

N° d'ordre : 689

50376
1978
13

50376
1978
13

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

Gerard LANCELIN

ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DE LA COMPLEXATION
DES CHLORURES DES METAUX DU GROUPE III B
PAR L'ACETONITRILE.



Soutenue le 15 juin 1978, devant la Commission d'Examen

MM.	DELHAYE	Président
	VANDORPE	Examinateur
	NICOLE	Examinateur
	MULLER	Membre Invité

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique de la Faculté des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur VANDORPE.

Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour s'être constamment intéressé à ce travail. Grâce à ses nombreux encouragements, cette étude a pu être menée à bien.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur MULLER, Directeur du Laboratoire Interrégional de Police Scientifique de LILLE, qui m'a fait l'honneur de m'accepter dans son service.

Que Messieurs les Professeurs DELHAYE et NICOLE qui ont bien voulu juger ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur DELSALLE, Maître-Assistant, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'exploitation des résultats, ainsi que Mademoiselle GORS, qui a réalisé avec soin et diligence l'impression de ce mémoire.

Je remercie également mes camarades chercheurs et techniciens et particulièrement Léon GENGEMBRE et Michel DRACHE pour leur aide amicale et pour l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

=====

r_i	: rayon ionique
r_s	: rayon de STOKES
ϵ	: constante diélectrique
z_i	: valeur algébrique des ions
ρ_i	: densité de charge moyenne au point i
ψ	: potentiel électrique en un point de la solution
e	: charge du proton = + 1,602 10^{-19} Coulomb
k	: constante de BOLTZMANN = 1,38054. 10^{-16} erg degré $^{-1}$ molécule $^{-1}$
X	: champ électrique
ΔX	: champ électrique de relaxation
T	: température absolue
λ_1 et λ_2	: conductances équivalentes du cation et de l'anion
u	: mobilité absolue d'un ion
F	: FARADAY : 96 486,8 Coulomb (g. équivalent) $^{-1}$
N	: Nombre d'Avogadro : 6,02252 10^{23} (molécule) $^{-1}$
Λ	: conductance équivalente de l'électrolyte
Λ_0	: conductance équivalente limite de l'électrolyte
a	: distance minimum d'approche des ions en solution
η	: viscosité
I	: force ionique
v	: nombre de mole d'ion formé à partir d'une molécule d'électrolyte
S	: coefficient d'ONSAGER
K_A	: constante d'association
K_D	: constante de dissociation
f	: coefficient d'activité
γ	: fraction d'électrolyte dissocié
C	: concentration en mole/l
E	: constante d'électrode

INTRODUCTION

=====

Les chlorures MCl_3 des métaux du groupe IIIB ($M = B, Al, Ga, In$), dont l'étude est menée au Laboratoire, doivent leur solubilité particulière dans l'acétonitrile à la formation de solvates stables du type $MCl_3 \cdot (CH_3 CN)_x$.

La connaissance des espèces ioniques présentes en solution a une grande importance sur l'orientation des synthèses possibles faisant intervenir ces solvates dans l'acétonitrile.

C'est la raison pour laquelle nous avons essayé, dans la première partie de ce travail, de préciser la nature des équilibres et des interactions soluté-solvant qui existent pour chacun des systèmes $MCl_3 - CH_3 CN$ ($M = B, Al, Ga, In$).

Les travaux existant dans la bibliographie relatifs à quelques-uns de ces systèmes utilisent principalement les méthodes spectrométriques infra-rouge et Raman, et si l'existence des ions MCl_4^- est généralement admise, la nature des cations, quant à elle, reste fort discutée.

Bien qu'à l'exclusion d'un seul travail sur le chlorure d'aluminium (1), il n'ait à notre connaissance jamais été fait appel à la conductimétrie, nous avons retenu cette technique comme principal moyen d'investigation.

En effet, l'exploitation des données conductimétriques expérimentales à l'aide de l'équation d'Onsager permet de

proposer dans certains cas des schémas de dissociation ionique aux très faibles concentrations.

Nous avons donc entrepris l'étude conductimétrique de chacun des systèmes $MCl_3 - CH_3CN$ à 25° Celsius ($M = B, Al, Ga, In$) pour déterminer leur caractère associé et aussi pour proposer éventuellement des équilibres de dissociation qui tiennent compte de l'existence des ions Cl^-_4 en solution.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons voulu compléter l'étude conductimétrique des systèmes $MCl_3 - CH_3CN$ par la détermination des conductances équivalentes limites des ions Cl^-_4 dans CH_3CN à $25^\circ C$. A partir de ces valeurs on peut en effet calculer d'autres paramètres physiques importants tels que : distance minimum d'approche des ions, rayon de stokes, nombre de solvatation.

Le mémoire se divise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre apporte les connaissances théoriques indispensables tant à la pratique des mesures qu'à leur interprétation rappelant l'essentiel de la théorie d'Onsager et la loi limite qui en résulte, applicable aux électrolytes forts mono-monovalents aux faibles concentrations.

- Le deuxième chapitre traite de l'appareillage ainsi que de la purification de l'acétonitrile.

Si la conductimétrie est une technique apparemment simple dans son principe et ses applications, de grosses diffi-

cultés expérimentales subsistent. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'insister sur les deux organes essentiels de l'appareillage disponible.

- Le pont de Mesures TACUSSEL type CD01

bien que ce pont, de par ses caractéristiques permette de faire des études conductimétriques très précises, nous avons cependant jugé utile d'attirer l'attention sur quelques points litigieux concernant son utilisation.

- Les électrodes de mesure

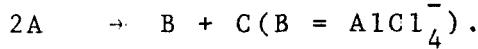
qui sont des électrodes plongeantes, les mieux adaptées aux mesures très délicates que nous devions effectuer en atmosphère rigoureusement anhydre.

Nous décrivons la méthode de purification de l'acetonitrile que nous avons mise au point spécialement pour l'étude des chlorures de tétra méthyl et tétraéthylammonium, car l'acetonitrile purifié par les méthodes habituelles ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles pour ces sels alors qu'il convient pour les chlorures MCl_3 .

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude conductimétrique des systèmes $MCl_3 - CH_3CN$ ($M = B, Al, Ga, In$) à 25° Celsius. Nous avons porté une attention particulière à l'influence des traces d'eau présentes dans l'acetonitrile sur les mesures conductimétriques. Nous avons pu ainsi expliquer dans le cas du système $AlCl_3 - CH_3CN$ l'existence d'un maximum conductimétrique, ce que certains auteurs ont appelé une "anomalie conductimétrique", et comme application nous avons recherché une méthode de dosage des traces d'eau dans l'acé-

tonitrile applicable à d'autres solvants organiques.

Pour le système $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ nous avons cherché à vérifier la possibilité du schéma de dissociation suivant :



Nous nous sommes posé la question de savoir si l'exploitation des données conductimétriques permettait d'envisager un schéma de dissociation analogue pour les autres systèmes.

- Le quatrième chapitre est relatif à la détermination des conductances équivalentes des ions MCl_4^- dans CH_3CN à 25°C . ($\text{M} = \text{B, Al, Ga, In}$). La seule méthode possible que nous proposons nécessite l'étude conductimétrique préliminaire des chlorures de tétraméthyl et tétraéthylammonium dans CH_3CN et l'étude conductimétrique des sels TMAMCl_4 et TEAMCl_4 que nous avons dû synthétiser.

L'exploitation des données $\Lambda - C$ a été effectuée au moyen de deux programmes :

le premier adapté au cas des électrolytes dissociés,
le second au cas des électrolytes associés.

A partir des valeurs des conductances équivalentes limites, il est possible de calculer d'autres grandeurs physiques importantes telles que :

distance minimum d'approche

rayon de Stokes corrigé par une méthode que nous indiquons

nombre de solvatation

CHAPITRE I - LES BASES THEORIQUES DE L'EQUATION D'ONSAGER

I - 1 LA FONCTION DE DISTRIBUTION IONIQUE

La théorie des solutions d'électrolytes est basée sur le concept de l'interaction entre l'agitation thermique des ions d'une part et leurs attractions ou répulsions électriques d'autre part. L'idée fondamentale de la théorie est celle de la "fonction de distribution", qui donne la probabilité de trouver une particule (molécule ou ion) dans une position déterminée relativement à une autre particule.

Quand la distribution des ions est connue, il est possible de calculer le potentiel électrique qui résulte de cette distribution, la théorie due à DEBYE et HÜCKEL (2) qui utilise la fonction de distribution de BOLTZMANN, a été complétée successivement par BJERRUM (3) ONSAGER (4) et FALKENHAGEN (5).

En combinant l'équation de POISSON :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\Psi}{dr}) = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

dans le cas d'une symétrie sphérique et la fonction de distribution de BOLTZMANN :

$$n'_i = n_i \exp \left(- \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right)$$

$z_i e \Psi_j$ = énergie potentielle électrique d'un ion i

n'_i = concentration locale moyenne des ions i au point considéré, l'indice j indiquant que l'ion central choisi est l'ion j

DEBYE et HÜCKEL aboutissent à

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\epsilon} \frac{eKa}{1 + Ka} \frac{e - Kr}{r}$$

$$K^2 = \frac{4 \pi e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon k T}$$

qui donne la valeur du potentiel moyen en un point situé à la distance r d'un ion de valence z_j en l'absence de forces extérieures.

Le rapport $\frac{z_i e \psi_j}{kT}$ de l'énergie électrique de l'ion i à son énergie thermique, est maximum quand $r = a$ = distance critique de BJERRUM.

On obtient ainsi :

$$\left(\frac{z_i e \psi_j}{kT} \right)_{\max} = \frac{2}{1 + Ka}$$

ce qui signifie que l'énergie électrique d'un ion i ne peut être supérieure à $2kT$ et qu'elle diminue quand la concentration augmente.

Les deux effets principaux liés à l'interaction entre les charges électriques des ions sont l'effet de relaxation et l'effet électrophorétique.

I - 2 - L'EFFET DE RELAXATION EN CONDUCTIMETRIE

D'une façon générale quand les ions se déplacent dans un champ électrique, leur symétrie de distribution

est perturbée et cela entraîne une diminution de leur vitesse. En effet, l'ion central se déplaçant en sens contraire de son atmosphère ionique, celle-ci tend à se reformer devant l'ion et à disparaître derrière lui. Il en résulte donc une certaine assymétrie de l'atmosphère ionique qui produira un effet de freinage.

ONSAGER a obtenu la loi limite suivante pour l'effet de relaxation dans le cas d'un électrolyte binaire dissocié en ions 1 et 2 en solution infiniment diluée

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \epsilon kT} \frac{qK}{1 + \sqrt{q}}$$

si X désigne le champ électrique,
 ΔX le champ électrique de relaxation,
ce dernier agit dans la même direction que X , mais en sens contraire d'où $\Delta X < 0$.

q est définie par :

$$q = \frac{\left| \begin{array}{cc} z_1 & z_2 \\ z_1 & + z_2 \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{c} z_1 + z_2 \end{array} \right|} \cdot \frac{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ}{\left| z_2 \right| \lambda_1^\circ + \left| z_1 \right| \lambda_2^\circ}$$

quand

$$\left| z_1 \right| = \left| z_2 \right| \quad q = 1/2$$

Dans la théorie d'ONSAGER, plusieurs approximations sont faites :

a) le potentiel $\psi_j = \frac{z_j e e^{-Kr}}{\epsilon r}$ ce qui n'est valable

qu'en solution très diluée, c'est à dire quand $Ka \ll 1$

b) d'autres approximations tenant compte du fait que $\Delta X \ll X$ aux faibles concentrations sont admises.

La force électrique totale agissant sur l'ion est égale à

$$X z_j e \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right)$$

et produit la vitesse (relativement au solvant) égale à :

$$v'_j = X z_j e u_j^\circ \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right)$$

à dilution infinie on a

$$v_j^\circ = X z_j e u_j^\circ \quad u_j^\circ = \text{mobilité absolue de l'ion}$$

d'où

$$v'_j = v_j^\circ \left(1 + \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \epsilon k T} \cdot \frac{q K}{1 + \sqrt{q}} \right)$$

I - 3 L'EFFET ELECTROPHORETIQUE EN CONDUCTIMETRIE

Il intervient de la manière suivante :

quand un ion se déplace dans un milieu liquide, il entraîne les molécules de solvant qui se trouvent sur son passage. Ainsi les ions voisins ont à se déplacer non pas dans un milieu stationnaire, mais avec ou contre le courant ainsi formé. Cet effet dépend de la concentration et son calcul fait intervenir la fonction de distribution.

Le calcul montre que la diminution de la vitesse d'un ion due à l'effet électrophorétique est

$$\Delta V_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n z_1^n (z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2)}{a^n (z_1 - z_2)}$$

avec

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n! 6\pi\eta} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{n-1} \phi_n(Ka) \quad 1 = \text{cation}$$
$$2 = \text{anion}$$

k_1 et k_2 : forces agissant sur les ions, en conductance
elles sont données par le produit de l'intensité
du champ électrique par la charge des ions
 a : distance minimum d'approche des ions en solution

$$\phi_n(Ka) = (Ka)^2 \left(\frac{e^{-Ka}}{1 + Ka} \right)^n S_n(Ka)$$

$$S_n(Ka) = a^n - 2 \int_a^{\infty} \frac{e^{-nKr}}{r^{n-1}} dr$$

dans le cas particulier de la conduction électrique
Le champ électrique total est égal à $X + \Delta X$,
 ΔX étant le champ de relaxation

$$k_1 = (X + \Delta X) z_1 e \quad k_2 = (X + \Delta X) z_2 e$$

sont les forces qui s'exercent sur les ions 1 et 2

La vitesse d'un ion est donnée par $v_1 = v'_1 + \Delta v_1$

c'est-à-dire

$$v_1 = (X + \Delta X) z_1 e^{u_1^o} + (X + \Delta X) e^{\sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}}$$

en tenant compte que

$$v_1^o = X z_1 e^{u_1^o}$$

et

$$u_1^o = n \lambda_1 / (F^2 |z_1|) \quad \text{et} \quad \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

on aboutit à

$$\Lambda = (\Lambda_0 + \frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{(z_1^n - z_2^n)^2}{a^n (|z_1| + |z_2|)} (1 + \frac{\Delta X}{X}))$$

si on ne prend que le terme d'ordre $n = 1$ pour l'effet électrophorétique on obtient :

$$A_1 = - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{Ka}{1+Ka}$$

d'où

$$\Lambda = (\Lambda_0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} (|z_1| + |z_2|) \frac{K}{1+Ka}) (1 + \frac{\Delta X}{X})$$

I - 4 LOI Limite D'ONSAGER POUR LA CONDUCTIVITE

ONSAGER a supposé $1 + Ka \neq 1$ ce qui n'est justifié qu'aux faibles concentrations. On obtient ainsi la loi limite d'ONSAGER valable uniquement aux faibles concentrations :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left\{ \frac{2,801 \times 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda_0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{n (\epsilon T)^{1/2}} \right\} \sqrt{I}$$

$I = \frac{C}{2} (\sqrt{z_1^2} + \sqrt{z_2^2})$ I est la forme ionique de la solution

en poises

T en °K

Λ en $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$, équiv $^{-1}$

dans le cas d'un électrolyte binaire dans CH_3CN avec

$$z_1 = z_2 = 1$$

pour l'acétonitrile $\epsilon = 36,1$ $\eta = 0,003442 \text{ Pa} 25^\circ\text{C}$.

le coefficient d'ONSAGER à 25°C est égal à : $0,73525\Lambda_0 + 231,09$

D'une façon générale, pour un électrolyte binaire dissocié dans un solvant de constante diélectrique ϵ de viscosité η , à la température $T^\circ\text{K}$ le coefficient d'ONSAGER S se calcule à partir de :

$$S = 8,20 \cdot 10^5 \frac{\Lambda_0}{(\epsilon T)^{3/2}} + \frac{82,5}{n (\epsilon T)^{1/2}}$$

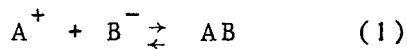
(la valeur de Λ_0 est obtenue par extrapolation de $\Lambda = f(\sqrt{c})$ aux faibles concentrations).

L'équation d'ONSAGER se met sous la forme simplifiée :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{C} \quad \text{eq. (1 - 1)}$$

- 5 APPLICATION DE L'EQUATION D'ONSAGER AUX ELECTROLYTES FAIBLES

Soit une solution d'électrolyte 1 - 1 qui se dissocie selon :



L'équilibre (1) est décrit par :

$$K_A = \frac{(A^+) f_A^+ (B^-) f_B^-}{(AB) f_{AB}}$$

On suppose $f_{AB} = 1$ $f_A^+ = f_B^- = f_\pm$ = coefficient d'activité

L'approximation de DEBYE HÜCKEL conduit à :

$$-\log_{10} f = \beta \sqrt{c} \gamma / (1 + \delta \sqrt{c} \gamma)$$

$$\beta = 0,4343 \frac{e^2}{2 \epsilon kT} \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 \epsilon kT} \right)^{1/2} \quad \delta = \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 \epsilon kT} \right)^{1/2} r_i$$

$$e = 4,770 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$k = \text{Cte de Boltzmann} = 1,371 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ$$

ϵ = Cte diélectrique

T = T° absolue

r_i = rayon ionique

$$K_D = \frac{C \gamma^2 f^2}{1 - \gamma} \quad (\text{constante de dissociation})$$

Pour une solution qui contient $C \gamma / 1000$ équivalent par cm^3 d'anions et de cations de mobilité respective

v_B^- et v_A^+ la conductance spécifique est donnée par

$$100 \times = F C \gamma (v_A^+ + v_B^-) \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{1000 \times}{C}$$

En accord avec la théorie de l'interaction ionique selon laquelle les mobilités varient linéairement avec \sqrt{C} on obtient

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - S \sqrt{C} \gamma) \quad \text{eq}(1 - 2)$$

Ces relations seront utilisées ultérieurement pour calculer par deux méthodes différentes les constantes de dissociation de nos sels.

CHAPITRE II - ETUDE DE L'APPAREILLAGE CONDUCTIMETRIQUE
PURIFICATION DE L'ACETONITRILE

La principale anomalie concernant le fonctionnement du pont de mesures CD01 que nous avons constatée est la suivante : la valeur de la résistance lue est inférieure à la valeur réelle de la résistance à mesurer, et cet effet est d'autant plus important que la résistance à mesurer et la fréquence de travail sont élevées.

Nous avons en particulier étudié l'influence de la composante capacitive de la résistance mesurée sur l'erreur observée. Nous montrons également la nécessité d'effectuer certains réglages au niveau du détecteur et nous indiquons les conditions optimales d'utilisation de ce pont.

Dans le cas de notre étude qui concerne des systèmes extrêmement hygroscopiques, l'utilisation d'électrodes plongeantes était particulièrement indiquée.

Nous discutons de l'effet PARKER (dû à l'existence d'un courant à l'extérieur des électrodes à travers la solution) et nous montrons qu'il se traduit pour ce type d'électrodes par une variation de la constante apparente de la cellule à la fois en fonction de la conductivité spécifique de la solution et en fonction de la fréquence de travail. Nous indiquons la méthode d'étalonnage des cellules que nous avons adoptée et qui permet de corriger cet effet.

Nous indiquons les différentes méthodes de purification de l'acétonitrile qui donnent de bons résultats pour l'étude des chlorures MCl_3 et nous décrivons la méthode que nous avons dû mettre spécialement au point pour obtenir des résultats reproductibles pour l'étude des sels TMACl et TEACl.

I - 1 PONT DE MESURES

- Pont TACUSSEL :

Type CD01 à indication d'équilibre par tube cathodique.

Schéma du pont de Wheatstone (schéma 2 - 1).

Schéma de principe du pont de mesure (schéma 2 - 2).

Le pont (1) schéma(2 - 2) est alimenté par l'intermédiaire de l'amplificateur de puissance (2) par une tension alternative imposée par le générateur BF (4) qui, après passage dans l'amplificateur (6) est responsable de la déviation horizontale du tube cathodique. Le signal de déséquilibre du pont (1) est détecté par un amplificateur différentiel (3). Ce signal, après passage dans un amplificateur sélectif est appliqué à l'entrée de l'amplificateur vertical (7) du tube cathodique (9).

II - 1 - 1 caractéristiques de ce pont

Les résistances E, P, Q sont variables

Les branches E, P, Q du pont de Wheatstone (schéma 2 - 1) sont composées de résistances étalons variables. Le rapport P/Q est fixé en fonction de la résistance à mesurer.

E et P sont réglables de 0 à 100 K Ω en 5 décades

Q est réglable de 100 à 9,9 K Ω

La gamme des mesures possibles indiquée par le constructeur est donc très étendue : de 0,1 Ω à 10 M Ω

Condensateurs de compensation

La branche qui contient la cellule de mesure peut être représentée schématiquement par une résistance R_X (à mesurer) et une capacité C_X en parallèle. Cette capacité est compensée en plaçant un condensateur variable C en parallèle sur E, P ou Q.

Dans le cas d'une compensation sur E, on en déduit :

$$\left(\frac{1}{R_X} + j C_X \omega \right) \cdot \frac{1}{q} = \left(\frac{1}{e} + j C \omega \right) \cdot \frac{1}{p}$$

C'est-à-dire :

$$\frac{1}{R_X q} = \frac{1}{ep} \quad \text{et} \quad j \left(\frac{C_X \omega}{q} - \frac{C \omega}{p} \right) = 0$$

$$R_X = \frac{ep}{q} \quad \text{et} \quad C_X = \frac{C_X q}{p}$$

dans le cas d'une compensation sur P $\rightarrow R_X = e \frac{p}{q}$; $C_X = \frac{q \cdot C}{e}$

on montre qu'il n'est pas possible de compenser sur Q car dans ce cas R_X dépend de ω .

Les condensateurs de compensation sont variables de 0 à 11 μ F.

Variation continue de la fréquence de travail

allant de 20 Hz à 20 KHz.

D'une façon générale on choisit la fréquence la plus élevée possible pour les solutions fortement conductrices (R_X et C_X faibles) afin d'éviter au maximum les effets de polarisation aux électrodes et une fréquence basse pour les solutions faiblement conductrices (R_X et C_X élevées) afin de limiter les effets des composantes capacitives de l'impédance mesurée.

échelonnement des tensions d'alimentation du pont

50 - 500 - 1000 - 2000 mV.

Dans la pratique on a intérêt à travailler avec la tension la plus faible possible. Toutes nos mesures ont été effectuées avec une tension de 50 mV.

détection de l'équilibre du pont

L'utilisation de la même tension alternative pour l'alimentation du pont de Wheatstone donne sur l'écran du tube cathodique une image stable sans réglage d'une base de temps. Le dispositif permet de contrôler séparément les réglages de phase et d'amplitude de la tension de déséquilibre du pont.

La détection s'effectue de la façon suivante :

Le pont étant déséquilibré, on observe deux ellipses dont on met les grands axes horizontaux en faisant varier la résistance, puis qu'on aplatis et qu'on transforme en deux droites confondues au moyen des capacités de compensation.

Un pont de ce type permet une détection très rapide d'une variation minime dans le circuit.

II - 1 - 2 Etude du pont

Pour effectuer cette étude, nous avons d'abord mesuré des résistances à différentes fréquences (100, 1000 et 10 000 Hz), puis les mêmes résistances avec une capacité en parallèle, ce qui, nous l'avons vu est une représentation approchée du schéma électrique équivalent à une électrode plongeante.

Nous donnons dans le tableau suivant quelques-uns des résultats que nous avons obtenus.

(:	:	:	:	:)
(Résistance:	:	Résistance seule	:	Résistance Plus	:)
(pure R _X :	:	avec sa	:	capacité en	:)
(capacité :FREQUENCE:	:	propre capacité	:	parallèle additionnelle)	:)
(C _X ajoutée: HZ	:	-----	:	-----	:)
(:	Branche E:Branche P:Branche E:Branche P	:		:)
(-----:	:	-----:	:	-----:	:)
(1000 ± 10 :	100	: 1008,7	:	1008,8	:	1005 : 1005)
((0,0047μ F) :	1000	: 1008,7	:	1008,8	:	1004,5 : 1005)
(: 10000	: 1008,2	:	1008,7	:	998 : 1001)
(:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:)
(10000 ± 100:	100	: 10086	:	10089	:	10085 : 10086)
((0,002 μ F) :	1000	: 10086	:	10090	:	10074 : 10086)
(: 10000	: 10037	:	10095	:	9138 : 10110)
(:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:)
(50000 ± 500:	100	: 50150	:	50150	:	50180 : 50180)
((0,0047μ F) :	1000	: 50220	:	50250	:	48872 : 49460)
(: 10000	: 48150	:	50010	:	20390 : 40000)
(:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:)
(100000 ± 1000:	100	: 104960	:	105000	:	105120 : 105120)
((0,002 μ F) :	1000	: 104780	:	105000	:	102500 : 105150)
(: 10000	: 94700	:	104600	:	pas mesu- : 103000)
(:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:)
(200000 ± 2000:	100	: 207900	:	208100	:	208100 : 208100)
((0,002 μ F) :	1000	: 206900	:	208100	:	198700 : 208000)
(: 10000	: 156400	:	206000	:	pas mesu- : 194100)
(:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:)

Ces résultats montrent que :

- 1 - aux fréquences basses, la valeur lue est toujours légèrement supérieure à la valeur exacte de la résistance mesurée.
- 2 - Lorsque la fréquence augmente, la valeur lue diminue, d'autant plus que la résistance mesurée est grande et que la valeur de la capacité en parallèle est élevée.
- 3 - Cet effet est plus important quand la compensation est effectuée sur la branche E plutôt que sur la branche P.

L'erreur systématique observée aux basses fréquences (100 Hz), domaine où les effets capacitifs sont négligeables, signifie que le système électronique de détection indique le zéro alors que le pont n'est pas équilibré.

Nous avons totalement éliminé cette erreur systématique par le réglage du détecteur aux faibles fréquences en agissant sur le premier étage de détection constitué par un amplificateur différentiel au moyen d'un potentiomètre qui permet de faire l'équilibrage statique et d'un condensateur permettant l'équilibrage dynamique de telle façon que cet amplificateur délivre 0 volt en sortie lorsque ses deux entrées sont rigoureusement au même potentiel.

Par contre, le réglage du détecteur aux fréquences élevées (10 à 20 kHz) n'a apporté aucune amélioration : la résistance lue R diminue quand la fréquence augmente.

Les courbes (2 - 1) représentent les valeurs obtenues après avoir effectué ces 2 réglages pour une résistance $R = 504,7 \text{ K}\Omega$ seule puis avec 1 capacité $C = 0,0022\mu\text{F}$ en parallèle pour un rapport $P/Q = 1$, en compensant sur P et sur E.

Le système de détection n'étant plus en cause, c'est vraisemblablement au niveau des branches P, Q, E du pont que les phénomènes capacitifs interviennent. Il faudrait tenir compte en effet des capacités propres des résistances étalons et des capacités de fuite des branches du pont par rapport à la masse.

II - 1 - 3 Utilisation d'un shunt pour effectuer des mesures de résistances élevées à des fréquences élevées

En shuntant la résistance R_X de valeur élevée à mesurer par une résistance S sensiblement plus faible dont la valeur est connue avec précision on obtient :

$$\text{si } R_{lue} = \frac{\exp}{q} \quad \text{et } R_X = \frac{R_{lue} \cdot S}{S - R}$$

La différence $S - R$ ne doit pas être trop petite.

Mesures effectuées avec $S = 10089\Omega$ et $C = 0,002\mu\text{F}$ en parallèle.

(:	:	:	:)
(:	:	RESISTANCE LUE R	: RESISTANCE)
(RESISTANCE : FREQUENCE	:-----	-----	: CALCULEE)
(:	: BRANCHE E	: BRANCHE P	: pour branche P)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----)					
(:	100	: 9607	: 9607	: 201 089
(208 000	: 1 000	: 9598	: 9607	: 201 089
(:	10 000	: 8746	: 9638	: 215 604
(:	:	:	:)
(:	100	: 9179,5	: 9180	: 101 888
(105 000	: 1 000	: 9170	: 9180	: 101 888
(:	10 000	: 8390	: 9205	: 105 055
(:	:	:	:)

Conclusions :

Pour choisir une fréquence de travail convenable, il faut mesurer des résistances capacitives étalons. Toutes nos mesures ont été faites à des fréquences de 1000 Hz au maximum.

La capacité de compensation doit toujours être branchée sur la branche P quand $F > 1 \text{ KHz}$.

La méthode de shunt est valable quand il s'agit de mesurer des grandes résistances à des fréquences élevées.

I - 2 LES ELECTRODES DE MESURE

L'objet des mesures est de déterminer la résistance pure R_x du volume de solution compris entre les électrodes. Si l'impédance Z_x de la cellule était composée uniquement de R_x et C_x en parallèle la valeur de la résistance lue serait constante à toutes les fréquences de travail, ce qui n'est pas le cas.

