  | $9,987 \cdot 10^{-06}$ | $9,776 \cdot 10^{-06}$ | $8,558 \cdot 10^{-06}$ | $4,886 \cdot 10^{-06}$ | $7,820 \cdot 10^{-02}$    | $4,492 \cdot 10^{-03}$    |

De là ont a pu accéder aux constantes d'équilibre moyennes suivantes

$$\begin{aligned}
 \bar{K}_1 &= 382 \pm 15 & \bar{K}_2 &= 125 \pm 10 \\
 \bar{K}_3 &= 73 \pm 10 & \bar{K}_4 &= 22 \pm 5
 \end{aligned}$$

Ce même travail a été entrepris pour les autres forces ioniques.

### **III B 2 Force ionique 0,5 M**

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 5.10^{-4}$  M

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0,40 M )

Solution B : KBr  $C_1 = 0,025$  mol . l<sup>-1</sup>

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0.375 M )

Tableau III B 2 a : **Mesure de la densité optique**  $I = 0.50$  M

| v<br>( ml ) | r     | Longueur d'onde (nm) |       |       |       |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |       | 311                  | 325   | 340   | 360   | 382   |
| 0.00        | 0.00  | 2,724                | 2.411 | 1,091 | 0,331 | 0,226 |
| 0,1         | 0,25  | 2,673                | 2,353 | 1,252 | 0,413 | 0,257 |
| 0,2         | 0,5.0 | 2,59                 | 2,427 | 1,394 | 0,491 | 0,289 |
| 0,3         | 0,75  | 2,498                | 2,478 | 1,518 | 0,571 | 0,324 |
| 0,4         | 1.00  | 2,401                | 2,508 | 1,632 | 0,651 | 0,361 |
| 0,5         | 1,25  | 2,301                | 2,522 | 1,734 | 0,729 | 0,401 |
| 0,6         | 1,5.0 | 2,198                | 2,517 | 1,822 | 0,807 | 0,442 |
| 0,7         | 1,75  | 2,096                | 2,5   | 1,899 | 0,881 | 0,482 |
| 0,8         | 2.00  | 1,995                | 2,472 | 1,963 | 0,952 | 0,523 |
| 0,9         | 2,25  | 1,897                | 2,434 | 2,017 | 1,019 | 0,565 |
| 1,0         | 2,50  | 1,801                | 2,395 | 2,059 | 1,082 | 0,607 |
| 1,2         | 3.00  | 1,622                | 2,285 | 2,118 | 1,194 | 0,688 |
| 1,4         | 3,50  | 1,461                | 2,169 | 2,145 | 1,289 | 0,766 |
| 2.0         | 5.00  | 1,08                 | 1,813 | 2,102 | 1,476 | 0,967 |
| 2,5         | 6,25  | 0,867                | 1,557 | 1,989 | 1,547 | 1,092 |
| 3.0         | 7,5   | 0,718                | 1,35  | 1,862 | 1,571 | 1,184 |
| 3,5         | 8,75  | 0,613                | 1,187 | 1,732 | 1,568 | 1,249 |
| 4.0         | 10    | 0,536                | 1,057 | 1,614 | 1,549 | 1,295 |
| 4,5         | 11,25 | 0,479                | 0,954 | 1,509 | 1,524 | 1,326 |
| 5.0         | 12,5  | 0,435                | 0,87  | 1,415 | 1,494 | 1,345 |
| 6.0         | 15    | 0,371                | 0,742 | 1,260 | 1,431 | 1,363 |

**Tableau III B 2 b :** *Concentrations calculées des divers complexes I =0,50 (mol/l)*

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $4,989 \cdot 10^{-04}$ | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $4,227 \cdot 10^{-04}$ | $7,056 \cdot 10^{-05}$       | $4,138 \cdot 10^{-06}$         | $1,307 \cdot 10^{-07}$ | $1,474 \cdot 10^{-09}$ |
| 0,2     | 0,50  | $3,570 \cdot 10^{-04}$ | $1,223 \cdot 10^{-04}$       | $1,473 \cdot 10^{-05}$         | $9,551 \cdot 10^{-07}$ | $2,212 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,3     | 0,75  | $3,014 \cdot 10^{-04}$ | $1,588 \cdot 10^{-04}$       | $2,939 \cdot 10^{-05}$         | $2,929 \cdot 10^{-06}$ | $1,043 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,4     | 1,00  | $2,545 \cdot 10^{-04}$ | $1,829 \cdot 10^{-04}$       | $4,619 \cdot 10^{-05}$         | $6,281 \cdot 10^{-06}$ | $3,050 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,150 \cdot 10^{-04}$ | $1,974 \cdot 10^{-04}$       | $6,368 \cdot 10^{-05}$         | $1,106 \cdot 10^{-05}$ | $6,864 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,817 \cdot 10^{-04}$ | $2,044 \cdot 10^{-04}$       | $8,080 \cdot 10^{-05}$         | $1,720 \cdot 10^{-05}$ | $1,307 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,537 \cdot 10^{-04}$ | $2,058 \cdot 10^{-04}$       | $9,681 \cdot 10^{-05}$         | $2,452 \cdot 10^{-05}$ | $2,218 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,8     | 2,00  | $1,302 \cdot 10^{-04}$ | $2,030 \cdot 10^{-04}$       | $1,112 \cdot 10^{-04}$         | $3,282 \cdot 10^{-05}$ | $3,458 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,9     | 2,25  | $1,104 \cdot 10^{-04}$ | $1,973 \cdot 10^{-04}$       | $1,239 \cdot 10^{-04}$         | $4,187 \cdot 10^{-05}$ | $5,054 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,0     | 2,50  | $9,376 \cdot 10^{-05}$ | $1,895 \cdot 10^{-04}$       | $1,345 \cdot 10^{-04}$         | $5,142 \cdot 10^{-05}$ | $7,021 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,2     | 3,00  | $6,795 \cdot 10^{-05}$ | $1,704 \cdot 10^{-04}$       | $1,501 \cdot 10^{-04}$         | $7,120 \cdot 10^{-05}$ | $1,206 \cdot 10^{-05}$ |
| 1,4     | 3,50  | $4,962 \cdot 10^{-05}$ | $1,497 \cdot 10^{-04}$       | $1,588 \cdot 10^{-04}$         | $9,066 \cdot 10^{-05}$ | $1,849 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,0     | 5,00  | $2,045 \cdot 10^{-05}$ | $9,548 \cdot 10^{-05}$       | $1,566 \cdot 10^{-04}$         | $1,383 \cdot 10^{-04}$ | $4,364 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,054 \cdot 10^{-05}$ | $6,473 \cdot 10^{-05}$       | $1,396 \cdot 10^{-04}$         | $1,622 \cdot 10^{-04}$ | $6,731 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,0     | 7,50  | $5,834 \cdot 10^{-06}$ | $4,467 \cdot 10^{-05}$       | $1,202 \cdot 10^{-04}$         | $1,741 \cdot 10^{-04}$ | $9,005 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,5     | 8,75  | $3,451 \cdot 10^{-06}$ | $3,170 \cdot 10^{-05}$       | $1,023 \cdot 10^{-04}$         | $1,778 \cdot 10^{-04}$ | $1,103 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,0     | 10,0  | $2,165 \cdot 10^{-06}$ | $2,317 \cdot 10^{-05}$       | $8,715 \cdot 10^{-05}$         | $1,765 \cdot 10^{-04}$ | $1,277 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,5     | 11,25 | $1,428 \cdot 10^{-06}$ | $1,743 \cdot 10^{-05}$       | $7,470 \cdot 10^{-05}$         | $1,724 \cdot 10^{-04}$ | $1,422 \cdot 10^{-04}$ |
| 5,0     | 12,50 | $9,836 \cdot 10^{-07}$ | $1,344 \cdot 10^{-05}$       | $6,455 \cdot 10^{-05}$         | $1,669 \cdot 10^{-04}$ | $1,541 \cdot 10^{-04}$ |
| 6,0     | 15,0  | $5,180 \cdot 10^{-07}$ | $8,539 \cdot 10^{-06}$       | $4,946 \cdot 10^{-05}$         | $1,543 \cdot 10^{-04}$ | $1,718 \cdot 10^{-04}$ |

**Tableau III B 2 c : *Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I=0,50\text{M}$***

| v<br>ml | r     | x <sub>1</sub>          | x <sub>2</sub>          | x <sub>3</sub>          | x <sub>4</sub>          | (Cl <sup>-</sup> ) M    | (Br <sup>-</sup> ) M    |
|---------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0       | 0     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 1,000 10 <sup>-01</sup> | 0                       |
| 0,1     | 0,25  | 1.503 10 <sup>-06</sup> | 8.583 10 <sup>-08</sup> | 2.656 10 <sup>-09</sup> | 2.962 10 <sup>-11</sup> | 9.958 10 <sup>-02</sup> | 4.515 10 <sup>-05</sup> |
| 0,2     | 0,50  | 2.789 10 <sup>-06</sup> | 3.173 10 <sup>-07</sup> | 1.974 10 <sup>-08</sup> | 4.467 10 <sup>-10</sup> | 9.916 10 <sup>-02</sup> | 9.277 10 <sup>-04</sup> |
| 0,3     | 0,75  | 3.881 10 <sup>-06</sup> | 6.582 10 <sup>-07</sup> | 6.157 10 <sup>-08</sup> | 2.116 10 <sup>-09</sup> | 9.875 10 <sup>-02</sup> | 1.427 10 <sup>-04</sup> |
| 0,4     | 1,00  | 4.808 10 <sup>-06</sup> | 1.077 10 <sup>-06</sup> | 1.344 10 <sup>-07</sup> | 6.223 10 <sup>-09</sup> | 9.833 10 <sup>-02</sup> | 1.948 10 <sup>-04</sup> |
| 0,5     | 1,25  | 5.593 10 <sup>-06</sup> | 1.546 10 <sup>-06</sup> | 2.409 10 <sup>-07</sup> | 1.407 10 <sup>-08</sup> | 9.792 10 <sup>-02</sup> | 2.491 10 <sup>-04</sup> |
| 0,6     | 1,50  | 6.257 10 <sup>-06</sup> | 2.046 10 <sup>-06</sup> | 3.812 10 <sup>-07</sup> | 2.693 10 <sup>-08</sup> | 9.751 10 <sup>-02</sup> | 3.053 10 <sup>-04</sup> |
| 0,7     | 1,75  | 6.818 10 <sup>-06</sup> | 2.557 10 <sup>-06</sup> | 5.534 10 <sup>-07</sup> | 4.591 10 <sup>-08</sup> | 9.710 10 <sup>-02</sup> | 3.636 10 <sup>-04</sup> |
| 0,8     | 2,00  | 7.292 10 <sup>-06</sup> | 3.068 10 <sup>-06</sup> | 7.546 10 <sup>-07</sup> | 7.192 10 <sup>-08</sup> | 9.669 10 <sup>-02</sup> | 4.237 10 <sup>-04</sup> |
| 0,9     | 2,25  | 7.692 10 <sup>-06</sup> | 3.569 10 <sup>-06</sup> | 9.806 10 <sup>-07</sup> | 1.056 10 <sup>-07</sup> | 9.628 10 <sup>-02</sup> | 4.858 10 <sup>-04</sup> |
| 1,0     | 2,50  | 8.031 10 <sup>-06</sup> | 4.052 10 <sup>-06</sup> | 1.227 10 <sup>-06</sup> | 1.474 10 <sup>-07</sup> | 9.588 10 <sup>-02</sup> | 5.496 10 <sup>-04</sup> |
| 1,2     | 3,00  | 8.559 10 <sup>-06</sup> | 4.947 10 <sup>-06</sup> | 1.765 10 <sup>-06</sup> | 2.557 10 <sup>-07</sup> | 9.507 10 <sup>-02</sup> | 6.826 10 <sup>-04</sup> |
| 1,4     | 3,50  | 8.938 10 <sup>-06</sup> | 5.734 10 <sup>-06</sup> | 2.336 10 <sup>-06</sup> | 3.956 10 <sup>-07</sup> | 9.427 10 <sup>-02</sup> | 8.223 10 <sup>-04</sup> |
| 2,0     | 5,00  | 9.550 10 <sup>-06</sup> | 7.449 10 <sup>-06</sup> | 4.004 10 <sup>-06</sup> | 9.601 10 <sup>-07</sup> | 9.191 10 <sup>-02</sup> | 1.274 10 <sup>-03</sup> |
| 2,5     | 6,25  | 9.763 10 <sup>-06</sup> | 8.307 10 <sup>-06</sup> | 5.165 10 <sup>-06</sup> | 1.514 10 <sup>-06</sup> | 8.999 10 <sup>-02</sup> | 1.678 10 <sup>-03</sup> |
| 3,0     | 7,50  | 9.866 10 <sup>-06</sup> | 8.838 10 <sup>-06</sup> | 6.075 10 <sup>-06</sup> | 2.071 10 <sup>-06</sup> | 8.812 10 <sup>-02</sup> | 2.093 10 <sup>-03</sup> |
| 3,5     | 8,75  | 9.919 10 <sup>-06</sup> | 9.174 10 <sup>-06</sup> | 6.770 10 <sup>-06</sup> | 2.593 10 <sup>-06</sup> | 8.632 10 <sup>-02</sup> | 2.513 10 <sup>-03</sup> |
| 4,0     | 10,0  | 9.948 10 <sup>-06</sup> | 9.392 10 <sup>-06</sup> | 7.300 10 <sup>-06</sup> | 3.064 10 <sup>-06</sup> | 8.457 10 <sup>-02</sup> | 2.929 10 <sup>-03</sup> |
| 4,5     | 11,25 | 9.965 10 <sup>-06</sup> | 9.538 10 <sup>-06</sup> | 7.708 10 <sup>-06</sup> | 3.483 10 <sup>-06</sup> | 8.289 10 <sup>-02</sup> | 3.339 10 <sup>-03</sup> |
| 5,0     | 12,50 | 9.975 10 <sup>-06</sup> | 9.639 10 <sup>-06</sup> | 8.026 10 <sup>-06</sup> | 3.853 10 <sup>-06</sup> | 8.126 10 <sup>-02</sup> | 3.740 10 <sup>-03</sup> |
| 6,0     | 15,0  | 9.987 10 <sup>-06</sup> | 9.765 10 <sup>-06</sup> | 8.479 10 <sup>-06</sup> | 4.468 10 <sup>-06</sup> | 7.818 10 <sup>-02</sup> | 4.512 10 <sup>-03</sup> |

De là ont a pu accéder aux constantes d'équilibre moyennes suivantes

$$\begin{aligned}
 \overline{K}_1 &= 370 \pm 15 & \overline{K}_2 &= 130 \pm 10 \\
 \overline{K}_3 &= 75 \pm 10 & \overline{K}_4 &= 25 \pm 5
 \end{aligned}$$

### III B 3 Force ionique 0,75 M

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 5.10^{-4}$  M

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0,65 M )

Solution B : KBr  $C_1 = 0,025$  mol . l<sup>-1</sup>

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0.625 M )

Tableau III B 3 a : Mesure de la densité optique  $I = 0.75$  M

| v<br>( ml ) | r     | Longueur d'onde (nm) |       |       |       |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |       | 311                  | 325   | 340   | 360   | 382   |
| 0.00        | 0.00  | 2,734                | 2.246 | 1,093 | 0,336 | 0,227 |
| 0,1         | 0,25  | 2,673                | 2,354 | 1,250 | 0,413 | 0,257 |
| 0,2         | 0,5.0 | 2,590                | 2,428 | 1,391 | 0,492 | 0,289 |
| 0,3         | 0,75  | 2,498                | 2,479 | 1,518 | 0,571 | 0,324 |
| 0,4         | 1.00  | 2,401                | 2,510 | 1,634 | 0,651 | 0,361 |
| 0,5         | 1,25  | 2,301                | 2,523 | 1,735 | 0,730 | 0,399 |
| 0,6         | 1,5.0 | 2,199                | 2,520 | 1,824 | 0,806 | 0,439 |
| 0,7         | 1,75  | 2,098                | 2,504 | 1,902 | 0,881 | 0,481 |
| 0,8         | 2.00  | 1,998                | 2,477 | 1,965 | 0,95  | 0,522 |
| 0,9         | 2,25  | 1,9                  | 2,441 | 2,018 | 1,016 | 0,564 |
| 1,0         | 2,50  | 1,805                | 2,396 | 2,059 | 1,078 | 0,605 |
| 1,2         | 3.00  | 1,627                | 2,293 | 2,116 | 1,189 | 0,686 |
| 1,4         | 3,50  | 1,466                | 2,178 | 2,142 | 1,282 | 0,764 |
| 2.0         | 5.00  | 1,088                | 1,821 | 2,090 | 1,465 | 0,967 |
| 2,5         | 6,25  | 0,873                | 1,561 | 1,973 | 1,534 | 1,096 |
| 3.0         | 7,5   | 0,722                | 1,35  | 1,837 | 1,557 | 1,191 |
| 3,5         | 8,75  | 0,615                | 1,183 | 1,705 | 1,554 | 1,259 |
| 4.0         | 10    | 0,537                | 1,05  | 1,584 | 1,535 | 1,307 |
| 4,5         | 11,25 | 0,478                | 0,944 | 1,477 | 1,51  | 1,342 |
| 5.0         | 12,5  | 0,433                | 0,859 | 1,381 | 1,480 | 1,361 |
| 6.0         | 15    | 0,368                | 0,729 | 1,224 | 1,418 | 1,379 |

**Tableau III B 3 b :** Concentrations calculées des divers complexes  $I = 0,75$  (mol/l)

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $4,975 \cdot 10^{-04}$ | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $4,226 \cdot 10^{-04}$ | $7,067 \cdot 10^{-05}$       | $4,162 \cdot 10^{-06}$         | $1,310 \cdot 10^{-07}$ | $1,648 \cdot 10^{-09}$ |
| 0,2     | 0,50  | $3,568 \cdot 10^{-04}$ | $1,225 \cdot 10^{-04}$       | $1,481 \cdot 10^{-05}$         | $9,569 \cdot 10^{-07}$ | $2,473 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,3     | 0,75  | $3,011 \cdot 10^{-04}$ | $1,589 \cdot 10^{-04}$       | $2,954 \cdot 10^{-05}$         | $2,933 \cdot 10^{-06}$ | $1,165 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,4     | 1,00  | $2,542 \cdot 10^{-04}$ | $1,830 \cdot 10^{-04}$       | $4,641 \cdot 10^{-05}$         | $6,288 \cdot 10^{-06}$ | $3,408 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,146 \cdot 10^{-04}$ | $1,974 \cdot 10^{-04}$       | $6,395 \cdot 10^{-05}$         | $1,107 \cdot 10^{-05}$ | $7,664 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,813 \cdot 10^{-04}$ | $2,043 \cdot 10^{-04}$       | $8,109 \cdot 10^{-05}$         | $1,719 \cdot 10^{-05}$ | $1,458 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,534 \cdot 10^{-04}$ | $2,056 \cdot 10^{-04}$       | $9,710 \cdot 10^{-05}$         | $2,450 \cdot 10^{-05}$ | $2,472 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,8     | 2,00  | $1,299 \cdot 10^{-04}$ | $2,028 \cdot 10^{-04}$       | $1,115 \cdot 10^{-04}$         | $3,277 \cdot 10^{-05}$ | $3,851 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,9     | 2,25  | $1,101 \cdot 10^{-04}$ | $1,969 \cdot 10^{-04}$       | $1,241 \cdot 10^{-04}$         | $4,176 \cdot 10^{-05}$ | $5,623 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,0     | 2,50  | $9,346 \cdot 10^{-05}$ | $1,890 \cdot 10^{-04}$       | $1,346 \cdot 10^{-04}$         | $5,125 \cdot 10^{-05}$ | $7,802 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,2     | 3,00  | $6,769 \cdot 10^{-05}$ | $1,698 \cdot 10^{-04}$       | $1,500 \cdot 10^{-04}$         | $7,081 \cdot 10^{-05}$ | $1,337 \cdot 10^{-05}$ |
| 1,4     | 3,50  | $4,939 \cdot 10^{-05}$ | $1,491 \cdot 10^{-04}$       | $1,584 \cdot 10^{-04}$         | $8,997 \cdot 10^{-05}$ | $2,044 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,0     | 5,00  | $2,028 \cdot 10^{-05}$ | $9,459 \cdot 10^{-05}$       | $1,554 \cdot 10^{-04}$         | $1,364 \cdot 10^{-04}$ | $4,789 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,039 \cdot 10^{-05}$ | $6,377 \cdot 10^{-05}$       | $1,378 \cdot 10^{-04}$         | $1,591 \cdot 10^{-04}$ | $7,345 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,0     | 7,50  | $5,716 \cdot 10^{-06}$ | $4,374 \cdot 10^{-05}$       | $1,179 \cdot 10^{-04}$         | $1,697 \cdot 10^{-04}$ | $9,775 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,5     | 8,75  | $3,358 \cdot 10^{-06}$ | $3,084 \cdot 10^{-05}$       | $9,975 \cdot 10^{-05}$         | $1,724 \cdot 10^{-04}$ | $1,192 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,0     | 10,0  | $2,093 \cdot 10^{-06}$ | $2,241 \cdot 10^{-05}$       | $8,452 \cdot 10^{-05}$         | $1,703 \cdot 10^{-04}$ | $1,373 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,5     | 11,25 | $1,372 \cdot 10^{-06}$ | $1,676 \cdot 10^{-05}$       | $7,208 \cdot 10^{-05}$         | $1,657 \cdot 10^{-04}$ | $1,523 \cdot 10^{-04}$ |
| 5,0     | 12,50 | $9,399 \cdot 10^{-07}$ | $1,286 \cdot 10^{-05}$       | $6,200 \cdot 10^{-05}$         | $1,597 \cdot 10^{-04}$ | $1,645 \cdot 10^{-04}$ |
| 6,0     | 15,0  | $4,905 \cdot 10^{-07}$ | $8,103 \cdot 10^{-06}$       | $4,715 \cdot 10^{-05}$         | $1,466 \cdot 10^{-04}$ | $1,823 \cdot 10^{-04}$ |

