

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

RENÉ PERRET

Laboratoire de Chimie M.P.C., Faculté des Sciences, Dijon, France

INTRODUCTION

Les halogénures mixtes, de formule générale MX_mY_n , où X et Y désignent deux atomes d'halogènes différents, appartiennent à une classe de corps dont l'étude des propriétés ne semble pas, à quelques exceptions près, avoir été abordée jusqu'ici. Un certain nombre d'entre eux ont bien été signalés, le plus souvent en solution, mais leur existence, à l'état cristallisé, semble parfois douteuse encore. Seuls, quelques halogénures mixtes de fer(III) et de chrome(III) ont été étudiés, et leurs propriétés thermodynamiques, leurs tensions de dissociation et leur structure cristalline sont connus.

Les auteurs de ces travaux n'ont étudié que quelques composés mixtes particuliers, et ne semblent pas s'être intéressés au problème de la prévision générale d'existence de ces corps. En se basant sur les résultats acquis pour les quelques halogénures mixtes étudiés, nous proposons une méthode qui permet de prévoir l'existence de tels composés d'un métal, par une évaluation de leurs propriétés thermodynamiques normales à 25°, à partir des valeurs, en général connues, des propriétés thermodynamiques normales des halogénures simples.

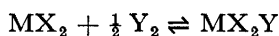
Cette méthode est appliquée au cas des halogénures mixtes de cuivre; et, dans le cas du chlorobromure cuivrique, les valeurs calculées des grandeurs thermodynamiques seront comparées aux valeurs expérimentales.

PRÉVISION DE LA STABILITÉ DES HALOGÉNURES MIXTES Cas des halogénures mixtes de fer(III) et de chrome(III)

Quelques halogénures mixtes métalliques sont connus depuis longtemps: dès 1893, Lenormand¹ signalait avoir obtenu le chlorobromure de fer $FeCl_2Br$, stable à la température ambiante et cristallisé en larges plaquettes hexagonales. L'étude de tels composés n'a été reprise que ces dernières années; et les valeurs thermodynamiques n'ont été données, semble-t-il, que pour le chlorobromure de fer $FeCl_2Br$ et les chloriodure et bromiodure de chrome $CrCl_2I$ et $CrBr_2I$ (*Tableaux 1 et 2*).

Dans la série des halogénures mixtes du fer et du chrome, seuls sont connus les composés suivants: $FeCl_2Br$, $CrCl_2Br$, $CrCl_2I$ et $CrBr_2I$. D'autres composés peuvent-ils cependant exister?

De tels halogénures seront stables si, dans leur réaction de formation à partir d'un halogénure et d'un halogène,



l'enthalpie libre normale de formation MX_2Y est inférieure à l'enthalpie

RENÉ PERRET

Tableau 1. Constantes thermodynamiques normales des halogénures de fer

Phase solide	Ref.	H° (kcal/mole)	G° (kcal/mole)	S° (u.e.)
FeF ₂	2	- 168	- 157,6	20
	3			20,79
FeCl ₂	4	- 81,5	- 72,2	28,6
	2	- 81,9	- 72,2	28,7
	5	- 81,5		
FeBr ₂	6	- 81,8		
	4	- 60		
	2	- 67,3	- 57,5	32
FeI ₂	5	- 58,7		
	3	- 30		
FeF ₃	2	- 45	- 35,2	36
	2	- 235	- 219	25
FeCl ₃	4	- 96,8		
	2	- 96	- 82	39
	7	- 93,5	- 78,6	36,9
	5	- 93,4		
FeBr ₃	6	- 95,7		
	2	- 76	- 61,6	46
	8	- 75	- 59	42
FeCl ₂ Br	5	- 62,8		
	9	- 87	- 73	43
	5	- 82,9		

Tableau 2. Constantes thermodynamiques normales des halogénures de chrome

Phase solide	Ref.	H° (kcal/mole)	G° (kcal/mole)	S° (u.e.)
CrF ₂	4	- 181		
	2	- 182	- 172	20
	4	- 94,5	- 85	21,4
CrCl ₂	2, 10	- 97	- 88	27,7
	11	- 95,6		
	12	- 93,9		
	13	- 92,75		
CrBr ₂	2	- 81	- 71	- 30
	14	- 87		
CrI ₂	4	- 54,2		
	2	- 58	- 48	34
	15	- 37,8		
CrF ₃	16	- 31		
	2, 4	- 266	- 250	25
CrCl ₃	4, 10	- 134,6	- 118	30
		- 132	- 115	30
CrBr ₃		- 102	- 87	44
	14	- 110		
CrI ₃	15	- 44,2	- 47	49
	17	- 47,8		
CrCl ₂ I	16	- 108		
CrBr ₂ I	16	- 88		

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

libre normale de formation de MX_2 . Les enthalpies libres normales molaires de formation de ces divers composés solides hypothétiques peuvent être approximativement évaluées. La relation:

$$\Delta G^\circ(\text{MX}_2\text{Y}) = \Delta H^\circ(\text{MX}_2\text{Y}) - 298,1 [S^\circ(\text{MX}_2\text{Y}) - S^\circ(\text{M}) - S^\circ(\text{X}_2) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{Y}_2)] \quad (1)$$

relie l'enthalpie libre normale de formation du composé MX_2Y à 25°, à l'enthalpie normale de formation ΔH° et aux entropies absolues S° (toutes ces quantités se rapportant aux substances prises dans l'état de référence: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 298^\circ\text{K}$). La connaissance des données enthalpiques et entropiques permettra l'évaluation de l'enthalpie libre normale du composé MX_2Y considéré.