D'autre part PARKER (6) a observé une variation de la constante de cellule aux résistances élevées qu'il a attribuée aux phénomènes d'adsorption. Par la suite, JONES et BOLLINGER (7) ont montré que cette variation ou "effet PARKER" intervient quand les conducteurs des électrodes sont proches dans la solution, ce qui a pour effet de créer des courants de fuite au travers de la solution. C'est ce qu'on observe dans le cas de l'électrode plongeante représentée ci-après ainsi que son schéma électrique équivalent (schéma 2 - 3).

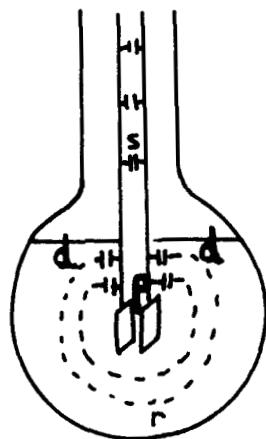


schéma électrode plongeante

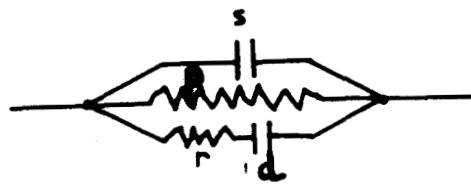


schéma circuit électrique équivalent à l'électrode plongeante

II - 2 - 1 Effet PARKER

Diminution de la résistance due e quand la résistance de la solution augmente ou quand la fréquence augmente

En supposant la capacité de compensation C branchée sur E si Z_q , Z_p , Z_E , Z_X désignent respectivement les impédances des branches Q, P, E et celle de la cellule de mesure, on a :

$$Z_Q \cdot Z_X = Z_p \cdot Z_E$$

d'où

$$\frac{1}{q} (j S\omega + 1/\rho + \frac{1}{r - j d/\omega}) = \frac{1}{p} (\frac{1}{e} + j C\omega)$$

en supposant $p = q$ on aboutit à

$$j S\omega + \frac{1}{\rho} + \frac{1}{r - j d/\omega} = \frac{1}{e} + j C\omega$$

d'où

$$J(S\omega - C\omega + \frac{1/d\omega}{r^2 + \frac{1}{d^2\omega^2}}) = 0$$

et

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{e} + \frac{1}{r + \frac{1}{d^2\omega^2 r}} = 0$$

la résistance r est fonction de la concentration et si on la suppose directement proportionnelle à ρ on pose :

$r = h\rho$ si h est la constante de proportionnalité

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{\rho} \left(1 + \frac{1}{h + \frac{1}{d^2\omega^2 h \rho^2}} \right)$$

Si on pose

$$B(\omega, \rho) = \frac{1}{h + \frac{1}{d^2\omega^2 \rho^2 h}}$$

on obtient

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{\rho} |1 + B(\omega, \rho)|$$

Ces deux relations montrent que si ω ou ρ augmente la valeur de $B(\omega, \rho)$ augmente et donc que $e_{lue} < \rho$. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il permet de comprendre pourquoi la résistance lue diminue quand la résistance à mesurer ou la fréquence augmente et également de prévoir comment varie la constante apparente d'une électrode plongeante en fonction de la conductivité spécifique de la solution qui sert à l'étalonner.

II - 2 - 2 Etalonnage de la cellule de mesure-variation de la constante de cellule en fonction de la concentration

Soit E_0 la constante déterminée avec une solution de conductivité spécifique χ_0 .

Si e_0 est la résistance lue $E_0 = e_0 \chi_0$

De même si E_1 est la constante déterminée avec une solution de conductivité spécifique χ_1 on a

$$E_1 = e_1 \chi_1 \text{ si } \chi_1 > \chi_0 \text{ on a } e_1 < e_0$$

Si ρ_0 et ρ_1 désignent les résistances réelles exactes on devrait avoir, si E est la constante effective de la cellule :

$$E = \rho_0 \chi_0$$

$$E = \rho_1 \chi_1$$

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{e_1 \chi_0}{\rho_1 \times e_0} = \frac{1 + B_0(\omega, \rho_0)}{1 + B_1(\omega, \rho_1)} \text{ d'où } E_1 > E_0$$

Cela signifie que la valeur obtenue pour la constante de la cellule diminue quand la conductivité spécifique de la solution utilisée pour l'étailler diminue.

Il est donc nécessaire de pouvoir étailler la cellule de conductimétrie en fonction de la conductance spécifique de la solution.

De la même façon on montrerait que la constante apparente de la cellule diminue quand la fréquence de travail augmente.

Nous donnons en annexe (tableau A - 1) les valeurs des conductances spécifiques de solutions titrées de KCl dans l'eau obtenues par JONES et BRADSHAW (8) qui permettent de calculer la valeur de la constante de cellule à trois concentrations seulement.

L'équation de LIND, SWOLENIK et FUOSS (9) permet le calcul de la conductivité équivalente de KCl dans l'eau à toutes concentrations, jusque 0,012 N avec une précision de 0,013 %.

$$\Lambda = 149,93 - 94,65 C^{1/2} + 58,74 C \log C + 198,4 C$$

Cette équation nous a permis de calculer Λ pour des concentrations en KCl particulières et par conséquent d'en déduire les valeurs de k correspondantes par la formule

$$E = \frac{\Lambda_{\text{calculé}} \times R_{\text{lue}} \times c}{1000}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de E que nous avons calculées en fonction de la concentration pour une des électrodes plongeantes que nous avons utilisées.

(C X 10 ⁴ KC1 (mole/litre	:	R _{lue}	:	$\Lambda_{\text{calculé}}$:	E = $\frac{\Lambda_{\text{calculé}}}{1000} R_{\text{lue}} C$)
(-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----)
(0,497	:	50250	:	149,26	:	0,508)
(:	:	:	:	:	:)
(1,477	:	20740	:	148,77	:	0,514)
(:	:	:	:	:	:)
(3,381	:	9780	:	148,18	:	0,5177)
(:	:	:	:	:	:)
(6,976	:	4910	:	147,44	:	0,5189)
(:	:	:	:	:	:)
(10,313	:	3370	:	146,91	:	0,5202)
(:	:	:	:	:	:)
(17,695	:	2002	:	146,01	:	0,5229)
(:	:	:	:	:	:)
(23,954	:	1495	:	145,40	:	0,525)
(:	:	:	:	:	:)
(33,993	:	1065	:	144,59	:	0,5265)
(:	:	:	:	:	:)

Nous avons tracé les courbes donnant

$$E = f(1/R) \text{ et } E = f(C).$$

Pour $\frac{1}{R} > 10^{-4}$ et $C > 5 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ environ,

ces courbes sont linéaires et permettent de déterminer E graphiquement pour des valeurs de R ou de C données (courbes 2 - 2).

En toute rigueur la courbe d'étalonnage

$E = f(1/R)$ n'est valable que pour KC1 en solution aqueuse mais nous l'avons utilisée pour toutes les mesures que nous avons effectuées dans l'acétonitrile et ceci pour 2 raisons :

- 1) parce qu'il n'est pas possible de tracer une courbe d'étalonnage directement dans l'acétonitrile, les données conductimétriques dans ce solvant n'étant pas suffisamment sûres.

- 2) parce que les sels que nous avons étudiés dans l'acétonitrile ont des conductances du même ordre de grandeur que celles obtenues pour KC1 dans l'eau.

Nous avons utilisé la courbe d'étalonnage

$E = f(1/R)$ de préférence à la courbe $E = f(C)$ car nous avons vu que la valeur de la résistance r correspondant à un

courant de fuite donné est directement proportionnelle à la valeur de la résistance ρ de la solution mesurée.

II - 3 AUTRES TYPES D'ELECTRODES

De nombreux types de cellules ont été proposés pour éliminer l'effet PARKER, toutes sont construites de manière à supprimer les courants de fuite, c'est-à-dire que les conducteurs qui vont aux électrodes sont séparés le plus possible (schémas 2 - 4).

Il s'agit le plus souvent de cellules à circulation dont l'utilisation n'est pas commode surtout quand les systèmes étudiés sont hygroscopiques.

BRODY et FUOSS (10) ont réalisé deux électrodes plongeantes, l'une en verre, l'autre en téflon dont la construction est relativement simple. Cependant, elles nécessitent un récipient dont la géométrie ne permet pas l'agitation magnétique et rend l'ensemble difficile à thermostater.

Plus récemment HAWES et KAY (11) ont mis au point une cellule avec électrode de garde. Elle permet l'agitation magnétique et peut être thermostatée sans difficulté. Sa réalisation est extrêmement délicate et de plus elle nécessite un pont de mesures spécialement adapté.

Ces différents types de cellules éliminent complètement ou presque l'effet PARKER. Cependant, dans le cas de notre étude qui concerne des systèmes extrêmement hygroscopiques nous avons opté pour les électrodes plongeantes classiques qui sont d'un emploi plus commode. Nous pensons

d'autre part que ces électrodes préalablement étalonnées selon la méthode que nous indiquons donnent des résultats corrects et que l'erreur de mesure commise reste négligeable devant l'erreur expérimentale.

II - 4 POLARISATION DES ELECTRODES

Ce phénomène entraîne une variation de la résistance lue en fonction de la fréquence.

KOHLRAUSH (12) a montré que les effets de la polarisation des électrodes étaient considérablement diminués en recouvrant les électrodes d'un très fin dépôt de noir de platine.

Il est nécessaire, quand on utilise des électrodes non platinées, de faire la mesure à plusieurs fréquences supérieures à 2KHz et d'extrapoler pour une valeur de la fréquence égale à l'infini. Nous avons utilisé pour toutes nos mesures des électrodes platinées selon la méthode suivante recommandée par JONES et BOLLINGER (13).

Elle nécessite une solution 0,025 HCl contenant 0,3 % PtCl_2 et 0,025 % acétate de Pb ce dernier assurant l'adhérence du dépôt. Le courant d'électrolyse est réglé à 10 mA/cm², la polarité est inversée toutes les 30 secondes.

Conclusions :

Toutes nos mesures ont été effectuées avec des électrodes plongeantes (ordre de grandeur de la constante = 0,5) très légèrement platinées. Ces électrodes ont été étalonnées en fonction de la résistance mesurée à l'aide de l'équation de LIND, SWOLENIK et FUOSS, pour tenir

compte de l'effet PARKER.

Le pont de mesures a été utilisé dans les conditions suivantes déduites de notre étude.

- fréquence de travail : 1 KHz
- compensation exclusivement sur la branche P
- rapport P/Q = 1 ; P et Q du même ordre de grandeur que la résistance lue
- tension aux électrodes : 50 mV.

- 4 MONTAGES UTILISES

Pour tous les systèmes extrêmement hygroscopiques que nous avons étudiés les manipulations ont été effectuées entièrement en atmosphère anhydre.

Nous avons procédé de la façon suivante :

- préparation de la solution diluée d'électrolyte dans l'acétonitrile dont le titre est calculé en fonction de la gamme de concentrations à couvrir : de $5 \cdot 10^{-4}$ M/l à 10^{-3} M/l

Le sel en question est pesé dans un petit creuset en verre (masse de l'ordre de 100 mg), l'ensemble est introduit directement dans un ballon de 100 ml transformé selon le schéma (2-5).

On ajoute alors CH_3CN purifié et parfaitement sec (généralement 50 ml). Le ballon est fermé par le bouchon rodé garni d'un joint de téflon et la solution est mise en agitation.

La cellule conductimétrique utilisée est représentée par le schéma (2 - 6).

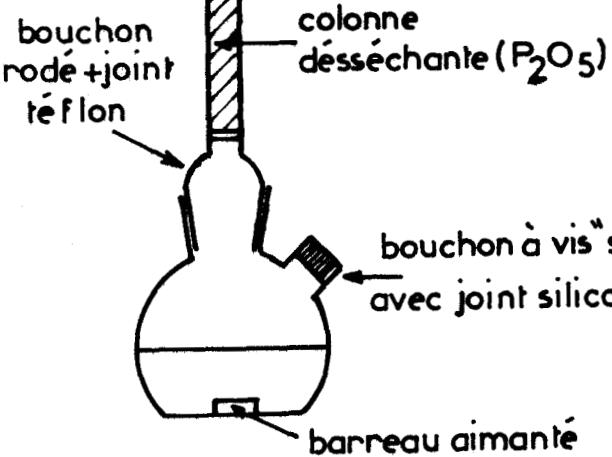
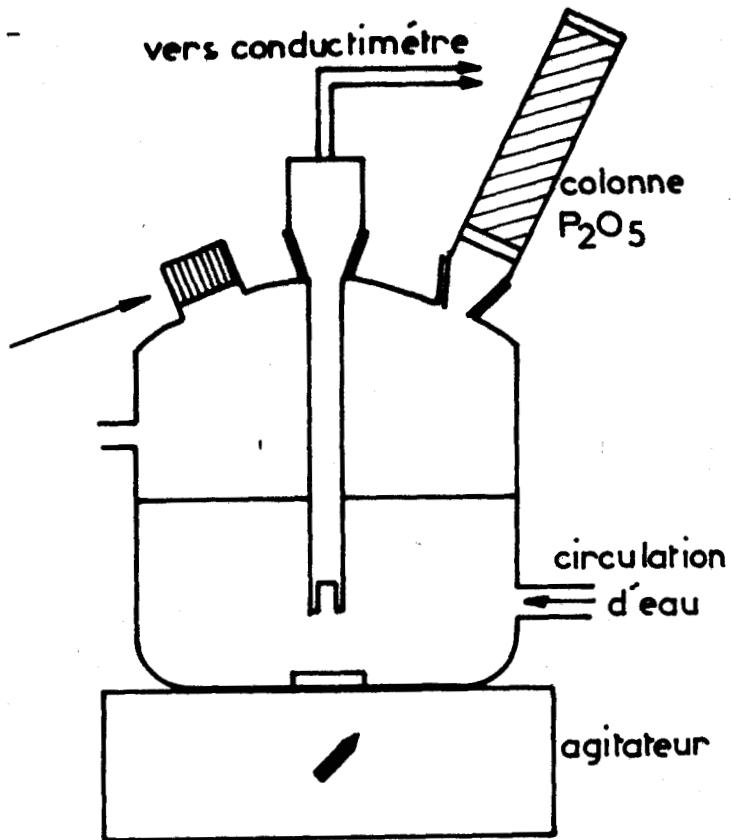


Schéma: 2-5



L'ensemble est placé dans une boîte à gants parfaitement sèche.

Schéma: 2-6

La solution est prélevée directement à l'intérieur du ballon par l'intermédiaire du joint en silicone avec une micro seringue de précision munie d'une aiguille amovible de longueur convenable. La solution est injectée dans l'acétonitrile contenu dans la cellule par l'intermédiaire du joint en silicone du bouchon sovirel. Nous avons contrôlé par dosage au Karl Fischer que la concentration en eau de l'acétonitrile au départ est toujours d'environ 10 ppM et qu'en fin de manipulation elle n'a pas augmenté.

Les quelques ppM d'eau proviennent de la verrerie elle-même. Le second montage est plus classique, nous l'avons utilisé en atmosphère libre non désséchée. Il convient pour les étalonnages d'électrodes, pour les mesures aux basses températures, pour des systèmes qui ne sont pas trop hygroscopiques (schéma 2 - 7).

II - 5 PURIFICATION DE L'ACETONITRILE

Les impuretés que l'on peut s'attendre à trouver dans l'acétonitrile et qui ont été détectées par polarographie et autres méthodes (15) sont : l'isonitrile, l'eau, ainsi que les produits d'hydrolyse : acétamide, acétate d'ammonium, ammoniaque, acide acétique. Il faut insister sur le fait que les bases et les acides suffisamment forts peuvent modifier notablement les propriétés du solvant, même aux très faibles concentrations : ainsi la présence d'ammoniaque pour l'étude des acides et celle d'acide acétique dans l'étude des bases gène considérablement même à la concentration 10^{-5} M/l. Pour l'étude de sels hygroscopiques, ce qui est notre cas, les traces d'eau sont particulièrement gênantes.

II - 5 - 1 Méthodes conventionnelles de purification

Pour enlever l'acide acétique, on agite avec une solution aqueuse de potasse, carbonate de sodium solide ou alumine puis distillations répétées sur P_2O_5 .

Certains auteurs ajoutent une étape de séchage préalable sur chlorure de calcium ou sulfate de magnésium et une étape finale de distillation seule ou en ajoutant soit du carbonate de potassium soit de l'oxyde de baryum.

P_2O_5 a pour inconvénient de polymériser l'acétonitrile (formation d'un gel orange). Le rendement est assez faible et de plus peuvent subsister des traces d'acide acétique et d'eau.

L'étude de COETZEE montre que dans ces conditions on constate la présence dans le produit final d'isocyamide, d'ammoniaque, d'acétate d'ammonium, et d'acrylonitrile.

II - 5 - 2 Méthode proposée par COETZEE

COETZEE propose la méthode de purification suivante qui convient dans la plupart des études ; elle présente l'avantage d'utiliser un réactif basique CaH_2 et un réactif acide P_2O_5 , tous les deux en faible quantité.

- agitation avec CaH_2 (10 g/l) pendant 2 jours puis décanter
- distillation fractionnée sur P_2O_5 (5 g/l)
- reflux avec CaH_2 (5g/l) pendant plusieurs jours
- distillation fractionnée très lente

Il faut une distillation fractionnée effective car l'acrylonitrile bout à $77^{\circ}3$ et l'acétronitrile bout à $81^{\circ}6$.

Si cela s'avère nécessaire on peut refaire une distillation fractionnée sur CaH_2 pour éliminer les traces de nitrile.

Selon COETZEE, CaH_2 est très efficace également pour enlever les dernières traces d'acide acétique et d'eau et le produit final est sec et exempt d'acide acétique. Si la teneur en eau est trop élevée au départ, on peut sécher sur tamis moléculaire 4 Å.

II - 5 - 3 Autres méthodes proposées

Celle utilisée par BERNS et FUOSS (16) consiste à maintenir CH_3CN sur KOH en pastilles pendant 24 heures, puis sur carbonate de sodium pendant plusieurs jours.

Enfin, distiller sur tamis moléculaire après plusieurs jours de reflux ($X_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ mho BP = $81^{\circ}5$ sous 760 mm).

Celle proposée par HARKNESS et DAGGET (17) consiste à récupérer sur alumine fraîchement activée la seconde moitié du produit obtenu après une première distillation sur AgNO_3 . Après 2 heures d'attente l'acétonitrile est distillé.

II - 5 - 4 Méthode de purification que nous avons utilisée initialement

Nous procédions de la façon suivante :

l'acétonitrile MERCK pour la synthèse est préalablement séché sur zéolithes 4 Å, puis distillé lentement sur P_2O_5 . La seconde moitié du distillat est distillée de nouveau à reflux avec une colonne de un mètre de longueur munie d'une tête à reflux automatique. L'acétonitrile obtenu contient moins de 10 ppm d'eau et $X_0 \neq 2 \cdot 10^{-7}$.

La reproductibilité des mesures conductimétriques des différents sels étudiés a constitué le seul critère de pureté valable de l'acétonitrile. C'est ainsi que les mesures de conductance obtenues en utilisant cet acétonitrile pour les sels MCI_3 se sont révélées correctes et reproductibles. Par contre de nombreuses manipulations effectuées avec TMAC1 et TEAC1 dans CH_3CN purifié de cette façon ont conduit à des résultats très peu reproductibles.

L'acétonitrile MERCK "pour analyses" purifié selon la méthode de COETZEE n'a pas donné de meilleurs résultats et c'est ce qui nous a conduit à rechercher et à mettre au point une méthode de purification de l'acétonitrile qui soit satisfaisante pour notre étude.

II - 5 - 5 Méthode de purification que nous proposons pour cette étude

L'acétonitrile est préalablement desséché sur tamis moléculaire 4 Å. La teneur en eau est contrôlée par KARL FISCHER, elle doit être voisine de 0 ppm. CH_3CN est alors filtré à l'abri de l'humidité puis maintenu sur KOH en pastilles pendant 12 heures. CH_3CN est filtré à l'abri de l'humidité puis distillé une première fois avec une colonne à reflux. On ne laisse passer que la fraction dont $x_0 < 5 \cdot 10^{-7}$. (Le contrôle de la qualité du distillat est effectué au moyen d'un dispositif simple qui permet de faire des prélèvements en cours de distillation à l'abri de l'humidité afin d'en mesurer la conductivité spécifique) ; on redistille une seconde fois et une troisième fois avec quelques grammes de CaH_2 .

On obtient ainsi de l'acétonitrile $x_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ et avec une teneur en eau de l'ordre de 10 ppm.

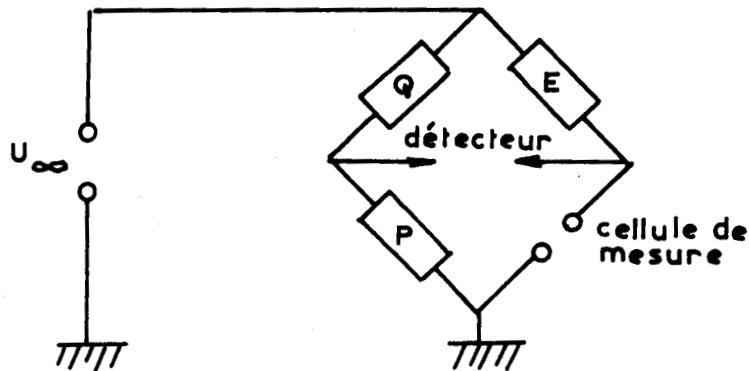


Schéma (2 - 1) du Pont de WHEASTONE

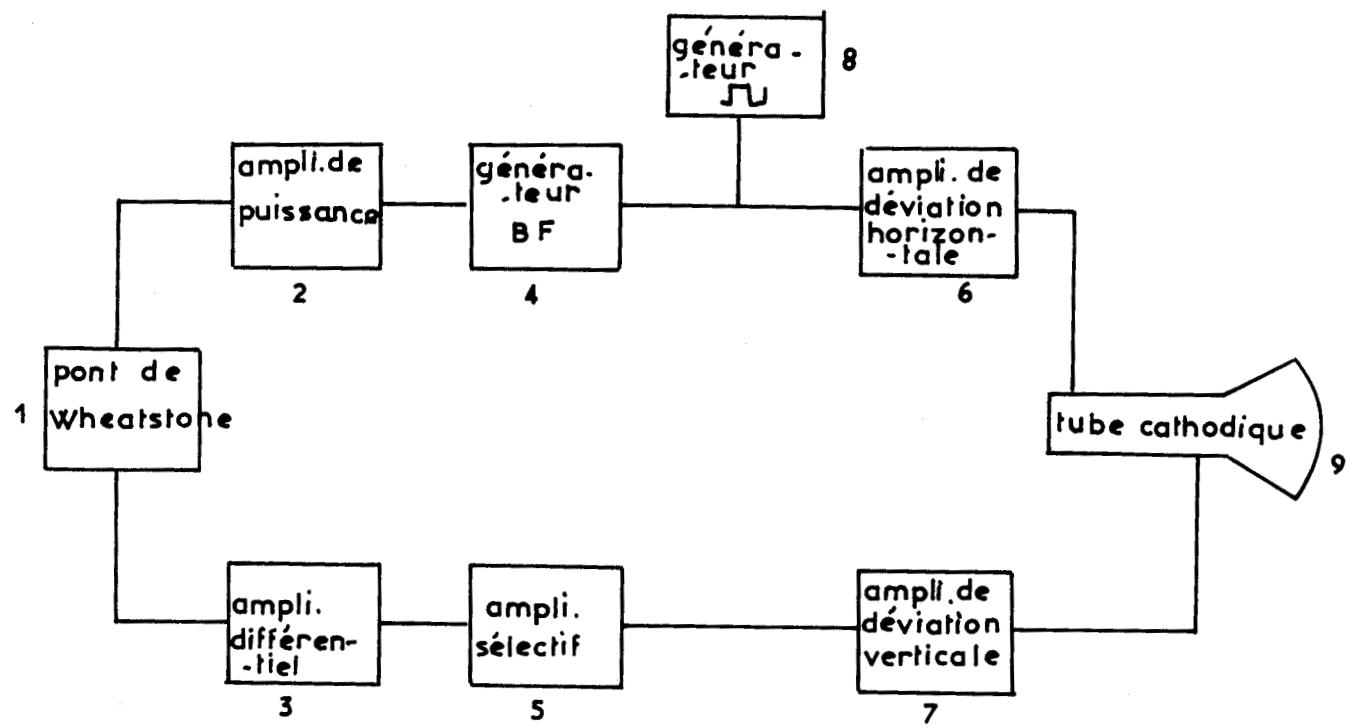


Schéma (2 - 2) du Pont de Mesures TACUSSEL

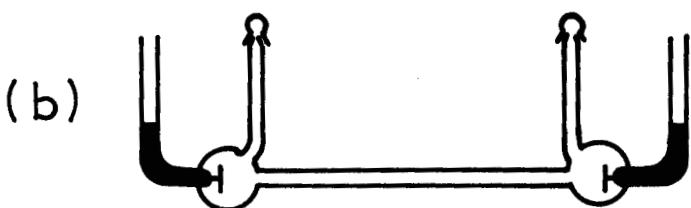
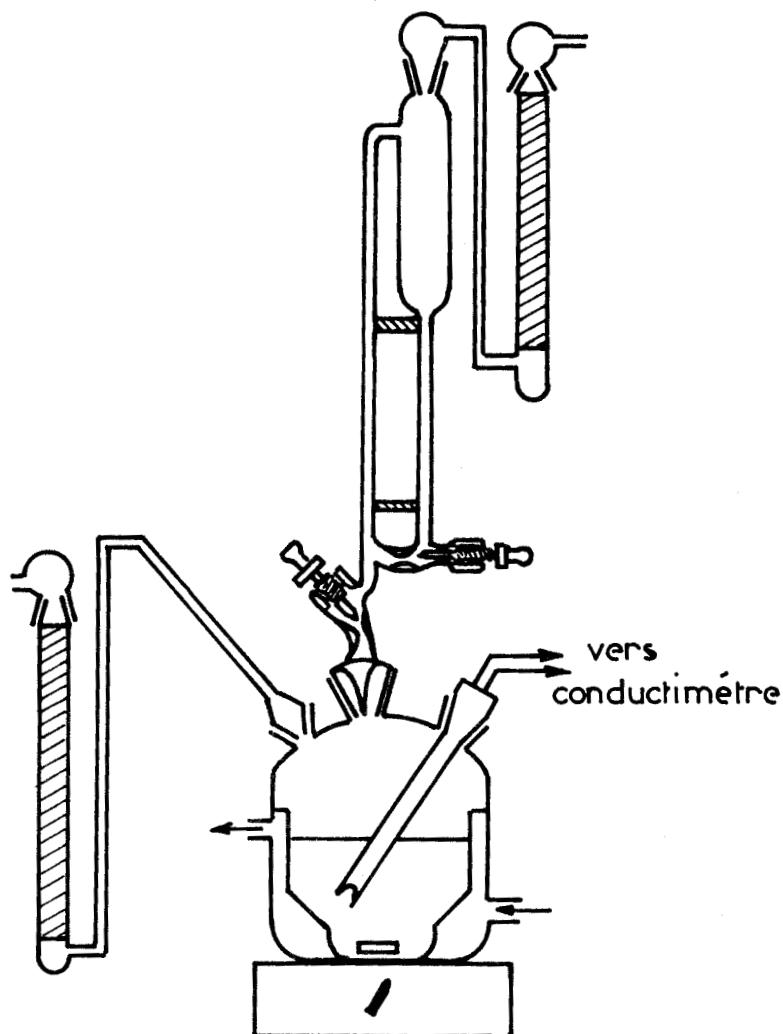
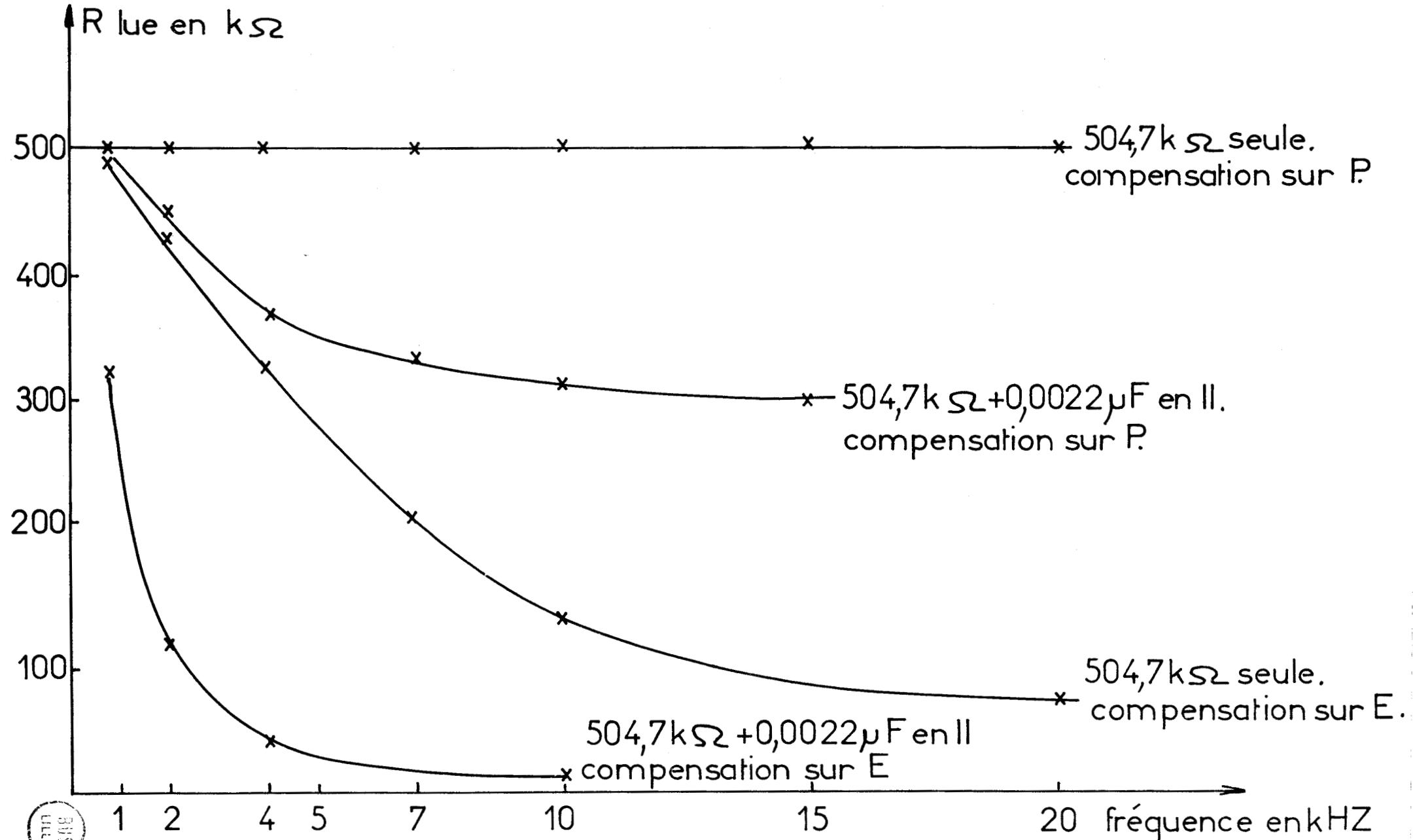