**Tableau III B 3 c: Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I=0,75M$**

| V<br>ml | r     | $x_1$                  | $x_2$                  | $x_3$                  | $x_4$                  | $(\text{Cl}^-)$ M      | $(\text{Br}^-)$ M      |
|---------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | $1,000 \cdot 10^{-01}$ | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $1,507 \cdot 10^{-06}$ | $8,631 \cdot 10^{-08}$ | $2,665 \cdot 10^{-09}$ | $3,313 \cdot 10^{-11}$ | $9,958 \cdot 10^{-02}$ | $4,499 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,2     | 0,50  | $2,793 \cdot 10^{-06}$ | $3,190 \cdot 10^{-07}$ | $1,983 \cdot 10^{-08}$ | $4,995 \cdot 10^{-10}$ | $9,916 \cdot 10^{-02}$ | $9,244 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,3     | 0,75  | $3,888 \cdot 10^{-06}$ | $6,615 \cdot 10^{-07}$ | $6,191 \cdot 10^{-08}$ | $2,366 \cdot 10^{-09}$ | $9,875 \cdot 10^{-02}$ | $1,422 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,4     | 1,00  | $4,815 \cdot 10^{-06}$ | $1,082 \cdot 10^{-06}$ | $1,352 \cdot 10^{-07}$ | $6,953 \cdot 10^{-09}$ | $9,834 \cdot 10^{-02}$ | $1,941 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,5     | 1,25  | $5,601 \cdot 10^{-06}$ | $1,554 \cdot 10^{-06}$ | $2,426 \cdot 10^{-07}$ | $1,571 \cdot 10^{-08}$ | $9,792 \cdot 10^{-02}$ | $2,482 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,6     | 1,50  | $6,264 \cdot 10^{-06}$ | $2,055 \cdot 10^{-06}$ | $3,843 \cdot 10^{-07}$ | $3,004 \cdot 10^{-08}$ | $9,751 \cdot 10^{-02}$ | $3,042 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,7     | 1,75  | $6,825 \cdot 10^{-06}$ | $2,568 \cdot 10^{-06}$ | $5,583 \cdot 10^{-07}$ | $5,118 \cdot 10^{-08}$ | $9,710 \cdot 10^{-02}$ | $3,622 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,8     | 2,00  | $7,299 \cdot 10^{-06}$ | $3,081 \cdot 10^{-06}$ | $7,616 \cdot 10^{-07}$ | $8,010 \cdot 10^{-08}$ | $9,669 \cdot 10^{-02}$ | $4,220 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,9     | 2,25  | $7,699 \cdot 10^{-06}$ | $3,583 \cdot 10^{-06}$ | $9,903 \cdot 10^{-07}$ | $1,175 \cdot 10^{-07}$ | $9,629 \cdot 10^{-02}$ | $4,837 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,0     | 2,50  | $8,037 \cdot 10^{-06}$ | $4,068 \cdot 10^{-06}$ | $1,240 \cdot 10^{-06}$ | $1,638 \cdot 10^{-07}$ | $9,588 \cdot 10^{-02}$ | $5,472 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,2     | 3,00  | $8,565 \cdot 10^{-06}$ | $4,965 \cdot 10^{-06}$ | $1,785 \cdot 10^{-06}$ | $2,835 \cdot 10^{-07}$ | $9,508 \cdot 10^{-02}$ | $6,793 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,4     | 3,50  | $8,943 \cdot 10^{-06}$ | $5,753 \cdot 10^{-06}$ | $2,363 \cdot 10^{-06}$ | $4,374 \cdot 10^{-07}$ | $9,428 \cdot 10^{-02}$ | $8,179 \cdot 10^{-04}$ |
| 2,0     | 5,00  | $9,554 \cdot 10^{-06}$ | $7,473 \cdot 10^{-06}$ | $4,054 \cdot 10^{-06}$ | $1,054 \cdot 10^{-06}$ | $9,192 \cdot 10^{-02}$ | $1,267 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,5     | 6,25  | $9,766 \cdot 10^{-06}$ | $8,331 \cdot 10^{-06}$ | $5,231 \cdot 10^{-06}$ | $1,653 \cdot 10^{-06}$ | $9,000 \cdot 10^{-02}$ | $1,668 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,0     | 7,50  | $9,869 \cdot 10^{-06}$ | $8,863 \cdot 10^{-06}$ | $6,152 \cdot 10^{-06}$ | $2,248 \cdot 10^{-06}$ | $8,814 \cdot 10^{-02}$ | $2,081 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,5     | 8,75  | $9,921 \cdot 10^{-06}$ | $9,196 \cdot 10^{-06}$ | $6,852 \cdot 10^{-06}$ | $2,801 \cdot 10^{-06}$ | $8,633 \cdot 10^{-02}$ | $2,499 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,0     | 10,0  | $9,950 \cdot 10^{-06}$ | $9,412 \cdot 10^{-06}$ | $7,383 \cdot 10^{-06}$ | $3,295 \cdot 10^{-06}$ | $8,459 \cdot 10^{-02}$ | $2,915 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,5     | 11,25 | $9,966 \cdot 10^{-06}$ | $9,556 \cdot 10^{-06}$ | $7,790 \cdot 10^{-06}$ | $3,731 \cdot 10^{-06}$ | $8,290 \cdot 10^{-02}$ | $3,325 \cdot 10^{-03}$ |
| 5,0     | 12,50 | $9,977 \cdot 10^{-06}$ | $9,655 \cdot 10^{-06}$ | $8,105 \cdot 10^{-06}$ | $4,113 \cdot 10^{-06}$ | $8,127 \cdot 10^{-02}$ | $3,726 \cdot 10^{-03}$ |
| 6,0     | 15,0  | $9,987 \cdot 10^{-06}$ | $9,777 \cdot 10^{-06}$ | $8,551 \cdot 10^{-06}$ | $4,740 \cdot 10^{-06}$ | $7,819 \cdot 10^{-02}$ | $4,498 \cdot 10^{-03}$ |

De là ont a pu accéder aux constantes d'équilibre moyennes suivantes

$$\begin{aligned}
 \bar{K}_1 &= 372 \pm 15 & \bar{K}_2 &= 131 \pm 10 \\
 \bar{K}_3 &= 70 \pm 10 & \bar{K}_4 &= 28 \pm 5
 \end{aligned}$$

### **III B 4 Force ionique 1 M**

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 5.10^{-4}$  M

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0,9 M )

Solution B : KBr  $C_1 = 0,025$  mol . l<sup>-1</sup>

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl : C 0,1 mol . l<sup>-1</sup>
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité ( 0.875 M )

Tableau III B 4 a : **Mesure de la densité optique**  $I = 1$  M

| v<br>( ml ) | r     | Longueur d'onde (nm) |       |       |       |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |       | 311                  | 325   | 340   | 360   | 382   |
| 0.00        | 0.00  | 2,734                | 2.246 | 1,093 | 0,336 | 0,227 |
| 0,1         | 0,25  | 2,673                | 2,354 | 1,25  | 0,413 | 0,257 |
| 0,2         | 0,5.0 | 2,59                 | 2,428 | 1,39  | 0,491 | 0,289 |
| 0,3         | 0,75  | 2,499                | 2,479 | 1,518 | 0,571 | 0,323 |
| 0,4         | 1.00  | 2,403                | 2,51  | 1,632 | 0,65  | 0,36  |
| 0,5         | 1,25  | 2,303                | 2,523 | 1,734 | 0,728 | 0,399 |
| 0,6         | 1,5.0 | 2,202                | 2,521 | 1,823 | 0,804 | 0,439 |
| 0,7         | 1,75  | 2,101                | 2,506 | 1,898 | 0,877 | 0,479 |
| 0,8         | 2.00  | 2,001                | 2,478 | 1,962 | 0,947 | 0,521 |
| 0,9         | 2,25  | 1,903                | 2,442 | 2,014 | 1,013 | 0,562 |
| 1,0         | 2,50  | 1,809                | 2,399 | 2,056 | 1,074 | 0,603 |
| 1,2         | 3.00  | 1,632                | 2,297 | 2,112 | 1,184 | 0,685 |
| 1,4         | 3,50  | 1,471                | 2,18  | 2,136 | 1,276 | 0,763 |
| 2.0         | 5.00  | 1,092                | 1,822 | 2,08  | 1,457 | 0,968 |
| 2,5         | 6,25  | 0,875                | 1,56  | 1,959 | 1,526 | 1,099 |
| 3.0         | 7,5   | 0,723                | 1,346 | 1,821 | 1,549 | 1,197 |
| 3,5         | 8,75  | 0,615                | 1,177 | 1,686 | 1,546 | 1,267 |
| 4.0         | 10    | 0,536                | 1,042 | 1,563 | 1,528 | 1,316 |
| 4,5         | 11,25 | 0,476                | 0,935 | 1,454 | 1,501 | 1,349 |
| 5.0         | 12,5  | 0,431                | 0,849 | 1,359 | 1,472 | 1,371 |
| 6.0         | 15    | 0,366                | 0,719 | 1,201 | 1,41  | 1,391 |

**Tableau III B 4 b : Concentrations calculées des divers complexes  $I = 1 M$**

| v<br>ml | r     | $(AuCl_4^-)$           | $(AuCl_3Br^-)$         | $(AuCl_2Br_2^-)$       | $(AuClBr_3^-)$         | $(AuBr_4^-)$           |
|---------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $4,975 \cdot 10^{-04}$ | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $4,227 \cdot 10^{-04}$ | $7,035 \cdot 10^{-05}$ | $4,304 \cdot 10^{-06}$ | $1,316 \cdot 10^{-07}$ | $1,776 \cdot 10^{-09}$ |
| 0,2     | 0,50  | $3,571 \cdot 10^{-04}$ | $1,217 \cdot 10^{-04}$ | $1,526 \cdot 10^{-05}$ | $9,561 \cdot 10^{-07}$ | $2,643 \cdot 10^{-08}$ |
| 0,3     | 0,75  | $3,015 \cdot 10^{-04}$ | $1,578 \cdot 10^{-04}$ | $3,035 \cdot 10^{-05}$ | $2,919 \cdot 10^{-06}$ | $1,238 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,4     | 1,00  | $2,545 \cdot 10^{-04}$ | $1,815 \cdot 10^{-04}$ | $4,759 \cdot 10^{-05}$ | $6,238 \cdot 10^{-06}$ | $3,608 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,149 \cdot 10^{-04}$ | $1,957 \cdot 10^{-04}$ | $6,549 \cdot 10^{-05}$ | $1,096 \cdot 10^{-05}$ | $8,092 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,815 \cdot 10^{-04}$ | $2,024 \cdot 10^{-04}$ | $8,296 \cdot 10^{-05}$ | $1,700 \cdot 10^{-05}$ | $1,537 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,534 \cdot 10^{-04}$ | $2,036 \cdot 10^{-04}$ | $9,927 \cdot 10^{-05}$ | $2,420 \cdot 10^{-05}$ | $2,603 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,8     | 2,00  | $1,298 \cdot 10^{-04}$ | $2,006 \cdot 10^{-04}$ | $1,139 \cdot 10^{-04}$ | $3,235 \cdot 10^{-05}$ | $4,052 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,9     | 2,25  | $1,100 \cdot 10^{-04}$ | $1,947 \cdot 10^{-04}$ | $1,267 \cdot 10^{-04}$ | $4,121 \cdot 10^{-05}$ | $5,914 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,0     | 2,50  | $9,330 \cdot 10^{-05}$ | $1,867 \cdot 10^{-04}$ | $1,374 \cdot 10^{-04}$ | $5,055 \cdot 10^{-05}$ | $8,203 \cdot 10^{-06}$ |
| 1,2     | 3,00  | $6,744 \cdot 10^{-05}$ | $1,675 \cdot 10^{-04}$ | $1,529 \cdot 10^{-04}$ | $6,979 \cdot 10^{-05}$ | $1,405 \cdot 10^{-05}$ |
| 1,4     | 3,50  | $4,912 \cdot 10^{-05}$ | $1,468 \cdot 10^{-04}$ | $1,613 \cdot 10^{-04}$ | $8,860 \cdot 10^{-05}$ | $2,147 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,0     | 5,00  | $2,006 \cdot 10^{-05}$ | $9,275 \cdot 10^{-05}$ | $1,576 \cdot 10^{-04}$ | $1,339 \cdot 10^{-04}$ | $5,020 \cdot 10^{-05}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,024 \cdot 10^{-05}$ | $6,231 \cdot 10^{-05}$ | $1,393 \cdot 10^{-04}$ | $1,557 \cdot 10^{-04}$ | $7,681 \cdot 10^{-05}$ |
| 3,0     | 7,50  | $5,613 \cdot 10^{-06}$ | $4,260 \cdot 10^{-05}$ | $1,188 \cdot 10^{-04}$ | $1,657 \cdot 10^{-04}$ | $1,020 \cdot 10^{-04}$ |
| 3,5     | 8,75  | $3,287 \cdot 10^{-06}$ | $2,995 \cdot 10^{-05}$ | $1,003 \cdot 10^{-04}$ | $1,679 \cdot 10^{-04}$ | $1,241 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,0     | 10,0  | $2,042 \cdot 10^{-06}$ | $2,170 \cdot 10^{-05}$ | $8,476 \cdot 10^{-05}$ | $1,655 \cdot 10^{-04}$ | $1,426 \cdot 10^{-04}$ |
| 4,5     | 11,25 | $1,335 \cdot 10^{-06}$ | $1,618 \cdot 10^{-05}$ | $7,211 \cdot 10^{-05}$ | $1,606 \cdot 10^{-04}$ | $1,579 \cdot 10^{-04}$ |
| 5,0     | 12,50 | $9,121 \cdot 10^{-07}$ | $1,239 \cdot 10^{-05}$ | $6,189 \cdot 10^{-05}$ | $1,545 \cdot 10^{-04}$ | $1,703 \cdot 10^{-04}$ |
| 6,0     | 15,0  | $4,738 \cdot 10^{-07}$ | $7,775 \cdot 10^{-06}$ | $4,689 \cdot 10^{-05}$ | $1,414 \cdot 10^{-04}$ | $1,881 \cdot 10^{-04}$ |

**Tableau III B 4 c: Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I = 1\text{M}$**

| v<br>ml | r     | x <sub>1</sub>          | x <sub>2</sub>          | x <sub>3</sub>          | x <sub>4</sub>          | (Cl <sup>-</sup> ) M    | (Br <sup>-</sup> ) M    |
|---------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0       | 0     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 1,000 10 <sup>-01</sup> | 0                       |
| 0,1     | 0,25  | 1,503 10 <sup>-06</sup> | 8,919 10 <sup>-08</sup> | 2,682 10 <sup>-09</sup> | 3,570 10 <sup>-11</sup> | 9,958 10 <sup>-02</sup> | 4,502 10 <sup>-05</sup> |
| 0,2     | 0,50  | 2,787 10 <sup>-06</sup> | 3,280 10 <sup>-07</sup> | 1,985 10 <sup>-08</sup> | 5,339 10 <sup>-10</sup> | 9,917 10 <sup>-02</sup> | 9,229 10 <sup>-05</sup> |
| 0,3     | 0,75  | 3,880 10 <sup>-06</sup> | 6,778 10 <sup>-07</sup> | 6,176 10 <sup>-08</sup> | 2,514 10 <sup>-09</sup> | 9,875 10 <sup>-02</sup> | 1,418 10 <sup>-04</sup> |
| 0,4     | 1,00  | 4,808 10 <sup>-06</sup> | 1,105 10 <sup>-06</sup> | 1,346 10 <sup>-07</sup> | 7,360 10 <sup>-09</sup> | 9,834 10 <sup>-02</sup> | 1,933 10 <sup>-04</sup> |
| 0,5     | 1,25  | 5,595 10 <sup>-06</sup> | 1,584 10 <sup>-06</sup> | 2,413 10 <sup>-07</sup> | 1,659 10 <sup>-08</sup> | 9,792 10 <sup>-02</sup> | 2,470 10 <sup>-04</sup> |
| 0,6     | 1,50  | 6,261 10 <sup>-06</sup> | 2,091 10 <sup>-06</sup> | 3,819 10 <sup>-07</sup> | 3,167 10 <sup>-08</sup> | 9,751 10 <sup>-02</sup> | 3,027 10 <sup>-04</sup> |
| 0,7     | 1,75  | 6,824 10 <sup>-06</sup> | 2,610 10 <sup>-06</sup> | 5,549 10 <sup>-07</sup> | 5,389 10 <sup>-08</sup> | 9,710 10 <sup>-02</sup> | 3,603 10 <sup>-04</sup> |
| 0,8     | 2,00  | 7,299 10 <sup>-06</sup> | 3,127 10 <sup>-06</sup> | 7,571 10 <sup>-07</sup> | 8,429 10 <sup>-08</sup> | 9,670 10 <sup>-02</sup> | 4,198 10 <sup>-04</sup> |
| 0,9     | 2,25  | 7,701 10 <sup>-06</sup> | 3,632 10 <sup>-06</sup> | 9,848 10 <sup>-07</sup> | 1,236 10 <sup>-07</sup> | 9,629 10 <sup>-02</sup> | 4,812 10 <sup>-04</sup> |
| 1,0     | 2,50  | 8,041 10 <sup>-06</sup> | 4,119 10 <sup>-06</sup> | 1,234 10 <sup>-06</sup> | 1,723 10 <sup>-07</sup> | 9,588 10 <sup>-02</sup> | 5,445 10 <sup>-04</sup> |
| 1,2     | 3,00  | 8,570 10 <sup>-06</sup> | 5,019 10 <sup>-06</sup> | 1,778 10 <sup>-06</sup> | 2,979 10 <sup>-07</sup> | 9,508 10 <sup>-02</sup> | 6,762 10 <sup>-04</sup> |
| 1,4     | 3,50  | 8,949 10 <sup>-06</sup> | 5,807 10 <sup>-06</sup> | 2,355 10 <sup>-06</sup> | 4,595 10 <sup>-07</sup> | 9,428 10 <sup>-02</sup> | 8,144 10 <sup>-04</sup> |
| 2,0     | 5,00  | 9,559 10 <sup>-06</sup> | 7,518 10 <sup>-06</sup> | 4,051 10 <sup>-06</sup> | 1,104 10 <sup>-06</sup> | 9,192 10 <sup>-02</sup> | 1,262 10 <sup>-03</sup> |
| 2,5     | 6,25  | 9,770 10 <sup>-06</sup> | 8,367 10 <sup>-06</sup> | 5,233 10 <sup>-06</sup> | 1,728 10 <sup>-06</sup> | 9,000 10 <sup>-02</sup> | 1,662 10 <sup>-03</sup> |
| 3,0     | 7,50  | 9,871 10 <sup>-06</sup> | 8,891 10 <sup>-06</sup> | 6,158 10 <sup>-06</sup> | 2,346 10 <sup>-06</sup> | 8,814 10 <sup>-02</sup> | 2,075 10 <sup>-03</sup> |
| 3,5     | 8,75  | 9,923 10 <sup>-06</sup> | 9,219 10 <sup>-06</sup> | 6,862 10 <sup>-06</sup> | 2,916 10 <sup>-06</sup> | 8,634 10 <sup>-02</sup> | 2,493 10 <sup>-03</sup> |
| 4,0     | 10,0  | 9,951 10 <sup>-06</sup> | 9,430 10 <sup>-06</sup> | 7,396 10 <sup>-06</sup> | 3,423 10 <sup>-06</sup> | 8,459 10 <sup>-02</sup> | 2,908 10 <sup>-03</sup> |
| 4,5     | 11,25 | 9,967 10 <sup>-06</sup> | 9,571 10 <sup>-06</sup> | 7,804 10 <sup>-06</sup> | 3,868 10 <sup>-06</sup> | 8,291 10 <sup>-02</sup> | 3,318 10 <sup>-03</sup> |
| 5,0     | 12,50 | 9,977 10 <sup>-06</sup> | 9,667 10 <sup>-06</sup> | 8,120 10 <sup>-06</sup> | 4,256 10 <sup>-06</sup> | 8,128 10 <sup>-02</sup> | 3,719 10 <sup>-03</sup> |
| 6,0     | 15,0  | 9,988 10 <sup>-06</sup> | 9,786 10 <sup>-06</sup> | 8,566 10 <sup>-06</sup> | 4,890 10 <sup>-06</sup> | 7,820 10 <sup>-02</sup> | 4,491 10 <sup>-03</sup> |