L'enthalpie normale de formation peut être reliée à des données que l'on connaît ou que l'on peut essayer d'évaluer au moyen du cycle de Born-Haber mis sous la forme simplifiée:

$$\Delta H^\circ(\text{MX}_2\text{Y}) = H^\circ(\text{M}^{3+}_{(g.)}) + 2H^\circ(\text{X}^-_{(g.)}) + H^\circ(\text{Y}^-_{(g.)}) - U \quad (2)$$

où U est l'énergie de réseau du composé MX_2Y considéré. Pour les composés étudiés, de la série du chrome et du fer, seules manquent les énergies de réseau. Les autres valeurs sont connues.

Les méthodes proposées pour le calcul direct de l'énergie de réseau ne sont pas applicables dans le cas présent: le calcul suppose que les cristaux

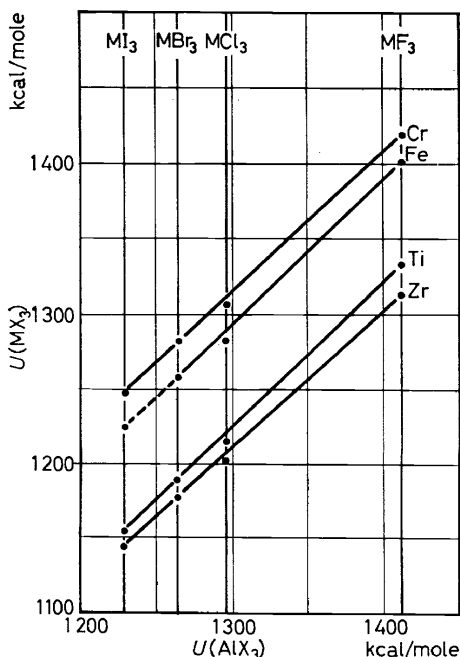


Figure 1

sont ioniques, ce qui n'est vrai, approximativement, que pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. La méthode graphique proposée par Karapet'yants¹⁸ qui a montré l'existence de relations linéaires entre les énergies de réseau expérimentales de séries homologues d'halogénures simples, peut permettre, par extrapolation, la détermination d'énergies de réseau inconnues: l'énergie de réseau de FeI_3 peut être évaluée de cette manière (Figure 1); on pourra donc tracer la droite caractéristique du couple considéré halogénures de fer(III)-halogénures de chrome(III) (Figure 2).

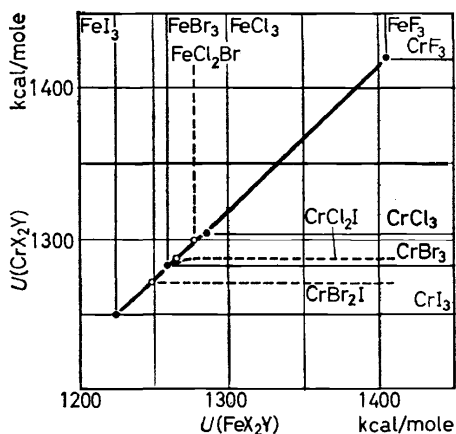


Figure 2

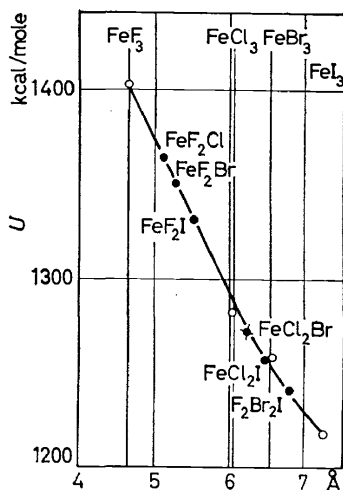


Figure 3

FeCl_2Br possède une structure cristalline semblable à celle des chlorure et bromure ferriques⁹. Il en est de même pour les halogénures mixtes de chrome(III) dont les paramètres cristallins s'intercalent dans la série des paramètres cristallins des trihalogénures¹⁹. Il paraît donc valable de supposer que les points représentatifs des halogénures mixtes vont se placer sur la droite caractéristique du couple considéré, halogénures de fer(III), halogénures de chrome(III), d'autant plus que leurs structures sont presque équivalentes à celles de solutions solides idéales de MX_3 et MY_3 . Cette méthode est toutefois de portée limitée dans le cas présent, les données utilisables pour les halogénures mixtes étant trop peu nombreuses.