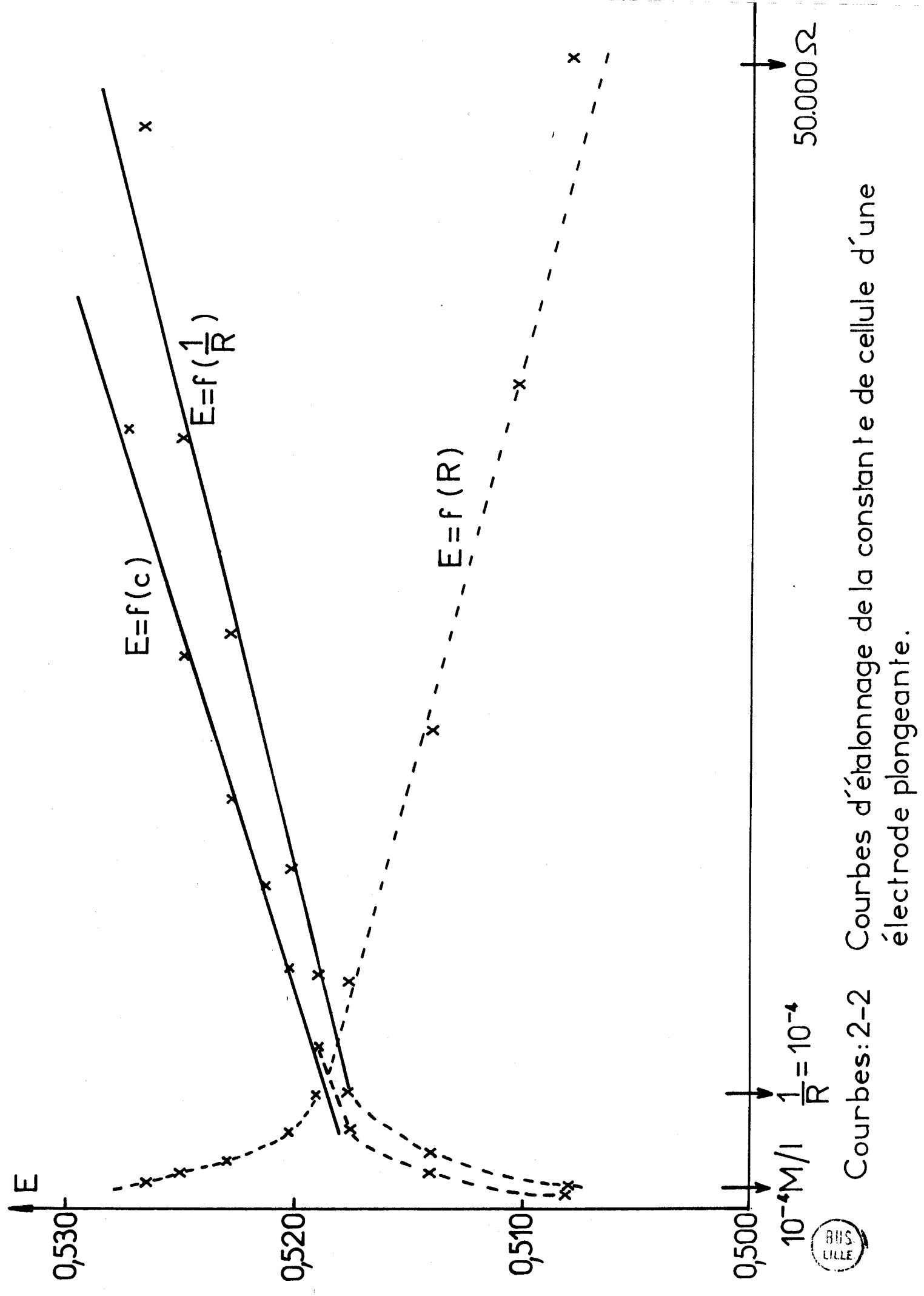
Schéma: 2-4 Cellules de conductimétrie pour (a) moyenne,
 (b) forte, (c) faible concentration.
 la dernière d'après Daggett, Bair, Kraus (14)





BITS
UNIL

Courbes: 2-1 Mesure d'une résistance de $504,7 k\Omega$ sur le CD01 à différentes fréquences après réglage du détecteur aux faibles fréquences.



CHAPITRE III - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SYSTEMES

MC1_3 - CH_3CN ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, B}$)

=====

Les données conductimétriques existantes concernent uniquement le système AlCl_3 - CH_3CN . Elles sont dues à GRAULIER (18) :

"les anomalies conductimétriques des solutions d'halogénures d'iode, d'aluminium et de phosphore dans l'acétonitrile et le nitrobenzène", ainsi qu'à LIBUS et PUCHALSKA (1).

Ces derniers, dans une étude plus générale ont proposé la formation simultanée d'un ion complexe octaédrique hexacoordiné et d'un ion tétraédrique suivant le schéma réactionnel :



Ceci suppose que la formule globale du complexe qui se forme en solution est $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Nous abordons, en premier lieu, l'étude du système AlCl_3 - CH_3CN . La courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ présente un maximum, ce qui constitue "une anomalie" plusieurs fois citée dans la littérature. C'est à partir des seules valeurs de conductance qui correspondent à la partie linéaire de la courbe qu'il est possible dans certains cas de proposer un schéma de dissociation. C'est pourquoi, nous nous sommes efforcés de déterminer dans quelle mesure la position du maximum conductimétrique pouvait influer sur la pente de la partie linéaire de la courbe.

Nous avons essayé, d'autre part, d'expliquer de la façon la plus complète possible l'existence de ce maximum conductimétrique, ce qui nous a amenés à mettre en évidence la formation de composés faisant intervenir AlCl_3 , H_2O et CH_3CN et comme application de nos résultats nous proposons une méthode de dosage de traces d'eau dans CH_3CN valable également pour d'autres solvants organiques.

Nous avons ensuite entrepris l'étude des systèmes $\text{MCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Ga, In, B}$). Il était intéressant en effet de voir si on pouvait proposer pour chacun d'eux, à partir de résultats conductimétriques expérimentaux, un équilibre de dissociation analogue à l'équilibre (1). Nous discutons les résultats obtenus pour chacun de ces systèmes.

III - 1 ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DU SYSTEME $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

Nous avons établi dans un précédent travail (19) que la position du maximum conductimétrique était liée à la teneur en eau de l'acétonitrile utilisé et que, plus précisément, la position du maximum conductimétrique, repérée par la concentration en AlCl_3 correspondante, se déplaçait dans le sens des concentrations croissantes en AlCl_3 quand la teneur en eau de l'acétonitrile augmentait.

Nous avons ici, dans un premier temps, tracé la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ dans les conditions où la partie linéaire décroissante de cette courbe se situe dans le domaine de concentration 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ en AlCl_3 . En accord avec la théorie d'ONSAGER, seule la partie linéaire décroissante de la courbe est exploitable.

III - 1 - 1 La partie linéaire de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ se situe dans le domaine 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-2} \text{M/l}$

Produit utilisé : AlCl_3 commercial purifié par distillation sous courant HCl sec.

Quand on purifie l'acétonitrile par distillations répétées sur P_2O_5 la teneur en eau minimale du produit final est d'environ 100 ppM ($5,5 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$), c'est à peu près la concentration en eau de l'acétonitrile utilisé par LIBUS et PUCHALSKA (0,01 %). Dans ces conditions, la partie linéaire de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour le système $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ se situe dans le domaine 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-2} \text{M/l}$.

dans le domaine $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{M/l}$

environ, la pente de la droite correspondant à la partie linéaire de la courbe est inférieure de moitié à la pente théorique calculée avec une valeur de $\Lambda_0 = 99$ (valeur déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe). (courbes 3 - 1).

Si AlCl_3 réagit en solution avec CH_3CN suivant le mécanisme (1) pour se dissocier totalement en ions AlCl_4^- et $\text{AlCl}_2^+ (\text{CH}_3\text{CN})_4$, C représentant la concentration en AlCl_3 , $C/2$ représente la concentration effective de l'électrolyte $[\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$. C'est pourquoi la pente de la droite correspondant à la partie linéaire de la courbe (3 - 2A) $\Lambda(C/2) = f(\sqrt{C/2})$ doit être très voisine de la pente théorique calculée avec $\Lambda_0 = 198$. C'est effectivement ce que nous avons observé. (courbes 3 - 2B).

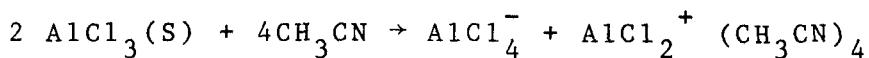
En appliquant la correction de SHEDLOVSKY (20)

à nos valeurs nous avons obtenu les résultats du tableau (3 - 1)

TABLEAU (3 - 1)

(C / 2 X 10 ⁺³ :	: ΔC / 2 expérimental :	théorique :	théorique :)
(:	:	:	corrigé :)
(-----:-----:-----:-----:-----)				
(5,45 :	171,41 :	169,87 :	171,05 :)
(:	:	:	:)
(6,19 :	169,80 :	168,04 :	169,37 :)
(:	:	:	:)
(7,37 :	166,80 :	165,34 :	166,93 :)
(:	:	:	:)
(9,75 :	162,19 :	160,49 :	162,57 :)
(:	:	:	:)
(11,55 :	159,15 :	157,21 :	159,66 :)
(:	:	:	:)
(14,10 :	155,39 :	152,98 :	155,94 :)
(:	:	:	:)
(16,14 :	152,58 :	149,86 :	152,34 :)
(:	:	:	:)
(19,72 :	148,50 :	144,83 :	148,90 :)
(:	:	:	:)
(24,26 :	144,34 :	139,07 :	144 :)
(:	:	:	:)

L'accord très satisfaisant entre les valeurs $\Delta(C/2)$ théorique et $\Delta(C/2)$ expérimental confirme bien la possibilité d'un schéma de dissociation du type $2 A \rightarrow B + C$. C'est pourquoi nous avons repris le schéma de dissociation (1) :



proposé par LIBUS et PUCHALSKA qui, s'appuyant d'autre part sur des considérations thermodynamiques, ont postulé l'existence des ions $\text{AlCl}_2^+ (\text{CH}_3\text{CN})_4$ en solution.

Plusieurs remarques s'imposent :

1) la stoechiométrie du mécanisme réactionnel (1) indique que le complexe qui se forme en solution correspond à un rapport

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CN}]}{[\text{AlCl}_3]} = 2.$$

2) L'équation d'ONSAGER est une loi limite qui n'est valable qu'aux très faibles concentrations (10^{-4} M/l environ) alors qu'ici nous l'appliquons (bien que corrigée par la méthode de

SCHEDLOVSKY) à des concentrations 50 fois plus élevées.

3) L'influence des traces d'eau sur la valeur de la pente de la partie linéaire est considérée comme négligeable, ce qui en fait n'a rien d'évident.

Les deux dernières remarques montrent qu'il est particulièrement important de pouvoir retracer $\Lambda = f(\sqrt{C})$ en utilisant de l'acétonitrile aussi parfaitement désséché que possible afin que la partie linéaire de la courbe se situe dans le domaine $10^{-3} - 10^{-2}$ M/l.

III - 1 - 2 Etude aux faibles concentrations

Cette étude a nécessité de l'acétonitrile purifié et désséché selon la méthode indiquée au chapitre II, avec une teneur en eau déterminée par dosage au KARL-FISHER égale à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l, la plus faible que nous ayons atteinte, et un $x_0 \neq 2 \cdot 10^{-7}$.

Dans ces conditions, on observe que la position du maximum correspond à une concentration en AlCl_3 très voisine de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l. Aux très faibles concentrations les mesures de résistance ne sont pas très stables dans le temps. Cela peut s'expliquer par la présence de très faibles traces d'eau mais aussi d'impuretés dans l'acétonitrile résultant éventuellement des différents traitements nécessaires à sa purification et qui réagissent avec AlCl_3 .

Dans le tableau (3 - 2) nous donnons les valeurs de Λ en fonction de \sqrt{C} .

TABLEAU (3 - 2)

$(CX \cdot 10^4 \text{ m/l})$	$:\sqrt{C} \times 10^2$	$:\text{R}$	$:\text{E}$	$:\Lambda \text{ corrigé}$)
(1,636	: 1,279	: 26 250	: 0,5147	: 117,00)
(:	:	:	:)
(3,269	: 1,808	: 13 350	: 0,5172	: 117,06)
(:	:	:	:)
(4,899	: 2,213	: 9 170	: 0,5183	: 114,40)
(:	:	:	:)
(6,526	: 2,554	: 7 430	: 0,5189	: 106,29)
(:	:	:	:)
(8,150	: 2,854	: 6 200	: 0,5195	: 102,23)
(:	:	:	:)
(11,38	: 3,374	: 4 600	: 0,5208	: 99,01)
(:	:	:	:)
(14,61	: 3,822	: 3 670	: 0,522	: 97,02)
(:	:	:	:)
(17,82	: 4,22	: 3 060	: 0,5231	: 95,64)
(:	:	:	:)
(21,02	: 4,585	: 2 630	: 0,5241	: 94,56)
(:	:	:	:)
(24,21	: 4,92	: 2 300	: 0,525	: 94,09)
(:	:	:	:)
(27,38	: 5,23	: 2 053	: 0,5256	: 93,31)
(:	:	:	:)
(30,54	: 5,52	: 1 858	: 0,5262	: 92,56)
(:	:	:	:)
(33,69	: 5,80	: 1 698	: 0,5265	: 91,88)
(:	:	:	:)
(41,51	: 6,44	: 1 402	: 0,527	: 90,46)
(:	:	:	:)
(49,25	: 7,018	: 1 198	: 0,5275	: 89,81)
(:	:	:	:)
(56,92	: 7,545	: 1 051	: 0,530	: 88,58)
(:	:	:	:)
(64,52	: 8,032	: 938	: 0,530	: 87,57)
(:	:	:	:)
(72,04	: 8,487	: 850	: 0,530	: 86,54)
(:	:	:	:)
(79,49	: 8,915	: 778	: 0,530	: 85,69)
(:	:	:	:)
(86,87	: 9,32	: 719	: 0,530	: 84,85)
(:	:	:	:)
(94,18	: 9,705	: 670	: 0,530	: 83,98)
(:	:	:	:)



La pente de la partie linéaire de la courbe (3 - 3) égale à 210 est sensiblement plus forte que celle obtenue aux concentrations plus élevées (# 127). La pente théorique calculée avec $\Lambda_0 = 105$ est égale à 307. La pente expérimentale de la partie linéaire de la courbe relative à $\Lambda C/2 = f(\sqrt{C}/2)$ est de l'ordre de 650 alors que la pente théorique calculée avec $\Lambda_0 = 210$ est égale à 385.

Nous avons tracé de nombreuses courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour AlCl_3 dans le domaine $10^{-4} - 10^{-2}$ M/l en utilisant différentes qualités d'acétonitrile. Les pentes des parties linéaires sont assez voisines, de l'ordre de 200 et nos résultats remettent donc en question, tout au moins aux faibles concentrations, le schéma d'équilibre (1) précédemment envisagé. Il faut signaler toutefois qu'il nous a été très difficile d'obtenir des valeurs de conductance parfaitement reproductibles du fait de l'importance prépondérante des traces d'eau aux faibles concentrations.

III - 1 - 3 Influence de l'eau sur la position du maximum conductimétrique

GAULIER a tenté d'expliquer le maximum conductimétrique (ce qui constitue ce qu'il a appelé le premier l'anomalie conductimétrique) par le mécanisme d'une association ionique. LIBUS et PUCHALSKA ont émis l'hypothèse que la position du maximum était fonction de la concentration en eau sans donner pour autant une interprétation au phénomène observé. SCHMULBACH et AHMED (21) l'attribuent à l'existence d'un "système complexe d'espèces ioniques". Nous avons procédé à un type d'essais pour confirmer que l'eau et sa concentration étaient bien responsables des phénomènes observés :

- tracer la courbe $\Lambda = f(\text{vC})$ pour AlCl_3 dans CH_3CN contenant une certaine quantité d'eau
- dépasser le maximum conductimétrique et ajouter une quantité d'eau connue
- ajouter progressivement AlCl_3 et dépasser le second maximum conductimétrique

De la translation des maxima successifs nous avons pu en déduire la valeur du rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlCl}_3)$ quand le maximum conductimétrique est atteint.

Les résultats relatifs à trois de ces essais sont regroupés dans le tableau (3 - 3).

TABLEAU (3 - 3)

(:		:)
(Concentration en AlCl_3 m/l	:	H_2O	:	$(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlCl}_3)$)
(correspondant au maximum	:	ajouté	:	au maximum)
(:	en μl	:)
(-----	:		:)
(1er max	$2,56 \cdot 10^{-4}$	M/l	:)
(:)
(2ème max	$2,01 \cdot 10^{-2}$	M/l	:	+ 20	# 1
(:)
(3ème max	$3,4 \cdot 10^{-2}$	M/l	:	+ 20	# 1,04
(-----	:		:)
(1er max	$4,9 \cdot 10^{-3}$	M/l	:	+ 100	
(:)
(2ème max	0,0676	M/l	:		# 1,14
(-----	:		:)
(1er max	$5,62 \cdot 10^{-3}$	M/l	:	+ 60	# 1,145
(:)
(2ème max	0,0605	M/l	:)
(:)

1ère manipulation courbe (3 - 4)

2ème et 3ème manipulation courbes (3 - 5)

La concentration en AlCl_3 au 1er max correspond à la teneur en eau de l'acétonitrile utilisé.

Les résultats obtenus montrent que pour des faibles teneurs en eau le maximum conductimétrique correspond à un rapport $\frac{H_2O}{AlCl_3} \neq 1$ (jusque 30 ppm environ). Pour des teneurs en eau plus élevées ce rapport augmente sensiblement, résultat que nous ne pouvons pas justifier pour l'instant.

III - 1 - 4 Mise en évidence par conductimétrie de composés faisant intervenir $AlCl_3$, H_2O et CH_3CN :

Ces composés sont définis par les rapports

$$\frac{H_2O}{AlCl_3} = 1,2 \text{ et } 6.$$

Pour cela nous avons procédé de la façon suivante : à une solution $AlCl_3 - CH_3CN$ on ajoute une solution $CH_3CN - H_2O$ de titre connu. L'évolution de la réaction est suivie par conductimétrie.

La courbe (3 - 6) est relative à l'un des essais auxquels nous avons procédés : à 0,1276 g $AlCl_3$ en solution dans 50 cc CH_3CN absolument sec (pas d'eau décelable au K.F) on ajoute progressivement une solution de 0,500 g d'eau dans 50 ml CH_3CN sec. Elle représente les variations de $1/R \times \frac{V_0 + V}{V_0}$ en fonction du nombre de cm^3 de solution $H_2O - CH_3CN$ ajoutés.

Elle présente 3 brisures correspondant aux rapports

$$\frac{H_2O}{AlCl_3} \neq 1 \quad \frac{H_2O}{AlCl_3} \neq 2 \quad \frac{H_2O}{AlCl_3} \neq 6$$

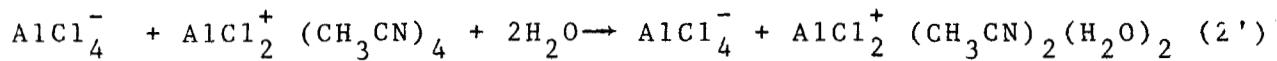
La courbe (3 - 7) a été obtenue en ajoutant à 0,1314 g $AlCl_3$ en solution dans 50 cc CH_3CN sec une solution de 0,500 g H_2O dans 50 cc CH_3CN . Nous avons insisté principalement sur les deux premières brisures.

$$\text{La courbe (3 - 6) montre que } \frac{1}{R} \times \frac{V_o + V}{V_o}$$

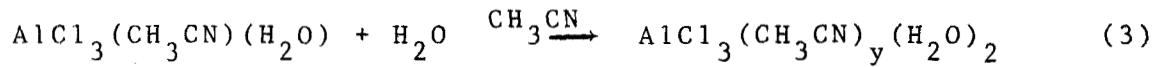
décroît très lentement jusqu'à la première brisure, ce qui montre qu'il n'y a pas une modification notable des ions présents en solution et que leur structure dans CH_3CN est relativement peu affectée par la présence d'une molécule d'eau (par mole d' AlCl_3) qui pourrait très bien se substituer à une molécule d'acétonitrile. Le schéma global (2) ne tient pas compte des espèces ioniques effectives présentes :



Si on fait l'hypothèse que la structure des ions n'est pas modifiée :



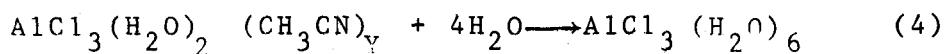
Entre la première et la deuxième brisure, R augmente plus rapidement on peut admettre le schéma réactionnel (3)



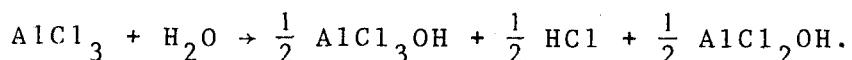
Cette seconde molécule d'eau semble affecter davantage la nature des ions en solution.

Enfin, nous notons une chute brutale de la conductance entre la deuxième et la troisième brisure, due à la formation d'un corps qui précipite. Nous avons récupéré et dosé le corps obtenu quand le rapport $\left|\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{AlCl}_3}\right| = 6$. Les dosages ont porté sur les éléments Al, Cl, et N. Il n'y a plus de CH_3CN fixé. Il s'agit de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, caractérisé par son cliché de rayons X.

On peut admettre le schéma réactionnel suivant :



Très récemment (22), un travail relatif aux réactions de complexation de AlCl_3 par les chlorures alcalins et d'ammonium quaternaire dans THF et le 1,2 diméthoxyéthane a fait mention de la réaction entre AlCl_3 et l'eau résiduelle contenue dans les éthers avec formation de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5$. Quand $|\text{AlCl}_3| = |\text{H}_2\text{O}|$ la réaction indiquée est la suivante :



Nos résultats conductimétriques nous ont conduit à envisager la formation possible dans l'acetonitrile de deux "solvates-hydrates" avant celle de $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, les remarques suivantes sont également en faveur de cette hypothèse :

- 1) on ne peut pas expliquer la formation de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ si aux faibles teneurs en eau pour $|\text{AlCl}_3| = |\text{H}_2\text{O}|$ l'eau réagit sur AlCl_3 avec formation de HCl en solution.
- 2) AlCl_3 est parfaitement stabilisé en solution CH_3CN , puisqu'il existe sous la forme d'un complexe totalement dissocié beaucoup moins réactif vis à vis de l'eau, ce qui rend possible la substitution d'un certain nombre de molécules d'acetonitrile par 1 et 2 molécules d'eau.

III - 1 - 5 Dégradation des "solvates - hydrates"

Nous avons tenté de récupérer à l'état solide les corps formés en solution dans l'acetonitrile correspondant respectivement aux rapports $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 1$ et $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 2$.

Nous avons procédé par évaporation de l'acétonitrile sous vide ou sous courant d'azote sec.

- pour le corps correspondant au rapport $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 1$ en solution, nous avons récupéré à l'état solide un composé que nous avons dosé. Nous avons remarqué que selon les conditions de séchage la valeur du rapport $\frac{(\text{C}_1)}{(\text{Al})}$ est variable et toujours légèrement supérieure à 2, ce qui signifie qu'il y a eu dégradation du produit initial avec départ de HCl. Il reste environ 1 CH_3CN fixé pour 1 Al.

- pour le corps correspondant au rapport $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 2$ en solution, nous avons récupéré à l'état solide un corps que nous avons dosé et nous avons également remarqué que selon les conditions de séchage la valeur du rapport $\frac{(\text{C}_1)}{(\text{Al})}$ est variable et toujours légèrement supérieure à 1 ce qui indique qu'il y a eu dégradation du produit initial. Il reste environ 0,5 CH_3CN fixé pour 1 Al.

III - 1 - 6 Interprétation de l'anomalie conductimétrique observée

A partir des résultats précédents, nous pouvons proposer une interprétation au phénomène observé qui est dû uniquement à la grande réactivité de AlCl_3 avec les traces d'eau inévitables présentes dans l'acétonitrile.

En effet, aux très faibles concentrations en AlCl_3 , la présence d'une quantité minime d'eau entraîne la formation de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ dont le précipité même s'il n'est pas visible existe cependant.

Exemple : pour une solution 10^{-3} M/l AlCl_3 il suffit que l'acétonitrile ait une teneur en eau de l'ordre de 110 ppm pour que tout AlCl_3 se trouve sous la forme $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

Comme $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ n'est pratiquement pas dissocié, les valeurs de conductance $\Lambda = \frac{1000 E}{RC}$ (C représente la concentration totale de AlCl_3 en solution) sont "anormalement faibles", pratiquement nulles, si tout AlCl_3 se trouve sous la forme $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

AlCl_3 ajouté ensuite progressivement réagit sur l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ pour donner vraisemblablement d'abord un composé soluble et conducteur correspondant au rapport $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 2$, mais nous n'avons pas vérifié ce point, puis un composé correspondant au rapport $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 1$, comme l'indiquent les courbes (3 - 4) et (3 - 5).

La courbe conductimétrique passe par un maximum quand la totalité de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ initialement présent a réagi avec AlCl_3 pour former ce dernier composé soluble et conducteur, dissocié en ions qui peuvent être AlCl_4^- et $\text{AlCl}_2^+(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Si on continue à ajouter AlCl_3 seul (en grains) ou sous forme du complexe $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ après le maximum Λ décroît, ce qui est en accord avec la théorie d'ONSAGER.

Les comportements conductimétriques voisins des différentes espèces ioniques alors présentes (courbes 3 - 6 et 3 - 7) permettent de penser qu'elles coexistent sans réagir entre elles.

Remarque 1

Les maxima conductimétriques observés également par GRAULIER pour les systèmes $\text{AlCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ peuvent s'expliquer vraisemblablement de la même façon. Quant aux autres systèmes qu'il a étudiés (ICl_3 , ICl , PCl_5 , PBr_5), tous très hygroscopiques, il serait très intéressant à notre avis de rechercher dans quelle mesure leur comportement singulier n'est pas lié à l'eau présente dans l'acétonitrile qu'il a utilisé.

III - 1 - 7 Application au dosage de traces d'eau dans l'acétonitrile

Le tableau (3 - 4) donne quelques résultats de concentration en eau dans CH_3CN déterminés par KF d'une part et d'après la position du maximum conductimétrique d'autre part.

TABLEAU (3 - 4)

(:)
(Concentration en ppm d'eau par KF	: Concentration en ppm d'eau déterminée d'après la position)
(: du maximum)
(-----:-----)		
(8,5	: 4,60)
(:)
(50	: 52)
(:)
(100	: 98)
(:)
(350	: 360)
(:)
(640	: 610)
(:)

Les résultats obtenus selon les deux méthodes sont en bon accord. La méthode conductimétrique que nous proposons semble plus précise pour les très faibles teneurs en eau alors qu'elle l'est moins pour les plus fortes teneurs (ordre de 100 ppm), surtout si on procède par la méthode des déplacements des maxima successifs qui reste la plus facile à mettre

en oeuvre puisqu'elle ne nécessite pas un solvant initialement exempt d'eau.