De là ont a pu accéder aux constantes d'équilibre moyennes suivantes

$$\overline{K}_1 = 370 \pm 15$$

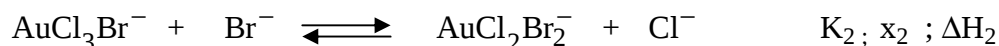
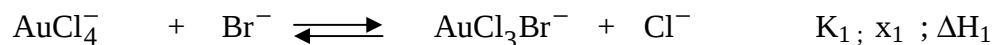
$$\overline{K}_2 = 136 \pm 10$$

$$\overline{K}_3 = 68 \pm 10$$

$$\overline{K}_4 = 30 \pm 5$$

### III C - Détermination des enthalpies des réactions successives $\Delta H_i$ Par calorimétrie

La première étape franchie, les valeurs des constantes d'équilibre connues, on peut accéder facilement aux concentrations de divers espèces dans le mélange ainsi que les avancements  $x_i$  de chacune des quatre réactions.



En mesurant les chaleurs de réaction lors de l'ajout à un volume  $V_0 = 10 \text{ ml}$  de la solution de A un volume  $v$  de la solution B

Solution A :  $\text{AuCl}_4^- \quad C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- $\text{HCl} : C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $I - C - C_0$  )

Solution B :  $\text{KBr} \quad C_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- $\text{HCl} : C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $I - C - C_1$  )

Pour la technique calorimétrique on a été limité par le volume ajouté qui ne peut dépasser  $1,4 \text{ ml}$ .

La résolution par la méthode des moindres carrés du système de 12 équations à 4 variables ( 1 ) on peut atteindre facilement les valeurs de la variation d'enthalpie de chaque réaction .

$$Q = \sum_{i=1}^4 x_i \Delta H_i \quad (1)$$

### III C 1 : force ionique $I = 0.35 M$

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} M$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- $\text{HCl}$  :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,24 M$  )

Solution B :  $\text{KBr}$   $C_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- $\text{HCl}$  :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0 M$  )

Les chaleurs mesurées pour les différents volumes ajoutés sont consignées dans le tableau

III C 1 a

**Tableau III C 1 a : Chaleur de réaction mesuré en fonction de  $v$**

| $v$ | $r$  | $Q ( J )$ |
|-----|------|-----------|
| 0,1 | 0,25 | - 0,357   |
| 0,2 | 0,50 | - 0,712   |
| 0,3 | 0,75 | - 1,065   |
| 0,4 | 1,00 | - 1,411   |
| 0,5 | 1,25 | - 1,754   |
| 0,6 | 1,50 | - 2,091   |
| 0,7 | 1,75 | - 2,427   |
| 0,8 | 2,00 | - 2,746   |
| 0,9 | 2,25 | - 3,052   |
| 1,0 | 2,50 | - 3,356   |
| 1,2 | 3,00 | - 3,914   |
| 1,4 | 3,50 | - 4,376   |

A partir des constantes d'équilibre trouvées précédemment pour cette force ionique on a eu accès aux concentrations de chaque espèce ainsi que les avancements  $x_i$  de chaque réaction.

Les concentrations calculées des complexes  $\text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^-$  sont consignées dans le ( tableau III C 1 b ) . Le graphe ( fig III C 1 a ) représente leur variations en fonction de  $r$  .

Les avancements  $x_i$  de chaque réaction calculés sont consignées dans le (tableau III C 1 c). Le graphe ( fig III C 1 b ) représente leur variations en fonction de  $r$  .

Tableau III C 1 b : Concentrations calculées des divers complexes I =0,35 (mol/l)

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$   | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$ | $(\text{AuBr}_4^-)$   |
|---------|-------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0       | 0     | $1,00 \cdot 10^{-02}$ | 0                            | 0                              | 0                     | 0                     |
| 0,1     | 0,25  | $7,69 \cdot 10^{-03}$ | $2,03 \cdot 10^{-03}$        | $1,76 \cdot 10^{-04}$          | $8,77 \cdot 10^{-06}$ | $1,34 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,2     | 0,50  | $5,82 \cdot 10^{-03}$ | $3,30 \cdot 10^{-03}$        | $6,17 \cdot 10^{-04}$          | $6,64 \cdot 10^{-05}$ | $2,18 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,3     | 0,75  | $4,33 \cdot 10^{-03}$ | $3,97 \cdot 10^{-03}$        | $1,20 \cdot 10^{-03}$          | $2,08 \cdot 10^{-04}$ | $1,10 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,4     | 1,00  | $3,17 \cdot 10^{-03}$ | $4,16 \cdot 10^{-03}$        | $1,80 \cdot 10^{-03}$          | $4,47 \cdot 10^{-04}$ | $3,40 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,29 \cdot 10^{-03}$ | $4,03 \cdot 10^{-03}$        | $2,34 \cdot 10^{-03}$          | $7,83 \cdot 10^{-04}$ | $8,00 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,61 \cdot 10^{-03}$ | $3,69 \cdot 10^{-03}$        | $2,77 \cdot 10^{-03}$          | $1,20 \cdot 10^{-03}$ | $1,59 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,11 \cdot 10^{-03}$ | $3,22 \cdot 10^{-03}$        | $3,06 \cdot 10^{-03}$          | $1,67 \cdot 10^{-03}$ | $2,80 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,8     | 2,00  | $7,49 \cdot 10^{-04}$ | $2,69 \cdot 10^{-03}$        | $3,19 \cdot 10^{-03}$          | $2,17 \cdot 10^{-03}$ | $4,53 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,9     | 2,25  | $4,87 \cdot 10^{-04}$ | $2,17 \cdot 10^{-03}$        | $3,17 \cdot 10^{-03}$          | $2,67 \cdot 10^{-03}$ | $6,86 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,0     | 2,50  | $3,06 \cdot 10^{-04}$ | $1,67 \cdot 10^{-03}$        | $3,01 \cdot 10^{-03}$          | $3,12 \cdot 10^{-03}$ | $9,87 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,2     | 3,00  | $1,07 \cdot 10^{-04}$ | $8,83 \cdot 10^{-04}$        | $2,40 \cdot 10^{-03}$          | $3,75 \cdot 10^{-03}$ | $1,79 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,4     | 3,50  | $3,24 \cdot 10^{-05}$ | $4,03 \cdot 10^{-04}$        | $1,65 \cdot 10^{-03}$          | $3,89 \cdot 10^{-03}$ | $2,80 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,0     | 5,00  | $1,01 \cdot 10^{-06}$ | $3,49 \cdot 10^{-05}$        | $3,99 \cdot 10^{-04}$          | $2,62 \cdot 10^{-03}$ | $5,28 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,40 \cdot 10^{-07}$ | $8,23 \cdot 10^{-06}$        | $1,59 \cdot 10^{-04}$          | $1,78 \cdot 10^{-03}$ | $6,06 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,0     | 7,50  | $3,64 \cdot 10^{-08}$ | $3,00 \cdot 10^{-06}$        | $8,25 \cdot 10^{-05}$          | $1,30 \cdot 10^{-03}$ | $6,30 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,5     | 8,75  | $1,29 \cdot 10^{-08}$ | $1,42 \cdot 10^{-06}$        | $5,01 \cdot 10^{-05}$          | $1,02 \cdot 10^{-03}$ | $6,34 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,0     | 10,0  | $6,24 \cdot 10^{-09}$ | $7,87 \cdot 10^{-07}$        | $3,37 \cdot 10^{-05}$          | $8,32 \cdot 10^{-04}$ | $6,28 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,5     | 11,25 | $3,51 \cdot 10^{-09}$ | $4,86 \cdot 10^{-07}$        | $2,43 \cdot 10^{-05}$          | $7,01 \cdot 10^{-04}$ | $6,17 \cdot 10^{-03}$ |
| 5,0     | 12,50 | $1,94 \cdot 10^{-09}$ | $3,24 \cdot 10^{-07}$        | $1,85 \cdot 10^{-05}$          | $6,04 \cdot 10^{-04}$ | $6,04 \cdot 10^{-03}$ |
| 6,0     | 15,0  | $9,10 \cdot 10^{-10}$ | $1,69 \cdot 10^{-07}$        | $1,18 \cdot 10^{-05}$          | $4,71 \cdot 10^{-04}$ | $5,77 \cdot 10^{-03}$ |

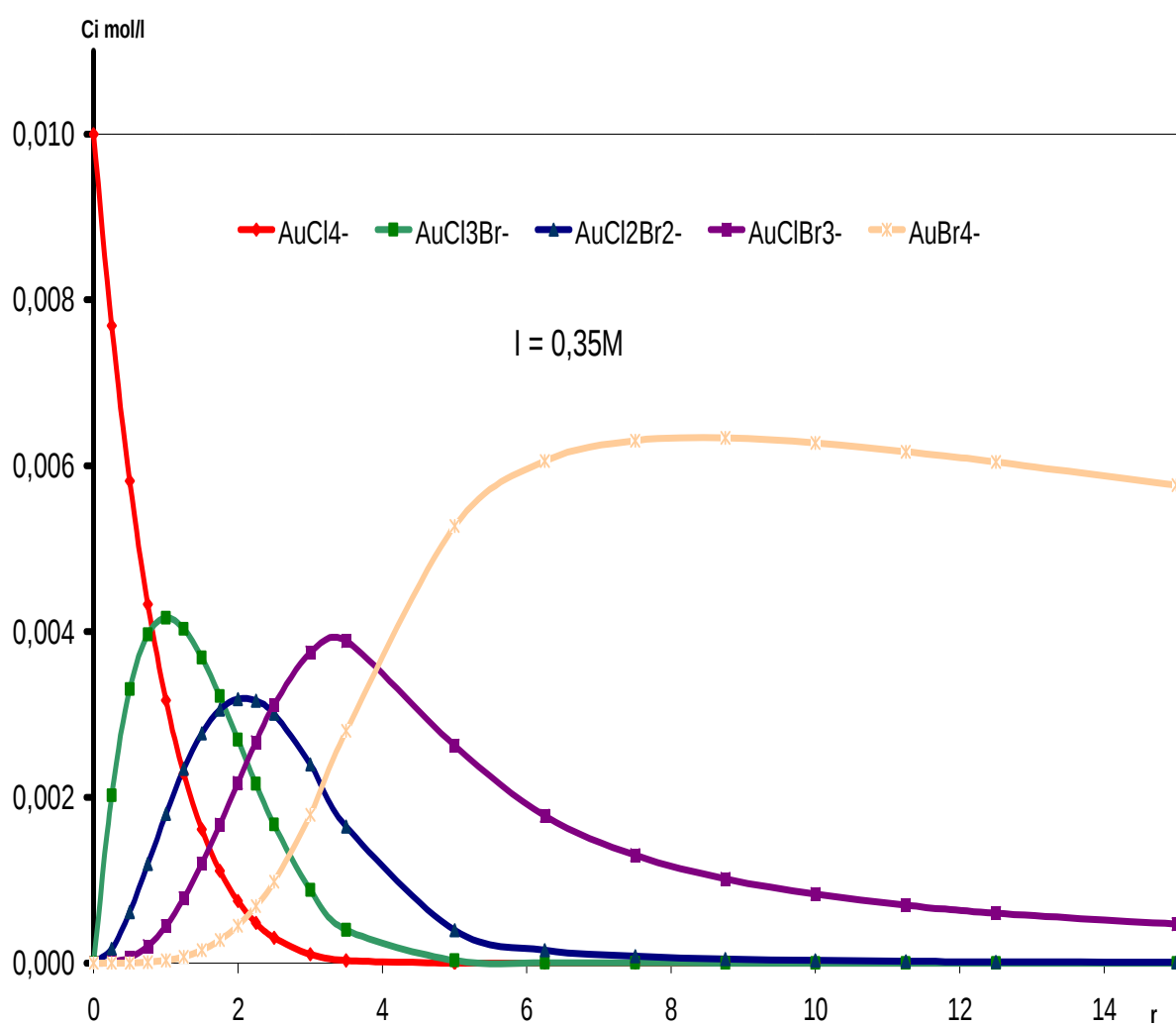


fig III C 1 a :  $\left( \text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^- \right) = f(r)$

**Tableau III C 1 c: Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  de  $I = 0,35\text{M}$**

| v<br>ml | r     | $x_1$                  | $x_2$                  | $x_3$                  | $x_4$                  | $(\text{Cl}^-) \text{ M}$ | $(\text{Br}^-) \text{ M}$ |
|---------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0       | 0     | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | $1,000 \cdot 10^{-01}$    | 0                         |
| 0,1     | 0,25  | $2,217 \cdot 10^{-05}$ | $2,012 \cdot 10^{-06}$ | $9,325 \cdot 10^{-08}$ | $1,918 \cdot 10^{-09}$ | $1,014 \cdot 10^{-01}$    | $7,168 \cdot 10^{-05}$    |
| 0,2     | 0,50  | $4,029 \cdot 10^{-05}$ | $7,377 \cdot 10^{-06}$ | $7,062 \cdot 10^{-07}$ | $3,022 \cdot 10^{-08}$ | $1,028 \cdot 10^{-01}$    | $1,561 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,3     | 0,75  | $5,488 \cdot 10^{-05}$ | $1,511 \cdot 10^{-05}$ | $2,235 \cdot 10^{-06}$ | $1,490 \cdot 10^{-07}$ | $1,041 \cdot 10^{-01}$    | $2,549 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,4     | 1,00  | $6,643 \cdot 10^{-05}$ | $2,433 \cdot 10^{-05}$ | $4,928 \cdot 10^{-06}$ | $4,548 \cdot 10^{-07}$ | $1,054 \cdot 10^{-01}$    | $3,703 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,5     | 1,25  | $7,546 \cdot 10^{-05}$ | $3,428 \cdot 10^{-05}$ | $8,893 \cdot 10^{-06}$ | $1,065 \cdot 10^{-06}$ | $1,066 \cdot 10^{-01}$    | $5,051 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,6     | 1,50  | $8,240 \cdot 10^{-05}$ | $4,435 \cdot 10^{-05}$ | $1,412 \cdot 10^{-05}$ | $2,105 \cdot 10^{-06}$ | $1,078 \cdot 10^{-01}$    | $6,631 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,7     | 1,75  | $8,765 \cdot 10^{-05}$ | $5,407 \cdot 10^{-05}$ | $2,049 \cdot 10^{-05}$ | $3,702 \cdot 10^{-06}$ | $1,090 \cdot 10^{-01}$    | $8,492 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,8     | 2,00  | $9,156 \cdot 10^{-05}$ | $6,309 \cdot 10^{-05}$ | $2,782 \cdot 10^{-05}$ | $5,972 \cdot 10^{-06}$ | $1,100 \cdot 10^{-01}$    | $1,070 \cdot 10^{-03}$    |
| 0,9     | 2,25  | $9,439 \cdot 10^{-05}$ | $7,118 \cdot 10^{-05}$ | $3,587 \cdot 10^{-05}$ | $9,012 \cdot 10^{-06}$ | $1,111 \cdot 10^{-01}$    | $1,335 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,0     | 2,50  | $9,640 \cdot 10^{-05}$ | $7,818 \cdot 10^{-05}$ | $4,434 \cdot 10^{-05}$ | $1,289 \cdot 10^{-05}$ | $1,120 \cdot 10^{-01}$    | $1,654 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,2     | 3,00  | $9,867 \cdot 10^{-05}$ | $8,871 \cdot 10^{-05}$ | $6,118 \cdot 10^{-05}$ | $2,317 \cdot 10^{-05}$ | $1,135 \cdot 10^{-01}$    | $2,524 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,4     | 3,50  | $9,958 \cdot 10^{-05}$ | $9,491 \cdot 10^{-05}$ | $7,567 \cdot 10^{-05}$ | $3,603 \cdot 10^{-05}$ | $1,146 \cdot 10^{-01}$    | $3,843 \cdot 10^{-03}$    |
| 2,0     | 5,00  | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,961 \cdot 10^{-05}$ | $9,518 \cdot 10^{-05}$ | $6,886 \cdot 10^{-05}$ | $1,136 \cdot 10^{-01}$    | $1,136 \cdot 10^{-02}$    |
| 2,5     | 6,25  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,991 \cdot 10^{-05}$ | $9,819 \cdot 10^{-05}$ | $8,047 \cdot 10^{-05}$ | $1,103 \cdot 10^{-01}$    | $1,971 \cdot 10^{-02}$    |
| 3,0     | 7,50  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,997 \cdot 10^{-05}$ | $9,907 \cdot 10^{-05}$ | $8,586 \cdot 10^{-05}$ | $1,065 \cdot 10^{-01}$    | $2,808 \cdot 10^{-02}$    |
| 3,5     | 8,75  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,943 \cdot 10^{-05}$ | $8,885 \cdot 10^{-05}$ | $1,028 \cdot 10^{-01}$    | $3,605 \cdot 10^{-02}$    |
| 4,0     | 10,0  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,961 \cdot 10^{-05}$ | $9,073 \cdot 10^{-05}$ | $9,931 \cdot 10^{-02}$    | $4,355 \cdot 10^{-02}$    |
| 4,5     | 11,25 | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,971 \cdot 10^{-05}$ | $9,201 \cdot 10^{-05}$ | $9,598 \cdot 10^{-02}$    | $5,057 \cdot 10^{-02}$    |
| 5,0     | 12,50 | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,977 \cdot 10^{-05}$ | $9,294 \cdot 10^{-05}$ | $9,285 \cdot 10^{-02}$    | $5,715 \cdot 10^{-02}$    |
| 6,0     | 15,0  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,985 \cdot 10^{-05}$ | $9,419 \cdot 10^{-05}$ | $8,713 \cdot 10^{-02}$    | $6,912 \cdot 10^{-02}$    |