Une autre méthode paraît plus fructueuse. En portant en ordonnée les énergies de réseau des quatre halogénures simples d'un métal, et en abscisse la somme des rayons ioniques cristallins²¹⁻²⁴, il a été observé^{2(a), 18} que les points obtenus pour les fluorure, chlorure et bromure se placent sur une droite de pente négative, le point obtenu pour l'iodure se place quelque peu au dessus de cette droite, mais il est toujours possible de tracer une courbe passant sur ces quatre points (Figures 3 et 4): une telle courbe est caractéristique de la série des divers halogénures du métal considéré. On peut émettre l'hypothèse que, d'une façon générale les points représentatifs des halogénures mixtes seront également situés sur cette courbe; cette hypothèse est justifiée, puisque les points correspondant aux corps connus,

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

à FeCl_2Br (Figure 3) comme à CrCl_2I et CrBr_2I (Figure 4) se placent correctement sur les courbes considérées. Comme les rayons ioniques cristallins sont connus (Tableau 3) les énergies de réseau des halogénures mixtes inconnus et hypothétiques pourront se déduire des courbes précédentes; de plus, les points correspondant aux valeurs trouvées par cette méthode se placent correctement sur la droite caractéristique du couple halogénure de fer(III)-halogénure de chrome(III) (Figure 5).

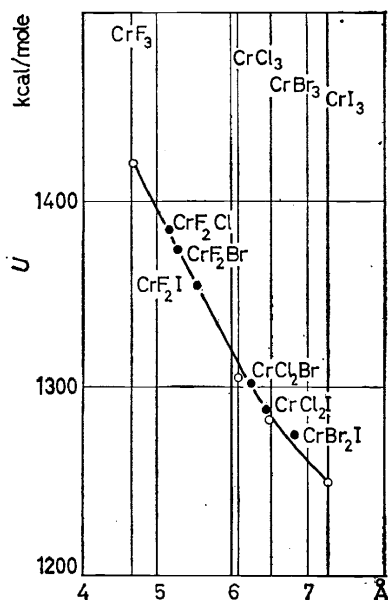


Figure 4

Tableau 3. Rayons des ions cristallins

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺
Rayons ioniques (Å)	1,34	1,81	1,96	2,20	0,65	0,62	0,72

Les valeurs trouvées pour les énergies de réseau et les enthalpies normales de formation qui s'en déduisent, sont rassemblées dans les Tableaux 4 et 5.

Pour calculer l'enthalpie libre normale à partir de l'équation (1), il convient de connaître les diverses entropies absolues; ces valeurs sont estimées par la méthode de Latimer²⁰ qui, bien qu'approchée, permet du moins une précision supérieure à celle que peuvent fournir les autres formules de secours.

Les variations des enthalpies libres normales ΔG° des réactions de formation des halogénures mixtes de fer(III) et de chrome(III) sont

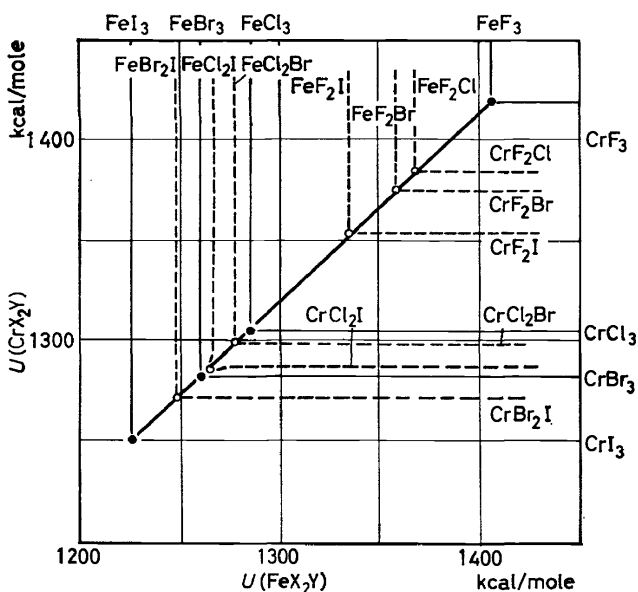


Figure 5

Tableau 4. Constantes thermodynamiques normales des halogénures de fer(III)

	U (kcal/mole)	$\Delta H^\circ(\text{FeX}_2\text{Y}_{(c.)})$ (kcal/mole)	$S^\circ(\text{FeX}_2\text{Y}_{(c.)})$ (u.c.)	$\Delta G^\circ(\text{FeX}_2\text{Y})$ (kcal/mole)
FeF_3	1403	- 235	25	- 219
FeCl_3	1282	- 95	36,9	- 80
FeBr_3	1259	- 63	42	- 60
FeI_3	1223	- 6	47,9	- 6
FeF_2Cl	1365	- 190	25,3	- 173
FeF_2Br	1351	- 173	27,4	- 159
FeF_2I	1331	- 146	30,9	- 133
FeCl_2Br	1276	- 86	33,2	- 73
FeCl_2I	1260	- 63	36,7	- 52
FeBr_2I	1245	- 40	40,9	- 34