Généralisation de la méthode :

A priori, cette méthode reste applicable à de nombreux solvants organiques qui sont miscibles avec CH_3CN . Les remarques suivantes permettent de comprendre pour quoi :

- 1) AlCl_3 sous la forme du complexe $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ est très soluble dans CH_3CN et par conséquent généralement bien soluble dans les solvants mixtes CH_3CN - solvant organique.
- 2) Si ce complexe se trouve en présence de traces d'eau, il est déplacé avec formation d'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ pratiquement insoluble dans tous les solvants organiques, ce qui donne lieu à l'observation du maximum conductimétrique. Nous l'avons testée avec CCl_4 en raison des difficultés particulières que permettent de prévoir les propriétés physico-chimiques de ce solvant ($\epsilon = 2,238$ et $\mu = 0$), c'est-à-dire très faible conductance des espèces solubles ionisées (d'où baisse de sensibilité importante) et cinétique de réaction lente entre AlCl_3 et H_2O .

Nous avons procédé de la façon suivante :

A 50 ml de CH_3CN contenant le moins d'eau possible on ajoute une solution concentrée de AlCl_3 dans CH_3CN sec (microseringue) pour dépasser légèrement le premier maximum, on ajoute alors 25 ml de CCl_4 sec et 1 quantité d'eau connue. On ajoute AlCl_3 suffisamment pour dépasser nettement le second maximum. De la translation des maxima on en déduit la teneur en eau dans CCl_4 . Nous avons pu dans ces conditions doser des quantités d'eau de l'ordre de 1000 ppm.



III - 2 SYSTEMES $\text{GaCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{InCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

Produits utilisés :

GaCl_3 : préparé par synthèse directe suivant la méthode décrite par COUTURIER et CHRETIEN (23) et modifiée au laboratoire (24)

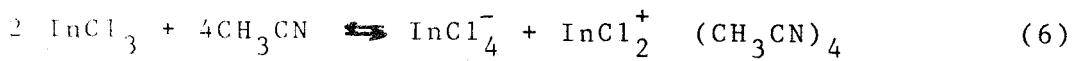
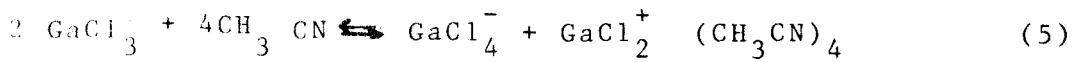
InCl_3 : préparé par synthèse directe dans un réacteur en quartz selon la méthode utilisée au laboratoire (25).

III - 2 - 1 Etude conductimétrique

Afin d'éliminer autant que possible l'influence éventuelle des traces d'eau, nous avons retracé les courbes $\Delta C/2 = f(\sqrt{C}/2)$ pour GaCl_3 et InCl_3 avec de l'acétonitrile contenant moins de 10 ppm d'eau. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (3 - 5).

Les courbes obtenues fig (3 - 8) montrent que InCl_3 et GaCl_3 ont des comportements assez semblables dans l'acétonitrile et qu'ils sont fortement associés dans ce solvant.

En effet Δ décroît très fortement aux faibles concentrations jusqu'à une concentration $|\text{MCl}_3| \neq 10^{-3} \text{ M/l}$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) puis décroît beaucoup plus lentement. Ce comportement n'est pas celui d'un électrolyte faible pour lequel Δ décroît lentement et régulièrement quand la concentration augmente. Nous avons observé exactement les mêmes phénomènes en utilisant de l'acétonitrile contenant 100 ppm d'eau. Par analogie avec le système $\text{AlCl}_3-\text{CH}_3\text{CN}$, nous avons calculé les constantes de dissociation relatives aux équilibres présumés (5) et (6)



Ces équilibres supposent que les complexes formés en solution correspondent à 1 rapport $\frac{|\text{CH}_3\text{CN}|}{|\text{MCl}_3|} = 2$. Les complexes isolés à l'état solide après évaporation du solvant sous vide et que nous avons dosés ont pour formule $\text{GaCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ et $\text{InCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

TABLEAU (3 - 5)

$(\text{GaCl}_3 \times 10^4 \text{ m/l} : \Lambda \text{ corrigé})$	$(\text{InCl}_3 \times 10^4 \text{ m/l} : \Lambda \text{ corrigé})$
3,15	56,82
6,28	44,10
9,37	40,67
12,44	39,25
15,47	38,49
21,45	37,50
24,44	37,35
30,21	36,78
35,91	36,43
41,50	36,14
46,99	35,91

TABLEAU (3 - 6)

$(\text{InCl}_3 / 2 \times 10^4 \text{ m/l} : \Lambda_{C/2} \text{ exp.})$	$(\Lambda \text{ calculé})$
0,541	110,3
1,075	102,2
1,602	99,1
2,122	96,6
2,635	94,25
3,141	92,20
5,100	85,70

BUS
LILLE

TABLEAU (3 - 7)

$(\text{GaCl}_3 / 2 \times 10^4 \text{ m/l} : \Lambda_{\text{C}/2 \text{ exp.}} : \Lambda \text{ calculé})$
$(-----:-----:-----)$
$(1,034 : 107 : 106,5)$
$(: :)$
$(2,057 : 100,04 : 100,5)$
$(: :)$
$(3,067 : 96,5 : 96)$
$(: :)$
$(5,052 : 95,3 : 92,5)$
$(: :)$
$(6,027 : 94,7 : 86,2)$
$(: :)$
$(9,816 : 92,66 : 78,2)$
$(: :)$

Nous avons obtenu par deux méthodes de calcul différentes, celle de FUOSS (26) et celle de FUOSS et KRAUS (27) en exploitant seulement les trois ou quatre premières valeurs :

$$\text{pour } \text{GaCl}_3 : \Lambda_0 = 116 \quad K_D = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pour } \text{InCl}_3 : \Lambda_0 = 112 \quad K_D = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

A partir de ces valeurs nous avons recalculé les valeurs de Λ ; les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (3 - 6) et (3 - 7).

Ces résultats montrent clairement que les valeurs de conductance recalculées à partir de Λ_0 et K_D s'écartent considérablement des valeurs expérimentales pour des concentrations supérieures à 10^{-3} M/l en InCl_3 et GaCl_3 . Il n'est donc pas possible dans ces conditions de déterminer valablement Λ_0 et K et ceci montre que les résultats conductimétriques expérimentaux ne vérifient pas les équilibres (5) et (6).

La chute brutale de conductance observée entre 10^{-4} et 10^{-3} M/l ne peut s'expliquer, à notre avis, que par la formation d'agrégats de molécules qui intervient aux très faibles concentrations.

III - 2 - 2 Influence des traces d'eau dans CH₃CN

Nous avons tenté de mettre en évidence la formation éventuelle de composés nouveaux par conductimétrie en procédant de la façon suivante : à une solution MCl₃ dans CH₃CN sec on ajoute une solution H₂O - CH₃CN de titre connu. La courbe (3 - 9) est relative à l'un des essais que nous avons effectué avec les conditions expérimentales suivantes : pour GaCl₃. 0,2027 g GaCl₃ dans 50 ml CH₃CN sec (pas d'eau décelable au K.F) auquel on ajoute une solution H₂O - CH₃CN (0,3 g H₂O dans 25 ml CH₃CN sec). On note des brisures pour des rapports |H₂O| / |GaCl₃| voisins de 1,5 et 3.

La courbe (3 - 10) a été obtenue pour InCl₃ dans les conditions expérimentales suivantes : 0,0567 g InCl₃ dans 50 ml CH₃CN sec auquel on ajoute une solution H₂O - CH₃CN (0,050 g H₂O dans 25 ml CH₃CN sec). On note des brisures pour des rapports |H₂O| / |InCl₃| voisins de 1,3 et 6.

De plus, ces courbes montrent que la présence d'eau même à l'état de traces entraîne une augmentation non négligeable de la conductance. Nous n'avons pas cherché à isoler les corps obtenus correspondant aux brisures observées ni pour GaCl₃ ni pour InCl₃.

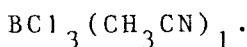
III - 3 SYSTEME BC₃ - CH₃CN

III - 3 - 1 Synthèse du complexe BC₃ - CH₃CN

Nous indiquons la méthode de préparation que nous avons employée :

dans une solution CH₃CN - SO₂ liquide de titre connu maintenue sur fritte vers - 20°C on fait arriver très lentement BC₃ gaz.

Le corps obtenu précipite. BC₃ est ajouté en excès, pour que tout CH₃CN présent réagisse. Après évaporation de SO₂ le produit est récupéré. Les dosages du Bore, des ions chlorure et de l'acétonitrile permettent de lui attribuer la formule suivante :



III - 3 - 2 Etude conductimétrique du système BC₃ - CH₃CN

Les valeurs de conductance obtenues aux faibles concentrations (10⁻⁴ M/l) ne sont pas stables, on note en effet une décroissance notable de la résistance en fonction du temps. Nous donnons quelques valeurs de Λ en fonction de la concentration en BC₃.

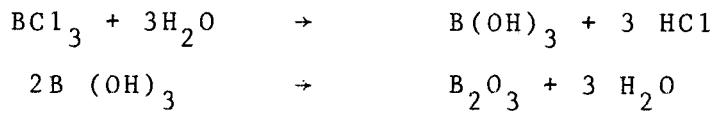
TABLEAU (3 - 8)

(BC ₃ en M/l × 10 ⁺⁴ :)	(Λ :)
(----- : -----)	
(7,359 :)	2,24
(9,032 :)	1,99
(10,64 :)	1,81
(13,70 :)	1,67
(16,55 :)	1,53

Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par SCHMULBACH et AHMED (21), elles montrent que BCl_3 est un "non électrolyte" dans l'acétonitrile c'est-à-dire que le complexe $\text{BCl}_3 \text{CH}_3\text{CN}$ est très associé dans CH_3CN .

III - 3 - 3 Influence des traces d'eau

La décroissance importante de la résistance aux faibles concentrations est due essentiellement aux traces d'eau présentes dans l'acétonitrile, c'est ce que nous avons vérifié en ajoutant une solution $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ de titre connu à une solution $\text{BCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ dans CH_3CN . On observe dans ces conditions une décroissance très marquée de la résistance dans le temps, ce qui signifie que $\text{BCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ réagit lentement avec l'eau pour donner des composés plus conducteurs. La formation progressive simultanée d'un précipité que nous avons récupéré et dans lequel nous avons vérifié l'absence d'ions chlorure nous amène à reprendre le mécanisme réactionnel possible suivant (28) :

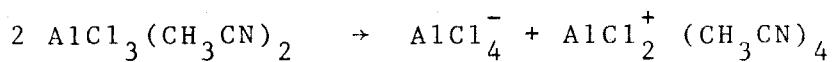


Nous n'avons pas étudié plus en détail la réaction entre $\text{BCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_1$ et l'eau. Un point intéressant à développer serait à notre avis le comportement de ce complexe vis à vis de certains hydrates et aussi de zéolithes partiellement hydratées.

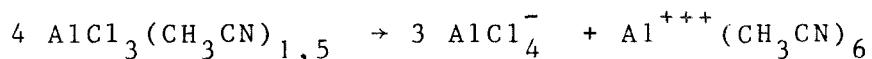
III - 4 ESSAIS DIVERS

III - 4 - 1 Complexe $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_x$ en solution ($x = 1,5$ ou 2)

Notre étude conductimétrique permet de proposer un mécanisme de dissociation qui suppose que le complexe qui se forme en solution correspond à $x = 2$. Schématiquement on pourrait écrire :



Cependant certains auteurs (29) indiquent que le complexe qui se forme en solution est $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_{1,5}$ pour lequel ils proposent le mécanisme de dissociation suivant :



- l'existence du complexe $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ à l'état solide laisse également supposer que c'est ce même complexe qui existe en solution dans CH_3CN . Nous indiquons les deux méthodes de préparation que nous avons utilisées :
- AlCl_3 se dissout très facilement dans CH_3CN avec un important dégagement de chaleur. Après élimination de l'excès d'acétonitrile sous vide ou sous courant d'azote sec on récupère un corps cristallisé, blanc, et les dosages qui portent sur les éléments Al, Cl, et N permettent de lui attribuer la formule $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$.
- Nous avons également synthétisé le complexe par précipitation dans CCl_4 : à une solution de CH_3CN de titre connu dans CCl_4 on ajoute progressivement à l'abri de l'humidité une quantité déterminée de AlCl_3 en poudre. Après réaction le précipité est récupéré et dosé : sa formule est $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

L'étude de la décomposition thermique que nous avons effectuée par thermogravimétrie montre que le complexe $\text{AlCl}_3 (\text{CH}_3\text{CN})_2$ perd 1/4 de l'acétonitrile présent vers 80°C pour donner $\text{AlCl}_3 (\text{CH}_3\text{CN})_{1,5}$.

Nous avons donc tenté de mettre en évidence la formation de l'un ou l'autre des 2 complexes en milieu solvant et pour cela nous avons eu recours une fois de plus à la conductimétrie. Nous avons procédé de la façon suivante :

Une masse de l'ordre de 100 mg de AlCl_3 est dissoute dans un solvant organique préalablement désséché. A cette solution est ajoutée à la microseringue progressivement une solution CH_3CN - solvant organique de titre déterminé et la réaction est suivie par conductimétrie. Nous avons utilisé les solvants suivants :

CH_2Cl_2 : AlCl_3 est peu soluble dans ce solvant mais le complexe formé l'est, il faut noter toutefois une décomposition du solvant en présence de AlCl_3 car il se colore en jaune au bout de une heure.

CH_3NO_2 : le nitrométhane semble être le solvant de choix (mêmes constante diélectrique et moment dipolaire que l'acétonitrile). La position de la brisure observée déterminée par le rapport $\frac{(\text{CH}_3\text{CN})}{(\text{AlCl}_3)}$ n'est pas assez reproductible pour permettre de trancher définitivement entre les valeurs 1,5 et 2. Ceci tient à la présence d'impuretés dans le nitrométhane et notamment de traces d'acetonitrile qui sont difficiles à éliminer.

SO_2 liquide : nous avons observé des brisures particulièrement nettes dans ce solvant mais les difficultés expérimentales ne permettent pas d'obtenir des résultats suffisamment précis.

Nous pensons cependant que la méthode conductimétrique doit être valable pour mettre en évidence la formation du complexe en solution, et des essais sont à reprendre dans ce sens en insistant sur la purification des solvants.

II - 5 SYSTEME AlI₃ - CH₃CN

III - 5 - 1 Synthèse de AlI₃

AlI₃ a été préparé en milieu CS₂ selon la méthode indiquée par NESPITAL (30).

III - 5 - 2 Synthèse du complexe

AlI₃ est mis en solution dans CH₃CN sec et maintenu en agitation pendant plusieurs heures. L'excès de CH₃CN est éliminé sous vide. Le complexe, après dosage, a pour formule AlI₃(CH₃CN)₆, il est très peu soluble dans l'acétonitrile.

III - 5 - 3 Etude conductimétrique

Ce système n'a jamais fait à notre connaissance l'objet d'une étude conductimétrique. Elle s'est révélée particulièrement délicate. Les mesures suivantes ont été réalisées avec une solution de 25 ml CH₃CN contenant 0,0513 g AlI₃ introduite dans 50 ml CH₃CN et maintenu sur zéolithes en poudre.

TABLEAU (3 - 9)

$C \cdot 10^{+4}$:	Λ	$C \cdot 10^{+4}$:	Λ
0,986	:	164,52	4,575	:	129,29
1,465	:	157,89	5,392	:	125,51
1,935	:	152,81	6,181	:	121,94
2,396	:	148,75	6,942	:	118,65
2,848	:	145,15	7,677	:	115,75
3,728	:	138,65	10,385	:	105,48

La valeur élevée obtenue pour la pente de $\Lambda = f(\sqrt{C})$ est de l'ordre de 2500, ce qui laisse présumer un mode de dissociation différent de celui de AlCl_3 . Nous n'avons pas approfondi l'étude conductimétrique de ce système incluse dans une étude comparative plus générale des systèmes $\text{AlX}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) menée au laboratoire.

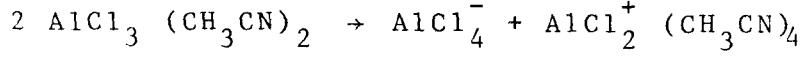
Conclusions :

L'étude conductimétrique des systèmes $MCl_3\text{-CH}_3CN$ ($M = Al, Ga, In, B$) est particulièrement difficile et cela est dû au caractère extrêmement hygroscopique des chlorures MCl_3 et à l'impossibilité d'obtenir de l'acétonitrile rigoureusement exempt d'eau.

Cette étude nous permet de tirer un certain nombre d'informations intéressantes sur le comportement de chacun des solvates MCl_3 dans CH_3CN à $25^\circ C$.

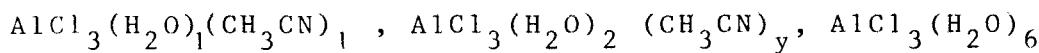
Système $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$:

Le solvate $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ se comporte comme un électrolyte fort dans l'acétonitrile. Notre étude permet de proposer dans le domaine $10^{-2} - 510^{-2}$ M/l un schéma de dissociation du type $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ et plus précisément :



Aux plus faibles concentrations (10^{-4} - 10^{-3} M/l), les résultats conductimétriques expérimentaux ne vérifient plus ce mécanisme de dissociation.

- Nous avons d'autre part expliqué l'existence du maximum conductimétrique de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ en mettant en évidence des composés faisant intervenir AlCl_3 , H_2O et CH_3CN et définis par les rapports $\frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{AlCl}_3|} = 1,2, 6$. Nous avons envisagé la formation possible des "solvates hydratés" suivants :



(y = indéterminé)

- Une méthode de dosage des traces d'eau dans l'acétonitrile, valable pour d'autres solvants organiques a été mise au point à partir de ces résultats, méthode au moins aussi intéressante que le K.F pour ce type de solvant.

- Systèmes $\text{GaCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{InCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$:

Le comportement des solvates de GaCl_3 et InCl_3 dans l'acétonitrile est singulier. La chute brutale de conductance observée dans la région 10^{-4} - 10^{-3} M/l laisse supposer une association marquée des molécules de solvate aux faibles concentrations, pour former des agrégats beaucoup moins conducteurs.

- système $\text{BCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

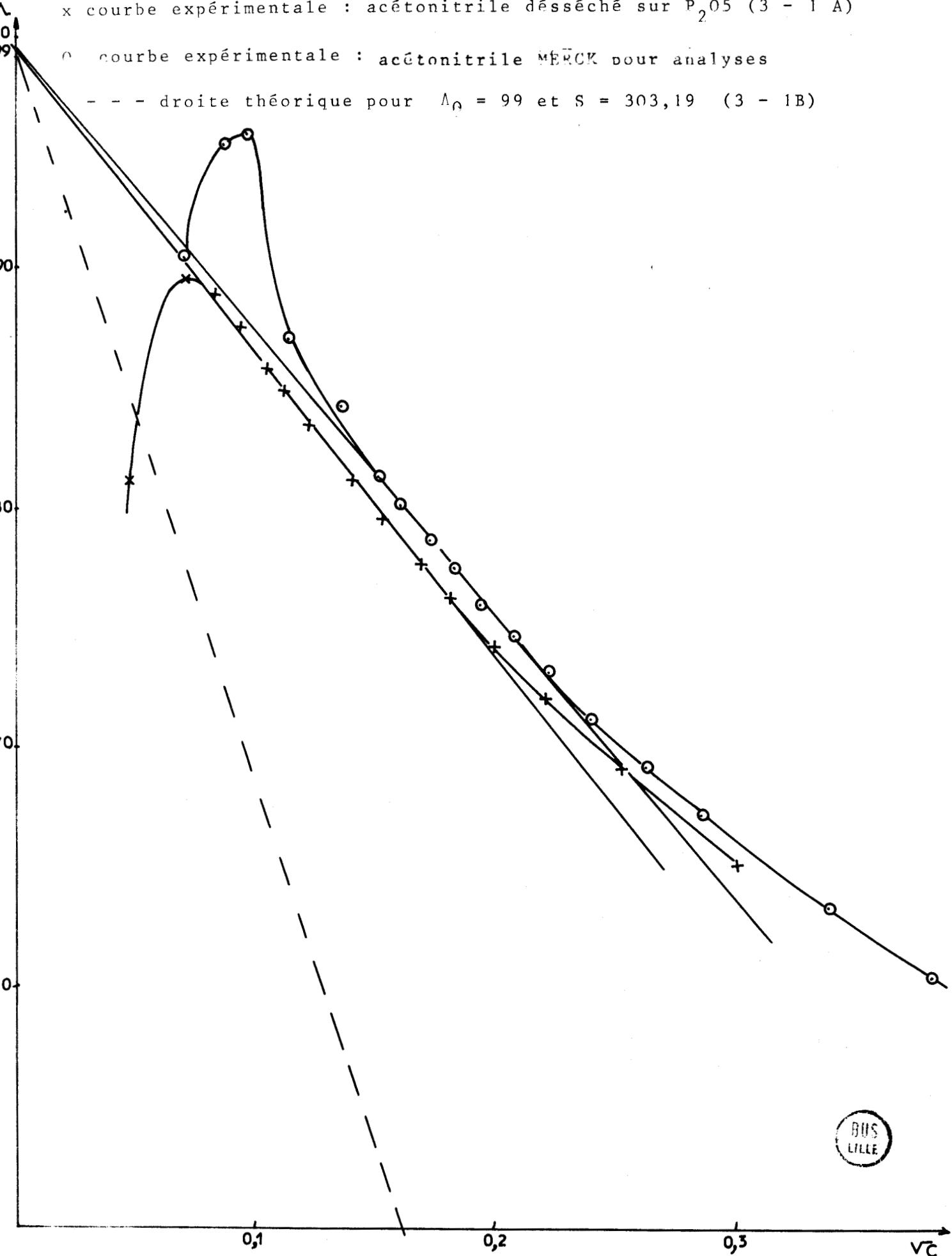
Le solvate de BCl_3 se comporte comme un "non électrolyte" dans CH_3CN ce qui indique que ce solvate est totalement associé même aux très faibles concentrations.

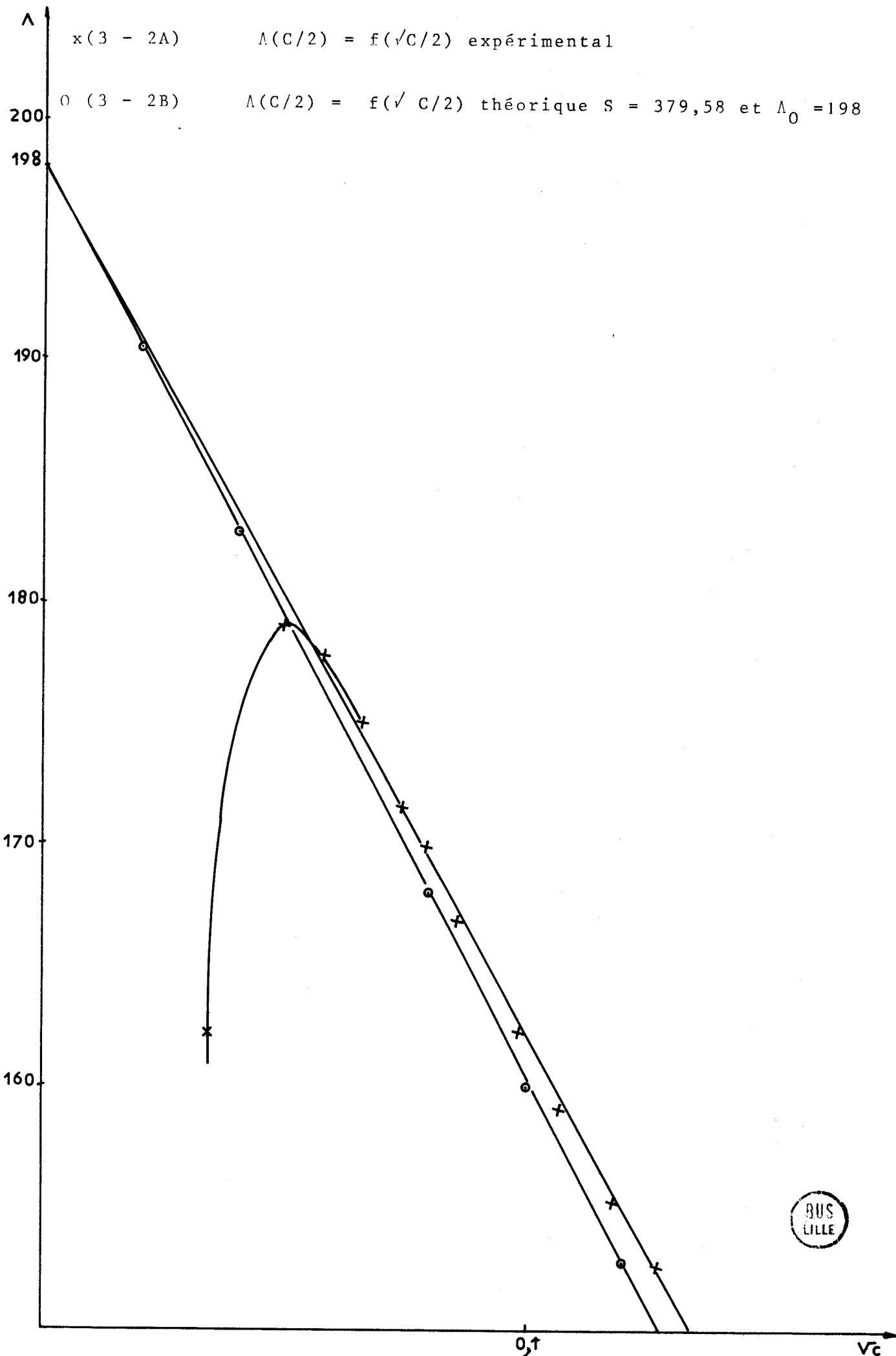
$\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour AlCl_3 dans CH_3CN à 25° C

x courbe expérimentale : acétonitrile désséché sur P_2O_5 (3 - 1 A)

o courbe expérimentale : acétonitrile MERCK pour analyses

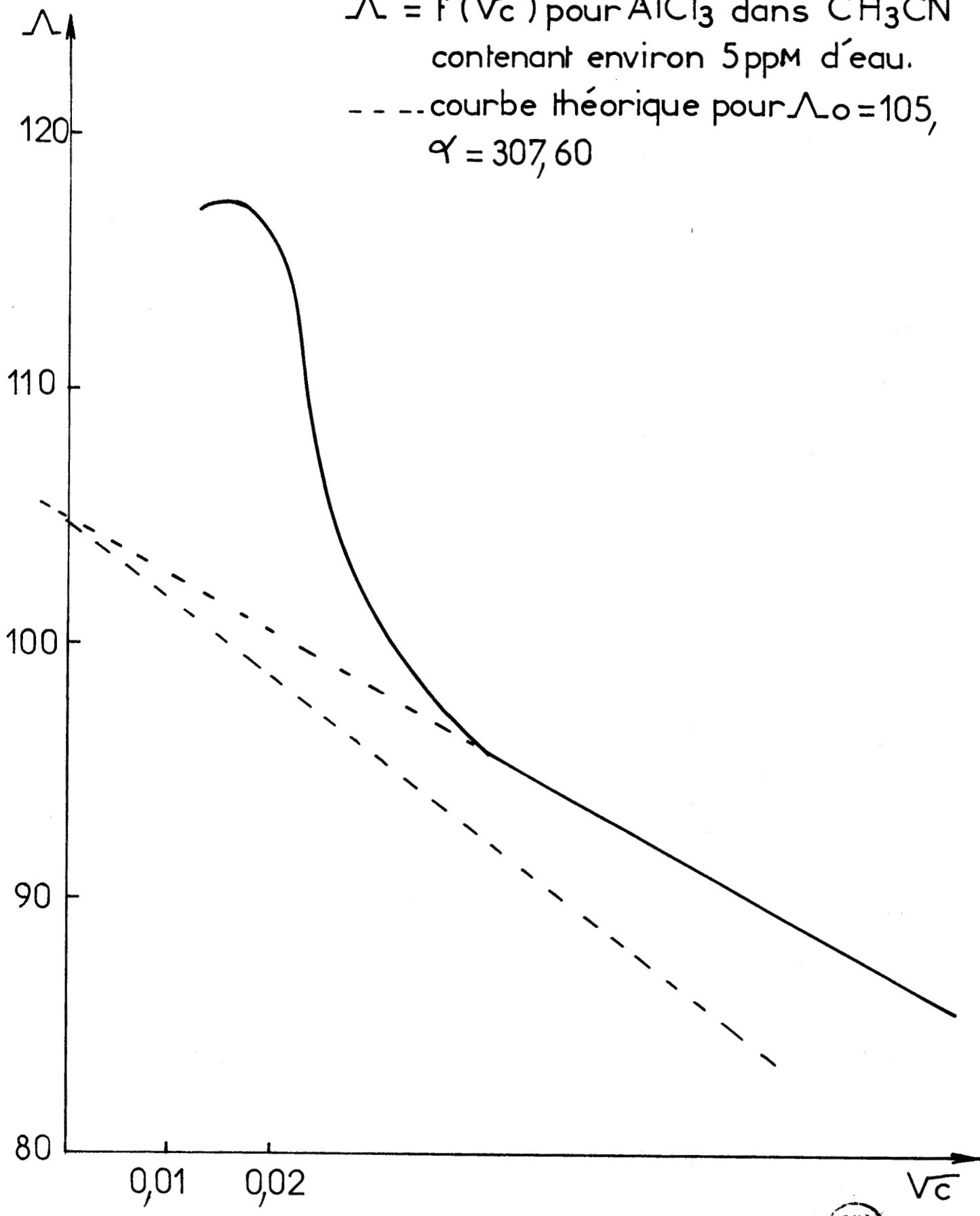
- - - droite théorique pour $\Lambda_0 = 99$ et $S = 303,19$ (3 - 1B)