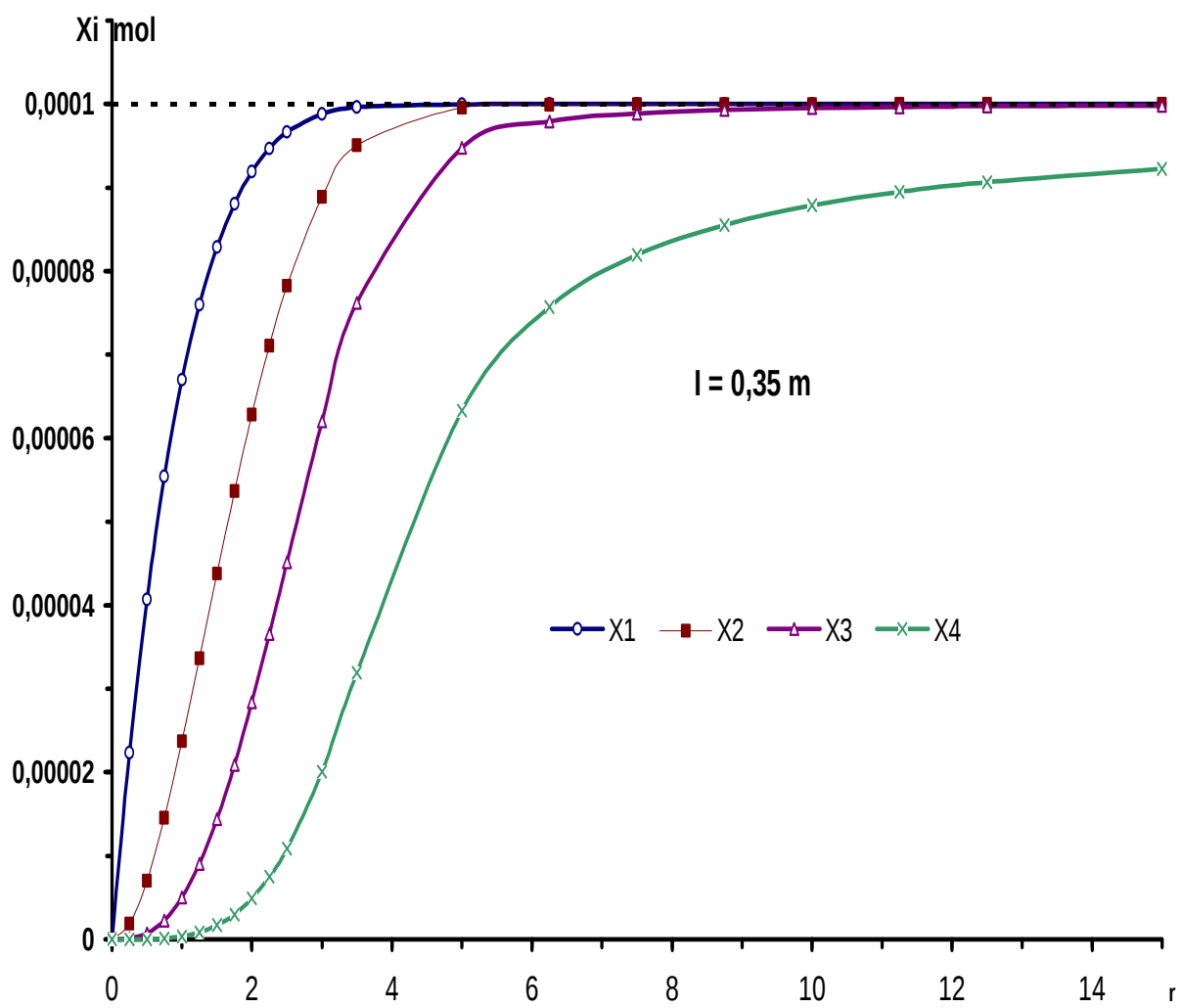


fig III C 1 b : Avancements  $x_i = f(r)$

La résolution du système d'équation nous conduit aux variations d'enthalpies des réactions suivantes

$$\overline{\Delta H_1} = -14695 \pm 260 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = -14785 \pm 260 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_4} = -14015 \pm 450 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = -13850 \pm 450 \text{ J mol}^{-1}$$

### III C 2 : **force ionique $I = 0.50 \text{ M}$**

Solution A :  $\text{AuCl}_4^- \text{ C}_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,39 \text{ M}$  )

Solution B :  $\text{KBr C}_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,24 \text{ M}$  )

Les chaleurs mesurées pour les différents volumes ajoutés sont consignées dans le tableau

III C 2 a

**Tableau III C 2 a : Chaleur de réaction mesuré en fonction de  $v$**

| $v$ | R    | Q ( J ) |
|-----|------|---------|
| 0,1 | 0,25 | - 0,361 |
| 0,2 | 0,50 | - 0,718 |
| 0,3 | 0,75 | - 1,072 |
| 0,4 | 1,00 | - 1,436 |
| 0,5 | 1,25 | - 1,771 |
| 0,6 | 1,50 | - 2,107 |
| 0,7 | 1,75 | - 2,442 |
| 0,8 | 2,00 | - 2,768 |
| 0,9 | 2,25 | - 3,086 |
| 1,0 | 2,50 | - 3,401 |
| 1,2 | 3,00 | - 3,971 |
| 1,4 | 3,50 | - 4,448 |

**Tableau III C 2 b : Concentrations calculées des divers complexes I =0,50 M**

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $1,00 \cdot 10^{-02}$  | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $7,701 \cdot 10^{-03}$ | $2,006 \cdot 10^{-03}$       | $1,836 \cdot 10^{-04}$         | $9,696 \cdot 10^{-06}$ | $1,707 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,2     | 0,50  | $5,845 \cdot 10^{-03}$ | $3,250 \cdot 10^{-03}$       | $6,348 \cdot 10^{-04}$         | $7,154 \cdot 10^{-05}$ | $2,687 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,3     | 0,75  | $4,375 \cdot 10^{-03}$ | $3,888 \cdot 10^{-03}$       | $1,214 \cdot 10^{-03}$         | $2,187 \cdot 10^{-04}$ | $1,313 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,4     | 1,00  | $3,227 \cdot 10^{-03}$ | $4,076 \cdot 10^{-03}$       | $1,809 \cdot 10^{-03}$         | $4,632 \cdot 10^{-04}$ | $3,954 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,342 \cdot 10^{-03}$ | $3,950 \cdot 10^{-03}$       | $2,341 \cdot 10^{-03}$         | $8,003 \cdot 10^{-04}$ | $9,120 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,667 \cdot 10^{-03}$ | $3,618 \cdot 10^{-03}$       | $2,758 \cdot 10^{-03}$         | $1,213 \cdot 10^{-03}$ | $1,779 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,160 \cdot 10^{-03}$ | $3,165 \cdot 10^{-03}$       | $3,034 \cdot 10^{-03}$         | $1,678 \cdot 10^{-03}$ | $3,093 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,8     | 2,00  | $7,855 \cdot 10^{-04}$ | $2,657 \cdot 10^{-03}$       | $3,157 \cdot 10^{-03}$         | $2,165 \cdot 10^{-03}$ | $4,947 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,9     | 2,25  | $5,152 \cdot 10^{-04}$ | $2,143 \cdot 10^{-03}$       | $3,132 \cdot 10^{-03}$         | $2,641 \cdot 10^{-03}$ | $7,424 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,0     | 2,50  | $3,257 \cdot 10^{-04}$ | $1,660 \cdot 10^{-03}$       | $2,974 \cdot 10^{-03}$         | $3,073 \cdot 10^{-03}$ | $1,058 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,2     | 3,00  | $1,149 \cdot 10^{-04}$ | $8,794 \cdot 10^{-04}$       | $2,365 \cdot 10^{-03}$         | $3,670 \cdot 10^{-03}$ | $1,899 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,4     | 3,50  | $3,449 \cdot 10^{-05}$ | $3,982 \cdot 10^{-04}$       | $1,615 \cdot 10^{-03}$         | $3,778 \cdot 10^{-03}$ | $2,946 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,0     | 5,00  | $9,532 \cdot 10^{-07}$ | $3,154 \cdot 10^{-05}$       | $3,662 \cdot 10^{-04}$         | $2,454 \cdot 10^{-03}$ | $5,481 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,257 \cdot 10^{-07}$ | $7,100 \cdot 10^{-06}$       | $1,414 \cdot 10^{-04}$         | $1,625 \cdot 10^{-03}$ | $6,226 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,0     | 7,50  | $3,134 \cdot 10^{-08}$ | $2,540 \cdot 10^{-06}$       | $7,206 \cdot 10^{-05}$         | $1,180 \cdot 10^{-03}$ | $6,438 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,5     | 8,75  | $1,078 \cdot 10^{-08}$ | $1,188 \cdot 10^{-06}$       | $4,342 \cdot 10^{-05}$         | $9,164 \cdot 10^{-04}$ | $6,446 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,0     | 10,0  | $4,677 \cdot 10^{-09}$ | $6,548 \cdot 10^{-07}$       | $2,908 \cdot 10^{-05}$         | $7,453 \cdot 10^{-04}$ | $6,368 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,5     | 11,25 | $3,011 \cdot 10^{-09}$ | $4,029 \cdot 10^{-07}$       | $2,091 \cdot 10^{-05}$         | $6,261 \cdot 10^{-04}$ | $6,249 \cdot 10^{-03}$ |
| 5,0     | 12,50 | $1,455 \cdot 10^{-09}$ | $2,687 \cdot 10^{-07}$       | $1,582 \cdot 10^{-05}$         | $5,386 \cdot 10^{-04}$ | $6,112 \cdot 10^{-03}$ |
| 6,0     | 15,0  | $1,364 \cdot 10^{-09}$ | $1,392 \cdot 10^{-07}$       | $1,006 \cdot 10^{-05}$         | $4,192 \cdot 10^{-04}$ | $5,821 \cdot 10^{-03}$ |

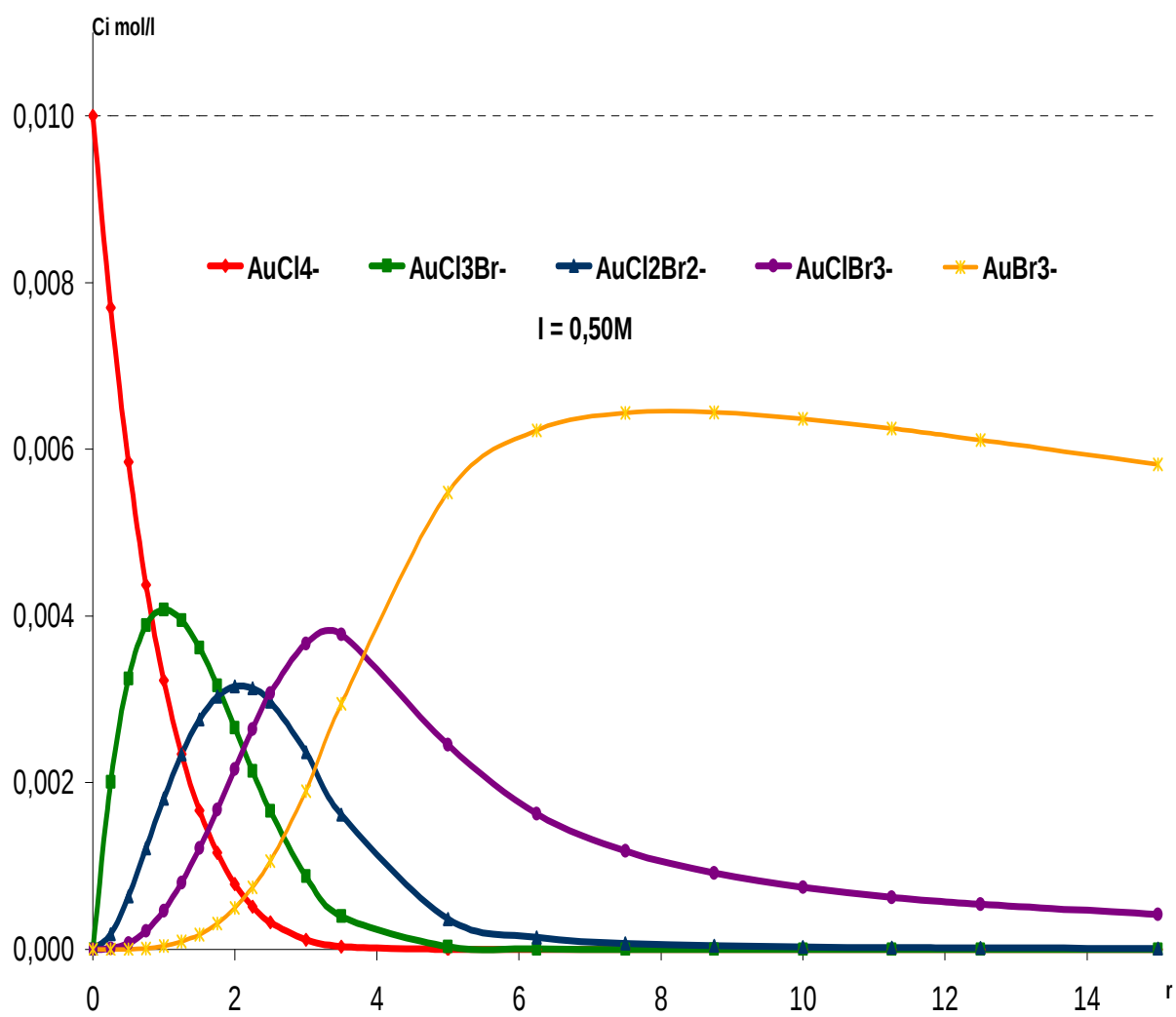


fig III C 2 a :  $\left( \text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^- \right) = f(r)$

**Tableau III C2 c : Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I=0,50\text{ M}$**

| v<br>ml | r     | $x_1$                  | $x_2$                  | $x_3$                  | $x_4$                  | $(\text{Cl}^-) \text{ M}$ | $(\text{Br}^-) \text{ M}$ |
|---------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0       | 0     | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | $1,000 \cdot 10^{-01}$    | 0                         |
| 0,1     | 0,25  | $2,222 \cdot 10^{-05}$ | $1,954 \cdot 10^{-06}$ | $9,965 \cdot 10^{-08}$ | $1,724 \cdot 10^{-09}$ | $1,014 \cdot 10^{-01}$    | $7,210 \cdot 10^{-05}$    |
| 0,2     | 0,50  | $4,038 \cdot 10^{-05}$ | $7,232 \cdot 10^{-06}$ | $7,571 \cdot 10^{-07}$ | $2,741 \cdot 10^{-08}$ | $1,028 \cdot 10^{-01}$    | $1,574 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,3     | 0,75  | $5,494 \cdot 10^{-05}$ | $1,489 \cdot 10^{-05}$ | $2,388 \cdot 10^{-06}$ | $1,353 \cdot 10^{-07}$ | $1,041 \cdot 10^{-01}$    | $2,571 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,4     | 1,00  | $6,644 \cdot 10^{-05}$ | $2,404 \cdot 10^{-05}$ | $5,229 \cdot 10^{-06}$ | $4,112 \cdot 10^{-07}$ | $1,054 \cdot 10^{-01}$    | $3,729 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,5     | 1,25  | $7,541 \cdot 10^{-05}$ | $3,394 \cdot 10^{-05}$ | $9,361 \cdot 10^{-06}$ | $9,577 \cdot 10^{-07}$ | $1,066 \cdot 10^{-01}$    | $5,078 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,6     | 1,50  | $8,233 \cdot 10^{-05}$ | $4,398 \cdot 10^{-05}$ | $1,475 \cdot 10^{-05}$ | $1,886 \cdot 10^{-06}$ | $1,078 \cdot 10^{-01}$    | $6,656 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,7     | 1,75  | $8,759 \cdot 10^{-05}$ | $5,373 \cdot 10^{-05}$ | $2,126 \cdot 10^{-05}$ | $3,310 \cdot 10^{-06}$ | $1,090 \cdot 10^{-01}$    | $8,517 \cdot 10^{-04}$    |
| 0,8     | 2,00  | $9,152 \cdot 10^{-05}$ | $6,282 \cdot 10^{-05}$ | $2,872 \cdot 10^{-05}$ | $5,343 \cdot 10^{-06}$ | $1,100 \cdot 10^{-01}$    | $1,074 \cdot 10^{-03}$    |
| 0,9     | 2,25  | $9,438 \cdot 10^{-05}$ | $7,102 \cdot 10^{-05}$ | $3,688 \cdot 10^{-05}$ | $8,092 \cdot 10^{-06}$ | $1,110 \cdot 10^{-01}$    | $1,341 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,0     | 2,50  | $9,642 \cdot 10^{-05}$ | $7,815 \cdot 10^{-05}$ | $4,544 \cdot 10^{-05}$ | $1,164 \cdot 10^{-05}$ | $1,120 \cdot 10^{-01}$    | $1,668 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,2     | 3,00  | $9,871 \cdot 10^{-05}$ | $8,886 \cdot 10^{-05}$ | $6,237 \cdot 10^{-05}$ | $2,126 \cdot 10^{-05}$ | $1,135 \cdot 10^{-01}$    | $2,570 \cdot 10^{-03}$    |
| 1,4     | 3,50  | $9,961 \cdot 10^{-05}$ | $9,507 \cdot 10^{-05}$ | $7,666 \cdot 10^{-05}$ | $3,359 \cdot 10^{-05}$ | $1,145 \cdot 10^{-01}$    | $3,954 \cdot 10^{-03}$    |
| 2,0     | 5,00  | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,961 \cdot 10^{-05}$ | $9,522 \cdot 10^{-05}$ | $6,577 \cdot 10^{-05}$ | $1,134 \cdot 10^{-01}$    | $1,162 \cdot 10^{-02}$    |
| 2,5     | 6,25  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,991 \cdot 10^{-05}$ | $9,814 \cdot 10^{-05}$ | $7,783 \cdot 10^{-05}$ | $1,101 \cdot 10^{-01}$    | $1,993 \cdot 10^{-02}$    |
| 3,0     | 7,50  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,997 \cdot 10^{-05}$ | $9,903 \cdot 10^{-05}$ | $8,369 \cdot 10^{-05}$ | $1,064 \cdot 10^{-01}$    | $2,825 \cdot 10^{-02}$    |
| 3,5     | 8,75  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,998 \cdot 10^{-05}$ | $9,940 \cdot 10^{-05}$ | $8,703 \cdot 10^{-05}$ | $1,027 \cdot 10^{-01}$    | $3,619 \cdot 10^{-02}$    |
| 4,0     | 10,0  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,958 \cdot 10^{-05}$ | $8,915 \cdot 10^{-05}$ | $9,919 \cdot 10^{-02}$    | $4,366 \cdot 10^{-02}$    |
| 4,5     | 11,25 | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,999 \cdot 10^{-05}$ | $9,969 \cdot 10^{-05}$ | $9,061 \cdot 10^{-05}$ | $9,588 \cdot 10^{-02}$    | $5,067 \cdot 10^{-02}$    |
| 5,0     | 12,50 | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,976 \cdot 10^{-05}$ | $9,168 \cdot 10^{-05}$ | $9,276 \cdot 10^{-02}$    | $5,724 \cdot 10^{-02}$    |
| 6,0     | 15,0  | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $1,000 \cdot 10^{-04}$ | $9,984 \cdot 10^{-05}$ | $9,313 \cdot 10^{-05}$ | $8,706 \cdot 10^{-02}$    | $6,919 \cdot 10^{-02}$    |