Tableau 5. Constantes thermodynamiques normales des halogénures de chrome(III)

	U (kcal/mole)	$\Delta H^\circ(\text{CrX}_2\text{Y}_{(c.)})$ (kcal/mole)	$S^\circ(\text{CrX}_2\text{Y}_{(c.)})$ (u.c.)	$\Delta G^\circ(\text{CrX}_2\text{Y}_{(c.)})$ (kcal/mole)
CrF_3	1420	- 266	25	- 250
CrCl_3	1306	- 134	30	- 118
CrBr_3	1283	- 102	44	- 87
CrI_3	1250	- 47	49	- 47
CrF_2Cl	1385	- 225	25,1	- 208
CrF_2Br	1375	- 212	27,2	- 198
CrF_2I	1355	- 185	30,7	- 174
CrCl_2Br	1302	- 126	33,0	- 113
CrCl_2I	1286	- 108	36,5	- 94
CrBr_2I	1274	- 86	40,7	- 78

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

rassemblées dans les *Tableaux 6* et *7*, ainsi que les valeurs précédemment obtenues pour les trihalogénures.

Si tous les halogénures de chrome hypothétiques peuvent être considérés comme stables, il n'en est pas de même des halogénures de fer: outre l'iodure ferrique que l'on savait déjà être instable—et les résultats le confirment—aucun des halogénures mixtes supposés, contenant de l'iode,

Tableau 6. Enthalpies libres normales des réactions de formation des halogénures de fer(III)

	ΔG° (kcal/mole)
$\text{FeF}_3(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{FeF}_3(\text{c.})$	- 62
$\text{FeCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_3(\text{c.})$	- 8
$\text{FeBr}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{FeBr}_3(\text{c.})$	- 3
$\text{FeI}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{FeI}_3(\text{c.})$	+ 29
$\text{FeF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{FeF}_2\text{Cl}(\text{c.})$	- 16
$\text{FeF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{FeF}_2\text{Br}(\text{c.})$	- 2
$\text{FeF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{FeF}_2\text{I}(\text{c.})$	+ 29
$\text{FeCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_2\text{Br}(\text{c.})$	- 1 (- 0,8)
$\text{FeCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_2\text{I}(\text{c.})$	+ 20
$\text{FeBr}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{FeBr}_2\text{I}(\text{c.})$	+ 23

Tableau 7. Enthalpies libres normales des réactions de formation des halogénures de chrome(III)

	ΔG° (kcal/mole)
$\text{CrF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{CrF}_3(\text{c.})$	- 78
$\text{CrCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_3(\text{c.})$	- 30
$\text{CrBr}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{CrBr}_3(\text{c.})$	- 16
$\text{CrI}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{CrI}_3(\text{c.})$	- 11
$\text{CrF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{CrF}_2\text{Cl}(\text{c.})$	- 36
$\text{CrF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{CrF}_2\text{Br}(\text{c.})$	- 26
$\text{CrF}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{CrF}_2\text{I}(\text{c.})$	- 2
$\text{CrCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l.}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_2\text{Br}(\text{c.})$	- 25
$\text{CrCl}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_2\text{I}(\text{c.})$	- 6
$\text{CrBr}_2(\text{c.}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{c.}) \rightleftharpoons \text{CrBr}_2\text{I}(\text{c.})$	- 7

n'est stable; par contre, les trois autres halogénures mixtes peuvent être considérés comme suffisamment stables pour qu'il soit permis d'espérer les obtenir cristallisés.

Application aux halogénures mixtes de cuivre

Cette méthode de calcul des énergies de réseau peut être étendue à d'autres séries d'halogénures métalliques, et permet, en particulier, le calcul des énergies de réseau et par suite, celui des enthalpies libres normales des halogénures mixtes de cuivre(II). On utilise la courbe caractéristique de cette série d'halogénures (*Figure 6*), construite à partir des énergies de réseau^{25, 26} et de la somme des rayons ioniques des halogénures simples. On en déduit l'enthalpie de formation de ces composés (équation 2) et, connaissant les valeurs des entropies normales²⁰, on peut évaluer leur énergie libre normale de formation (*Tableau 8*). Les variations d'enthalpie