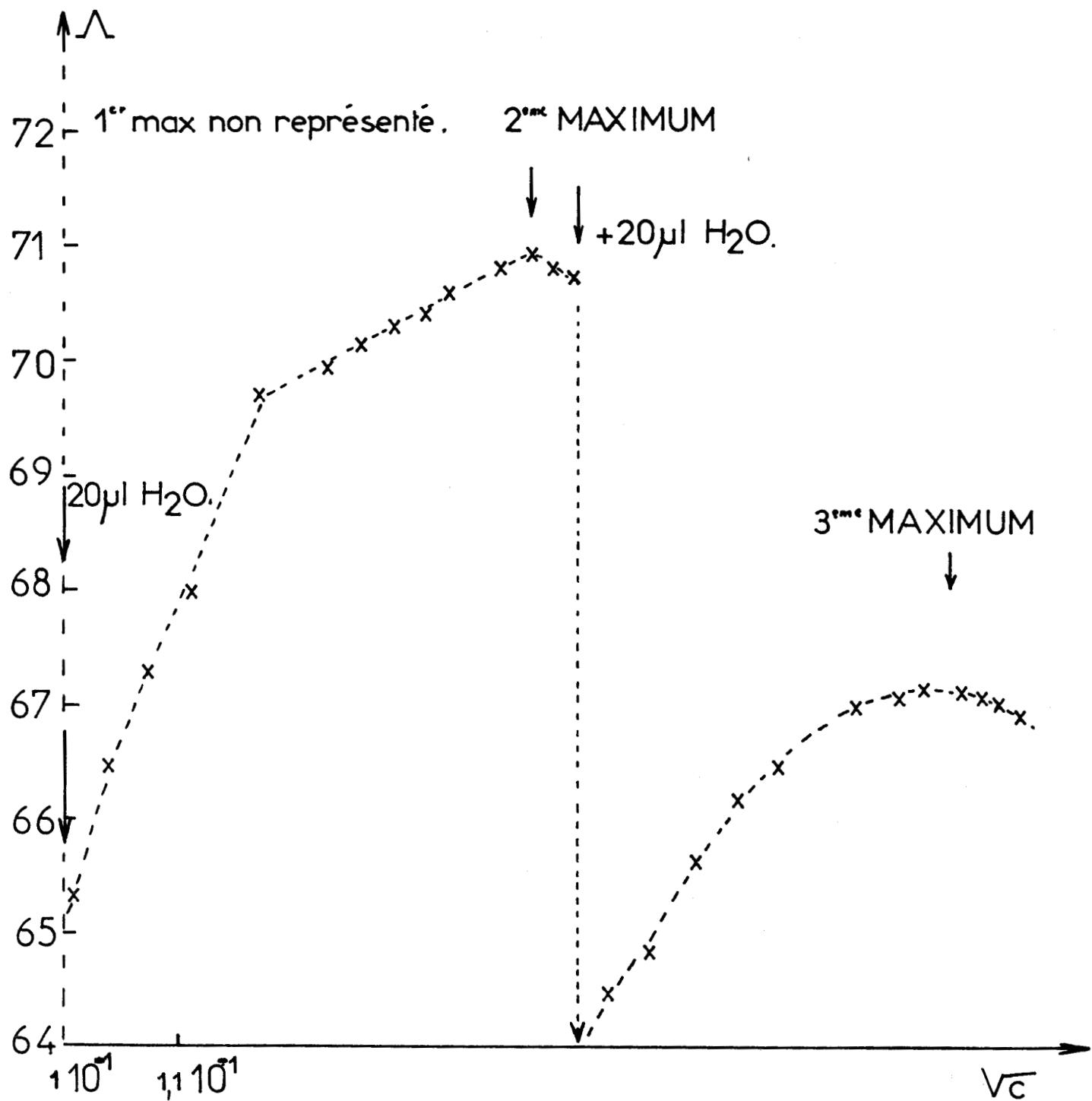
COURBES (3.2)

$\Lambda = f(\sqrt{c})$ pour AlCl_3 dans CH_3CN
contenant environ 5 ppm d'eau.
--- courbe théorique pour $\Lambda_0 = 105$,
 $\varphi = 307,60$



Courbes : 3-3

BUS
LILLE

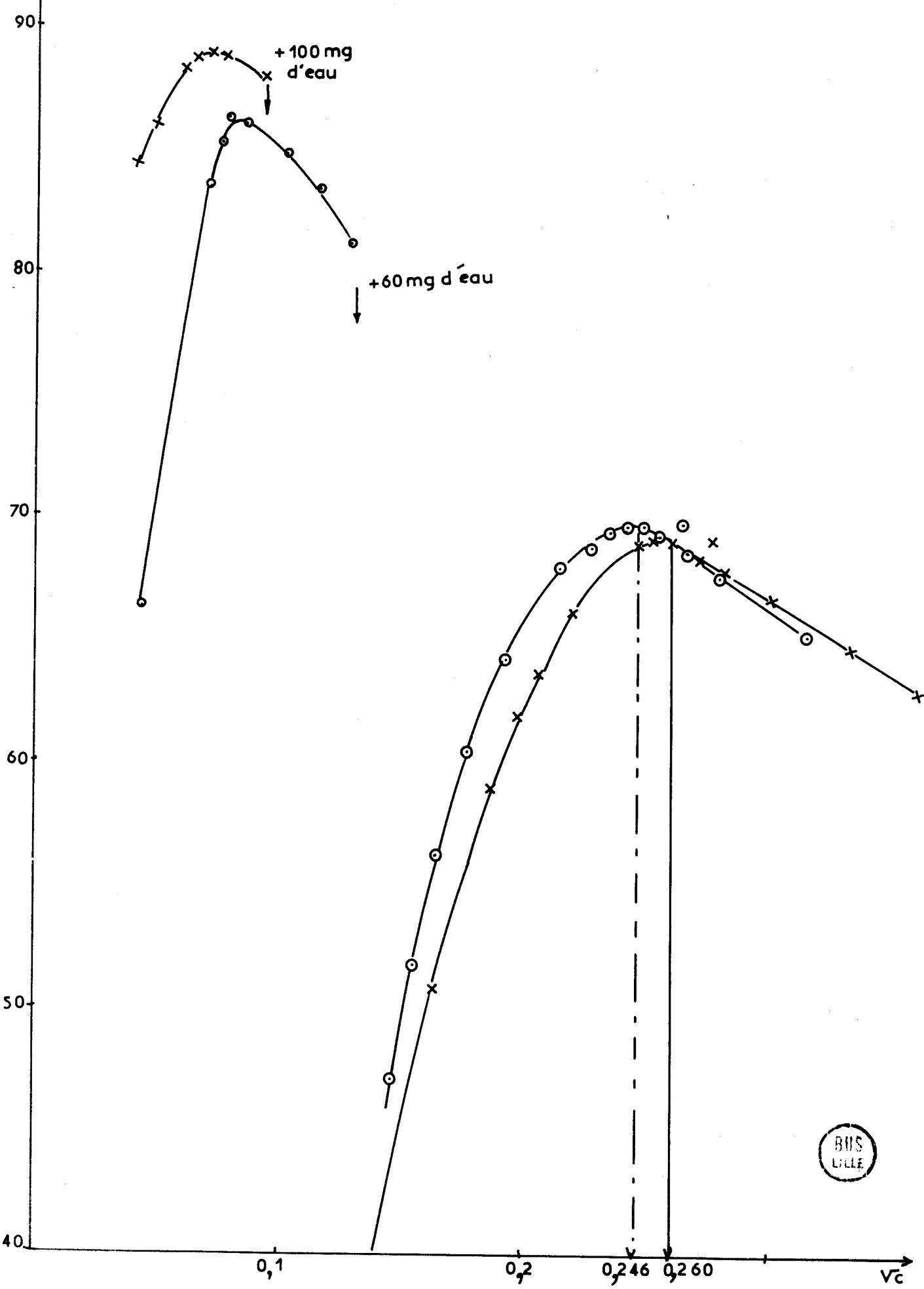


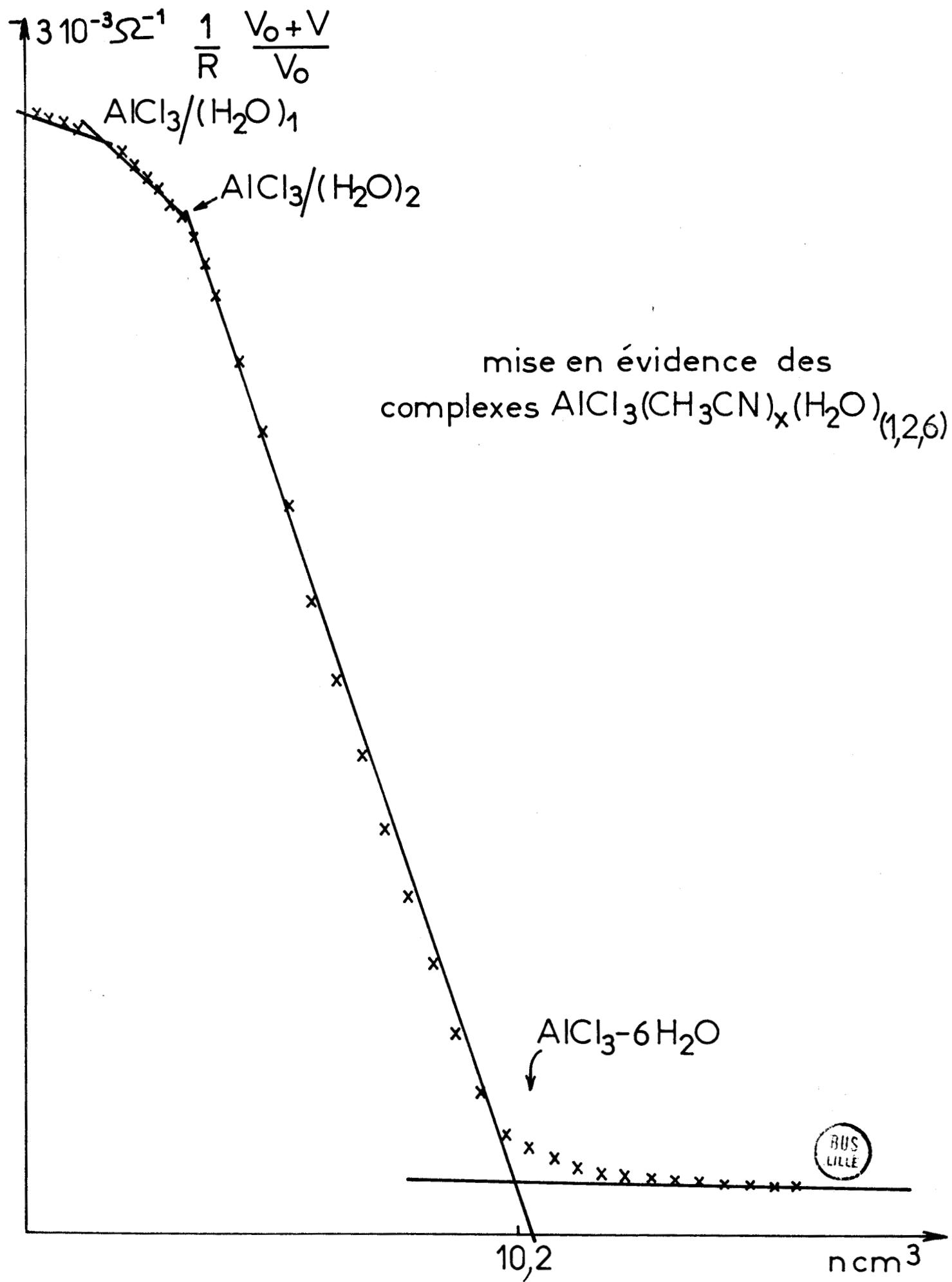
Courbe: 3-4



(3.5A) x 100mg d'eau ajoutés à 76,84cc d'acetonitrile séché sur P₂O₅

(3.5B) o 60mg d'eau ajoutés à 52,31cc d'acetonitrile séché sur P₂O₅





Courbe: 3-6

$\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$.

$$\frac{1}{R} \frac{V_0 + V}{V_0}$$

2,9

2,7

2,5

2,3

10^{-3}

$$(H_2O) = (AlCl_3)$$



$$(H_2O) = 2(AlCl_3)$$

3,4

2

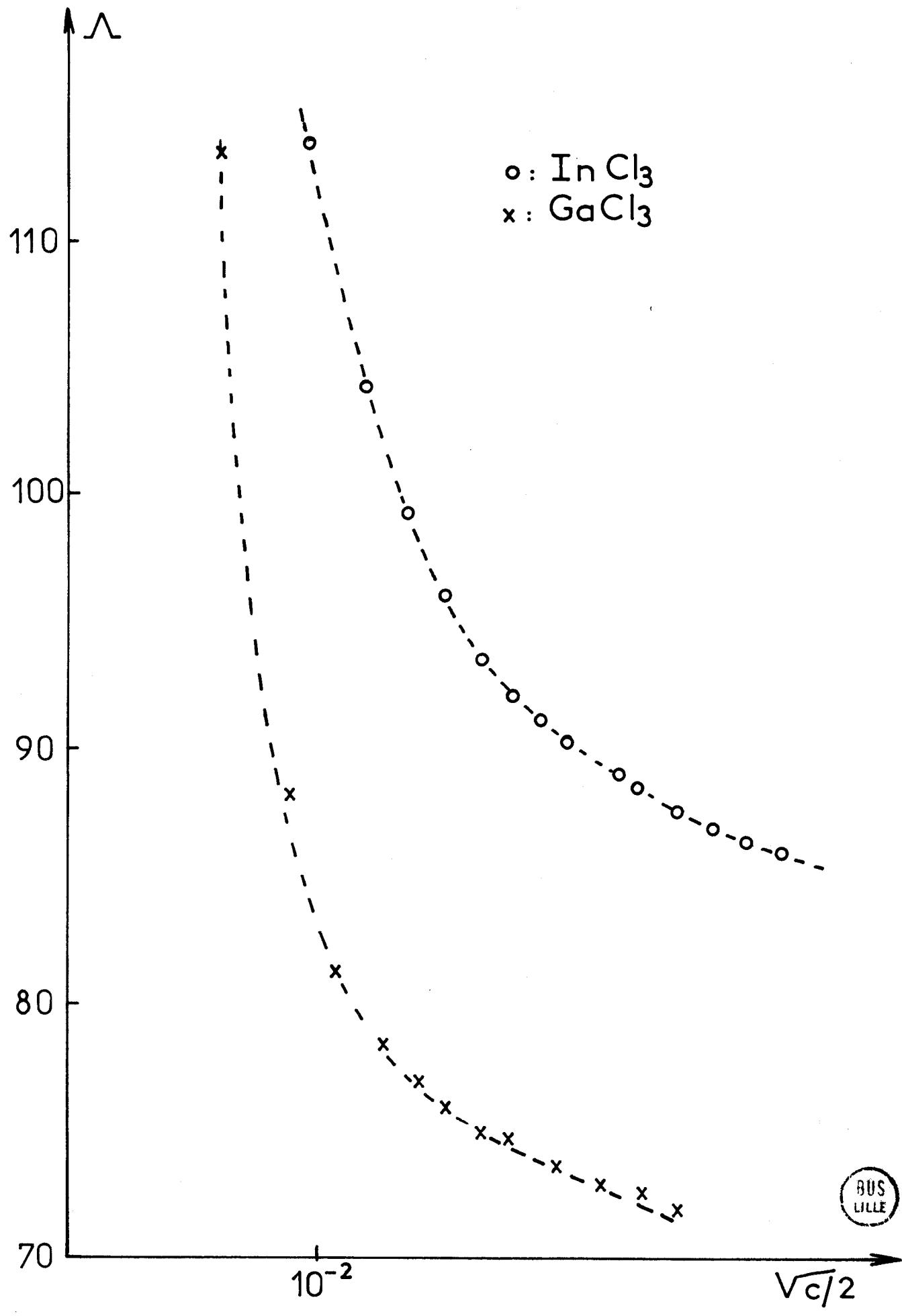
3

$\frac{1}{R} n \text{ cm}^3 \text{ solution}$

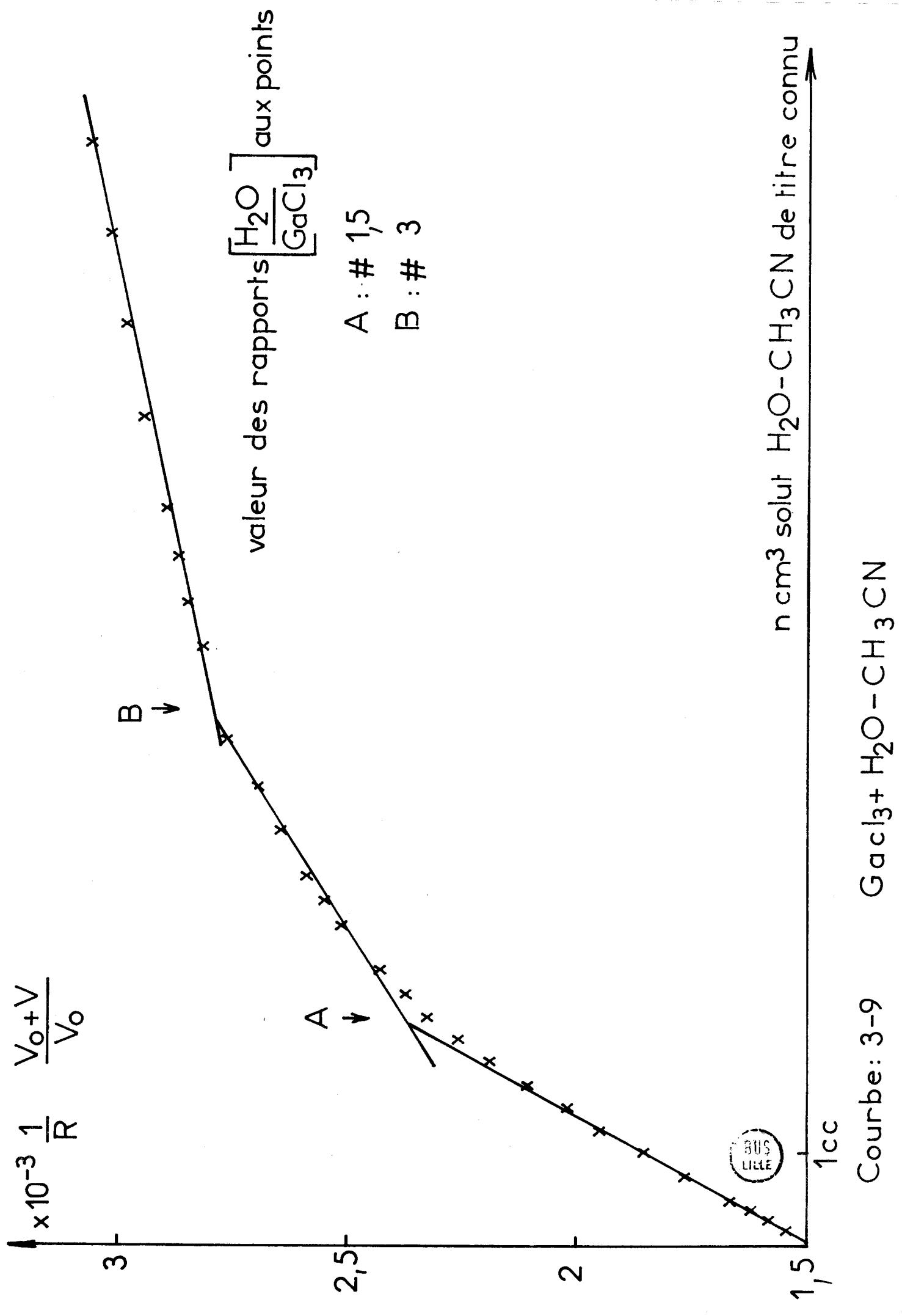
$H_2O - CH_3CN$

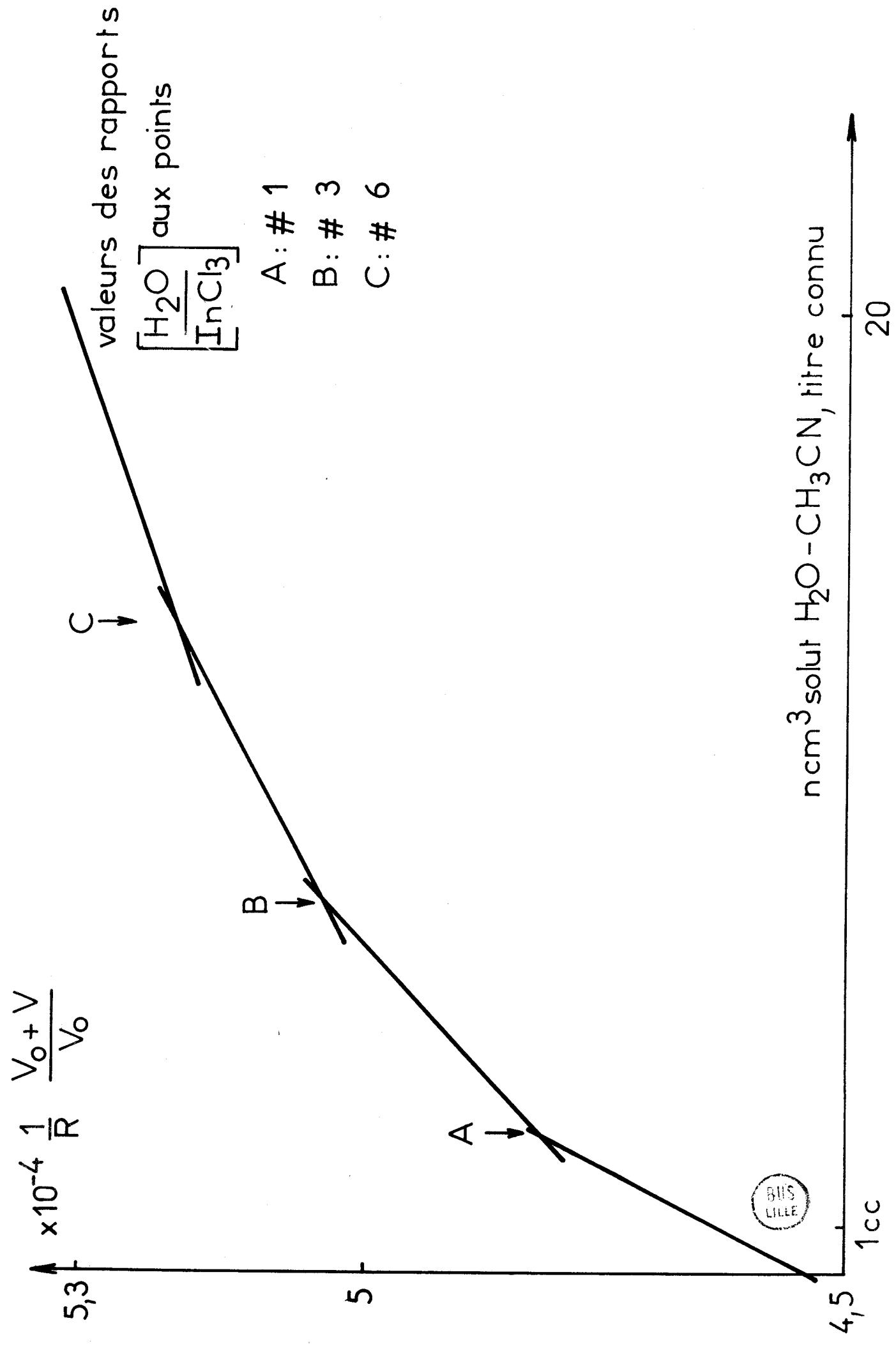
Courbe : 3-7

BUS
LILLE



Courbes : 3-8





CHAPITRE IV - DETERMINATION DES CONDUCTANCES EQUIVALENTES
LIMITES DES IONS MCl_4^- (M = B, Al, Ga, In) DANS CH_3CN A $25^\circ C$

La connaissance des valeurs des conductances équivalentes limites des ions MCl_4^- est d'une grande importance tant sur le plan théorique que pratique. En effet, ces valeurs sont nécessaires pour calculer d'autres grandeurs physiques telles que nombre de solvation, distance minimum d'approche des ions, rayon de Stokes, difficilement accessibles autrement. De plus, elles nous apportent des renseignements précieux sur la validité des résultats que nous avons établis pour les systèmes $MCl_3 - CH_3CN$ et permettent d'avoir une idée du taux d'association des ions MCl_4^- dans ces systèmes.

La détermination des conductances équivalentes limites des ions MCl_4^- nécessitait de trouver des sels suffisamment solubles dans CH_3CN , se dissociant totalement dans ce solvant en ions MCl_4^- et en une autre espèce d'ions dont le λ_0 soit connu.

Seuls les sels TMA MCl_4 et TEA MCl_4 (TMA = tétraméthylique TEA = Tétraéthyle) étaient susceptibles de satisfaire à ces conditions.

Nous avons procédé de la façon suivante :

Nous avons fait l'étude préalable des sels TMACl et TEACl seuls dans CH_3CN afin de situer nos résultats par rapport à ceux cités dans la bibliographie qui sont nombreux mais assez différents, ce qui témoigne de la difficulté de cette étude.

Nous avons ensuite réalisé la synthèse des sels TMA MCl_4 et MC $_4^-$ TEA (M = B, Al, Ga, In) dont nous avons fait l'étude conductimétrique dans CH_3CN à $25^\circ C$.

Les données conductimétriques ont été exploitées au moyen de 2 programmes, l'un valable pour les électrolytes dissociés, l'autre valable pour les électrolytes associés. Nous discutons des résultats obtenus pour chacun de ces sels.

IV - I ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SELS TMAC1 et TEAC1 DANS CH₃CN A 25°C

Cette étude nous a posé des problèmes particuliers au niveau de la purification de l'acétonitrile et nous avons indiqué au chapitre II la méthode de purification que nous avons mise au point pour obtenir des résultats conductimétriques reproductibles.

Nous avons été amenés à rechercher également une méthode de purification des sels TMAC1 et TEAC1 car les produits commerciaux existant sont de pureté non garantie, pureté non suffisante pour l'étude envisagée.

IV - I - 1 Purification des sels TMAC1 et TEAC1

Nous proposons les méthodes suivantes :

purification de TEAC1 MERCK pour la synthèse

La couleur du produit commercial est grisâtre. TEAC1 est bien soluble dans CH₂Cl₂, par contre il l'est peu dans l'acétone. TEAC1 est purifié par précipitation. Après filtration à l'abri de l'humidité de TEAC1 finement précipité, on sèche le produit sous vide sur P₂O₅.

Le produit obtenu est parfaitement blanc, sa pureté est contrôlée par dosage des ions chlorure par le nitrate mercurique.

purification de TMAC1

Il s'agit du produit MERCK pour la synthèse. La couleur du produit est grisâtre. TMAC1 est bien soluble dans le

méthanol, par contre, il l'est peu dans CH_2Cl_2 , on procède comme précédemment et on sèche TMACl sous vide sur P_2O_5 .

Remarque :

TEACl est très soluble également dans le méthanol mais il ne précipite pas dans l'acétone.