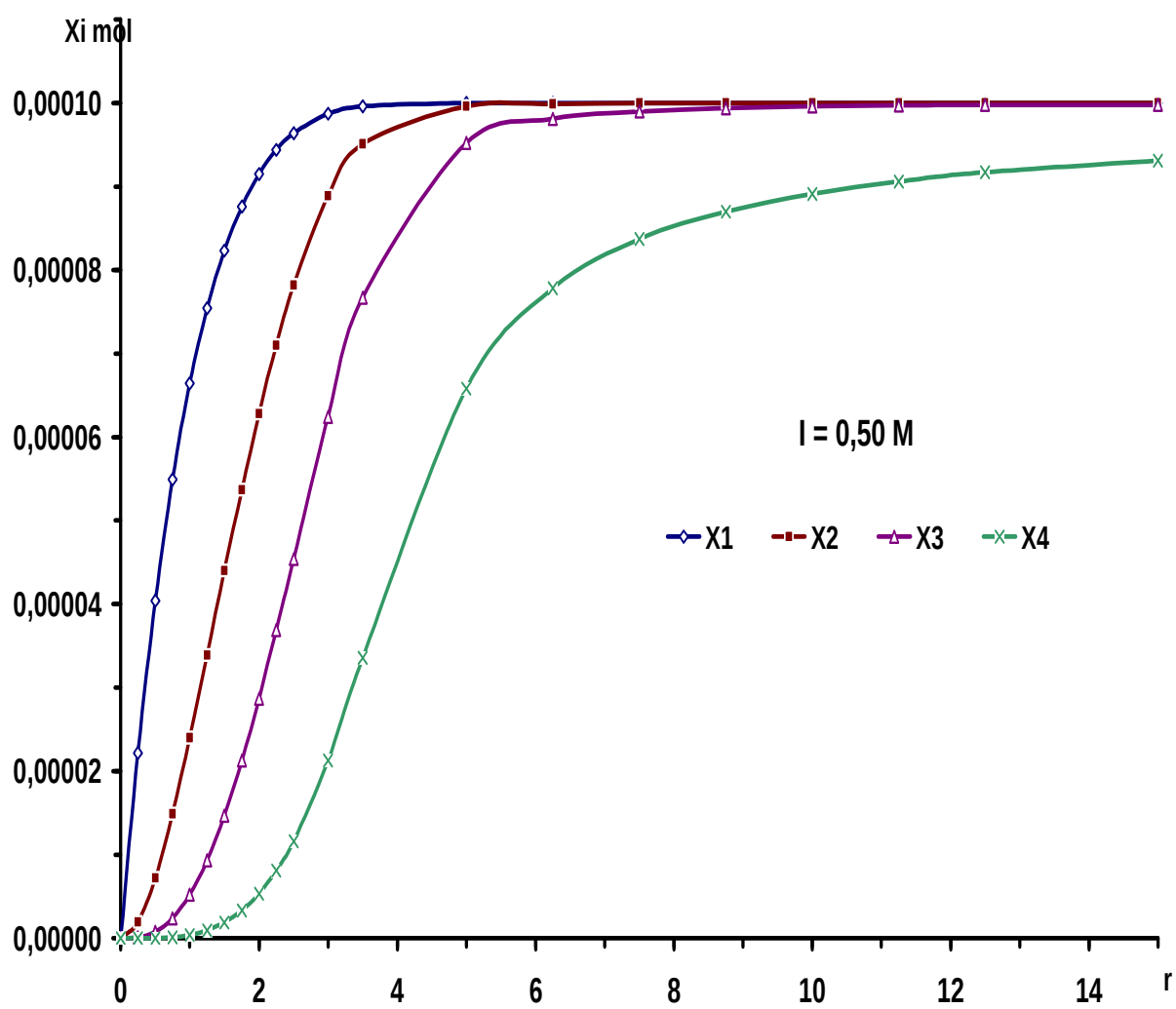


fig III C 2 b : Avancements  $x_i = f(r)$

La résolution du système d'équation nous conduit aux variation d'enthalpies des réactions suivantes

$$\overline{\Delta H_1} = - 14900 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = - 14705 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_4} = - 14120 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = - 14250 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

### III C 3 : **force ionique $I = 0.75 \text{ M}$**

Solution A :  $\text{AuCl}_4^- \text{ C}_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,64 \text{ M}$  )

Solution B :  $\text{KBr C}_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0.40 \text{ M}$  )

Les chaleurs mesurées pour les différents volumes ajoutés sont consignées dans le tableau III C 3 a

**Tableau III C 3 a : Chaleur de réaction mesuré en fonction de  $v$**

| $v$ | R    | Q ( J ) |
|-----|------|---------|
| 0,1 | 0,25 | - 0,345 |
| 0,2 | 0,50 | - 0,688 |
| 0,3 | 0,75 | - 1,028 |
| 0,4 | 1,00 | - 1,365 |
| 0,5 | 1,25 | - 1,699 |
| 0,6 | 1,50 | - 2,027 |
| 0,7 | 1,75 | - 2,351 |
| 0,8 | 2,00 | - 2,665 |
| 0,9 | 2,25 | - 2,973 |
| 1,0 | 2,50 | - 3,269 |
| 1,2 | 3,00 | - 3,821 |
| 1,4 | 3,50 | - 4,290 |

**Tableau III C 3 b : Concentrations calculées des divers complexes I =0,75 M**

| v<br>MI | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $1,00 \cdot 10^{-02}$  | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $7,700 \cdot 10^{-03}$ | $2,007 \cdot 10^{-03}$       | $1,842 \cdot 10^{-04}$         | $9,037 \cdot 10^{-06}$ | $1,773 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,2     | 0,50  | $5,840 \cdot 10^{-03}$ | $3,255 \cdot 10^{-03}$       | $6,389 \cdot 10^{-04}$         | $6,700 \cdot 10^{-05}$ | $2,811 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,3     | 0,75  | $4,364 \cdot 10^{-03}$ | $3,898 \cdot 10^{-03}$       | $1,226 \cdot 10^{-03}$         | $2,061 \cdot 10^{-04}$ | $1,386 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,4     | 1,00  | $3,212 \cdot 10^{-03}$ | $4,089 \cdot 10^{-03}$       | $1,833 \cdot 10^{-03}$         | $4,392 \cdot 10^{-04}$ | $4,209 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2,325 \cdot 10^{-03}$ | $3,962 \cdot 10^{-03}$       | $2,377 \cdot 10^{-03}$         | $7,623 \cdot 10^{-04}$ | $9,778 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1,651 \cdot 10^{-03}$ | $3,627 \cdot 10^{-03}$       | $2,805 \cdot 10^{-03}$         | $1,159 \cdot 10^{-03}$ | $1,916 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1,148 \cdot 10^{-03}$ | $3,172 \cdot 10^{-03}$       | $3,087 \cdot 10^{-03}$         | $1,605 \cdot 10^{-03}$ | $3,339 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,8     | 2,00  | $7,778 \cdot 10^{-04}$ | $2,664 \cdot 10^{-03}$       | $3,213 \cdot 10^{-03}$         | $2,071 \cdot 10^{-03}$ | $5,338 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,9     | 2,25  | $5,118 \cdot 10^{-04}$ | $2,152 \cdot 10^{-03}$       | $3,188 \cdot 10^{-03}$         | $2,523 \cdot 10^{-03}$ | $7,988 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,0     | 2,50  | $3,255 \cdot 10^{-04}$ | $1,673 \cdot 10^{-03}$       | $3,029 \cdot 10^{-03}$         | $2,930 \cdot 10^{-03}$ | $1,134 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,2     | 3,00  | $1,172 \cdot 10^{-04}$ | $8,973 \cdot 10^{-04}$       | $2,419 \cdot 10^{-03}$         | $3,486 \cdot 10^{-03}$ | $2,009 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,4     | 3,50  | $3,606 \cdot 10^{-05}$ | $4,126 \cdot 10^{-04}$       | $1,662 \cdot 10^{-03}$         | $3,579 \cdot 10^{-03}$ | $3,082 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,0     | 5,00  | $9,823 \cdot 10^{-07}$ | $3,218 \cdot 10^{-05}$       | $3,712 \cdot 10^{-04}$         | $2,288 \cdot 10^{-03}$ | $5,641 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1,251 \cdot 10^{-07}$ | $7,046 \cdot 10^{-06}$       | $1,403 \cdot 10^{-04}$         | $1,494 \cdot 10^{-03}$ | $6,359 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,0     | 7,50  | $3,078 \cdot 10^{-08}$ | $2,485 \cdot 10^{-06}$       | $7,071 \cdot 10^{-05}$         | $1,076 \cdot 10^{-03}$ | $6,544 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,5     | 8,75  | $1,132 \cdot 10^{-08}$ | $1,152 \cdot 10^{-06}$       | $4,235 \cdot 10^{-05}$         | $8,317 \cdot 10^{-04}$ | $6,532 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,0     | 10,0  | $5,717 \cdot 10^{-09}$ | $6,325 \cdot 10^{-07}$       | $2,826 \cdot 10^{-05}$         | $6,745 \cdot 10^{-04}$ | $6,439 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,5     | 11,25 | $2,509 \cdot 10^{-09}$ | $3,879 \cdot 10^{-07}$       | $2,027 \cdot 10^{-05}$         | $5,655 \cdot 10^{-04}$ | $6,310 \cdot 10^{-03}$ |
| 5,0     | 12,50 | $1,455 \cdot 10^{-09}$ | $2,581 \cdot 10^{-07}$       | $1,531 \cdot 10^{-05}$         | $4,857 \cdot 10^{-04}$ | $6,165 \cdot 10^{-03}$ |
| 6,0     | 15,0  | $9,095 \cdot 10^{-10}$ | $1,337 \cdot 10^{-07}$       | $9,713 \cdot 10^{-06}$         | $3,773 \cdot 10^{-04}$ | $5,863 \cdot 10^{-03}$ |

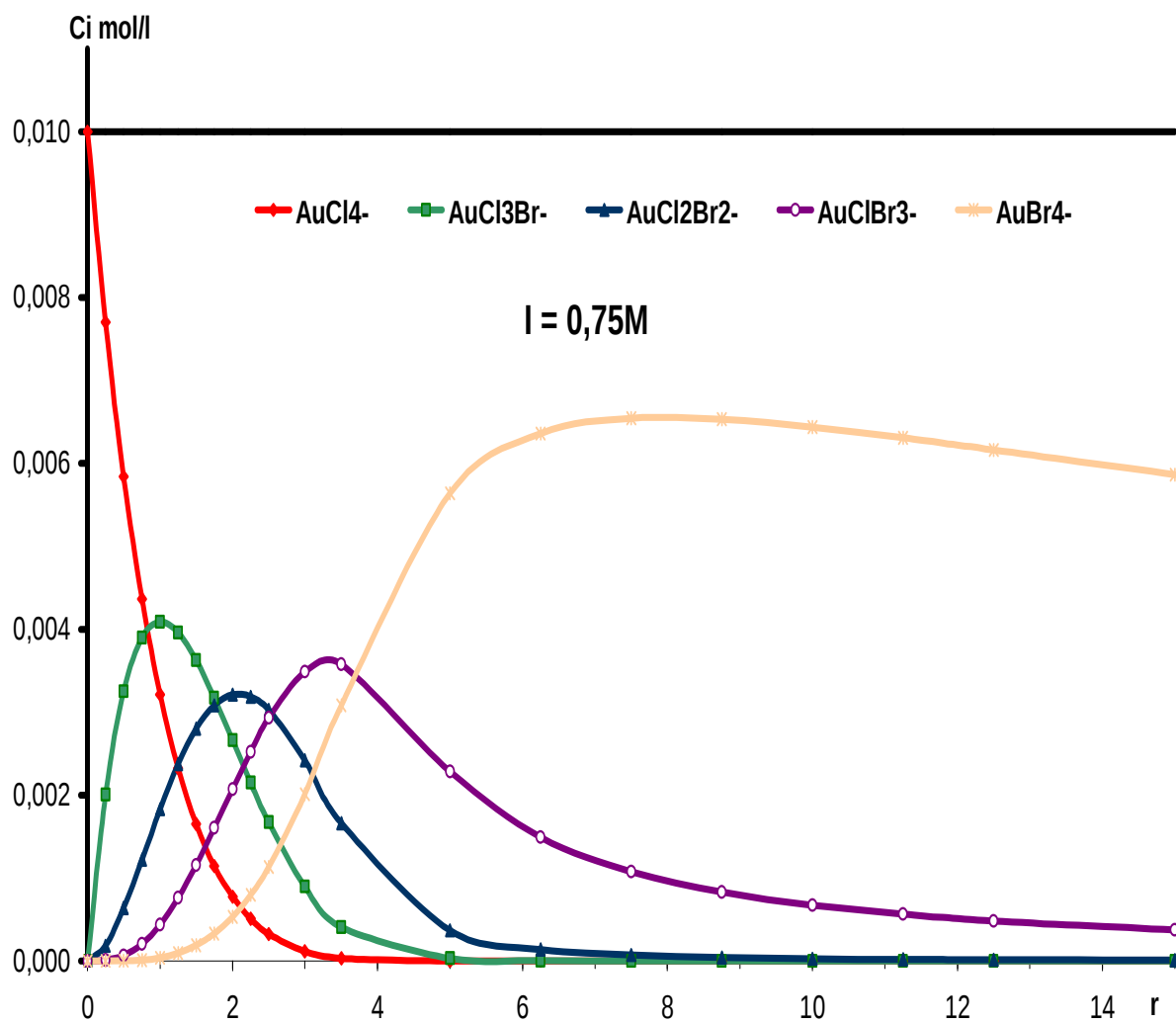


fig III C 3 a :  $\left( \text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^- \right) = f(r)$

**Tableau III C 3 c: *Avancement des réactions et concentrations de Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> I =0,75 M***

| v<br>MI | r     | x <sub>1</sub>          | x <sub>2</sub>          | x <sub>3</sub>          | x <sub>4</sub>          | (Cl <sup>-</sup> ) M    | (Br <sup>-</sup> ) M    |
|---------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0       | 0     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 1,000 10 <sup>-01</sup> | 0                       |
| 0,1     | 0,25  | 2,223 10 <sup>-05</sup> | 1,954 10 <sup>-06</sup> | 9,306 10 <sup>-08</sup> | 1,791 10 <sup>-09</sup> | 1,014 10 <sup>-01</sup> | 7,175 10 <sup>-05</sup> |
| 0,2     | 0,50  | 4,043 10 <sup>-05</sup> | 7,229 10 <sup>-06</sup> | 7,121 10 <sup>-07</sup> | 2,867 10 <sup>-08</sup> | 1,028 10 <sup>-01</sup> | 1,569 10 <sup>-04</sup> |
| 0,3     | 0,75  | 5,505 10 <sup>-05</sup> | 1,490 10 <sup>-05</sup> | 2,266 10 <sup>-06</sup> | 1,427 10 <sup>-07</sup> | 1,041 10 <sup>-01</sup> | 2,570 10 <sup>-04</sup> |
| 0,4     | 1,00  | 6,660 10 <sup>-05</sup> | 2,407 10 <sup>-05</sup> | 5,005 10 <sup>-06</sup> | 4,377 10 <sup>-07</sup> | 1,054 10 <sup>-01</sup> | 3,739 10 <sup>-04</sup> |
| 0,5     | 1,25  | 7,559 10 <sup>-05</sup> | 3,399 10 <sup>-05</sup> | 9,031 10 <sup>-06</sup> | 1,027 10 <sup>-06</sup> | 1,066 10 <sup>-01</sup> | 5,103 10 <sup>-04</sup> |
| 0,6     | 1,50  | 8,250 10 <sup>-05</sup> | 4,405 10 <sup>-05</sup> | 1,432 10 <sup>-05</sup> | 2,031 10 <sup>-06</sup> | 1,078 10 <sup>-01</sup> | 6,700 10 <sup>-04</sup> |
| 0,7     | 1,75  | 8,772 10 <sup>-05</sup> | 5,378 10 <sup>-05</sup> | 2,075 10 <sup>-05</sup> | 3,573 10 <sup>-06</sup> | 1,090 10 <sup>-01</sup> | 8,580 10 <sup>-04</sup> |
| 0,8     | 2,00  | 9,160 10 <sup>-05</sup> | 6,283 10 <sup>-05</sup> | 2,813 10 <sup>-05</sup> | 5,765 10 <sup>-06</sup> | 1,100 10 <sup>-01</sup> | 1,081 10 <sup>-03</sup> |
| 0,9     | 2,25  | 9,442 10 <sup>-05</sup> | 7,096 10 <sup>-05</sup> | 3,621 10 <sup>-05</sup> | 8,707 10 <sup>-06</sup> | 1,110 10 <sup>-01</sup> | 1,349 10 <sup>-03</sup> |
| 1,0     | 2,50  | 9,642 10 <sup>-05</sup> | 7,801 10 <sup>-05</sup> | 4,470 10 <sup>-05</sup> | 1,247 10 <sup>-05</sup> | 1,120 10 <sup>-01</sup> | 1,673 10 <sup>-03</sup> |
| 1,2     | 3,00  | 9,869 10 <sup>-05</sup> | 8,864 10 <sup>-05</sup> | 6,154 10 <sup>-05</sup> | 2,250 10 <sup>-05</sup> | 1,135 10 <sup>-01</sup> | 2,557 10 <sup>-03</sup> |
| 1,4     | 3,50  | 9,959 10 <sup>-05</sup> | 9,489 10 <sup>-05</sup> | 7,593 10 <sup>-05</sup> | 3,513 10 <sup>-05</sup> | 1,145 10 <sup>-01</sup> | 3,900 10 <sup>-03</sup> |
| 2,0     | 5,00  | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,960 10 <sup>-05</sup> | 9,515 10 <sup>-05</sup> | 6,769 10 <sup>-05</sup> | 1,135 10 <sup>-01</sup> | 1,146 10 <sup>-02</sup> |
| 2,5     | 6,25  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,991 10 <sup>-05</sup> | 9,816 10 <sup>-05</sup> | 7,948 10 <sup>-05</sup> | 1,102 10 <sup>-01</sup> | 1,980 10 <sup>-02</sup> |
| 3,0     | 7,50  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,997 10 <sup>-05</sup> | 9,905 10 <sup>-05</sup> | 8,507 10 <sup>-05</sup> | 1,065 10 <sup>-01</sup> | 2,815 10 <sup>-02</sup> |
| 3,5     | 8,75  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,998 10 <sup>-05</sup> | 9,941 10 <sup>-05</sup> | 8,819 10 <sup>-05</sup> | 1,028 10 <sup>-01</sup> | 3,611 10 <sup>-02</sup> |
| 4,0     | 10,0  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,960 10 <sup>-05</sup> | 9,015 10 <sup>-05</sup> | 9,927 10 <sup>-02</sup> | 4,359 10 <sup>-02</sup> |
| 4,5     | 11,25 | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,970 10 <sup>-05</sup> | 9,150 10 <sup>-05</sup> | 9,594 10 <sup>-02</sup> | 5,061 10 <sup>-02</sup> |
| 5,0     | 12,50 | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,977 10 <sup>-05</sup> | 9,248 10 <sup>-05</sup> | 9,282 10 <sup>-02</sup> | 5,718 10 <sup>-02</sup> |
| 6,0     | 15,0  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,984 10 <sup>-05</sup> | 9,381 10 <sup>-05</sup> | 8,710 10 <sup>-02</sup> | 6,915 10 <sup>-02</sup> |