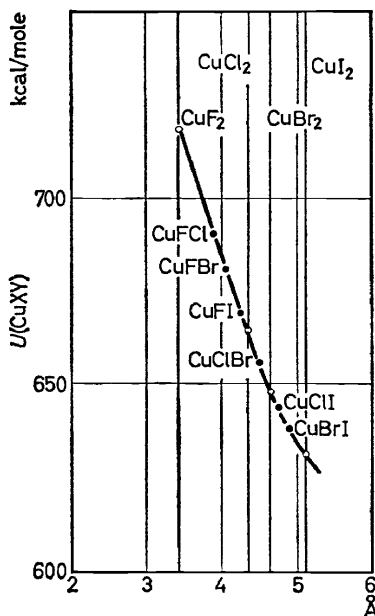


Figure 6

Tableau 8. Constantes thermodynamiques normales des halogénures cuivriques

	U (kcal/mole)	$\Delta H^\circ(\text{CuXY}_{(c.)})$ (kcal/mole)	$S^\circ(\text{CuXY}_{(c.)})$ (u.e.)	$\Delta G^\circ(\text{CuXY}_{(c.)})$ (kcal/mole)
CuF_2	728	- 127	20	- 120
CuCl_2	663	- 49	27	- 40
CuBr_2	648	- 28	33	- 31
CuI_2	631	+ 2	38	+ 1
CuFCl	691	- 86	23,6	- 75
CuFBr	682	- 72	25,8	- 65
CuFI	670	- 55	29,1	- 50
CuClBr	658	- 42	29,2	- 33
CuClI	644	- 22	32,5	- 17
CuBrI	638	- 12	34,7	- 10

libre normale ΔG° des réactions de formation à partir d'halogénure simple et d'halogène, sont rassemblées dans le Tableau 9.

L'examen de ce tableau montre que, de tous les composés supposés, seuls peuvent être considérés comme stables CuFCl , CuFBr et CuClBr . En fait, nous avons laissé de côté les dérivés fluorés (CuF est instable et se dismute en CuF_2 et Cu à 25°C). Ces résultats sont en accord avec les constatations faites lors d'essais de préparation du CuClBr , CuClI et CuBrI : seul a pu être préparé CuClBr , poudre noire, très hygroscopique et d'aspect semblable aux chlorure et bromure cuivriques.

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

Tableau 9. Enthalpies libres normales des réactions de formation des halogénures cuivriques

	ΔG° (kcal/mole)
$\text{CuF}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g.)} \rightleftharpoons \text{CuF}_{2(e.)}$	- 60
$\text{CuCl}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g.)} \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2(e.)}$	- 11
$\text{CuBr}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(l.)} \rightleftharpoons \text{CuBr}_{2(e.)}$	- 6
$\text{CuI}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(e.)} \rightleftharpoons \text{CuI}_{2(e.)}$	+ 18
$\text{CuF}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g.)} \rightleftharpoons \text{CuFCl}_{(e.)}$	- 19
$\text{CuF}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(l.)} \rightleftharpoons \text{CuFBr}_{(e.)}$	- 9
$\text{CuF}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(e.)} \rightleftharpoons \text{CuFI}_{(e.)}$	+ 6
$\text{CuCl}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(l.)} \rightleftharpoons \text{CuClBr}_{(e.)}$	- 6
$\text{CuCl}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(e.)} \rightleftharpoons \text{CuClI}_{(e.)}$	+ 11
$\text{CuBr}_{(e.)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(e.)} \rightleftharpoons \text{CuBrI}_{(e.)}$	+ 14

Étude du chlorobromure cuivrique

Les modes de préparation du chlorobromure cuivrique par voie humide n'ont pas été utilisés: malgré une desiccation sous vide poussé, en présence d'anhydride phosphorique, on ne parvient pas à éliminer toutes les inclusions de solvant et les pressions de dissociation mesurées sont très nettement supérieures aux valeurs réelles²⁷.

La préparation par voie sèche met à profit la réaction de formation $\text{CuCl} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CuClBr}$. Le chlorure cuivreux, obtenu par voie humide (action de l'acide chlorhydrique R.P. sur du cuivre électrolytique) est desséché sous vide à 300° pendant plusieurs heures; en le maintenant ensuite à une température de 150° sous une pression notable de brome, la réaction est complète au bout de quelques heures; on laisse ensuite refroidir sous brome, puis le produit obtenu est laissé sous vide poussé pendant un temps suffisant pour éliminer les vapeurs résiduelles de brome.

Une analyse gravimétrique, faite avec une balance MacBain, montre que le corps obtenu correspond bien à la formule CuClBr .

Les tensions de dissociation ont été mesurées à l'aide d'un manomètre photoélectrique et d'un isotensioscope à acide phosphorique.

Le manomètre de verre à détection photoélectrique, mis au point au laboratoire^{27, 28}, a été décrit précédemment et nous n'y avons apporté que de légères modifications. L'élément de détection (Figure 7) est une membrane de verre M, très mince, au centre de laquelle appuie une tige de verre T, dont l'autre extrémité est soudée à un ressort en tungstène R, lui-même soudé à la paroi interne du tube de compensation C. Cette tige supporte une lame P, demi-cylindrique, de diamètre très légèrement inférieur au tube C.

Deux autres lames, L et L', sont fixées au tube C et ménagent deux fentes fines entre elles et la lame mobile P. Une source lumineuse éclaire ces deux fentes qui délimitent deux faisceaux distincts; après avoir traversé une lentille cylindrique D, ces deux faisceaux tombent sur deux cellules photoélectriques E et E' en opposition aux bornes d'un galvanomètre G.

Quand la même pression règne de part et d'autre de la membrane, le galvanomètre G ne dévie pas; mais il dévie dans un sens ou dans l'autre lorsque l'équilibre des pressions n'est plus réalisé: le dispositif de détection est basé sur une méthode de zéro de grande sensibilité.