IV - I - 2 Données bibliographiques relatives à ces 2 systèmes

(λ_0^+	:			:			:)			
(λ_0^+ TMA	:	92,9	:	94	:	94,55	:	92,53	:	94,2)
<hr/>												
(λ_0^+ TEA	:	86,1	:	-	:	85,05	:	-	:	83,6)
<hr/>												
(Réf	:	(31)	:	(32)	:	(16)	:	(33)	:	(17))
(:		:		:		:		:)	

(31) WALDEN et BIRR ont calculé λ_0^+ TMA et λ_0^+ TEA en se servant de $\Lambda_0 n = \text{Cte}$. Ils ont trouvé par ailleurs $\lambda_0^- \text{Cl}^- = 88,8$. Ils ont tracé la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ seulement pour TEACl pour laquelle ils ont trouvé une pente expérimentale = 480, une pente théorique = 359, et $\Lambda_0 = 174,9$

(32) POPOV et SKELLY ont tracé les courbes de nombreux sels de TMA^+ (voir annexe tableau (A - 2)). Ils ont trouvé $\Lambda_0^- \text{TMACl} = 193,1$ et $\lambda_0^- \text{Cl}^- = 99,1$

(16) BERNS et FUOSS ont utilisé quant à eux l'équation semi-empirique

$$\lambda_0 n = (\text{Fe}/1800\pi) (R_\infty + s/D)$$

D = Constante diélectrique R = Rayon hydrodynamique de l'ion

s = Constante caractéristique de "l'interaction ion-solvant" dans le cas de solvants mixtes dont un des composants est polaire. Pour des mélanges $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ ils aboutissent aux valeurs

$$\lambda_0 \text{Et}_4\text{N}^+ = 0,8194 \cdot 10^{-8} / n (2,748 + 4,20/D)$$

$$\lambda_0 \text{Me}_4\text{N}^+ = 0,8194 \cdot 10^{-8} / \eta (2,366 + 6,87/D)$$

avec D = 36,01 et $\eta = 0,003449$ ils ont trouvé

$$\lambda_0 \text{Et}_4\text{N}^+ = 94,55$$

$$\lambda_0 \text{Me}_4\text{N}^+ = 85,05$$

(33) BERNIS et FUOSS à partir de $\Lambda_0 = 152,27$ pour le sel $\text{Me}_4\text{N}^+ \text{BPh}_4^-$
avec $\lambda_0 \text{Bu}_4\text{N}^+ = \lambda_0 \text{BPh}_4^- = 59,74$

(17) HARKNESS et DAGGETT en se basant sur $\lambda_0 \text{Bu}_4\text{N}^+ = 61,3$

Si on fait la moyenne des valeurs obtenues pour les conductances équivalentes limites on trouve :

$$\lambda_0 \text{TMA}^+ \approx 93,5 \pm 1$$

$$\lambda_0 \text{TEA}^+ \approx 84,9 \pm 1$$

Les écarts relativement importants qui existent entre les valeurs obtenues pour $\lambda_0 \text{TMA}^+$ et $\lambda_0 \text{TEA}^+$ par ces différents auteurs montrent bien que l'étude conductimétrique de TMACl et TEACl dans CH_3CN est particulièrement délicate.

Nous pensons que cela est dû essentiellement à la présence d'impuretés dans l'acétonitrile, notamment de traces d'acide acétique, qui réagissent aux très faibles concentrations (10^{-4} M/l) avec ces sels. Nous avons vu en effet que notre méthode de purification, dont la première phase a pour but de supprimer les traces d'acide acétique, permet d'obtenir des résultats reproductibles.

IV - 2 RESULTATS OBTENUS

Les tableaux (4 - I) donnent les valeurs de Λ en fonction de c que nous avons obtenues pour TMAC1 et TEAC1 dans CH_3CN à 25°C purifié selon la méthode décrite au chapitre II.

Dans le cas de systèmes hygroscopiques, il peut être intéressant d'effectuer les mesures conductimétriques en maintenant le solvant sur une petite quantité de zéolithes (1 g) afin de travailler en milieu rigoureusement anhydre. Nous avons fait quelques essais dans ce sens pour les sels TMAC1 et TEAC1. les tableaux (4 - 2) donnent les valeurs de Λ en fonction de c obtenues pour chacun de ces sels dans le même acétonitrile que précédemment mais contenant 1 g de zéolithes 4 Å.

TABLEAUX (4 - 1)

TMAC1		Λ	TEAC1	
$C \times 10^4$	m/l		$C \times 10^4$	m/l
3,463	:	177,40	1,952	171,80
5,144	:	174,53	3,867	169,73
6,794	:	172,21	5,744	167,74
9,998	:	168,13	7,585	165,98
13,084	:	164,81	11,163	163,47
16,058	:	152,01	14,609	161,44
18,925	:	159,50	17,929	159,80
21,693	:	157,24	21,131	158,42
24,364	:	155,25	24,220	157,15
26,945	:	153,33	27,203	155,02
29,440	:	151,80	30,085	154,93

TABLEAUX (4 - 2)

TMAC1		:	TEAC1)
C x 10 ⁴	m/l	:	C x 10 ⁴	m/l)
2,254	: 179,71	:	1,708	: 174,94)
3,348	: 177,77	:	3,384	: 173,10)
4,421	: 175,84	:	5,027	: 171,47)
6,507	: 172,53	:	6,638	: 170,01)
8,516	: 169,92	:	9,769	: 167,66)
10,451	: 167,58	:	12,785	: 165,75)
12,317	: 165,51	:	15,691	: 164,05)
14,118	: 163,72	:	18,492	: 162,67)
15,857	: 162,07	:	21,196	: 161,40)
17,531	: 160,55	:	23,807	: 160,19)
19,160	: 159,13	:	26,329	: 159,2)
20,731	: 157,88	:	28,766	: 158,16)
22,251	: 156,66	:	31,124	: 157,25)
23,722	: 155,93	:		:)

IV - 3 EXPLOITATION DES DONNEES CONDUCTIMETRIQUES

Les deux méthodes les plus couramment utilisées sont dues, la première à FUOSS et KRAUSS (27) et la seconde à FUOSS (26). Nous rappelons brièvement ici uniquement la méthode de FUOSS car nous l'utilisons pour comparer les résultats obtenus par cette méthode et ceux obtenus par l'utilisation de deux programmes.

IV - 3 - 1 Methode de FUOSS

Elle nécessite l'introduction de la variable $z = \alpha \Lambda_0 - \frac{3}{2} \sqrt{C} \Lambda$. γ est donné comme précédemment par $\gamma = -\frac{\Lambda}{\Lambda_0} / F(z)$. Les valeurs de $F(z)$ pour $z = 0,000$ à $z = 0,209$ sont données dans la table établie par FUOSS.

Pour résoudre $\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \alpha \sqrt{C\gamma})$ une valeur de z est calculée en prenant pour Λ_0 la valeur obtenue par extrapolation de la courbe expérimentale $\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour $C = 0$. A cette valeur de z on associe la valeur correspondante $F(z)$ de la table. γ est obtenu en divisant $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ par $F(z)$. Les valeurs des activités sont calculées par la formule approximative : $-\log f^2 = 2\beta \sqrt{C\gamma}$. Finalement, $\frac{F}{\Lambda}$ est tracé en fonction de $\frac{C\Lambda f^2}{F}^{10}$, la droite obtenue admet $\frac{1}{\Lambda_C}$ comme ordonnée à l'origine et $\frac{1}{K_D \Lambda_0^2}$ pour pente, ce qui permet de déduire K_D .

IV - 3 - 2 utilisation de deux programmes

Ces deux programmes écrits en FORTRAN sont donnés en annexe (A - 3 et A - 4). Le premier utilise une équation de conductance valable pour les électrolytes dissociés, le second une équation adaptée aux cas des électrolytes associés. Nous allons rappeler brièvement l'évolution de la théorie d'ONSAGER qui a abouti à l'établissement de ces deux équations.

Les résultats expérimentaux relatifs à de très nombreux systèmes d'électrolytes vérifient l'équation d'ONSAGER donnée au chapitre I :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) C^{1/2} \quad (\text{éq. 1 - 1})$$

dans le domaine des très faibles concentrations. Pour la plupart des systèmes non aqueux, les courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ se situent sous la droite limite d'ONSAGER, ce qui peut s'expliquer facilement si l'on tient compte de l'association ionique. Mais une classe importante d'électrolytes, celle des halogénures alcalins dans l'eau, donne des courbes qui se situent au dessus de la droite théorique.

FUOSS et ONSAGER (34) ont montré que l'allure de ces courbes était prévisible avec des développements plus poussés de la théorie initiale. En effet, l'équation (1 - 1) a été établie dans l'hypothèse où les ions se comportent comme des charges ponctuelles, les valeurs des effets électrophorétiques et de relaxation ont donc été recalculées en utilisant le modèle sphérique pour les ions, et en tenant compte dans les équations mathématiques de certains termes d'ordre supérieur. La nouvelle équation ainsi obtenue peut se mettre sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) C^{1/2} + DC \ln C + \\ (J_1 C - J_2 C^{3/2}) (1 - \alpha C)^{1/2} \quad \text{éq (4 - 1)}$$

dans laquelle J_1 et J_2 sont fonctions complexes du diamètre de l'ion, de Λ_0 et des constantes physiques du solvant. D est indépendant du diamètre de l'ion. Jusqu'à des concentrations de l'ordre de N/100 l'équation peut se mettre sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) C^{1/2} + C B(Ka) \quad (4 - 2)$$

a peut être déterminé à partir des données Λ et C , de plus des tables numériques permettent de trouver $B(Ka)$. Cette équation reproduit les résultats expérimentaux obtenus pour les halogénures alcalins dans l'eau jusque 0,01 N.

Les limitations de la théorie peuvent être ainsi résumées :

- les équations ne sont valables que pour les électrolytes symétriques, pour plusieurs raisons, la première visant à simplifier les calculs. De plus pour des électrolytes du type 2 - 1 l'association ionique n'est plus négligeable, encore moins pour des ions

de charge plus élevée.

A partir de l'équation

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} + EC \log C + J(a) C \quad (4 - 2')$$

valable pour des solvants de constante diélectrique élevée on peut faire appel à la fonction auxiliaire :

$$\Lambda' = \Lambda \text{ (observé)} + S C^{1/2} - EC \log C$$

d'où $\Lambda' = \Lambda_0 + J C$, fonction qui permet l'extrapolation pour $C = 0$ (S et E sont théoriquement connus, une valeur de Λ_0 approchée est alors fixée). Les résultats expérimentaux relatifs à un très grand nombre de solvants confirment la validité de l'équation (4 - 2'). Cependant, pour des solvants de constante diélectrique plus faible (inférieure à 30 environ) les courbes $\Lambda' - C$ ne sont plus des droites, ce qui prouve que l'équation (4- 2') ne reproduit plus les valeurs de conductance observées. L'hypothèse selon laquelle les paires d'ions de charge opposée qui sont en contact, dans des concentrations fixées par la valeur de la constante diélectrique et les concentrations stoechiométriques, ne conduisent pas le courant permet d'écrire :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} \gamma^{1/2} + Ec\gamma \log C\gamma + JC\gamma - K_A C\gamma f^2 \Lambda \quad (4-3)$$

avec $I - \gamma = K_A C\gamma^2 f^2$

$$K_A = 4 \pi N a^3 e^b / 3000$$

$$b = e^2 / a D k T$$

Cette équation reproduit bien les données expérimentales pour des mélanges aqueux ou non aqueux aux faibles concentrations ($K_a < 0,2$).

Cependant, le problème a été réexaminé par FUOSS ONSAGER et SKINNER (35) et ceci pour deux raisons :

- (1) à cause de l'insertion arbitraire de l'hypothèse de la loi d'action de masse pour passer de l'équation (4 - 2') à l'équation (4 - 3)
- (2) l'observation que les valeurs calculées pour Λ à partir de $J(a)$ croissent systématiquement pour un électrolyte donné quand la constante diélectrique du solvant diminue.

Ils aboutissent finalement aux équations :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} + E' C \ln (6 E'_1 C) + L C - A C f^2 \Lambda_0 \quad (4 - 4)$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} \gamma^{1/2} + E' C \gamma \ln (6 E'_1 C \gamma) + L C \gamma - K_A C \gamma f^2 \Lambda \quad (4 - 5)$$

forme généralisée de la précédente, dans lesquelles :

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta_0 \quad \alpha = 0,8204 \times 10^6 / (DT)^{3/2}$$
$$\beta_0 = 82,50 / n(DT)^{1/2} \quad E' = E'_1 \Lambda_0 - E'_2$$

avec $E'_1 = 2,942 \times 10^{12} / (DT)^3$

$$E'_2 = 0,4333 \times 10^8 / n(DT)^2$$

avec $L = L_1 + L_2(b)$

$$L_1 = 3,202 E'_1 \Lambda_0 - 3,420 E'_2 + \alpha \beta_0$$

et $a b = 16,708 \times 10^{-4} / DT$

et $L_2(b) = 2 E'_1 \Lambda_0 h(b) + 44 E'_2 / 3b - 2 E'_1 n b$

$$h(b) = (2 b^2 + 2 b - 1) / b^3$$

Le premier programme valable pour les électrolytes dissociés utilise l'équation (4 - 4). Il permet de calculer à partir des valeurs $\Lambda - C$ et d'une valeur Λ_0 déterminée graphiquement la valeur de Λ_0 correcte, L, les écarts relatifs aux différents paramètres. Le second programme valable pour les électrolytes associés utilise l'équation (4 - 5), il permet de calculer les valeurs de L, K_A , Λ_0 ainsi que les écarts relatifs aux différents paramètres. Les distances de contact a sont calculées dans le cas des électrolytes dissociés en résolvant l'équation (4 - 6) :

$$L \sim A\Lambda_0 = E' \Lambda_0 H(b) - E' \frac{1}{2} G(b) - 6 E' K(b)$$

dans laquelle H, G, K sont des fonctions connues de b.
pour les électrolytes dissociés nous avons utilisé l'équation (4 - 7)

$$L \sim 2 E' \frac{1}{2} \Lambda_0 (1,601 - \ln b)$$

Les tableaux suivants regroupent les résultats obtenus par les différentes méthodes de calcul que nous venons de décrire en utilisant les données $\Lambda - C$ des tableaux (4-1) et (4 - 2).

IV - 4 RESULTATS OBTENUS

IV - 4 - 1 TMAC1 et TEAC1 dans CH₃CN à 25°C en présence de zéolithes

I) Programme des électrolytes associés :

(:	A ₀	:	L	:	K _A	:	σ	:	PMAL	:	PMFL	:	PMFK _A)
(:		:		:		:		:				:)	
(:		:		:		:		:				:)	
(TMAC1	:	188,079	:	1968,5	:	71,867	:	0,1058	:	0,1823	:	652,58	:	6,453)
(-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:)	
(TEAC1	:	180,189	:	-11,492	:	-1,769	:	0,0951	:	0,0944	:	316,697	:	3,182)
(:		:		:		:		:				:)	

2) Programme des électrolytes dissociés :

(:	A ₀	:	PMAL	:	FL	:	PMFL	:	DeV)
(:		:		:		:		:)
(:		:		:		:		:)
(TMAC1	:	185,775	:	0,2910	:	-4217,14	:	190,943	:	0,4505)
(-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:)
(TEAC1	:	180,238	:	0,04787	:	150,446	:	25,913	:	0,0902)
(:		:		:		:		:)

IV - 4 - 2 TMAC1 et TEAC1 dans CH₃CN sans zéolithe :

I) Programme utilisé : électrolytes associés :

TABLEAU (4 - 3)

(:	A ₀	:	L	:	K _A	:	PMAL	:	PMFL	:	PMFK _A	:	concentration)	
(:		:		:		:		:				:	X 10 ⁴)	
(:		:		:		:		:				:)	
(TMAC1	:	187,369	:	306,132	:	51,817	:	0,05627	:	0,1256	:	293,297	:	3,183	:	5,145 à 29,44
(:		:		:		:		:				:)	
((1)	:	187,477	:	452,10	:	53,822	:	0,0581	:	0,0912	:	250,601	:	2,6388	:	3,436 à 29,44
(-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:	-----:)	
(TEAC1(?)	:	177,585	:	1913,59	:	19,184	:	0,122	:	0,1320	:	425,89	:	4,403	:	1,952 à 32,870
(:		:		:		:		:				:)	
(:	177,853	:	2432,7	:	25,412	:	0,098	:	0,1533	:	426,78	:	4,516	:	3,867 à 32,870
(:		:		:		:		:				:)	
(:	177,599	:	2008,18	:	20,188	:	0,0856	:	0,1876	:	444,29	:	4,828	:	5,744 à 32,870
(:		:		:		:		:				:)	

II) Méthode de FUOSS

(:		:		:		:	K _A	:	gamme concentra-)
(:		:		:		:)
(:	A ₀	:		:		:)
(:		:		:		:)
(TMAC1 (3)	:	187,3	:			:	62	:	3,463 à 16,058)
(:				:		:)
(TEAC1 (4)	:	177,4	:			:	12,5	:	3,867 à 17,929)
(:				:		:)

Les différentes étapes de calcul de la méthode de FUOSS sont rassemblées dans le tableau (4 - 4)

TABLEAU (4 - 4)

(C x 10 ⁴ : -----: (A : z x 10 ² : -----: (F(z) : -----: (γ : -----: (f ² : -----: (F / A x 10 ³ : -----: (C A f ² x 10 ²) F -----:)					
(3,463 : 177,40 : 3,5092 : 0,96427 : 0,968 : 0,872 : 5,4355 : 5,5563)	(: : : : : : :)	(5,144 : 174,53 : 4,2423 : 0,9566 : 0,960 : 0,8473 : 5,4810 : 7,9534)	(: : : : : : :)	(6,793 : 172,21 : 4,8425 : 0,95033 : 0,9537 : 0,87215 : 5,5184 : 10,183)	(: : : : : : :)	(9,998 : 168,13 : 5,8046 : 0,9401 : 0,9402 : 0,7955 : 5,5915 : 14,225)	(: : : : : : :)	(13,084 : 164,81 : 6,5744 : 6,5744 : 0,93088 : 0,7709 : 5,6542 : 17,839)	(: : : : : : :)	(16,0583 : 162,01 : 7,2211 : 0,9249 : 0,9219 : 0,7506 : 5,7089 : 21,133)	(: : : : : : :)

V - 5 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

IV - 5 - 1 Influence de la présence de zéolithes :

Les valeurs de Λ_0 obtenues par extrapolation des courbes $(\Lambda - \sqrt{C})\Lambda_0$ TMAC1 $\neq 190$ et Λ_0 TEAC1 $\neq 181$ dans CH_3CN sans zéolithe sont assez proches de celles obtenues dans CH_3CN en présence de zéolithes : Λ_0 TMAC1 $\neq 191$ et Λ_0 TEAC1 $\neq 181$. Les pentes observées : 740 et 432 pour TMAC1 et TEAC1 respectivement dans CH_3CN sans zéolithe, 730 et 426 pour TMAC1 et TEAC1 respectivement dans CH_3CN en présence de zéolithes sont pratiquement identiques, ce qui montre que la présence de zéolithes dans ce cas particulier n'exerce pas un effet sensible au niveau des interactions ioniques au sein de la solution.

IV - 5 - 2 Exploitation des données conductimétriques :

Nous avons procédé de la façon suivante :

- I) Les données sont analysées au moyen du programme utilisant l'équation générale (4 - 5). Si la constante K_A

obtenue de cette manière est inférieure à 10, il y a lieu d'utiliser le second programme qui fait appel à l'équation (4 - 4) appropriée aux électrolytes dissociés.

Ainsi, on constate que le programme des électrolytes associés conduit aux résultats suivants pour TMACl et TEACl dans CH₃CN sur zéolithes :

$$\text{TMACl} = 188,079 \quad K_A = 71,867$$

$$\text{TEACl} = 180,189 \quad K_A = -1,769$$

ce qui signifie qu'il est préférable d'utiliser le programme des électrolytes dissociés pour TEACl, ce qui donne Λ_0 TEACl 180,238 très peu différent d'ailleurs alors que pour TMACl on obtient

$$\Lambda_0 \text{ TMACl} = 185,775 \text{ qui n'est pas correct.}$$

Pour TMACl et TEACl dans CH₃CN sans zéolithe, nous avons utilisé le programme des électrolytes associés. Nous avons montré, comme l'indique notre tableau de résultats (4-3) que les valeurs Λ_0 , K_A , L obtenues varient légèrement selon la valeur choisie pour la concentration initiale.

Enfin, nous avons calculé Λ_0 et K_A pour TMACl et TEACl dans CH₃CN sans zéolithe (résultats notés (3) et (4) par la méthode de FUOSS beaucoup moins fastidieuse que la méthode par approximations successives de FUOSS et KRAUS . Les résultats (3) et (4) sont peu différents des résultats (1) et (2).

Par la suite du travail, nous avons retenu les résultats (1) et (2) puisqu'ils ont été obtenus avec l'équation

la plus complète en analysant le plus grand nombre de données correspondant à la gamme de concentrations la plus étendue, c'est-à-dire :

$$\text{TMAC1} \quad \Lambda_0 = 187,47 \quad K_A = 54 \quad L = 452$$

$$\text{TEAC1} \quad \Lambda_0 = 177,58 \quad K_A = 25 \quad L = 2432$$

IV - 5 - 3 Détermination de "a" distance minimum d'approche des ions en solution

Les valeurs de L déterminées par les programmes ne sont pas suffisamment précises pour pouvoir utiliser l'équation (4-6). Nous avons fait appel à d'autres équations.

En partant de l'idée que tous les ions de charge opposée situés les uns des autres à des distances inférieures à une certaine distance critique "a" s'associent en paires d'ions, BJERRUM a trouvé pour K_A la valeur suivante :

$$K_A \neq \frac{4 \pi N}{1000} \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon kT} Q(b) \quad |4 - 8|$$

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} \cdot e^x \cdot dx \quad \text{et } b = \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon kT a} \quad |4 - 9|$$

FUOSS (36), plus récemment, en définissant la paire d'ions comme un ensemble de deux ions en contact sans molécule de solvant entre eux a trouvé pour K_A :

$$K_A = \frac{4 \pi a^3 N e^b}{3000} \quad |4 - 10|$$

a et b sont reliés par l'équation |4 - 9| c'est-à-dire

$$ab = \frac{16,708 \times 10^{-4}}{DT} \quad \text{si } z_1 = z_2 = 1$$

Pour les valeurs assez grandes de b , c'est-à-dire dans les solvants de faible constante diélectrique l'équation (4 - 8) ne diffère de l'équation (4 - 10) que par un facteur b au dénominateur faible devant e^b .

En utilisant l'équation (4 - 10), nous avons trouvé :

pour TMACl $a = 1,94 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$
pour TEACl $a = 2,45 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$

Le tableau (4 - 5) regroupe les différents résultats obtenus pour TMACl et TEACl et que nous avons retenus pour la suite du travail :

(:	Λ_0	:	K	:	L	:	a)
(:	-----	:	-----	:	-----	:	-----)
(TMACl	: 187,47	:	54	:	452	:	1,94)
(:	:	:	:	:	:	:)	
(TEACl	: 177,58	:	25	:	2432	:	2,45)
(:	:	:	:	:	:	:)	

Les valeurs calculées pour a sont nettement inférieures à la somme des rayons cristallographiques, égale à $5,3 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ pour TMACl et $5,8 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ pour TEACl.

Si l'on admet $\lambda_0 \text{ TMA}^+ = 93,5$ et $\lambda_0 \text{ TEA}^+ = 84,9$ on obtient $\lambda_0 \text{ Cl}^- = 93,97$ et $\lambda_0 \text{ Cl}^- = 92,68$ respectivement, soit un $\lambda_0 \text{ Cl}^-$ moyen = $93,3 \pm 1$.

Nous avons vu au chapitre III qu'il n'était pas possible de déterminer les λ_0 des ions MCl_4^- à partir des données expérimentales relatives aux sels MCl_3 dans CH_3CN ,

et ceci parce que ces sels ont des comportements particuliers dans CH_3CN (association marquée due à une solvatation spécifique de ces sels par CH_3CN). En faisant réagir les sels MCl_3 et TMACl ou MCl_3 et TEACl dans CH_3CN , on obtient les sels TMAMCl_4 et TEAMCl_4 (étude de REEDIJK et GROENEVELD (37)). Ces sels ne sont d'ailleurs pas solvatés par CH_3CN , ceci tient à la grosseur des ions TMA^+ et TEA^+ . Nous avons obtenu ces sels en faisant réagir TMACl ou TEACl avec MCl_3 en quantités stoechiométriques. Les sels MCl_3 sont bien solubles alors que TMACl et TEACl le sont très peu. On peut chauffer légèrement pour accélérer la réaction. les sels sont récupérés après élimination du solvant sous vide.

Nous avons donc entrepris l'étude conductimétrique de chacun des sels MCl_4TMA et MCl_4TEA ($\text{M} = \text{B, Al, Ga, In}$) afin de savoir s'ils se comportent en électrolytes forts et le cas échéant de déterminer à partir des données conductimétriques les Λ_0 de chacun de ces sels.

IV - 6 ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SELS TMAMCl_4 et TEAMCl_4 ($\text{M} = \text{B, Al, Ga, In}$)

IV - 6 - 1 Résultats $\Lambda - C$

A titre d'exemple, nous donnons le calcul de Λ en fonction de \sqrt{C} pour GaCl_4TMA (Tableau 4 - 6).

TABLEAU (4 - 6)

$(C \times 10^5 :)$	$(C \times 10^2 :)$	$(E = f(C) :)$	$(E = f(R) :)$	$(\Lambda E(C) :)$	$(\Lambda E(R) :)$
(8,24 :	0,907 :	0,5103 :	0,5115 :	196,15 :	196,72)
(16,45 :	1,28 :	0,5146 :	0,5156 :	192,12 :	192,50)
(24,63 :	1,57 :	0,5162 :	0,5174 :	189,65 :	190,09)
(32,77 :	1,81 :	0,5172 :	0,5178 :	187,52 :	187,52)
(40,89 :	2,02 :	0,5178 :	0,5182 :	186,34 :	186,35)
(48,97 :	2,21 :	0,5183 :	0,5186 :	184,83 :	184,93)
(57,02 :	2,38 :	0,5186 :	0,519 :	183,60 :	183,75)
(65,03 :	2,55 :	0,5189 :	0,5193 :	182,68 :	182,82)
(73,02 :	2,70 :	0,5192 :	0,5196 :	181,86 :	182,00)
(80,97 :	2,84 :	0,5195 :	0,520 :	181,15 :	181,33)
(100,73 :	3,17 :	0,5202 :	0,521 :	179,45 :	179,73)
(120,29 :	3,46 :	0,521 :	0,5218 :	177,93 :	178,21)
(139,66 :	3,73 :	0,5218 :	0,5225 :	176,81 :	177,07)
(158,84 :	3,98 :	0,5224 :	0,5232 :	175,74 :	176,00)
(196,66 :	4,43 :	0,5237 :	0,5248 :	173,52 :	173,88)
(233,77 :	4,83 :	0,5248 :	0,5259 :	171,94 :	172,30)
(270,18 :	5,19 :	0,5255 :	0,527 :	170,16 :	170,64)
(:	:	:	:	:)

Les valeurs de Λ calculées en utilisant $E(C)$ ou $E(R)$ sont très voisines, ce que nous avons justifié au chapitre (II). Cependant pour des raisons théoriques évidentes, il est préférable d'utiliser l'étalonnage de la constante de cellule effectué en fonction de la résistance pour le calcul de Λ .

Les tableaux suivants donnent les résultats Λ en fonction de C pour les différents sels que nous avons étudiés.