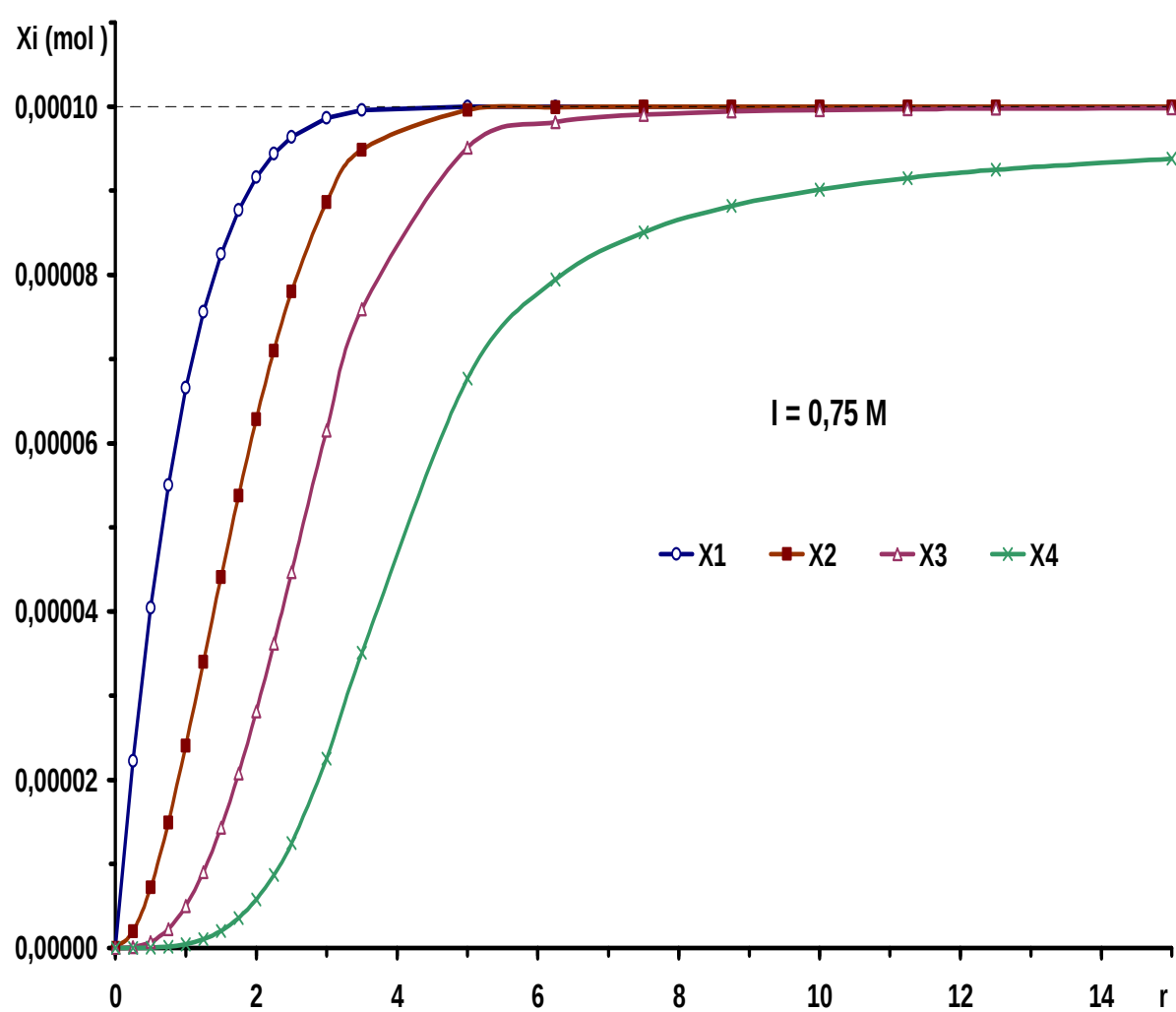


fig III C 3 b : Avancements  $x_i = f(r)$

La résolution du système d'équation nous conduit aux variations d'enthalpies des réactions suivantes

$$\overline{\Delta H}_1 = -14200 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H}_2 = -14350 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H}_4 = -13700 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H}_2 = -13500 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

### III C 4 : force ionique $I = 1 \text{ M}$

Solution A :  $\text{AuCl}_4^-$   $C_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,89 \text{ M}$  )

Solution B :  $\text{KBr}$   $C_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Le solvant est préparé de la façon suivante :

- HCl :  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- "sel de fond " (  $\text{NaClO}_4$  ) de molarité (  $0,65 \text{ M}$  )

Les chaleurs mesurées pour les différents volumes ajoutés sont consignées dans le tableau

III C 4 a

**Tableau III C 4 a : Chaleur de réaction mesurée en fonction de  $r$**

| v   | r    | Q ( J ) |
|-----|------|---------|
| 0,1 | 0,25 | - 0,354 |
| 0,2 | 0,50 | - 0,705 |
| 0,3 | 0,75 | - 1,053 |
| 0,4 | 1,00 | - 1,397 |
| 0,5 | 1,25 | - 1,737 |
| 0,6 | 1,50 | - 2,071 |
| 0,7 | 1,75 | - 2,399 |
| 0,8 | 2,00 | - 2,721 |
| 0,9 | 2,25 | - 3,035 |
| 1,0 | 2,50 | - 3,337 |
| 1,2 | 3,00 | - 3,910 |
| 1,4 | 3,50 | - 4,386 |

**Tableau III C 4 b :** *Concentrations calculées des divers complexes I = 1 M*

| v<br>ml | r     | $(\text{AuCl}_4^-)$    | $(\text{AuCl}_3\text{Br}^-)$ | $(\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-)$ | $(\text{AuClBr}_3^-)$  | $(\text{AuBr}_4^-)$    |
|---------|-------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0       | 0     | $1,00 \cdot 10^{-02}$  | 0                            | 0                              | 0                      | 0                      |
| 0,1     | 0,25  | $7.706 \cdot 10^{-03}$ | $1.996 \cdot 10^{-03}$       | $1.900 \cdot 10^{-04}$         | $9.043 \cdot 10^{-06}$ | $1.899 \cdot 10^{-07}$ |
| 0,2     | 0,50  | $5.853 \cdot 10^{-03}$ | $3.227 \cdot 10^{-03}$       | $6.540 \cdot 10^{-04}$         | $6.627 \cdot 10^{-05}$ | $2.962 \cdot 10^{-06}$ |
| 0,3     | 0,75  | $4.381 \cdot 10^{-03}$ | $3.860 \cdot 10^{-03}$       | $1.250 \cdot 10^{-03}$         | $2.025 \cdot 10^{-04}$ | $1.447 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,4     | 1,00  | $3.228 \cdot 10^{-03}$ | $4.048 \cdot 10^{-03}$       | $1.866 \cdot 10^{-03}$         | $4.301 \cdot 10^{-04}$ | $4.373 \cdot 10^{-05}$ |
| 0,5     | 1,25  | $2.337 \cdot 10^{-03}$ | $3.921 \cdot 10^{-03}$       | $2.418 \cdot 10^{-03}$         | $7.455 \cdot 10^{-04}$ | $1.014 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,6     | 1,50  | $1.660 \cdot 10^{-03}$ | $3.590 \cdot 10^{-03}$       | $2.852 \cdot 10^{-03}$         | $1.133 \cdot 10^{-03}$ | $1.986 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,7     | 1,75  | $1.154 \cdot 10^{-03}$ | $3.139 \cdot 10^{-03}$       | $3.138 \cdot 10^{-03}$         | $1.569 \cdot 10^{-03}$ | $3.460 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,8     | 2,00  | $7.818 \cdot 10^{-04}$ | $2.636 \cdot 10^{-03}$       | $3.266 \cdot 10^{-03}$         | $2.023 \cdot 10^{-03}$ | $5.530 \cdot 10^{-04}$ |
| 0,9     | 2,25  | $5.145 \cdot 10^{-04}$ | $2.129 \cdot 10^{-03}$       | $3.239 \cdot 10^{-03}$         | $2.464 \cdot 10^{-03}$ | $8.268 \cdot 10^{-04}$ |
| 1,0     | 2,50  | $3.276 \cdot 10^{-04}$ | $1.656 \cdot 10^{-03}$       | $3.077 \cdot 10^{-03}$         | $2.859 \cdot 10^{-03}$ | $1.172 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,2     | 3,00  | $1.184 \cdot 10^{-04}$ | $8.897 \cdot 10^{-04}$       | $2.458 \cdot 10^{-03}$         | $3.394 \cdot 10^{-03}$ | $2.068 \cdot 10^{-03}$ |
| 1,4     | 3,50  | $3.656 \cdot 10^{-05}$ | $4.097 \cdot 10^{-04}$       | $1.688 \cdot 10^{-03}$         | $3.477 \cdot 10^{-03}$ | $3.160 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,0     | 5,00  | $9.677 \cdot 10^{-07}$ | $3.118 \cdot 10^{-05}$       | $3.698 \cdot 10^{-04}$         | $2.193 \cdot 10^{-03}$ | $5.738 \cdot 10^{-03}$ |
| 2,5     | 6,25  | $1.211 \cdot 10^{-07}$ | $6.697 \cdot 10^{-06}$       | $1.378 \cdot 10^{-04}$         | $1.418 \cdot 10^{-03}$ | $6.437 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,0     | 7,50  | $2.966 \cdot 10^{-08}$ | $2.340 \cdot 10^{-06}$       | $6.896 \cdot 10^{-05}$         | $1.016 \cdot 10^{-03}$ | $6.605 \cdot 10^{-03}$ |
| 3,5     | 8,75  | $1.132 \cdot 10^{-08}$ | $1.081 \cdot 10^{-06}$       | $4.115 \cdot 10^{-05}$         | $7.835 \cdot 10^{-04}$ | $6.582 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,0     | 10,0  | $5.717 \cdot 10^{-09}$ | $5.909 \cdot 10^{-07}$       | $2.739 \cdot 10^{-05}$         | $6.343 \cdot 10^{-04}$ | $6.481 \cdot 10^{-03}$ |
| 4,5     | 11,25 | $3.011 \cdot 10^{-09}$ | $3.628 \cdot 10^{-07}$       | $1.962 \cdot 10^{-05}$         | $5.312 \cdot 10^{-04}$ | $6.345 \cdot 10^{-03}$ |
| 5,0     | 12,50 | $2.425 \cdot 10^{-09}$ | $2.401 \cdot 10^{-07}$       | $1.480 \cdot 10^{-05}$         | $4.560 \cdot 10^{-04}$ | $6.196 \cdot 10^{-03}$ |
| 6,0     | 15,0  | $4.547 \cdot 10^{-10}$ | $1.246 \cdot 10^{-07}$       | $9.381 \cdot 10^{-06}$         | $3.538 \cdot 10^{-04}$ | $5.887 \cdot 10^{-03}$ |

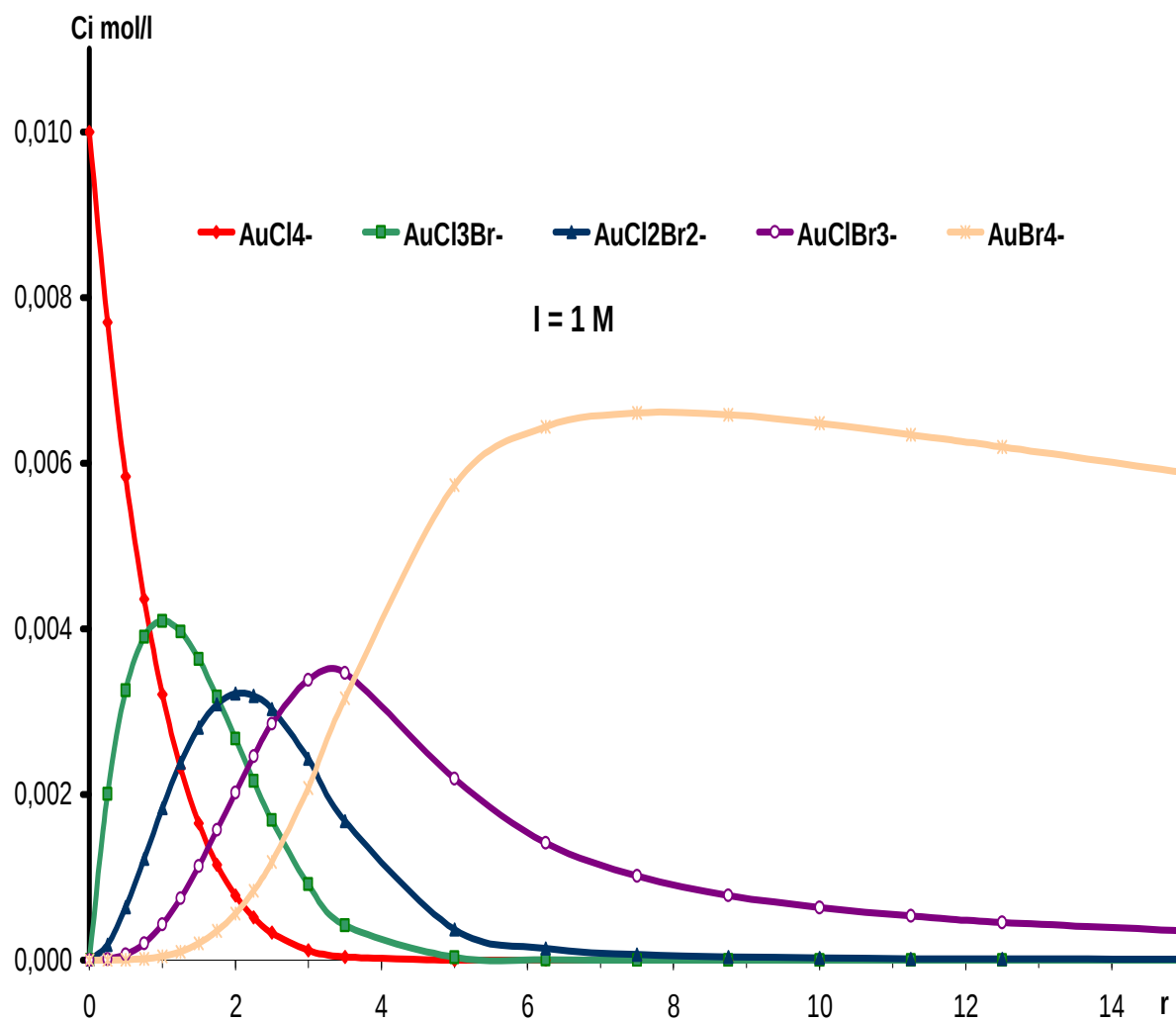


fig III C 4 a :  $\left( \text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^- \right) = f(r)$

**Tableau III C 4 c : Avancement des réactions et concentrations de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$   $I=1\text{ M}$**

| v<br>ml | r     | x <sub>1</sub>          | x <sub>2</sub>          | x <sub>3</sub>          | x <sub>4</sub>          | (Cl <sup>-</sup> ) M    | (Br <sup>-</sup> ) M    |
|---------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0       | 0     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 1,000 10 <sup>-01</sup> | 0                       |
| 0,1     | 0,25  | 2,217 10 <sup>-05</sup> | 2,012 10 <sup>-06</sup> | 9,325 10 <sup>-08</sup> | 1,918 10 <sup>-09</sup> | 1,014 10 <sup>-01</sup> | 7,168 10 <sup>-05</sup> |
| 0,2     | 0,50  | 4,029 10 <sup>-05</sup> | 7,377 10 <sup>-06</sup> | 7,062 10 <sup>-07</sup> | 3,022 10 <sup>-08</sup> | 1,028 10 <sup>-01</sup> | 1,561 10 <sup>-04</sup> |
| 0,3     | 0,75  | 5,488 10 <sup>-05</sup> | 1,511 10 <sup>-05</sup> | 2,235 10 <sup>-06</sup> | 1,490 10 <sup>-07</sup> | 1,041 10 <sup>-01</sup> | 2,549 10 <sup>-04</sup> |
| 0,4     | 1,00  | 6,643 10 <sup>-05</sup> | 2,433 10 <sup>-05</sup> | 4,928 10 <sup>-06</sup> | 4,548 10 <sup>-07</sup> | 1,054 10 <sup>-01</sup> | 3,703 10 <sup>-04</sup> |
| 0,5     | 1,25  | 7,546 10 <sup>-05</sup> | 3,428 10 <sup>-05</sup> | 8,893 10 <sup>-06</sup> | 1,065 10 <sup>-06</sup> | 1,066 10 <sup>-01</sup> | 5,051 10 <sup>-04</sup> |
| 0,6     | 1,50  | 8,240 10 <sup>-05</sup> | 4,435 10 <sup>-05</sup> | 1,412 10 <sup>-05</sup> | 2,105 10 <sup>-06</sup> | 1,078 10 <sup>-01</sup> | 6,631 10 <sup>-04</sup> |
| 0,7     | 1,75  | 8,765 10 <sup>-05</sup> | 5,407 10 <sup>-05</sup> | 2,049 10 <sup>-05</sup> | 3,702 10 <sup>-06</sup> | 1,090 10 <sup>-01</sup> | 8,492 10 <sup>-04</sup> |
| 0,8     | 2,00  | 9,156 10 <sup>-05</sup> | 6,309 10 <sup>-05</sup> | 2,782 10 <sup>-05</sup> | 5,972 10 <sup>-06</sup> | 1,100 10 <sup>-01</sup> | 1,070 10 <sup>-03</sup> |
| 0,9     | 2,25  | 9,439 10 <sup>-05</sup> | 7,118 10 <sup>-05</sup> | 3,587 10 <sup>-05</sup> | 9,012 10 <sup>-06</sup> | 1,111 10 <sup>-01</sup> | 1,335 10 <sup>-03</sup> |
| 1,0     | 2,50  | 9,640 10 <sup>-05</sup> | 7,818 10 <sup>-05</sup> | 4,434 10 <sup>-05</sup> | 1,289 10 <sup>-05</sup> | 1,120 10 <sup>-01</sup> | 1,654 10 <sup>-03</sup> |
| 1,2     | 3,00  | 9,867 10 <sup>-05</sup> | 8,871 10 <sup>-05</sup> | 6,118 10 <sup>-05</sup> | 2,317 10 <sup>-05</sup> | 1,135 10 <sup>-01</sup> | 2,524 10 <sup>-03</sup> |
| 1,4     | 3,50  | 9,958 10 <sup>-05</sup> | 9,491 10 <sup>-05</sup> | 7,567 10 <sup>-05</sup> | 3,603 10 <sup>-05</sup> | 1,146 10 <sup>-01</sup> | 3,843 10 <sup>-03</sup> |
| 2,0     | 5,00  | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,961 10 <sup>-05</sup> | 9,518 10 <sup>-05</sup> | 6,886 10 <sup>-05</sup> | 1,136 10 <sup>-01</sup> | 1,136 10 <sup>-02</sup> |
| 2,5     | 6,25  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,991 10 <sup>-05</sup> | 9,819 10 <sup>-05</sup> | 8,047 10 <sup>-05</sup> | 1,103 10 <sup>-01</sup> | 1,971 10 <sup>-02</sup> |
| 3,0     | 7,50  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,997 10 <sup>-05</sup> | 9,907 10 <sup>-05</sup> | 8,586 10 <sup>-05</sup> | 1,065 10 <sup>-01</sup> | 2,808 10 <sup>-02</sup> |
| 3,5     | 8,75  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,943 10 <sup>-05</sup> | 8,885 10 <sup>-05</sup> | 1,028 10 <sup>-01</sup> | 3,605 10 <sup>-02</sup> |
| 4,0     | 10,0  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,961 10 <sup>-05</sup> | 9,073 10 <sup>-05</sup> | 9,931 10 <sup>-02</sup> | 4,355 10 <sup>-02</sup> |
| 4,5     | 11,25 | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,999 10 <sup>-05</sup> | 9,971 10 <sup>-05</sup> | 9,201 10 <sup>-05</sup> | 9,598 10 <sup>-02</sup> | 5,057 10 <sup>-02</sup> |
| 5,0     | 12,50 | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,977 10 <sup>-05</sup> | 9,294 10 <sup>-05</sup> | 9,285 10 <sup>-02</sup> | 5,715 10 <sup>-02</sup> |
| 6,0     | 15,0  | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 1,000 10 <sup>-04</sup> | 9,985 10 <sup>-05</sup> | 9,419 10 <sup>-05</sup> | 8,713 10 <sup>-02</sup> | 6,912 10 <sup>-02</sup> |