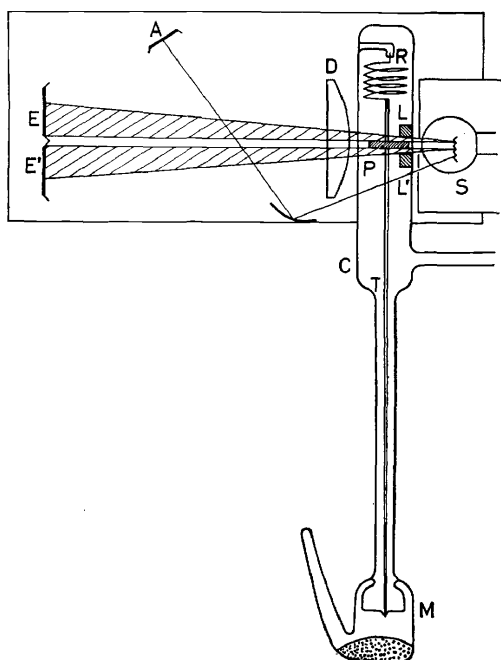


Figure 7

Le zéro est en principe indépendant de l'intensité de la source; en fait, comme les cellules E et E' n'ont jamais exactement la même sensibilité, on rend la luminance de la lampe constante en montant son filament sur l'un des bras d'un pont de Wheatstone que l'on maintient équilibré. Une cellule photoélectrique auxiliaire A permet un contrôle constant de la luminance de la lampe.

La Figure 8 montre l'ensemble du dispositif expérimental. L'ampoule manométrique, contenant le produit étudié, plonge dans un four muni d'une régulation fine. La température est mesurée par la méthode potentiométrique, au moyen de couples platine-platine rhodié.

Pour éviter tout risque d'hydratation, la synthèse du produit est réalisée dans l'ampoule même. On a donc prévu un ensemble F de pièges (à air liquide, à anhydride phosphorique, à charbon actif) et une réserve de brome B. La synthèse terminée, l'ampoule est scellée sous vide. Le vide est établi dans le tube de compensation par le robinet R₁. Les robinets R₂ et R₃ permettent d'ajuster finement la contrepression.

L'isotensioscope I qui sépare le mercure du brome émis, est rempli d'acide phosphorique pur (Figure 9). Le produit étudié est disposé dans l'ampoule A, placée dans un four muni d'une régulation fine de température. Les variations de températures doivent toujours être lentes, pour permettre une compensation continue de pression.

Pour éviter une condensation de brome lorsque la tension de dissociation devient égale à la tension de vapeur du brome à la température ambiante (la tension de vapeur du brome est d'environ 200 mm de mercure à 20°C)

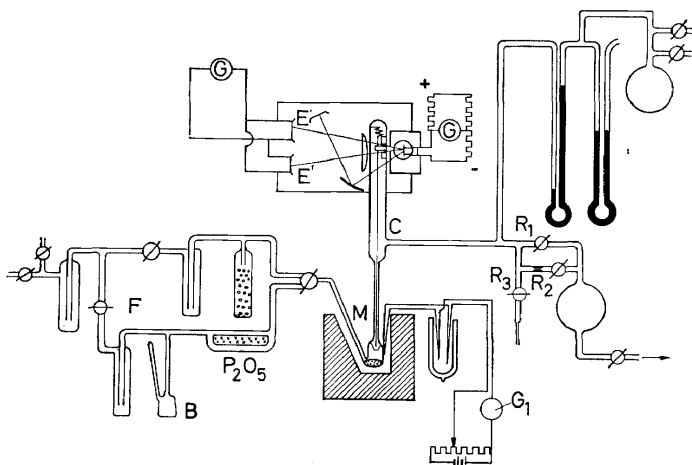


Figure 8

tout l'ensemble est placé dans un vaste thermostat à air T, maintenu à 60°C (dispositifs de commande et de régulation M et M') ce qui nécessite l'introduction d'une correction due à la tension de vapeur de l'acide phosphorique. Un jeu de robinets permet la compensation des pressions.

Comme pour le manomètre à membrane de verre, la synthèse du produit est réalisée dans l'appareil même.

Nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences, avec des échantillons différents de chlorobromure cuivrique. Les résultats obtenus sont comparables. L'équilibre a été abordé par températures croissantes et températures décroissantes; à chaque palier de température, il convient d'attendre que l'équilibre soit complètement atteint, ce qui peut demander plusieurs heures à basse température.