(AlCl ₄ TMA (4 - 7))			(AlCl ₄ TEA (4 - 8))		
(-----)			(-----)		
(A : C x 10 ⁴)			(A : C x 10 ⁴)		
(190,11	:	4,09	177,34	:	4,32)
(:	:		:	:)
(187,18	:	5,10	174,49	:	5,39)
(:	:		:	:)
(182,46	:	7,62	169,54	:	8,05)
(:	:		:	:)
(179,02	:	10,11	166,19	:	10,69)
(:	:		:	:)
(176,78	:	12,58	163,55	:	13,30)
(:	:		:	:)
(174,96	:	15,02	161,34	:	15,88)
(:	:		:	:)
(171,86	:	19,83	157,68	:	20,97)
(:	:		:	:)
(169,51	:	24,56	154,75	:	25,97)
(:	:		:	:)
(167,46	:	29,19	152,28	:	30,87)
(:	:		:	:)
(165,72	:	33,74	150,28	:	35,67)
(:	:		:	:)
(164,20	:	38,20	148,52	:	40,39)
(:	:		:	:)
(163,06	:	42,59	147,11	:	45,03)
(:	:		:	:)
(161,86	:	46,89	:	:)
(:	:		:	:)
(GaCl ₄ TMA (4 - 9))			(GaCl ₄ TEA (4 - 10))		
(-----)			(-----)		
(A : C x 10 ⁴)			(A : C x 10 ⁴)		
(184,93	:	4,89	175,19	:	3,93)
(:	:		:	:)
(183,75	:	5,70	173,91	:	4,91)
(:	:		:	:)
(182,82	:	6,50	172,70	:	5,88)
(:	:		:	:)
(181,33	:	8,09	170,76	:	7,80)
(:	:		:	:)
(179,73	:	10,07	170,10	:	8,76)
(:	:		:	:)
(:	:		169,37	:	9,72)
(:	:		:	:)
(178,21	:	12,02	168,00	:	12,09)
(:	:		:	:)
(177,07	:	13,96	166,54	:	14,44)
(:	:		:	:)
(176,00	:	15,88	165,41	:	16,77)
(:	:		:	:)
(173,88	:	19,66	164,37	:	19,07)
(:	:		:	:)
(172,30	:	23,37	162,24	:	23,61)
(:	:		:	:)
(170,64	:	27,01	160,36	:	28,07)
(:	:		:	:)
(169,50	:	30,59	158,79	:	32,44)
(:	:		:	:)

BUS
LILLE

INC1 ₄ TMA (4 - 11)		INC1 ₄ TEA (4 - 12)	
Λ	$: C \times 10^4$	Λ	$: C \times 10^4$
182,64	: 4,54	171,43	: 4,54
:	:	:)
181,71	: 5,63	170,62	: 5,14
:	:	:)
180,81	: 6,69	169,58	: 6,31
:	:	:)
179,95	: 7,73	168,77	: 7,44
:	:	:)
179,34	: 8,76	168,18	: 8,52
:	:	:)
178,61	: 9,76	167,69	: 9,57
:	:	:)
178,08	: 10,75	167,13	: 10,59
:	:	:)
176,95	: 12,67	166,73	: 11,57
:	:	:)
175,93	: 14,52	166,27	: 12,52
:	:	:)
175,16	: 16,31	165,90	: 13,44
:	:	:)
174,26	: 18,04	165,60	: 14,33
:	:	:)
173,62	: 19,71	165,28	: 15,19
:	:	:)
172,95	: 21,32	164,88	: 16,02
:	:	:)
172,23	: 22,89	164,63	: 16,83
:	:	:)
:	:	164,41	: 17,62
:	:	:)

BC1 ₄ TMA (4 - 13)		BC1 ₄ TEA (4 - 14)	
Λ	$: C \times 10^4$	Λ	$: C \times 10^4$
191,21	: 6,37	183,53	: 4,12
:	:	:)
188,82	: 7,89	180,60	: 6,12
:	:	:)
187,18	: 9,38	178,59	: 8,08
:	:	:)
185,49	: 10,84	177,12	: 10,01
:	:	:)
184,32	: 12,28	176,03	: 11,89
:	:	:)
183,32	: 13,69	174,60	: 13,75
:	:	:)
182,39	: 15,07	173,88	: 15,57
:	:	:)
181,58	: 16,43	173,08	: 17,35
:	:	:)
180,88	: 17,76	172,32	: 19,11
:	:	:)
179,67	: 20,36	171,74	: 20,83
:	:	:)
178,64	: 22,87	171,06	: 22,52
:	:	:)
177,65	: 25,29	170,56	: 24,18
:	:	:)
176,76	: 27,64	169,99	: 25,81
:	:	:)
175,98	: 29,90	169,10	: 28,99

BUS
LILLE

Les courbes $\Lambda = f(\gamma/C)$ (4 - 1) (4 - 2) ont été tracées pour chacun de ces sels, on remarque en particulier que l'on n'observe pas de maximum conductimétrique pour les systèmes $\text{AlCl}_4^- \text{TMA}$ et $\text{AlCl}_4^- \text{TEA}$. Le tableau (4 - 15) donne les valeurs de Λ_0 expérimental, de la pente expérimentale et de la pente théorique calculée obtenue à partir de chacune d'elles.

TABLEAU (4 - 15)

	:	:	:	:	:	:	:	:)
(sel	:	AlCl_4^-	AlCl_4^-	GaCl_4^-	GaCl_4^-	InCl_4^-	InCl_4^-	BCl_4^-	BCl_4^-
(:	TMA	TEA	TMA	TEA	TMA	TEA	TMA	TEA
<hr/>									
(Λ_0	:	203	193	194	184	191	178	202	195
<hr/>									
(Pente	:)
(exp.	:	730	810	450	460	400	360	500	550
(S. exp	:)
<hr/>									
(Pente	:)
(théo-	:	380	373	374	366	371	361	380	374
(rique	:)
(S.théo.:	:)
<hr/>									
(S.théo.:	:)
(S.exp. :	0,52	: 0,46	: 0,83	: 0,80	: 0,92	I	: 0,76	: 0,68)
(:	:	:	:	:	:	:	:)

Le quotient $\frac{S_{\text{théo}}}{S_{\text{exp}}}$ obtenu pour chacun des sels étudiés montre que tous se comportent comme des électrolytes forts dans CH_3CN , ce qui nous permettra de déterminer Λ_0 et les autres paramètres avec un maximum de précision.

La tendance à la dissociation augmente dans le sens $\text{AlCl}_4^- \cdot \text{BCl}_4^-$, GaCl_4^- , InCl_4^- . Le sel $\text{InCl}_4^- \text{TEA}$ est totalement dissocié dans CH_3CN ($\frac{S_{\text{Théo}}}{S_{\text{exp}}} = 1$), cela constitue un résultat important tant sur le plan théorique que pratique. Si l'on se réfère à la grosseur des ions, les sels de l'ion BCl_4^- doivent être plus associés que ceux de l'ion AlCl_4^- , de même que pour un métal M donné le sel TMAMCl_4^- doit être plus associé que le sel TEA MCl_4^- . Les résultats obtenus ne vont pas tous

dans ce sens, mais il faut dire que la détermination graphique de la pente expérimentale est délicate et de ce fait assez peu précise.

IV - 6 - 2 Exploitation des données conductimétriques

Les tableaux (4 - 16) et (4 - 17) donnent les résultats obtenus au moyen des deux programmes précédemment utilisés.

A) Détermination de A_0 , K_A , L

Résultats obtenus avec le programme des électrolytes associés :

TABLEAU (4 - 16)

Résultats obtenus avec le programme des électrolytes dissociés :

TABLEAU (4 - 17)

(:	:	:	:	:	:	:)
(Se1	: Λ_0	: PMAL	: FL	: PMFL	: Dev	: domaine de)
(: écart sur	: L	: écart sur		: concentrations $\times 10^4$)
(: Λ_0		: L)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)								
(AlCl ₄ TMA:	194,586	: 0,98692	: -985,773	: 374,0879	: 1,9066	: 4,09 à 46,89)
()
(AlCl ₄ TEA:	183,001	: 1,01282	: -2072,32	: 400,967	: 1,867	: 4,32 à 45,03)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)								
(GaCl ₄ TMA:	193,436	: 0,1840	: -106,030	: 111,966	: 0,3311	: 4,89 à 30,59)
()
(GaCl ₄ TEA:	182,387	: 0,1511	: 90,394	: 92,325	: 0,2995	: 3,93 à 32,44)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)								
(InCl ₄ TMA:	190,985	: 0,03267	: 793,613	: 23,200	: 0,05068	: 4,54 à 22,89)
((5):)
(: 190,919	: 0,0452	: 829,708	: 29,001	: 0,0483	: 7,73 à 22,89)
()
(: 190,91	: 0,0626	: 830,3	: 37,28	: 0,0490	: 9,76 à 22,89)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)								
(InCl ₄ TEA:	178,756	: 0,11347	: 1623,87	: 94,181	: 0,1512	: 4,54 à 17,62)
((6):)
(: 178,385	: 0,0428	: 1878,42	: 32,410	: 0,0358	: 7,44 à 17,62)
()
(: 178,43	: 0,0396	: 1849	: 30,93	: 0,0392	: 6,31 à 17,62)
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)								
(BCl ₄ TMA :	200,449	: 0,4933	: -332,21	: 269,354	: 0,7244	: 6,37 à 29,90)
()
(BCl ₄ TEA :	190,259	: 0,3506	: 496,091	: 196,715	: 0,54218	: 4,12 à 28,99)
()

Il apparaît donc que les données relatives à AlCl₄ TMA et AlCl₄ TEA doivent être analysées au moyen du programme des électrolytes associés ($K_A > 10$), on note une différence importante entre les Λ_0 obtenus par les deux programmes, valeurs retenues notées 1 et 2. Les données relatives à GaCl₄ TMA et GaCl₄ TEA peuvent être traitées par les deux programmes, nous retiendrons cependant les résultats obtenus avec le programme des électrolytes associés puisque $K_A > 10$ ils sont notés 3 et 4. Les données relatives à InCl₄ TMA et InCl₄ TEA doivent être analysées par le programme des électrolytes dissociés ($K_A < 10$). Nous montrons par ailleurs que les valeurs des différentes grandeurs déterminées varient sensiblement avec la concentration initiale choisie. Nous avons retenu les valeurs notées 5 et 6 correspondant au plus grand domaine de concentration.

Le tableau (4 - 18) donne les différentes valeurs retenues ainsi que les différences

$$\Lambda_0(MCl_4TMA) - \Lambda_0(MCl_4TEA) = \Delta\Lambda_0$$

TABLEAU (4 - 18)

(sel : BC ₁ ₄ TMA : BC ₁ ₄ TEA	AlC ₁ ₄ TMA : AlC ₁ ₄ TEA	GaC ₁ ₄ TMA : GaC ₁ ₄ TEA	InC ₁ ₄ TMA : InC ₁ ₄ TEA)
(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)
(Λ_0 : 205,10 : 193,65	203,18 : 191,67	195,22 : 183,35	190,98 : 178,75)
(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)
(K _A : 124 : 109	186 : 190	50 : 28	:)
(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)	(-----:-----:-----)
($\Delta\Lambda_0$: 11,45	11,51	11,87	12,23)
(:)	()	()	()

La différence $\Delta\Lambda_0$ est égale à la différence $\lambda_0 TMA^+ - \lambda_0 TEA^+$ et par conséquent doit être constante quel que soit le métal M.

Les valeurs que nous obtenons pour ces différences sont assez voisines et compte-tenu des difficultés expérimentales, notamment du caractère très hygroscopique des sels MCl_4 , on peut admettre qu'elles sont correctes. Elles sont toutefois supérieures d'environ deux unités à la différence $\lambda_0 TMA^+ - \lambda_0 TEA^+ = 9,9$ que nous avons déterminée précédemment. Ceci laisse supposer que ou bien les valeurs obtenues pour les différences $\Delta\Lambda_0$ sont un peu fortes, ou bien que la valeur $\lambda_0 TMA^+ - \lambda_0 TEA^+ = 9,9$ est un peu faible.

Cette dernière hypothèse est vraisemblable puisque si l'on utilise les valeurs les plus récentes (34)

$$\lambda_0 TMA^+ = 94,2 \text{ et } \lambda_0 TEA^+ = 83,6,$$

la différence

$\lambda_0 TMA^+ - \lambda_0 TEA^+ = 10,6$ n'est plus inférieure que d'une unité aux différences que nous avons obtenues.

C'est pourquoi dans le tableau (4 - 19) les valeurs λ_0 MC1₄⁻ ont été calculées à partir de λ_0 TMA⁺ = 94,2 et λ_0 TEA⁺ = 83,6

TABLEAU (4 - 19)

(ION	MC1_4^-	:	$\lambda_0 \text{MC1}_4^-$	TMA	:	$\lambda_0 \text{MC1}_4^-$	TEA	:	$\lambda_0 \text{MC1}_4^-$:	$\lambda_0 \text{MC1}_4^-$)
(:			:			:		:)
(:			:			:	$\lambda_0 \text{TMA}^+ = 94,2$:	$\lambda_0 \text{TEA} = 83,6$)
(-----)			:			:			:		:)
(BC1	$_4^-$:	205,1		:	193,6		:	110,9	:	110)
(-----)			:			:			:		:)
(A1Cl	$_4^-$:	203,2		:	191,7		:	109	:	108,1)
(-----)			:			:			:		:)
(GaCl	$_4^-$:	195,2		:	183,3		:	101	:	99,7)
(-----)			:			:			:		:)
(InCl	$_4^-$:	191		:	178,3		:	96,8	:	95,1)
(-----)			:			:			:		:)

Les valeurs obtenues pour $\lambda_0 \text{MC1}_4^-$ en utilisant soit $\lambda_0 \text{TMA}^+$, soit $\lambda_0 \text{TEA}^+$, sont en bon accord puisqu'elles ne diffèrent que d'une unité environ.

b) Calcul des distances minimum d'approche "a" des ions en solution

Les valeurs de a ont été calculées en utilisant l'équation (4 - 10) pour les sels $\text{MC}_1\text{Cl}_4\text{TMA}$ et $\text{MC}_1\text{Cl}_4\text{TEA}$ ($M = \text{Al}, \text{B}, \text{Ga}$), les valeurs de L obtenues n'étant pas suffisamment précises pour déterminer a à l'aide de l'équation 4 - 7. Pour les sels InCl_4TMA et InCl_4TEA , l'équation 4 - 6 a été utilisée.

TABLEAU (4 - 20)

```

(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)
( KA    : 186   : 190   : 124   : 109   : 50    : 28    :      )
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)
( a     : 1,57: 1,56 : 1,67 : 1,70 : 1,97 : 2,29 : 4,36 : 5,48 )
(-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----)

```

Toutes les valeurs obtenues pour a en utilisant l'équation |4 - 10| sont beaucoup trop faibles. Elles devraient être de l'ordre de la somme des rayons cristallographiques des ions, c'est-à-dire de 7 à 8 Å. Les valeurs de a relatives aux sels TMAInCl_4 et TEAInCl_4 calculées à l'aide de l'équation |4 - 6|, bien que faibles, sont plus réalistes. D'autres corps présentent également cette singularité qu'on a tenté d'expliquer par la formation de liaison de covalence. C'est le cas du nitrate d'Argent dans le méthanol et dans l'éthanol [38] pour lequel les valeurs de a calculées par l'équation de BJERRUM sont anormalement faibles, mais c'est également le cas des halogénures alcalins dans différents solvants (39), bien que les valeurs de a aient été calculées en résolvant l'équation de FUOSS-ONSAGER. Dans le cas de notre étude nous pensons que cette discordance est liée à la présence d'ions polyatomiques complexes qui ont un comportement moins simple, moins conforme aux théories que les halogénures et donnant lieu à des interactions ion-solvant non négligeables.

C) Calcul des rayons ioniques des ions en solution

a) relation entre la grosseur et la mobilité des ions

Pour une particule qui se déplace dans un milieu hydrodynamique continu, il est possible de calculer la résistance due à la friction en fonction des dimensions de l'ion et de la viscosité η du milieu. Pour une particule sphérique STOKES a trouvé une vitesse

$$v = \frac{F}{6 \pi \eta r}$$

Le rayon d'un ion qui satisfait à la loi de STOKES est donné par :

$$r = \frac{1}{6} \frac{\pi \eta u}{N \lambda} , \quad u = \frac{N \lambda}{|Z| F^2} \text{ d'où } r = \frac{|Z| F^2}{6 \pi N \eta_0 \lambda_0}$$

d'où

$$r \text{ en } \overset{\circ}{\text{A}} = \frac{0,820 Z}{\lambda (\text{cm}^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ équiv}^{-1}) \cdot n (\text{poise})}$$

La loi de STOKES est valable pour :

- I) les ions de grande dimension et de densité de charge superficielle faible.
- 2) pour les ions dont la densité de charge superficielle est suffisamment grande pour former des ions solvatés stables.
- 3) pour les ions donnant lieu à une interaction ion-solvant faible.

b) correction du rayon ionique de STOKES :

Les ions tетraalkylammonium ont un grand intérêt théorique car ils sont de grande dimension, symétriques, et faiblement chargés. De plus, la plupart de leurs sels sont solubles dans de nombreux solvants. Pour ces ions, le produit $\lambda_0 \eta_0$ est constant en fonction de la température. On peut ainsi en déduire des facteurs de correction pour la loi de STOKES dans un solvant donné. Nous avons procédé de la façon suivante :

- I) évaluation des rayons ioniques des ions tétraalkylammonium. Le rayon ionique de $N(CH_3)_4^+$ est estimé d'après la distance $N - C = 1,47 \overset{\circ}{\text{A}}$ à laquelle est ajoutée la valeur de PAULING de $2 \overset{\circ}{\text{A}}$ pour le rayon de VAN DER WAALS du groupement méthyl

soit $3,47 \text{ \AA}^\circ$. Pour $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ un calcul semblable donne $r = 4,00 \text{ \AA}^\circ$
pour les homologues supérieurs $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $(\text{i-Am})_4\text{N}^+$

$r = 4,52 \text{ \AA}^\circ$; $4,94 \text{ \AA}^\circ$, $5,29 \text{ \AA}^\circ$ respectivement.

2) calcul des rayons de STOKES r_s de ces différents ions dans l'acétonitrile d'après les données bibliographiques

3) calcul du facteur de correction r/r_s

L'ensemble de ces opérations est résumé dans le tableau
(4 - 21)

TABLEAU (4 - 21)

(:	\circ	:	:	:	:)					
(Ion	:	r_A	:	r_s (a)	:	r_s (b)	:	λ_0	:	$r/r_s(b)$)
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ :$	$3,47$	$:$	$2,51$	$:$	$2,53$	$:$	$94,2$	$:$	$1,37$	$:$	$1,37$)
$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+ :$	$4,00$	$:$	$2,79$	$:$	$2,85$	$:$	$82,6$	$:$	$1,40$	$:$	$1,40$)
$(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+ :$	$4,52$	$:$	$3,36$	$:$	$3,42$	$:$	$69,6$	$:$	$1,32$	$:$	$1,32$)
$(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+ :$	$4,94$	$:$	$3,83$	$:$	$3,88$	$:$	$61,3$	$:$	$1,27$	$:$	$1,27$)
$(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+ :$	$5,29$	$:$	$4,15$	$:$	$4,32$	$:$	$55,1$	$:$	$1,22$	$:$	$1,22$)
()

r_s (a) calculé d'après les valeurs de viscosité

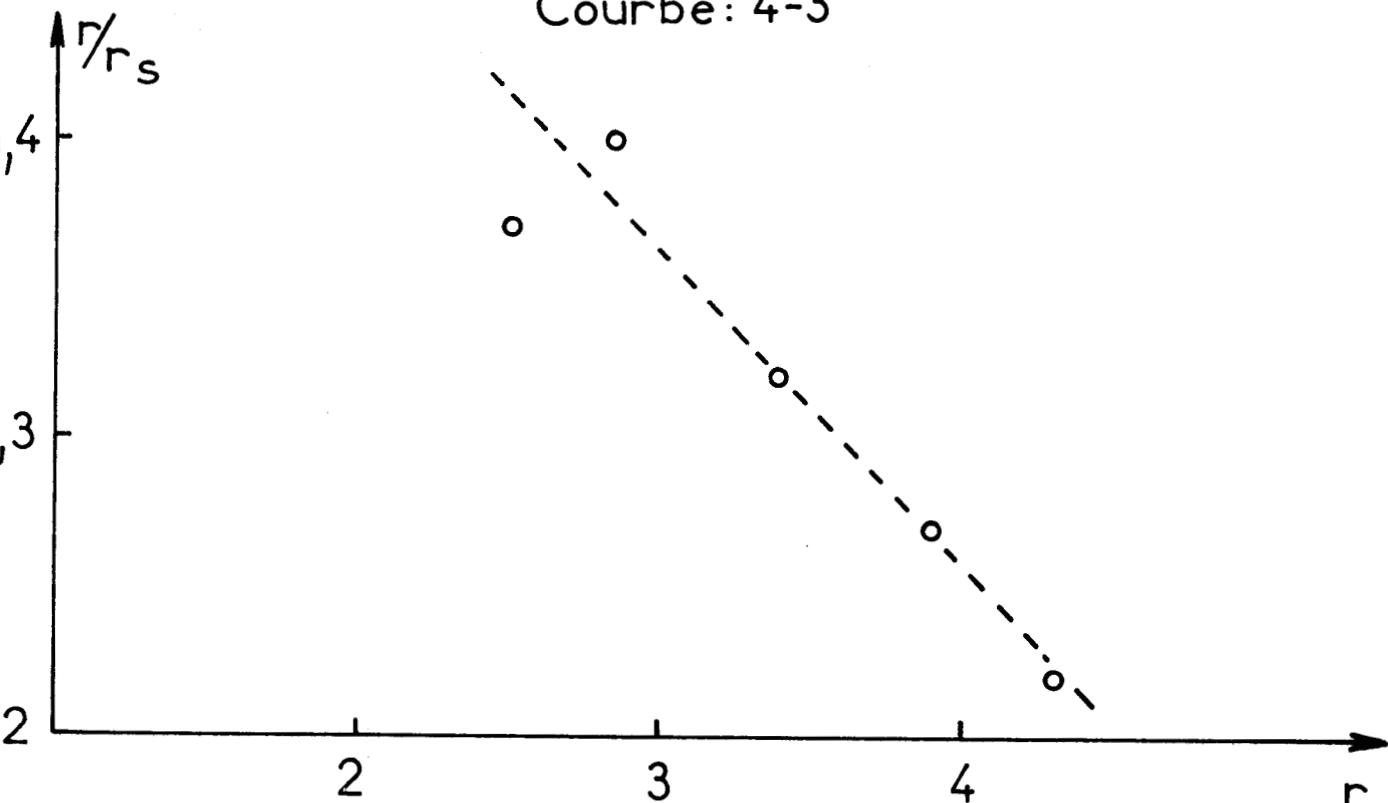
r_s (b) calculé d'après les valeurs de λ_0 .

Au vu de ces résultats, il faut admettre que l'interaction entre les ions tétraalkylammonium et l'acétonitrile n'est pas négligeable, car bien que ces ions soient gros et faiblement chargés, le $r/r_s(b)$ ne décroît que très lentement quand le rayon ionique augmente.

4) De la courbe r/r_s courbe (4 - 3) en fonction du rayon de STOKES que nous avons établie pour les ions alkylammonium dans CH_3CN à 25°C , on peut calculer un facteur de correction pour

le rayon de STOKES de chacun des ions MCl_4^- , le rayon de STOKES corrigé, égal au produit du rayon STOKES par le facteur de correction, doit être supérieur au rayon cristallographique s'il y a solvatation. En divisant $\frac{4}{3} \pi(r_c^3 - r^3)$ par le volume d'une molécule de solvant on détermine le nombre n de molécules de solvant fixées autour de l'ion. Le volume moléculaire de CH_3CN est $88 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}^3$

Courbe: 4-3



Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU (4 - 22)

(ION	: λ_0 moyen	:	r	:	r_s	:	r corrigé	:	n)
<hr/>											
(BCl_4^-	: 110,5	:	3,5	:	2,15	:	3	:	-)
<hr/>											
(AlCl_4^-	: 108,5	:	3,95	:	2,20	:	3,1	:	-)
<hr/>											
(GaCl_4^-	: 100,4	:	4	:	2,37	:	3,3	:	-)
<hr/>											
(InCl_4^-	: 96	:	4,2	:	2,48	:	3,42	:	-)
<hr/>											
(Cl^-	: 93,3	:	1,81	:	2,55	:		:	0,5 *)
(:		:		:		:)

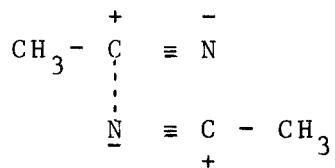
* valeur calculée à partir de $r_s = 2,55$

Les rayons cristallographiques approximatifs des ions MCl_4^- ont été déterminés à partir des longueurs de liaison en Å (40.) :

$A1 - Cl = 2,15$; $B - Cl = 1,71$; $Ga - Cl = 2,20$; $In-Cl = 2,40$
auxquelles nous avons ajouté la valeur de 1,8 pour le rayon de VAN DER WAALS.

Discussion des résultats obtenus :

La loi de STOKES ne s'applique pas aux ions tétraalkylammonium dans CH_3CN bien qu'ils soient de grande dimension et de densité de charge superficielle faible. Ceci indique une interaction ion-solvant due au caractère polaire marqué de la molécule CH_3CN qui selon Zhukova (41) existerait à l'état liquide sous la forme du dimère :



Cette interaction conduit à une augmentation de la conductance ionique. Les valeurs que nous avons calculées pour les rayons MCl_4^- dans CH_3CN à $25^\circ C$, en utilisant la courbe de correction établie pour les ions tétraalkylammonium sont sensiblement plus faibles que les rayons cristallographiques. Il ne faut pas en conclure, cependant, que les valeurs que nous proposons pour les conductances équivalentes des ions MCl_4^- sont trop élevées. Nos résultats montrent que l'interaction entre les ions MCl_4^- et les molécules CH_3CN est plus importante que dans le cas des ions $(R)_4N^+$. Cette interaction s'exerce vraisemblablement entre le Cl de MCl_4^- et l'hydrogène mobile en α de la fonction nitrile, ce qui a pour effet d'augmenter la

conductance des ions MCl_4^- . Le rayon de STOKES calculé de l'ion Cl^- est égal à 2,55, légèrement supérieur au rayon cristallographique, et le calcul donne $n = 0,5$.

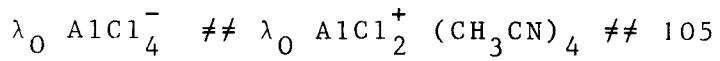
CONCLUSIONS :

Les résultats de notre étude conductimétrique montrent que les sels TMACl, TEACl, TMAMC14, TEAMC14 ($M = B, Al, Ga, In$) se comportent comme des électrolytes forts dans l'acétonitrile à $25^\circ C$.

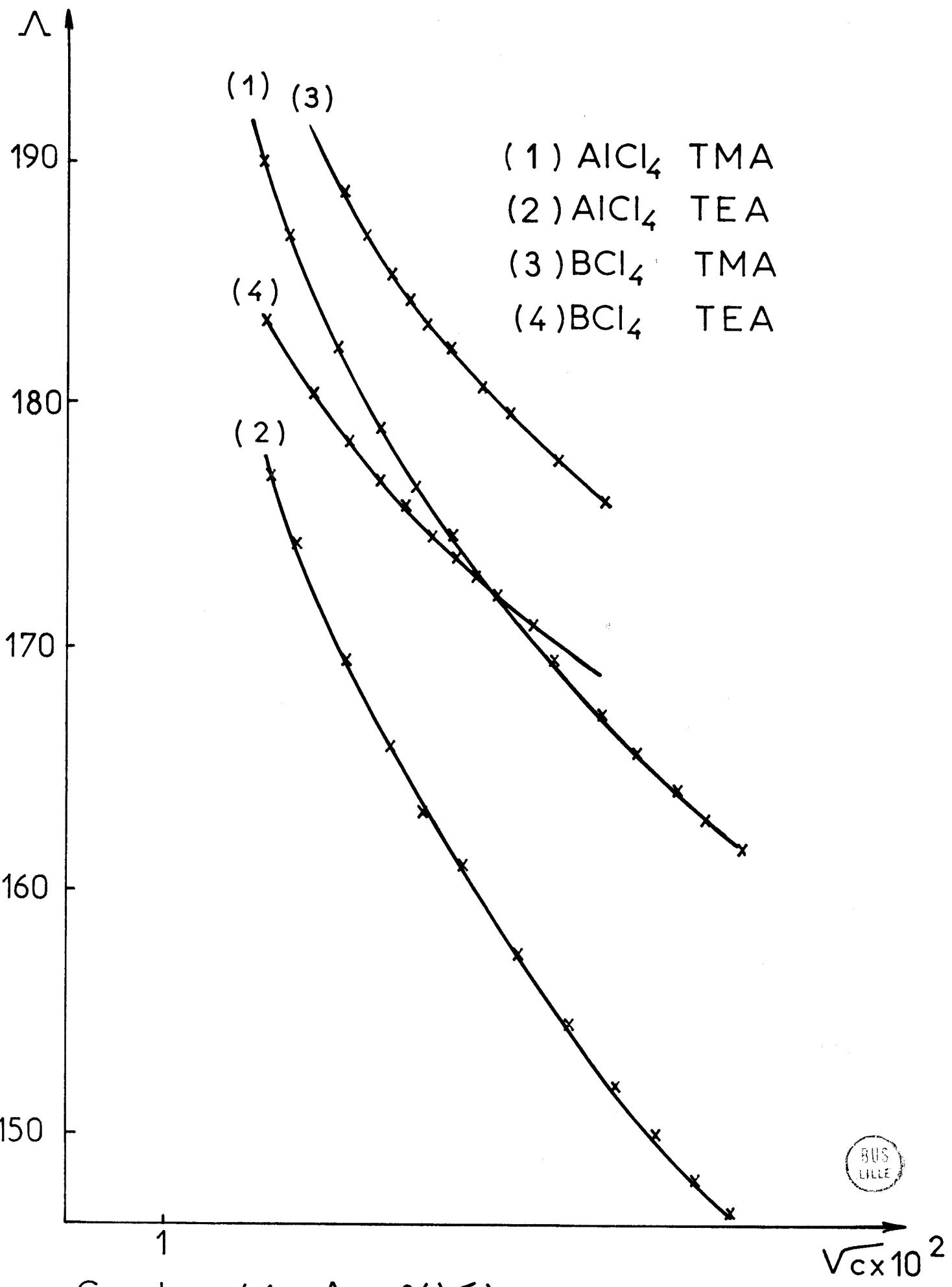
L'exploitation des données conductimétriques expérimentales au moyen de deux programmes, l'un adapté au cas des électrolytes dissociés, l'autre au cas des électrolytes associés, nous a permis de déterminer la conductance équivalente limite de chacun de ces sels ainsi que leur constante d'association K_A et la distance minimum d'approche à des ions en solution. Les valeurs obtenues pour a sont inférieures aux sommes des rayons cristallographiques, elle n'ont donc pas de signification physique réelle. Les valeurs des conductances équivalentes limites des ions MCl_4^- ($M = B, Al, Ga, In$) sont respectivement égales à 110,5 ; 108,5 ; 100,4 ; 96 ; celle de l'ion Cl^- est égale à 93,3.