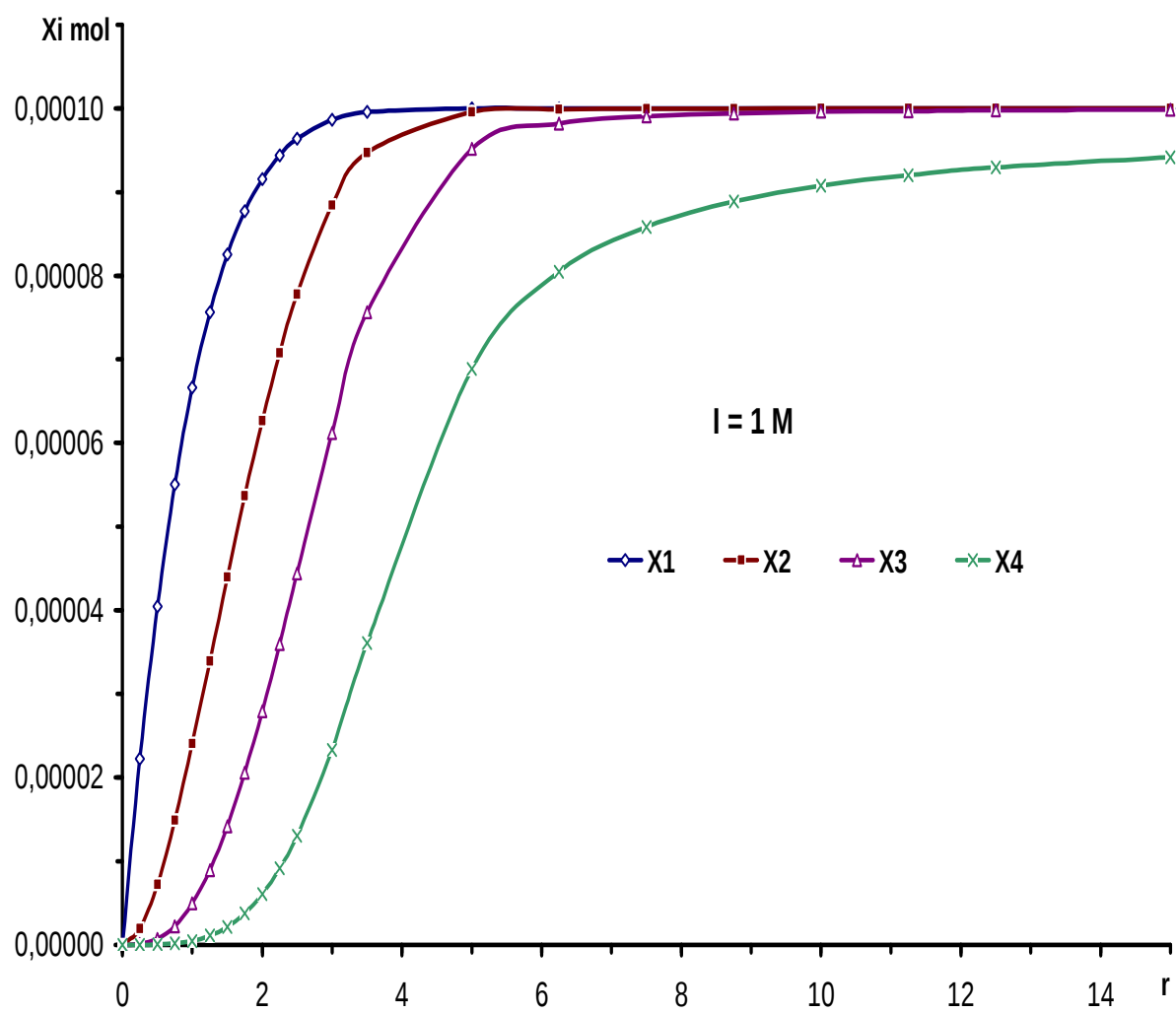


fig III C 4 b : Avancements  $x_i = f(r)$

La résolution du système d'équation nous conduit aux variation d'enthalpies des réactions suivantes

$$\overline{\Delta H_1} = -14600 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = -14450 \pm 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_4} = -14000 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H_2} = -13900 \pm 400 \text{ J mol}^{-1}$$

TABLEAU RECAPITULATIF

| Auteur                            | Méthode     | T ( K ) | MILIEU                       | K <sub>1</sub>         | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> |
|-----------------------------------|-------------|---------|------------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pechchevitskii et Kazakov (9)     | F.E.M.      | 298     | 0,2 M (KCl)                  | $\beta = 4 \cdot 10^6$ |                |                |                |
| Pouradier et Coquard (5)          | F.E.M.      | 298     | 0,1- 0,8M (Cl <sup>-</sup> ) | 370±130                | 73±60          | 63 ± 34        | 13 ± 6         |
| Pechchevitskii et Belevantsey (6) | SPECT. U.V. | 290–294 | 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )  | 338 ± 80               | 110±20         | 50±10          | 32 ± 7         |
| Lena - Almgren (7)                | SPECT. U.V. | 298     | 3 M (NaClO <sub>4</sub> )    | 290 ± 40               | 135±20         | 64±10          | 23 ± 3         |
| Elding et Gröning (8)             | SPECT. U.V. | 298     | 1 M (NaClO <sub>4</sub> )    | 240 ± 40               | 98±20          | 49±10          | 17 ± 5         |
| G. Cudey ( 10 )                   | F.E.M       | 298     | 0,1 M                        | 378 ± 10               | 118 ± 15       | 54 ±10         | 35 ± 10        |
| Nos mesures                       | SPECT. U.V. | 298     | 0,35 M                       | 382 ±15                | 125 ± 10       | 73 ± 10        | 22 ± 5         |
|                                   |             |         | 0,50 M                       | 370±15                 | 130 ± 10       | 75 ± 10        | 25 ± 5         |
|                                   |             |         | 0,75 M                       | 372 ± 15               | 131 ± 10       | 70 ± 10        | 28 ± 5         |
|                                   |             |         | 1 M (NaClO <sub>4</sub> )    | 370 ± 15               | 136 ± 10       | 68 ± 10        | 30 ± 5         |

|              | I     | $\Delta H_1 \text{ J mol}^{-1}$                       | $\Delta H_2 \text{ J mol}^{-1}$ | $\Delta H_3 \text{ J mol}^{-1}$ | $\Delta H_4 \text{ J mol}^{-1}$ |
|--------------|-------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| ABBEG (2)    |       | $\sum_i^4 \Delta H_i = -62000 \pm 1400 \text{ J/mol}$ |                                 |                                 |                                 |
| G.Cudey (10) | 0,1 M | - 15940 ± 200                                         | - 15940 ± 200                   | - 13660 ± 400                   | - 13660 ± 400                   |
| Nos mesures  | 0,35M | - 14695 ± 260                                         | - 14785 ± 260                   | - 14015 ± 450                   | - 13850 ± 450                   |
|              | 0,50M | - 14900 ± 250                                         | - 14705 ± 250                   | - 14120 ± 400                   | - 14250 ± 400                   |
|              | 0,75M | - 14200 ± 250                                         | - 14350 ± 250                   | - 13700 ± 400                   | - 13500 ± 400                   |
|              | 1,00M | - 14600 ± 250                                         | - 14450 ± 250                   | - 14000 ± 400                   | - 13900 ± 400                   |

## CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail a consisté à déterminer les grandeurs thermodynamique des réactions de substitution des chlorures par des bromures sur les tetrachloro-aurates III à force ionique constante .

La potentiométrie n'ayant pas donnée des resultats exploitables en présence de sel de fond , nous avons été amené , pour accéder aux constantes d'équilibre, à utiliser la spectrométrie UV-visible.

Les constantes d'équilibre à  $I = 0.1 \text{ M}$  ( sans sel de fond ) mesurées par G. Cudey (10) nous ont permis de calculer les concentrations des 5 complexes  $\left( \text{AuCl}_{4-n}\text{Br}_n^- \right)$  . la mesure des densités optiques de 20 mélanges nous a donné les absorptions molaires  $\epsilon_{i,\lambda}$  pour différentes longueur d'onde .

Pour déterminer les constantes d'équilibre à  $I = 0.35\text{M}$  ;  $0,50 \text{ M}$  ;  $0,75\text{M}$  ainsi que  $I=1\text{M}$  , nous avons mesuré les densités optiques de 20 mélanges pour chacune des forces ioniques. Les concentrations des espèces ont été obtenues par calcul. Ces dernières nous ont permis de déterminer les constantes d'équilibre .

Connaissant les constantes d'équilibre , la mesure de chaleurs de réaction a donné accès aux différentes valeurs de  $\Delta H_i$  .

Nos résultats montrent que :

- les absorptions molaires sont indépendantes de la force ionique et sont en bon accord avec Lena-Almgren (7) ;
- les constantes d'équilibre sont indépendantes de la force ionique . ceci est en accord avec l'hypothèse émise par Pouradier et Coquard (5) :
  - D'une part, les ions complexes ayant la même géométrie et la même charge ont, dans un milieu de force ionique donnée, des coefficients d'activité qui restent très voisins.
  - D'autre part, les ions chlorures et bromures ayant des propriétés très voisines, il en est de même pour leurs coefficients d'activité..

Nous observons que nos valeurs ne sont toujours pas en bon accord avec un certain nombre d'auteurs ( voir tableau récapitulatif à la fin du chapitre III ).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1-THOMSEN      J. PRAKT. CHEM 1876 , 13 , 337
- 2-ABBEG        HAND. DER. ANORG. CHEM. 1908,2,807
- 3-BJERRUM et JORT Bull. Soc. BELGE 1948,57,432
- 4-CHATEAU-GADET , POURADIER J. de chimie physique 63,1966,269
- 5-POURADIER , M. COQUARD J. de chimie physique 63,1966,1072
- 6-PESHCHEVETSKII , V.I.. BELEVANTSEY Zh. Neorg. Khim. 12(1967)312
- 7-LENA ALMGREN Acta Chemica Scand. 25 (1971) 3713-3720
- 8-LI. ELDING , AB. GRUNING Acta Chemica Scand. 25(1978)867-877
- 9-PESHCHEVETSKII , KAZAKOV , ERENBURG A.M. Russ. J. Inorg . Chem.  
8 (1963) 437
- 10-G. CUDEY Thèse de doctorat es Sciences Besançon 1971
- 11-G. CUDEY , L. SCHUFFENECKER . J.B. BOURDET et J. LOZAR  
Thermodynamica acta 67 , (1983) , 1-19
- 12-G. CUDEY Colloque de chimie USTHB 1982
- 13-G. CUDEY Bull. Soc. Chim. FRANCE 484 (1968) 3177-3184
- 14-P. LEYDET Thèse 3 cycle Marseille 1963
- 15-CALVET et PRAT Microcalorimétrie-Application physico-chimique et  
biologique MASSON - Paris 1956
- 16-EDOUARD J. CALVET Etalonnage et détermination des caractéristique d'un  
microcalorimètre ( Microcalorimétrie et Thermogenèse )
- 17-G. BEY Diplôme d'étude supérieur , Besançon 1965
- 18-B. FAYS Diplôme d'études approfondies (Chimie structurale) Besançon 1972
- 19-E. CALVET et F. CAMIA Extrait du journal de chimie physique 59 (1958) 818

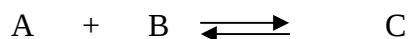
# ANNEXE 1

## METHODE D'ACCES AUX GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DANS LE CAS DE SYSTEME SIEGE DE 1 ET 2 EQUILIBRES SUCCESSIFS PAR CALORIMETRIE

Les méthodes présentées ci dessous permettent dans certains cas d'équilibre d'accéder aux grandeurs thermodynamiques par un traitement convenable des résultats calorimétriques.

### I - Système sièges de un équilibre

La réaction étudiée est de la forme :



Les mesures calorimétriques consistent à déterminer la quantité de chaleur  $Q_r$  résultant de la réaction consécutive à l'adjonction progressive d'un volume  $v$  d'une solution contenant B de concentration initiale  $C_B^0$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) à un volume  $V_A$  d'une solution contenant A de concentration initiale  $C_A^0$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).

L'état initial du système peut être défini par :

$$n_A^0 = C_A^0 \cdot V_A \quad ; \quad n_B^0 = C_B^0 \cdot v$$

A l'équilibre, si on appelle  $x$  la variable chimique, c'est à dire le nombre de moles de C formés, l'état du système peut être décrit :

- En nombre de mole par

$$n_A = (n_A^0 - x) = (C_A^0 \cdot V_A - x)$$

$$n_B = (n_B^0 - x) = (C_B^0 \cdot v - x)$$

$$n_C = x$$

- En concentration par

$$C_A = (A) = \frac{(C_A^0 \cdot V_A - x)}{V_A + v} \quad ; \quad C_B = (B) = \frac{(C_B^0 \cdot v - x)}{V_A + v} \quad ; \quad C_C = (C) = \frac{x}{V_A + v}$$

Si  $K^*$  est la constante thermodynamique relative à cet équilibre :

$$K^* = \frac{[C]}{[A].[B]} = \frac{(C)}{(A).(B)} \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_B} = K_{(C_A^0, v)} \cdot f(v)$$

on définit ainsi la constante apparente

$$K_{(C_A^0, v)} = \frac{K^*}{f(v)} = \frac{x (V_A + v)}{(C_A^0 V_A - x) \cdot (C_B^0 v - x)}$$

Bien entendu , pour une valeur de  $C_A^0$  donnée  $K_{(C_A^0, v)}$  dépend de  $v$  . Soit

$$\lim_{v \rightarrow 0} K_{C_A^0, v} = K_{C_A^0, 0} = \frac{K^*}{\lim_{v \rightarrow 0} f(v)} = \frac{x V_A}{C_A^0 V_A \cdot (C_B^0 v - x)}$$

On en déduit

$$x = \frac{K_{(C_A^0, 0)} \cdot C_A^0 C_B^0 V_A}{V_A + K_{(C_A^0, 0)} C_A^0 V_A} v$$

Qui montre ,qu'au voisinage de  $v = 0$   $x$  est une fonction linéaire de  $v$ , pour un système initial donné.

La quantité dite de chaleur mesurée  $Q_r$  est telle que :

$$\left( Q_{r, P, T} \right)_0^v = \int_0^v \Delta H_{P, T} \frac{dx}{dv} dv$$

Au voisinage de  $v = 0$  , on peut , en première approximation, admettre que  $\Delta H$  est indépendante de  $x$  d'où

$$(Q_r)_0^v = \Delta H_{P, T} \cdot x$$

$$(Q_r)_0^v = \Delta H_{P, T} \frac{K_{(C_A^0, 0)} \cdot C_A^0 C_B^0 V_A}{V_A + K_{(C_A^0, 0)} C_A^0 V_A} v$$

L'examen de cette relation suggère une méthode simple de détermination de  $\Delta H_{P, T}$  et de  $K_{C_A^0, 0}$  à partir des mesures calorimétriques .

Soit la fonction

$$F(v) = \frac{(Q_r)_0^v}{v} = \Delta H_{P, T} \frac{K_{(C_A^0, 0)} \cdot C_A^0 C_B^0 V_A}{V_A + K_{(C_A^0, 0)} C_A^0 V_A}$$

$F(v)$  est accessible expérimentalement . Si on représente  $F(v)$  en fonction de  $v$  et que l'on extrapole à  $v = 0$  , soit  $S$  la valeur extrapolée. Considérons  $\frac{1}{S}$  qui dépend des grandeurs expérimentales  $(C_A^0, C_B^0, V_A)$  entre autre

$$\frac{1}{S} = \frac{V_A}{\Delta H_{P, T} K_{(C_A^0, 0)} C_B^0} \cdot \frac{1}{n_A^0} + \frac{1}{\Delta H_{P, T} C_B^0}$$

obtenue en remplaçant  $(C_A^0 V_A)$  par  $n_A^0$  .

Pour une série de mesures définie par les conditions initiales ( $V_A$  et  $C_B^0$ ) et différentes valeurs de  $C_A^0$ .

$$\frac{1}{S} = g \left( \frac{1}{n_A^0} \right) \text{ peut être représentée par une droite si les grandeurs } \Delta H_{P,T} \text{ et } K_{(C_A^0,0)}$$

sont indépendantes de  $C_A^0$ . Cette propriété se vérifie sur le diagramme.

Dans ces conditions :

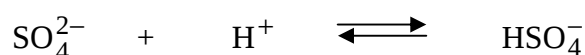
- L'ordonnée à l'origine permet l'accès à  $\Delta H_{P,T}$ .
- La pente permet d'obtenir la constante apparente  $K$ .

Si au contraire, la fonction n'est pas linéaire ou plus précisément l'écart à la linéarité est supérieur aux incertitudes expérimentales, cela signifie que  $\Delta H_{P,T}$  et la constante apparente  $K_{app}$  dépendent de  $C_A^0$ . Dans ces conditions l'exploitation de la courbe ne permet pas d'accéder à ces deux grandeurs.

Néanmoins, il est possible de contourner la difficulté, en particulier, en solutions ioniques, en travaillant en présence d'un " *sel de fond* " suffisamment concentré pour demeurer à force ionique constante.

Dans ces conditions, pour chaque force ionique, on obtient un jeu de valeurs  $(\Delta H_{P,T})_I$  et  $(K)_I$  qu'il est possible d'extrapoler à  $I = 0$  pour avoir les grandeurs thermodynamiques relatives à l'équilibre étudié.

G. Cudey (10) a testé cette méthode pour étudier l'équilibre :



en milieu aqueux et à différentes forces ioniques.

Pour une force ionique 2 M, les résultats obtenus sont :

$$25500 \leq \overline{\Delta H}_{P,T} \leq 26000 \quad \text{J mol}^{-1}$$

$$6,5 \leq K \leq 7$$

Compatibles, tout au moins en ce qui concerne la valeur de  $K$ , avec ceux obtenus par d'autres auteurs pour la même force ionique.

Une étude plus fine, par la même méthode, pour des forces ioniques comprise entre 0,1 et 0,35 M a permis d'évaluer les variations des grandeurs thermodynamiques.

|                                              |       |       |
|----------------------------------------------|-------|-------|
| I                                            | 0,10  | 0,35  |
| $\Delta H_{p,T} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ | 18000 | 20000 |
| K                                            | 52    | 24    |

valeurs confirmées par d'autres auteurs .

## II - Système siège de deux équilibres successifs

La méthode utilisée n'est applicable que si les constantes apparentes sont suffisamment différentes et uniquement à force ionique constante ou variant très peu .

Soient les équilibres



Les notations utilisées ont les mêmes significations que précédemment .

L'application de cette méthode nécessite deux séries de mesures.

\* Dans la première série, on ajoute progressivement un volume  $v_B$  d'une solution contenant B de concentration initiale  $C_B^0$  à un volume  $V_A$  d'une solution contenant A de concentration  $C_A^0$  .

$K_1$  et  $K_2$  étant suffisamment différentes, au voisinage de  $v_B = 0$  le second équilibre peut être négligé et un traitement des résultats identique à celui qui a été exposé en (I) permet d'obtenir les valeurs de  $K_1$  et  $\Delta H_1$  avec une précision raisonnable .

\* Dans la seconde série de mesures on ajoute cette fois un volume  $v_A$  de la solution de A de concentration  $C_A^0$  à un volume  $V_B$  de concentration  $C_B^0$  . Pour  $v_A$  voisin de 0, B est en grand excès. Le système est le siège des deux équilibres et peut être défini ainsi pour une valeur de  $v_A$  donnée.

Si  $x_1$  et  $x_2$  sont les valeurs des variables chimiques à l'équilibre après adjonction du volume  $v_A$  de A dans un volume  $V_B$  de B .

$$\begin{array}{ll} n_A = n_A^0 - x_1 & (A) = \frac{C_A^0 V_A - x_1}{V_B + v_A} \\ n_B = n_B^0 - x_1 - x_2 & (B) = \frac{C_B^0 V_B - x_1 - x_2}{V_B + v_A} \\ n_C = x_1 - x_2 & (C) = \frac{x_1 - x_2}{V_B + v_A} \end{array}$$

$$n_D = x_2 \quad (D) = \frac{x_2}{V_B + v_A}$$

$$K_1 = \frac{(C)}{(A).(B)} = \frac{(x_1 - x_2)(V_B + v_A)}{(C_A^0 v_A - x_1)(C_B^0 V_B - x_1 - x_2)}$$

$$K_2 = \frac{(D)}{(C).(B)} = \frac{x_2.(V_B + v_A)}{(x_1 - x_2)(C_B^0 V_B - x_1 - x_2)}$$

au voisinage de  $v_A = 0$  :  $(C_B^0 V_B) \gg (x_1 + x_2)$  et  $v_A \ll V_B$

$$K_1 \approx \frac{(x_1 - x_2)}{(C_A^0 v_A - x_1)C_B^0} \quad [1]$$

$$K_2 \approx \frac{x_2}{(x_1 - x_2) C_B^0} \quad [2]$$

les relations [1] et [2] on tire, dans ces conditions le système d'équations suivantes .

$$x_1 (K_1 C_B^0 + 1) - x_2 = K_1 C_B^0 C_A^0 v_A \quad [1']$$

$$x_1 (K_2 C_B^0) - x_2 (K_2 C_B^0 + 1) = 0 \quad [2']$$

La résolution de ce système donne

$$x_1 = \frac{K_1 C_B^0 C_A^0 (K_2 C_B^0 + 1)}{1 + K_1 C_B^0 (K_2 C_B^0 + 1)} v_A \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{K_1 K_2 (C_B^0)^2 \cdot C_A^0}{1 + K_1 C_B^0 (K_2 C_B^0 + 1)} v_A$$

A force ionique constante on peut admettre que  $K_1$  et  $K_2$  sont indépendants de l'avancement de la réaction; dans ces conditions,  $x_1$  et  $x_2$  sont des fonctions linéaires de  $v_A$  et il est également possible d'admettre, tout au moins en première approximation que  $\Delta H_{1P,T}$  et  $\Delta H_{2P,T}$  sont aussi indépendantes de  $x_1$  et  $x_2$  .