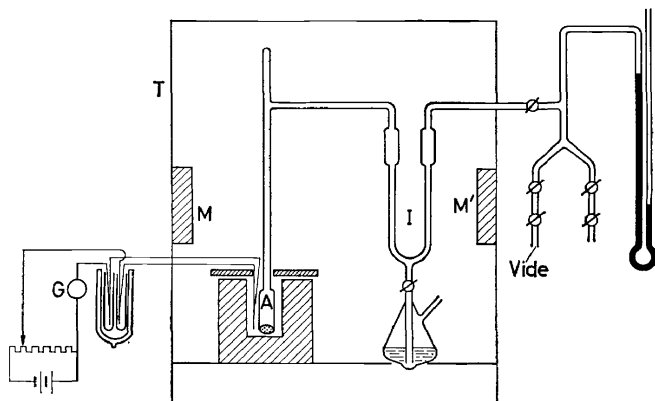


Figure 9

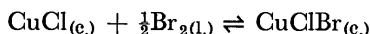
RENÉ PERRET

Les résultats expérimentaux sont reportés sur les *Figures 10 et 11*.

La droite expérimentale de la *Figure 11*, où ont été portés en ordonnée le logarithme décimal des tensions de dissociation et en abscisse l'inverse des températures absolues, a pour équation:

$$\log p(\text{atm}) = -\frac{3448,2}{T} + 5,63$$

Il est intéressant de comparer les valeurs calculées par notre méthode, aux valeurs expérimentales des enthalpies libres normales et enthalpies normales de la réaction (*Tableau 10*):



Compte tenu des approximations faites, la concordance nous paraît satisfaisante.

Tableau 10

(a) *Enthalpie libre normale et enthalpie normale de la réaction: $\text{CuCl}_{(e)} + \frac{1}{2}\text{Br}_{2(l)} \rightleftharpoons \text{CuClBr}_{(e)}$*

ΔG° (kcal/mole)		ΔH° (kcal/mole)	
<i>Calculée</i>	<i>Expérimentale</i>	<i>Calculée</i>	<i>Expérimentale</i>
-6	-7,12	-16	-15,800

(b) *Grandeurs thermodynamiques normales de CuClBr*

G° (kcal/mole)		H° (kcal/mole)	
<i>Calculée</i>	<i>Expérimentale</i>	<i>Calculée</i>	<i>Expérimentale</i>
-42	-44,0	-33	-35,1

Nous avons également reporté sur la *Figure 11* les résultats trouvés²⁹⁻³¹ pour les tensions de dissociation de CuCl_2 et nos propres résultats pour les tensions de dissociation de CuBr_2 :

$$\log p(\text{atm}) = -\frac{3846,3}{T} + 6,81$$

qui, un peu différents, mais du même ordre de grandeur que ceux donnés dans des travaux récents^{27, 29}, s'écartent eux aussi considérablement de ceux donnés dans des travaux plus anciens³².

A partir des valeurs des grandeurs thermodynamiques normales, à 25°, du chlorure cuivreux^{2, 4, 29}, les grandeurs thermodynamiques normales du chlorobromure cuivrique peuvent être calculées (*Tableau 10*).

CONCLUSION

Les fonctions thermodynamiques normales d'halogénures mixtes hypothétiques MX_mY_n , qui peuvent être évaluées avec une précision satisfaisante, fournissent le moyen de prévoir l'existence de tels composés. Les

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

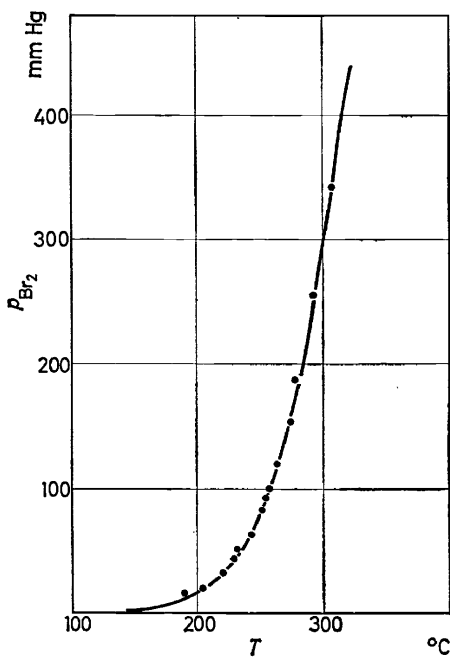


Figure 10

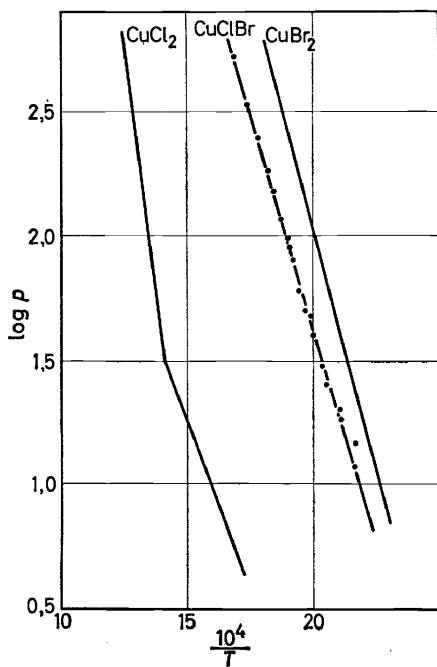


Figure 11

valeurs calculées par cette méthode pour le chlorobromure cuivrique, sont en bon accord avec les valeurs tirées de l'étude de la réaction de dissociation :



Cette réaction est réversible et la combinaison, par voie sèche, du brome gazeux sec et du chlorure cuivreux calciné sous vide, conduit facilement, de façon stoechiométrique, à un produit parfaitement anhydre.