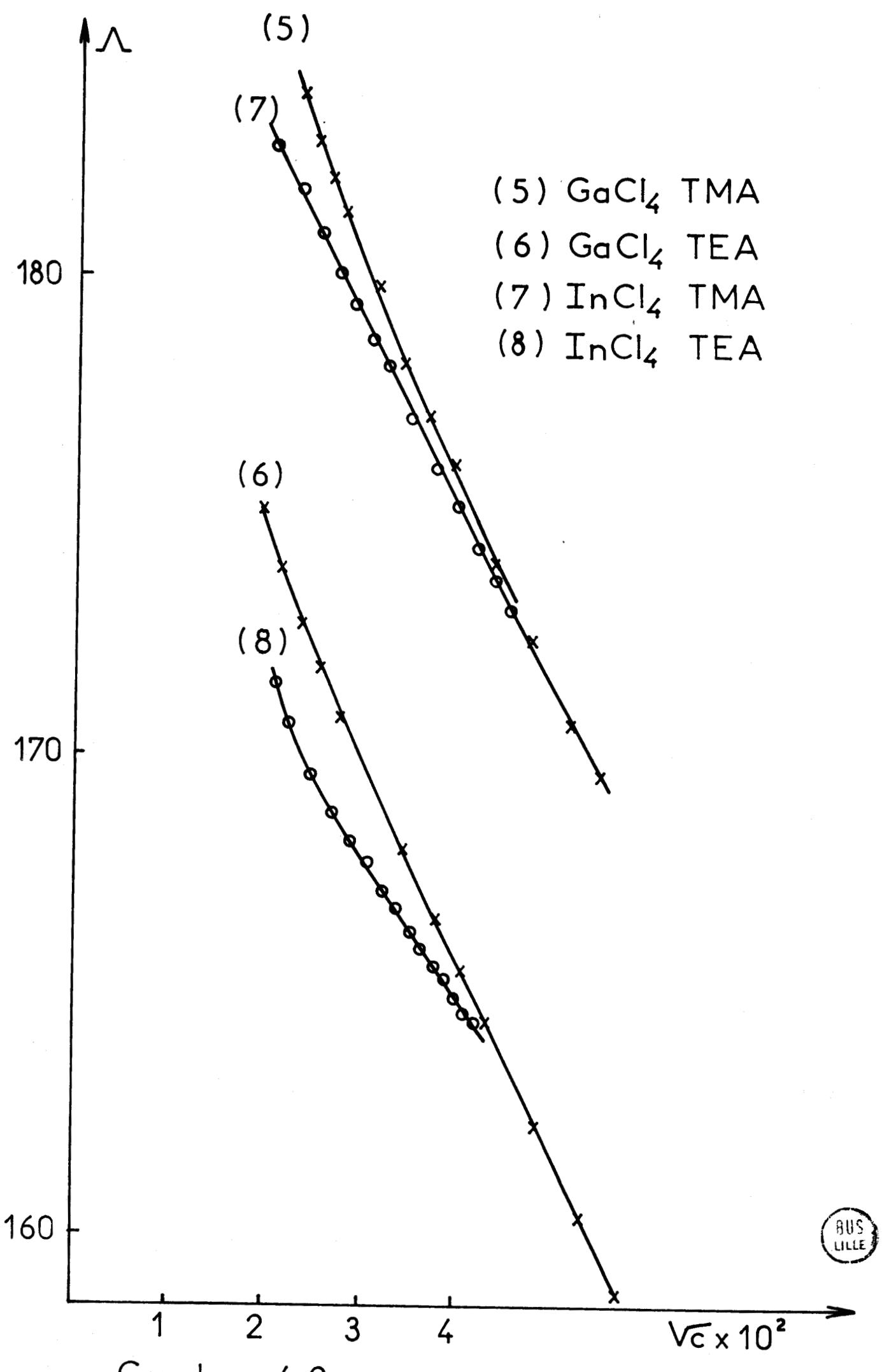
Nous avons montré par le calcul des rayons de STOKES corrigés des ions MCl_4^- que l'interaction qui existe entre ces ions et les molécules CH_3CN est plus importante que dans le cas des ions tétraalkylammonium et nous pensons qu'elle fait intervenir le Cl de l'ion MCl_4^- et l'hydrogène mobile en α de la fonction nitrile. Pour l'ion Cl^- il ne semble pas y avoir d'interaction ion-solvant. D'autre part, nous pouvons également

dire que la valeur obtenue pour $\lambda_0 \text{AlCl}_4^- = 108,5$ est compatible avec la valeur $\Lambda_0 \text{ } 2 \text{ AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2 = 210$ si on admet l'équilibre (1) proposé au chapitre III et si on fait l'hypothèse :



De même, les valeurs élevées obtenues pour les $\lambda_0 \text{ MCl}_4^-$ sont en accord avec les conclusions du chapitre III, puisqu'elles indiquent que les ions GaCl_4^- et InCl_4^- sont fortement associés et que l'ion BCl_4^- est totalement associé dans les solutions des complexes correspondants.





CONCLUSION GENERALE

Ce travail est donc consacré exclusivement à la conductimétrie. Nous nous sommes efforcés, d'une part, de faire le point sur les difficultés expérimentales afférentes à cette technique. Nous rappelons brièvement les principaux résultats que nous avons obtenus :

- nous avons précisé les limites du pont C601 et notamment le fait que la gamme des fréquences utilisables est dans la dépendance de la résistance capacitive mesurée. Un moyen permettant de tourner partiellement cette difficulté a été proposé.

- les électrodes plongeantes, commodes dans le cas de systèmes hygroscopiques, doivent être étalonnées pour corriger l'effet PARKER. De cette façon, l'erreur de mesure commise, dans le cas de systèmes aussi difficiles que ceux que nous avons étudiés, reste inférieure à l'erreur expérimentale globale.

- la méthode de purification de l'acétonitrile que nous avons dû mettre au point est la seule qui nous ait permis d'obtenir des résultats reproductibles.

Nous avons voulu, d'autre part, montrer que la conductimétrie reste un moyen d'investigation très valable, pour l'étude des solutions d'électrolytes aux faibles concentrations quand il s'agit de proposer des mécanismes de dissociation, de calculer des constantes d'association, ou de déterminer les paramètres physico-chimiques des ions tels que conductance équivalente limite, distance minimum d'approche, rayon de STOKES.

A partir des valeurs obtenues pour ces différents paramètres il est possible de se faire une idée assez précise de l'importance des interactions ion-solvant en solution ainsi que de la polarité du solvant.

L'étude conductimétrique des complexes $MCl_3(CH_3CN)_x$ ($x = 2$ pour $M = Al, Ga, In$ et $x = 1$ pour $M = B$) conjuguée à celle des composés TMACl et TEACl, TMA MCl_4 et TEA MCl_4 ($M = B, Al, Ga, In$) nous a conduit aux résultats suivants :

comportement conductimétrique des différents complexes $MCl_3(CH_3CN)_x$ Dans CH_3CN à $25^\circ C$:

$AlCl_3(CH_3CN)_2$ est un électrolyte fort dans CH_3CN à $25^\circ C$. Dans le domaine de concentration $10^{-2} M/l - 5 \cdot 10^{-2} M/l$, nous confirmons la possibilité d'un schéma de dissociation du type $2A \rightarrow B + C$ et, plus précisément, si on admet la présence des ions $AlCl_4^-$ et $AlCl_2^+ (CH_3CN)_4$ en solution :



Dans le domaine de concentrations $10^{-4} - 10^{-3} M/l$, les résultats expérimentaux sont particulièrement sensibles à la qualité de l'acétonitrile utilisé. Toutefois la pente de la partie linéaire de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ est sensiblement supérieure à celle obtenue aux plus fortes concentrations, ce qui indique un mécanisme de dissociation différent.

Nous avons expliqué l'existence du maximum conductimétrique de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$, qualifié par plusieurs auteurs "d'anomalie conductimétrique", par la formation de l'hydrate $AlCl_3(H_2O)_6$ dans CH_3CN qui réagit avec $AlCl_3$ pour donner des composés plus conducteurs que nous avons mis en évidence. Les complexes $GaCl_3(CH_3CN)_2$ et $InCl_3(CH_3CN)_2$ sont très associés et cela

à partir d'une concentration extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-4} M/l. Leur comportement conductimétrique particulier indique la formation possible d'agrégats moléculaires aux très faibles concentrations. Le complexe $\text{BCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_1$ est totalement associé, c'est un "non-électrolyte" dans CH_3CN . mise au point d'une méthode de dosage des traces d'eau dans CH_3CN :

La méthode que nous proposons est conductimétrique. Elle est relativement simple à mettre en oeuvre et très sensible, puisqu'elle permet de doser des quantités d'eau inférieures à 10 ppM. Elle est applicable à de nombreux solvants organiques et des essais sont poursuivis dans ce sens.

Comportement conductimétrique des sels TMAC₁, TEAC₁, TMAMC₁₄ TEAMC₁₄ (M = Al, B, Ga, In) dans CH₃CN à 25° C :

Tous sont des électrolytes forts dans CH_3CN . InCl_4TEA est totalement dissocié. L'exploitation des résultats expérimentaux au moyen de deux programmes, l'un valable pour les électrolytes dissociés, l'autre pour les électrolytes associés nous a permis de déterminer les constantes d'association de ces sels ainsi que leurs conductances équivalentes limites. Nous avons pu ainsi calculer les conductances équivalentes limites des ions MCl_4^- ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) et celle de l'ion Cl^- . Les valeurs calculées pour les distances minimum d'approche des ions en solution sont inférieures à la somme des rayons cristallographiques, ce qui peut être dû au fait que les ions étudiés sont polyatomiques. Les valeurs des rayons de STOKES corrigées pour les ions MCl_4^- sont également inférieures aux rayons cristallographiques de ces ions, ce qui rend impossible le calcul du nombre de solvatation. Nous avons conclu de ces résultats que

l'interaction ion-solvant est très marquée entre les ions MCl_4^- et les molécules CH_3CN , encore plus que dans le cas des ions tétraalkylammonium . L'acétonitrile est un solvant très polaire qui donne lieu à des interactions très sensibles avec les ions polyatomiques chargés négativement MCl_4^- et les ions polyatomiques positifs tétraalkylammonium , ce qui dans les deux cas, entraîne une augmentation importante de la conductance de ces ions en solution.

ANNEXE

TABLEAU (A - 1)

(:	:)
(:	:	χ = conductivité spécifique)
(:	:	:)
{	solution "Demal"	:)
(g KC1/1000 g	:)
(solution	:	0° ; 18° ; 25°)
(-----:	-----:	-----:	-----:)
(1 D	:	71,1352 g : 0,06517 : 0,09783 : 0,11134)
(:	:	:)
(0,1 D	:	7,41913 g : 0,007137 : 0,011166 : 0,012856)
(:	:	:)
(0,01 D	:	0,745263 g : 0,0007736 : 0,0012205 : 0,0014087)
(:	:	:)

TABLEAU (A - 2)

CONDUCTANCES EQUIVALENTES DANS CH_3CN à 25°C

WALDEN, BIRR, Z. Phys. Chem (A), 144, 269 (1929) :

$$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ = 92,9 \quad (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ = 101 \quad \text{Ag}^+ = 84,8$$

$$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ = 86,1 \quad (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ = 94,3 \quad \text{Cl}^- = 88,8$$

$$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+ = 68,2 \quad (\text{iso}-\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}_2^+ = 76 \quad \text{Br}^- = 95,7$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ = 98,9 \quad (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ = 87,0 \quad \text{I}^- = 101,0$$

$$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ = 89,8 \quad \text{Li}^+ = 59,3 \quad \text{ClO}_4^- = 104,5$$

$$\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3^+ = 83 \quad \text{Na}^+ = 69,8 \quad \text{NO}_3^- = 103,9$$

$$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3^+ = 39,9 \quad \text{K}^+ = 85,9$$

BROWN, FUOSS. J Phys Chem, 64, 1341, (1960) :

$$\text{Bu}_4\text{N B Ph}_4^- \quad \Lambda_0 = 119,85 \pm 0,5$$

ACCASCINA, PETRUCCI, FUOSS. JACS 81, 1301, (1959) :

$$\text{Bu}_4\text{N BPh}_4^- \quad \Lambda_0 = 119,60$$

COPLAN, FUOSS. J. Phys Chem 61, 1181 (1964) :

$$\lambda_0 \text{ T AB}^+ = \lambda_0 \text{ BPh}_4^- = \frac{1}{2} \Lambda_0 (\text{TAB}^- + \text{BPh}_4^-) = 58,13$$

$$\Lambda_0 (\text{TAB}^+ \text{ I}^-) = 160,68$$

$$\Lambda_0 (\text{TAB}^+ \text{ Pi}^-) = 135,70$$

$$\Lambda_0 (\text{TAB}^+ \text{ BPh}_4^-) = 116,26$$



BOYD, J Phys Chem 65, 1834 (1961) :

Λ_0 de sels organiques complexes

POPOV, HUMPHREY JACS, 81, 2043 (1959) :

Λ_0 (TPA - Cl) = 151,1 $\lambda_0^{\text{TPA}^+}$ = 52,1

Λ_0 (TPA - Pi) = 136,0 $\lambda_0^{\text{TBP}^-}$ = 64,4

Λ_0 (TPA - TPB) = 117,5 basé sur $\lambda_0^{\text{Cl}^-}$ = 99,1

Λ_0 (Na - TPB) = 134,2

(TPA = triphénylarsonium)

SKELLY, Ph. D. Thesis State University of IOWA 1955 :

$\lambda_0^{\text{Cl}^-}$ = 99,1

POPOV, SKELLY JACS 76, 5309, (1954) :

$\Lambda_0^{\text{(CH}_3)_4\text{NCl}}$: 193,1 $(\text{CH}_3)_4\text{NIBrCl}$: 197,2

$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$: 192,7 $(\text{CH}_3)_4\text{NIBr}_2$: 193,0

$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$: 195,3 CsIBr_2 : 187,1

COETZEE, KOLTHOFF : JACS 79, 6110, (1957)

$\lambda_0^{\text{(H}^+}$ = 80,0 basé sur produit de WALDEN et $\lambda_0^{\text{ClO}_4^-}$ = 104,5 donné par WALDEN

BERNS, FUOSS : JACS, 83, 1321 (1961)

$\Lambda_0^{\text{Me}_4\text{N}^+ \text{NO}_3^-}$: 200,97

$\text{Me}_4\text{N}^+ \text{BPh}_4^-$: 152,27

$\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{NO}_3^-$: 168,18

$\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BPh}_4^-$: 119,48 $\rightarrow \lambda_0^{\text{Bu}_4\text{N}^+} = \lambda_0^{\text{BPh}_4^-} = 59,74$

*COETZEE, CUNNINGHAM JACS, 87, 2529, (1965) :

$\lambda_0^{\text{Bu}_4\text{N}^+}$ = 61,93 Ph_4B^- = 57,72

$(i - \text{Am})_4\text{N}^+$ = 57,24 ClO_4^- = 103,38

$(i - \text{Am})_4\text{B}^-$ = 57,24

FABRY, FUOSS, J Phys Chem 68, 907, (1964)

$$\lambda_0 \text{ (i - Am)}_3 \text{ Bu}^+ = 58,54$$

LIND, FUOSS. JACS 83, 1828, (1961)

$$\lambda_0 \text{ PCP}^- = 84,52 \text{ (1,1,2,3,3 - Pentacyanopropenide)}$$

$$\text{HCAP}^- = 71,30 \text{ (1,1,2,4,5,5 - hexacyano - 3 - azapentadiénide)}$$

KAY, EVANS JACS 87, 2529, (1965)

$$\lambda_0 \text{ Pi}^- = 77,32$$

$$\text{Br}^- = 100,05 \quad \text{basés sur les sels } \text{Bu}_4\text{N}^+$$

$$\text{I}^- = 102,03$$

HARKNESS, DAGGET : Canadian Journal of Chemistry vol 43 1215 (1965)

$$\lambda_0 \text{ Br}^- = 101,3 \quad \text{Pr}_4\text{N}^+ = 69,6$$

$$\text{I}^- = 103,3 \quad \text{Bu}_4\text{N}^+ = 61,3$$

$$\text{Me}_4\text{N}^+ = 94,2 \quad \text{Am}_4\text{N}^+ = 55,1$$

$$\text{Et}_4\text{N}^+ = 83,6$$

* COETZEE et CUNNINGHAM tirent leurs valeurs en prenant comme électrolyte de référence le tétraisoamylammonium tétraisoamylboride $(\text{i - Am})_4 \text{N}^+ \text{B}(\text{i - Am})_4^-$. De la même façon que FUOSS et KRAUS avaient supposé que λ_0 de l'ion tétrabutylammonium $= \lambda_0$ de l'ion triphenylfluoroboride, ils ont supposé que $\lambda_0 (\text{i - Am})_4 \text{N}^+ = \lambda_0 (\text{i - Am})_4 \text{B}^-$ puisque les ions en question sont de taille équivalente, qu'ils ont des densités de charge voisines, qu'ils sont à peu près symétriques, et que de ce fait, il en résulte que les effets de solvatation sont relativement peu importants

(A - 3) Programme utilisant l'équation (4 - 4)

```

1.      INTEGER TT
2.      DIMENSION C(40),AL(40),X(3),COEFF(2),A(2,3),TITRE(20)
3.      NT=0
4.      READ(105,100)TITRE
5. 100 FORMAT(20A4)
6.      WRITE(108,100)TITRE
7.      READ(105,101)D,T,ETA,AL0,TT
8.      WRITE(108,102)D,T,ETA,AL0,TT
9.      DT=D*T
10.     SQDT=SQRT(DT)
11.     ALPHA=.8204E+6/(DT*SQDT)
12.     BETA=82.5/(ETA*SQDT)
13.     E1=2.942E+12/(DT*DT*DT)
14.     E2=.4333E+8/(ETA*DT*DT)
15.     N=0
16. 2   N=N+1
17.     READ(105,103)C(N),AL(N)
18.     C(N)=C(N)/10000
19.     IF(C(N)>3.3,2
20. 3   N=N-1
21.     WRITE(108,105)
22.     S=ALPHA*AL0+BETA
23.     NT=NT+1
24.     F=E1*AL0-E2
25.     DO 7 I=1,2
26.     DO 7 J=1,3
27. 7   A(I,J)=0
28.     DO 8 I=1,N
29.       X(1)=I
30.       X(2)=C(I)
31.       X(3)=AL(I)+S*SQRT(C(I))-E*C(I)* ALOG(6*E1*C(I))
32.     DO 8 J=1,2
33.     DO 8 K=1,3
34. 8   A(J,K)=A(J,K)+X(J)*X(K)
35.     FL=(A(1,3)*A(2,1)-A(2,3)*A(1,1))/(A(1,2)*A(2,1)-A(2,2)*A(1,1))
36.     AL0=(A(1,3)-FL*A(1,2))/A(1,1)
37.     DEV=0
38.     DO 12 I=1,N
39. 12  DEV=DEV+(AL(I)-AL0+S*SQRT(C(I))-E*C(I)*
40.           ALOG(6*E1*C(I))-FL*C(I))**2
41.     DEV=SQRT(DEV/(N-2))
42.     DET=A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1)
43.     A11=ABS(A(2,2)/DET)
44.     A22=ABS(A(1,1)/DET)
45.     PMAL=DEV*SQRT(A11)
46.     PMFL=DEV*SQRT(A22)
47.     WRITE(108,104)AL0,PMAL,FL,PMFL,DEV
48.     IF(NT,LT,TT)GOTO 4
49. 101 FORMAT(4F+0,I)
50. 102 FORMAT(1H0,'D='!,F10+4,3X,'T='!,F10+4,3X,
51.           'ETA='!,F12.7,3X,'AL0='!,F10+4,3X,'TT='!,13)
52. 105 FORMAT(1H0,13X,'AL0',19X,'PMAL',16X,'FL',
53.           116X,'PMFL',17X,'DEV')
54. 103 FORMAT(2E+0)
55. 104 FORMAT(1H ,5F20+5)
56.     END

```



(A - 4) Programme utilisant l'équation (4 - 5)

```

1.      INTEGER TT
2.      DIMENSION C(20),AL(20),GAMMA(20),A(3,4),X(4),COEFF(3)
3.      NT=0
4.      READ(105,100)TITRE
5. 100 FORMAT(20A4)
6.      WRITE(108,100)TITRE
7.      READ(105,101)D,T,ETA,AL0,FL,FKA,TT
8.      WRITE(108,102)D,T,ETA,AL0,FL,FKA,TT
9.      DT=D*T
10.     SQDT=SQRT(DT)
11.     ALPHA=.8204E+6/(DT*SQDT)
12.     BETA=82.5/(ETA*SQDT)
13.     E1=2.942E+12/(DT*DT*DT)
14.     E2=.4333E+8/(ETA*DT*DT)
15.     N=0
16.     2 N=N+1
17.     READ(105,103)C(N),AL(N)
18.     C(N)=C(N)/10000
19.     IF(C(N))3,3,2
20.     3 N=N-1
21.     WRITE(108+105)
22.     4 S=ALPHA*AL0+BETA
23.     F=E1*AL0-E2
24.     DO 6 I=1,N
25.     G=AL(I)/(AL0-S*SQRT(C(I)*AL(I)/AL0))
26.     5 GOLD=G
27.     CG=C(I)*G
28.     IF(CG)22,22,21
29.     21 G=AL(I)/(AL0-S*SQRT(CG)+E*CG* ALOG(6*E1*CG)+FL*CG)
30.     IF(ABS(GOLD-G)=.00005)6,6,5
31.     6 GAMMA(I)=G
32.     DO 7 I=1,3
33.     DO 7 J=1,4
34.     7 A(I,J)=0
35.     DEV=0
36.     NT=NT+1
37.     DO 8 I=1,N
38.     CG=C(I)*GAMMA(I)
39.     SQCG=SQRT(CG)
40.     FF=EXP(-8.405E+6*SQCG/(DT*SQDT))
41.     X(1)=I
42.     X(2)=CG
43.     X(3)=-CG*FF*AL(I)
44.     X(4)=AL(I)-AL0+S*SQCG-F*CG* ALOG(6*E1*CG)
45.     1-FL*CG+FKA*CG*FF*AL(I)
46.     DEV=DEV+X(4)*X(4)
47.     DO 8 J=1,3
48.     DO 8 K=1,4
49.     8 A(J,K)=A(J,K)+X(J)*X(K)
50.     DET=A(1,1)*(A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(2,3))
51.     DET=DET-A(1,2)*(A(1,2)*A(3,3)+A(2,3)*A(1,3))

```



(A - 4) Suite

```

52. DET=DET+A(1,3)*(A(1,2)*A(2,3)-A(2,2)*A(1,3))
53. A11=ABS((A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(2,3))/DET)
54. A22=ABS((A(1,1)*A(3,3)-A(1,3)*A(1,3))/DET)
55. A33=ABS((A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(1,2))/DET)
56. DO 17 I=1,2
57. BTG=0
58. DO 11 K=1,3
59. TERM=ABS(A(K,I))
60. IF(TERM-BTG)11,11,10
61. BIG=TERM
62. I=K
63. 11 CONTINUE
64. IF(I-L)14,16,14
65. 14 DO 15 J=1,4
66. TERM=A(I,J)
67. A(I,J)=A(L,J)
68. 15 A(L,J)=-TERM
69. 16 IPI=I+1
70. DO 17 J=IPI,3
71. AA=A(J,I)/A(I,I)
72. DO 17 K=I,4
73. A(J,K)=A(J,K)-AA*A(I,K)
74. DO 20 I=1,3
75. IREV=4-I
76. Y=A(IREV,4)
77. IF(IREV-3)18,20,18
78. 18 DO 19 J=2,I
79. K=3-J+2
80. K=5-J
81. 19 Y=Y-A(IREV,K)*COEFF(K)
82. 20 COEFF(IREV)=Y/A(IREV,IREV)
83. ALO=COEFF(1)+ALO
84. FL=COEFF(2)+FL
85. FKA=COEFF(3)+FKA
86. AN=N
87. SIGMA=SQRT(DEV/(AN-3))
88. PMAL=SIGMA*SQRT(A11)
89. PMFL=SIGMA*SQRT(A22)
90. PMFKA=SIGMA*SQRT(A33)
91. WRITE(108,106)ALO,FL,FKA,SIGMA,PMAL,PMFL,PMFKA
92. IF(NT.LT.TT)GO TO 4
93. 101 FORMAT(7F*0)
94. 102 FORMAT(1H , 'D=', F10.4, 3X, 'T=', F10.4, 3X, 'ETA=',
95. 1F12.7, 3X, 'ALO=', F10.4, 3X, 'FL=', F10.4, 3X, 'FKA=',
96. 2F10.4, 3X, 'TT=', F10.4)
97. 103 FORMAT(2E.0)
98. 105 FORMAT(1H0,8X, 'ALO', 16X, 'FL', 11X, 'FKA', 11X, 'SIGMA',
99. 111X, 'PMAL', 11X, 'PMFL', 11X, 'PMFKA')
100. 106 FORMAT(1H , 7F15.5)
101. 22 CONTINUE
102. END

```



BIBLIOGRAPHIE

- 1) - LIBUS, PUCHALSKA. J Phys Chem 71, 3549, (1967)
- 2) - DEBYE, HUCHEL. Phys Z 24 (1923) 185
- 3) - BJERRUM. K danske Vidensk Selsk 7 (1926) N°9
- 4) - ONSAGER. Phys. Z. 28 (1927) 277
- 5) - FALKENHAGEN. Ann Phys Lpz 11 (1952) 51
- 6) - PARKER. JACS, 45, 1366, 2017 (1923)
- 7) - JONES, BOLLINGER. JACS, 53, 411, (1931)
- 8) - JONES, BRADSHAW. JACS, 55, 1780, (1933)
- 9) - LIND, SWOLENIK, FUOSS. JACS, 1557 (1959)
- 10) - BRODY, FUOSS. J Phys Chem 60, 177, (1956)
- 11) - HAWES, KAY. J Phys Chem 69, 2421, (1965)
- 12) - KOHLRAUSH. Wied Ann, 60, 315, (1897)
- 13) - JONES, BOLLINGER. JACS, 57, 280 (1935)
- 14) - DAGGET, BAIR, KRAUS. JACS, 73, 799 (1951)
- 15) - COETZEE, CUNNINGHAM, GUIRE, PADMANABHAN
Anal Chem Vol 34 n° 9 1139 (1962)
- 16) - BURNS, FUOSS. JACS 82, 5585, (1960)
- 17) - HARKNESS, DAGGET. Can. Jour. of. Chem 1215, 43, (1965)
- 18) - GRAULIER. Comptes Rendus 247, 2139-42 (1958)
- 19) - LANCELIN. DEA 1973
- 20) - SHEDLOVSKY. JACS, 54, 1407 (1932)
- 21) - SCHMULBACH, AHMED. J Chem Soc A (1968) 3008
- 22) - FOEST, TROUPEL, CHEVROT, PERICHON. Bull Soc. Chim. France
n° 11-12, 1107 (1977)
- 23) - CHRETIEN, COUTURIER. Rev. Chim. Miné T2 (3) p. 487 (1965)
- 24) - DRACHE. Thèse 3ème cycle LILLE (1971)
- 25) - LECOCQ. DEA LILLE (1973)

...

- 26) - FUOSS. JACS 57, 488, (1935)
- 27) - FUOSS, KRAUS. JACS 55, 476, (1933)
- 28) - GOUBEAU. Angew. Chem 62-413 (1950)
- 29) - JONES, WOOD. J Chem. Soc (A) (1971) 3135
- 30) - NESPITAL Z Phys Chem (B) 16, 164 (1932)
- 31) - WALDEN, BIRR. Z Phys. Chem (A), 144, 269 (1929)
- 32) - POLOV, SKELLY. JACS 76, 5309, (1954)
- 33) - BERN, FUOSS. JACS 83, 1321, (1961)
- 34) - FUOSS, ONSAGER. J Phys. Chem 61, 668, (1957)
- 35) - FUOSS, ONSAGER, SKINNER. J Phys Chem 69, 2581 (1965)
- 36) - FUOSS, JACS. 80, (1958) 5059
- 37) - REEDIJK, GROENEVELD. Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 87
(1968) 513
- 38) - KIKINDAI, CR, T 252, 1942, (1961)
- 39) - KAY. JACS 2099 (1960)
- 40) - Les électrons et la liaison chimique, H.B., GRAY. Ediscience
(1969)
- 41) - ZHUKOVA - Optika i Spektroskopiya, 4, 750, (1958)