Dans ce cas si  $Q_r$  est la quantité de chaleur résultante des réactions:

$$\begin{aligned} (Q_r)_o^{v_A} &= x_1 \cdot \Delta H_{1P,T} + x_2 \cdot \Delta H_{2P,T} \\ (Q_r)_o^{v_A} &= \frac{K_1 C_A^0 C_B^0 \cdot v_A}{1 + K_1 C_B^0 (K_2 C_B^0 + 1)} \left[ \Delta H_{1P,T} (K_2 C_B^0 + 1) + \Delta H_{2P,T} K_2 C_B^0 \right] \end{aligned}$$

La grandeur

$$\frac{(Q_r)_0^{v_A}}{v_A} = r = \frac{K_1 C_A^0 C_A^0}{1 + K_1 C_B^0 (K_2 C_B^0 + 1)} \left[ K_2 C_B^0 (\Delta H_1 + \Delta H_2) + \Delta H_1 \right]$$

$r$  est une grandeur expérimentale. Après réarrangement de la relation précédente on a

$$\frac{r(1 + K_1 C_B^0) - K_1 C_A^0 C_B^0 \Delta H_1}{K_1 (C_B^0)^2} = K_2 C_A^0 (\Delta H_1 + \Delta H_2) - K_2 r$$

Dans le premier membre de cette relation, toutes les grandeurs sont :

- soit expérimentales ( $r$ ,  $C_B^0$ ,  $C_A^0$ )
- soit déterminées dans la première série de mesure ( $K_1$  et  $\Delta H_1$ )

$$Z = K_2 C_A^0 (\Delta H_1 + \Delta H_2) - K_2 r$$

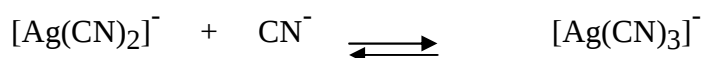
Pour plusieurs séries de mesures à la même force ionique,  $Z = g(r)$  est une fonction linéaire de  $r$  dont :

- La pente est ( $-K_2$ )
- L'ordonnée à l'origine  $K_2 C_A^0 (\Delta H_1 + \Delta H_2)$

Il convient de faire une remarque, la précision sur la détermination de  $K_2$  et  $\Delta H_2$  dépend non seulement des mesures expérimentales de la 2ème série, mais également des incertitudes sur la détermination de  $K_1$  et  $\Delta H_1$  à l'issue de la première série de mesures.

Cette méthode a été appliquée aux équilibres successifs des complexes di,tri et tétracyanoargentate (13) à force ionique 2 M et pH = 12.

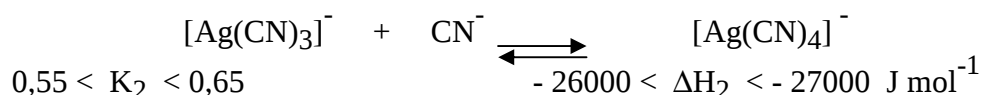
Pour l'équilibre



On trouve après correction

$$6,5 < K_1 < 7,1 \quad -15000 < \Delta H_1 < -16000 \text{ J mol}^{-1}$$

Pour l'équilibre



Les constantes  $K_i$  trouvées sont en accord avec celles proposées dans la littérature avec des écarts bien moins importants.

## ANNEXE 2

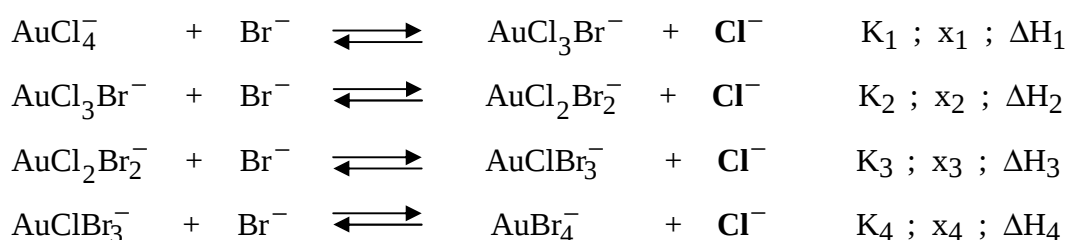
# METHODE D'ETUDE D'UN SYSTEME SIEGE DE QUATRE EQUILIBRES SUCCESSIFS

## APPLICATION A LA SUBSTITUTION DES IONS CHLORURES PAR DES IONS BROMURES DANS LES COMPLEXES DE TETRACHLORO-AURATES III

### 1 ère Partie :

#### Méthodes d'accès aux $\Delta H_i$ à partir des $K_i$

Conformément aux données bibliographiques , nous postulons à l'existence des quatre équilibres suivants :



En ne considérant que les espèces réagissantes, la force ionique du système n'est pas affectée par les réactions .

Avant le mélange, on peut décrire le système de la façon suivante :

$$\begin{array}{llll}
 (\text{AuCl}_4^-)_0 & = & C_0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n_0 = C_0 \cdot V_0 \text{ moles} \\
 (\text{Br}^-)_0 & = & C_1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n_1 = C_1 \cdot v \text{ moles} \\
 (\text{Cl}^-)_0 & = & C \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} & n = C \cdot (V_0 + v) \text{ moles}
 \end{array}$$

A l'équilibre et compte tenu des avancements  $x_i$  des réactions, le système est alors décrit par

| espèce présentes             | nombre de moles de chaque espèce présente | Concentration de chaque espèce |
|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{AuCl}_4^-$            | $n_0 - x_1$                               | $(n_0 - x_1)/(V_0 + v)$        |
| $\text{AuCl}_3\text{Br}^-$   | $x_1 - x_2$                               | $(x_1 - x_2)/(V_0 + v)$        |
| $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$ | $x_2 - x_3$                               | $(x_2 - x_3)/(V_0 + v)$        |
| $\text{AuClBr}_3^-$          | $x_3 - x_4$                               | $(x_3 - x_4)/(V_0 + v)$        |
| $\text{AuBr}_4^-$            | $x_4$                                     | $(x_4)/(V_0 + v)$              |
| $\text{Br}^-$                | $n_1 - \sum x_i$                          | $(n_1 - \sum x_i)/(V_0 + v)$   |
| $\text{Cl}^-$                | $n + \sum x_i$                            | $(n + \sum x_i)/(V_0 + v)$     |

posons pour simplifier  $s = \sum_{i=1}^4 x_i$  .

Il est possible d'expliciter les  $K_i$  en fonction des  $x_i$ . Dans chaque  $K_i$ , on retrouve le rapport  $(Cl^-)/(Br^-)$  il est commode de poser

$$\frac{(Cl^-)}{(Br^-)} = \frac{n+s}{n_1+s} = Z$$

Dans ces conditions

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{(x_1 - x_2)}{(n_0 - x_1)} Z & K_2 &= \frac{(x_2 - x_3)}{(x_1 - x_2)} Z \\ K_3 &= \frac{(x_3 - x_4)}{(x_2 - x_3)} Z & K_4 &= \frac{x_4}{(x_3 - x_4)} Z \end{aligned}$$

Après substitution et réarrangement on trouve

$$x_4 = \frac{\prod_i K_i}{Z^4 + K_1 Z^3 + K_1 K_2 Z^2 + K_1 K_2 K_3 Z + \prod_i K_i} n_0$$

$x_4$  est calculable pour toute valeur initiale de  $n_0$  si on se donne à priori une valeur de  $Z$ ; nous verrons plus loin comment choisir des valeurs de  $Z$ .

De  $x_4$  et de  $Z$  on déduit

$$\begin{aligned} x_3 &= x_4 \left( \frac{K_4 + Z}{K_4} \right) \\ x_2 &= x_4 \left( \frac{Z^2 + K_3 Z + K_3 K_4}{K_3 K_4} \right) \\ x_1 &= x_4 \left( \frac{Z^3 + K_2 Z^2 + K_2 K_3 Z + K_2 K_3 K_4}{K_2 K_3 K_4} \right) \end{aligned}$$

Le choix de  $Z$  qui détermine toutes ces grandeurs est fait de manière à faire correspondre au volume de KBr effectivement utilisés les valeurs des  $x_i$  (un calcul itérative peut être utilisé).

Sachant que :

$$Z = \frac{C(V_0 + v) + s}{C_1 v - s} \longrightarrow v = \frac{CV_0 + s(Z+1)}{ZC_1 - C}$$

En conséquence, pour volume de bromure ajouté dans un volume  $V_0$  d'une solution contenant  $AuCl_4^-$ , il est possible de connaître

- D'une part : les valeurs des  $x_i$  correspondantes.

- D'autre part par calorimétrie la chaleur totale de réaction  $(Q_r)_0^v$  qui s'écrit

$$(Q_r)_0^v = x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2 + x_3 \Delta H_3 + x_4 \Delta H_4$$

En admettant bien entendu que les  $\Delta H_i$  sont indépendants des  $x_i$  tout au moins pour une valeur de  $C_0$  en  $\text{AuCl}_4^-$  données.

L'accès aux  $\overline{\Delta H_i}$  nécessite simplement la résolution d'un système d'équation à quatre inconnues.

Pratiquement, on obtient les équations de ce système par mesure de l'effet thermique de réaction  $(Q_r)_0^v = f(v)$  résultant de l'adjonction progressive de volume  $v$  d'une solution de  $\text{KBr}$  ( $C_1$ ) dans un volume  $V_0$  d'une solution de  $\text{AuCl}_4^-$  ( $C_0$ ).

Bien entendu; pour obtenir une précision quasiment identique sur les quatre valeurs des  $\Delta H_i$ ; les valeurs des quatre paramètres ( $v$ ,  $V_0$ ,  $C_1$  et  $C_0$ ) sont choisies de telle façon que le terme  $x_4 \cdot \overline{\Delta H_4}$  soit notablement supérieur à l'incertitude des mesures.

## 2ème PARTIE :

### Méthode d'accès aux valeurs des $K_i$ à partir des mesures potentiométriques

Rappelons que la pile différentielle décrite au chapitre I (2ème partie, paragraphe II) permet d'accéder à une f.e.m. dont la valeur s'exprime par la relation :

$$E_{(\text{volts})} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Br}^-)_{\text{total}}}{(\text{Br}^-)_{\text{libre}}}$$

Le problème qui se pose à l'issue des mesures est de trouver une méthode générale d'exploitation des résultats pour obtenir des valeurs fiables de constantes d'équilibres. Il est intéressant de travailler en molalité.

Posons  $m_0$ ,  $m_1$  et  $m_2$  les molalités respectives des espèces  $\text{AuCl}_4^-$ ;  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . A l'équilibre, les bilans de matières sont les suivantes dans le compartiment réactionnel :

$$(\text{Br}^-)_{\text{tot}} = (\text{Br}^-)_{\text{lib}} + (\text{Br}^-)_{\text{fixé}}$$

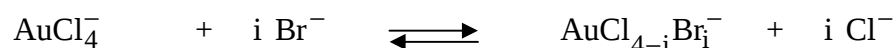
$$(\text{Cl}^-)_{\text{lib}} = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{fixé}}$$

$$\text{d'où } (\text{Cl}^-)_{\text{lib}} = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{tot}} - (\text{Br}^-)_{\text{lib}}$$

$$(\text{Cl}^-)_{\text{lib}} = m_2 + (\text{Br}^-)_{\text{tot}} \cdot \left( 1 - \frac{(\text{Br}^-)_{\text{lib}}}{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}} \right)$$

Ce qui indique que les molalités des ions chlorures et bromures dans ce compartiment sont accessibles à l'expérience .

D'une manière générale , les équilibres mis en jeu s'écrivent :



en partant de l'état initial. A ce schéma correspond une constante  $\beta_i$  qui n'est autre que le produit des constantes d'équilibres successifs de 0 à i en posant  $\beta_0 = 1$  .

Soient  $A_i$  les molalités respectives des espèces  $\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-$  et  $U$  le rapport  $(\text{Br}^-)_{\text{lib}}/(\text{Cl}^-)_{\text{lib}}$  . Les constantes  $\beta_i$  s'écrivent :

$$\beta_i = \left( \frac{A_i}{A_0} \right) \cdot U^{-i}$$

Bilan de l'or à l'équilibre

$$(\text{Au})_{\text{tot}} = A_0 \sum_{i=0}^4 (\beta_i U^i)$$

$$\text{or } (\text{Br}^-)_{\text{fix}} = \sum_{i=0}^4 i (\text{AuCl}_{4-i}\text{Br}_i^-) = A_0 \sum_{i=0}^4 i \beta_i U^i$$

$$(\text{Br}^-)_{\text{tot}} = (\text{Br}^-)_{\text{lib}} + A_0 \sum_{i=0}^4 i \beta_i U^i$$

on peut définir le degrés de substitution par la fonction

$$\Phi = \frac{(\text{Br}^-)_{\text{fix}}}{(\text{Au})_{\text{tot}}} \quad \text{d'où} \quad \Phi = \left( \frac{\sum_{i=0}^4 i \beta_i U^i}{\sum_{i=0}^4 \beta_i U^i} \right)$$

Cette fonction  $\Phi$  peut également s'exprimer à partir des grandeurs expérimentales à savoir :

$$(\text{Br}^-)_{\text{fix}} = (\text{Br}^-)_{\text{tot}} - (\text{Br}^-)_{\text{lib}}$$

$$= (\text{Br}^-)_{\text{tot}} \cdot \left( 1 - \frac{(\text{Br}^-)_{\text{lib}}}{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}} \right)$$

$$\Phi = \left[ 1 - \frac{(\text{Br}^-)_{\text{lib}}}{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}} \right] \left[ \frac{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}}{(\text{Au})_{\text{tot}}} \right]$$

Et sachant que le rapport  $\left[ \frac{(\text{Br}^-)_{\text{lib}}}{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}} \right]$  est connu à partir de la mesure de la f.e.m. consécutive aux mélanges de  $m_1 v$  moles de  $\text{Br}^-$  et  $m_0 V_0$  moles de  $\text{AuCl}_4^-$ . La fonction  $\Phi$  est également une grandeur expérimentale.

$$\Phi_{\text{exp}} = \left[ 1 - \frac{(\text{Br}^-)_{\text{lib}}}{(\text{Br}^-)_{\text{tot}}} \right] \cdot \left[ \frac{m_1 v}{m_0 V_0} \right]$$

La fonction  $\Phi_{\text{exp}}$  obtenue à partir de plusieurs séries de mesures réalisées avec des mélanges de  $m_0$  et  $m_1$  différentes a été représentée en fonction du rapport  $U$  défini plus haut; rapport qui intervient également dans l'expression des constantes  $\beta_i$ .

La courbe obtenue ( fig A II 1 ) montre que quelles que soient les conditions initiales, tous les points expérimentaux relatifs aux différentes séries de mesures obéissent à la même fonction  $\Phi_{\text{exp}} = f(v)$ , cette constatation confirme.

- D'une part, la cohérence des différentes série de mesures.
- D'autre part la validité des hypothèses selon lesquelles nous avons assimilé les activités aux concentrations.

On peut également en déduire que les systèmes étudiés pourront être décrits par un même jeu de constantes d'équilibres.

Les résultats obtenus pour la fonction  $\Phi_{\text{exp}}$  peuvent être associés à la forme analytique  $\Phi$  et le traitement du système d'équations obtenus par la méthode des moindres carrés conduit aux valeurs des  $\beta_i$  ou des  $K_J$  relatif au équilibres successifs.



En utilisant la relation

$$K_i \cdot \beta_{i-1} = \beta_i \quad (i = 1 \text{ à } 4) \quad \text{avec} \quad \beta_0 = 1$$

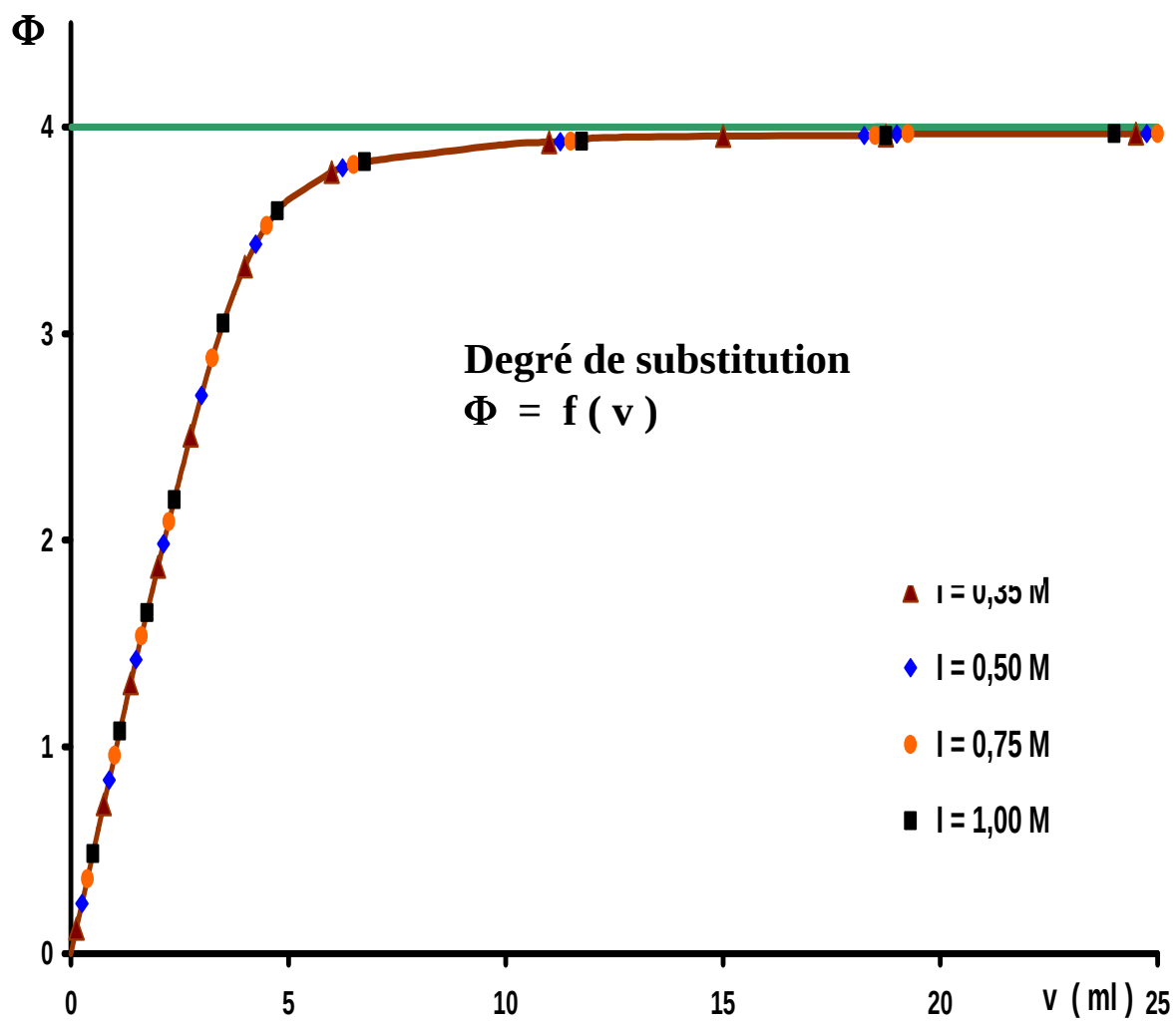


fig A II 1: Degrés de substitution des chlorures par les bromure