Les halogénures mixtes appartiennent à une classe bien particulière de corps et il ne semble pas que l'on doive les envisager comme des solutions solides idéales d'halogénures simples; on peut les considérer comme des corps parfaitement définis, intermédiaires qui s'intercalent entre les halogénures simples.

Dans le cas particulier du chlorobromure cuivrique, la décomposition thermique, suivie par gravimétrie, aboutit toujours au chlorure cuivreux: la réaction suit vraisemblablement le schéma le plus simple envisagé précédemment, $\text{CuClBr} \rightleftharpoons \text{CuCl} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$, sans qu'il soit nécessaire de recourir à un schéma de réaction plus compliqué et probablement moins vraisemblable, tel que $\text{CuCl}_2 + \text{CuBr}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CuCl} + \text{Br}_2$.

De plus, le chlorobromure cuivrique possède un diagramme de rayon X propre. Ce diagramme de poudre paraît s'intercaler entre ceux obtenus pour le chlorure et le bromure cuivriques, bien qu'il soit nettement différent de chacun d'eux. Dans un prochain travail, nous nous proposons de préciser les propriétés cristallines du chlorobromure et d'en comparer la structure aux structures connues, des chlorure et bromure cuivriques.

Je tiens, en terminant, à remercier Monsieur le Professeur Barret de l'intérêt bienveillant qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

Bibliographie

- ¹ M. C. Lenormand. *Compt. rend.*, **116**, 823 (1893)
- ² L. L. Quill. *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics*, McGraw Hill, New York (1950)
(a) *ibid.*, p. 164
- ³ E. Catalano et J. W. Stout. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1803 (1955)
- ⁴ F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. M. Evans, S. Levine et I. Jaffe. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. *Nat. Bur. Standards Circ. No. 500* (1952)
- ⁵ J. C. M. Li et N. W. Gregory. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4670 (1952)
- ⁶ M. F. Koelher et J. P. Coughlin. *J. Phys. Chem.*, **63**, 605 (1959)
- ⁷ W. Kangro et E. Petersen. *Z. anorg. Chem.*, **261**, 157 (1950)
- ⁸ N. W. Gregory et B. A. Thackrey. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3176 (1950)
- ⁹ N. W. Gregory. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5433 (1951)
- ¹⁰ C. G. Maier. *U.S. Bur. Mines Bull.* 436 (1942)
- ¹¹ M. J. Udy. *Chromium*, Vol. 1, p. 182, Reinhold, New York (1956)
- ¹² C. A. Shchoukarev, T. A. Tolmacheva, M. A. Oranskaya et G. A. Oukranitseva. *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 1697 (1956)
- ¹³ D. A. Doerner. *Bur. Mines Techn. Paper*, 577 (1938)
- ¹⁴ C. A. Shchoukarev et M. A. Oranskaya. *Vestnik Leningrad. Univ.*, **9**, 205 (1953)
- ¹⁵ L. L. Handy et N. W. Gregory. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5049 (1950)
- ¹⁶ L. L. Handy et N. W. Gregory. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2050 (1952)
- ¹⁷ N. W. Gregory et T. R. Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6054 (1953)
- ¹⁸ M. K. Karapet'yants. *Zhur. Fiz. Khim.*, **28**, 1136 (1954)
- ¹⁹ L. L. Handy et N. W. Gregory. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 891 (1952)
- ²⁰ W. M. Latimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1480 (1951)

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN HALOGÉNURE MIXTE DE CUIVRE

- ²¹ L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765 (1927)
- ²² V. M. Goldschmidt. *Chem. Ber.*, **60**, 1263 (1927)
- ²³ W. H. Zachariasen. *Kristallogr. Z.*, **80**, 137 (1931)
- ²⁴ E. Kordes. *Z. physik. Chem., B*, **48**, 91 (1940)
- ²⁵ D. C. F. Morris. *J. Phys. and Chem. Solids*, **7**, 214 (1958)
- ²⁶ L. H. Ahrens et D. F. C. Morris. *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, **3**, 270 (1956)
- ²⁷ P. Barret et N. Guenebaut-Thevenot. *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 409
- ²⁸ P. Barret et N. Guenebaut-Thevenot. *Compt. rend.*, **242**, 119 (1956)
- ²⁹ S. A. Shchoukarev et M. A. Oranskaya. *Zhur. Obschei Khim.*, **24**, 1926 (1954)
- ³⁰ F. Ephraim. *Ber. deut. chem. Ges.*, **50**, 1069 (1917)
- ³¹ D. I. Tarasenkov, A. I. Grugorovitch et A. V. Bogoslavska. *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*
(*Eng. Transl.*), **5**, 924 (1935)
- ³² D. Jackson. *J. Chem. Soc.*, **49**, 1066 (1911)