

ÉTUDE PAR CALORIMÉTRIE DE LA SOLVATATION DES HALOGÉNURES ALCALINO-TERREUX DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES HALOGÉNÉS CORRESPONDANTS. I. ENTHALPIES DE DISSOLUTION ET DE DILUTION DES HALOGÉNURES ALCALINO-TERREUX

G. PERACHON ET J. THOUREY

*Laboratoire de Physicochimie Minérale associé au C.N.R.S., Institut National des Sciences Appliquées,
20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 5 décembre 1977)

ABSTRACT

The heats of dissolution and dilution of alkali-earth halides in an aqueous solution of the corresponding halogen acid have been measured for a wide range of acid and salt concentrations.

RÉSUMÉ

Les enthalpies de dissolution et de dilution des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acide halogéné correspondant ont été mesurées pour un grand domaine de concentration en acide et en sel.

INTRODUCTION

Les tables de données thermochimiques donnent généralement les valeurs des enthalpies de formation des espèces chimiques dans l'eau pure. Cependant, la détermination des enthalpies de formation de certains composés par calorimétrie de réaction nécessite souvent de travailler dans des milieux acides. Dans le but d'examiner l'influence du milieu, nous avons étudié le comportement des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acide halogéné correspondant. Cette étude porte sur un domaine étendu de concentration en acide et en sel.

Nous avons ainsi étudié les neuf systèmes $\text{CaCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaBr}_2/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaI}_2/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations en acide de ces solutions varient de 0 à 12 M pour HCl, 0 à 9 M pour HBr et 0 à 8 M pour HI. Ces solutions acides sont préparées à partir de produits "Carlo Erba" pour analyse.

Les sels alcalino-terreux sont des produits "Merck Suprapur", séchés sous vide, d'abord à température ambiante, puis jusqu'à 250°C. Ils sont alors manipulés en boîte à gants.

APPAREILLAGE

Enthalpie de dissolution

Dans la majorité des cas, elles ont été déterminées grâce à un calorimètre isopéribolique LKB 8700 déjà décrit¹⁻². Les effets thermiques parasites sont corrigés à partir des valeurs des pressions de vapeur des différents acides halogénés. Ils ne sont sensibles que dans le cas de l'acide chlorhydrique. La quantité de sel dissoute est d'environ 10^{-3} mole pour 100 cm^3 de solution. Les courbes obtenues grâce à cet appareillage sont exploitées selon une méthode dérivée de celle de Dickinson³.

Certaines réactions n'ont pu être étudiées par cette méthode, il s'agit des dissolutions suivantes:

BaCl_2 dans HCl pour une concentration en acide supérieure à 3 M;

SrCl_2 dans HCl pour une concentration en acide supérieure à 4 M;

BaBr_2 dans HBr pour une concentration en acide supérieure à 3 M;

SrBr_2 dans HBr pour une concentration en acide supérieure à 9 M.

Pour déterminer les enthalpies correspondant à ces dissolutions, nous avons construit un calorimètre isotherme à flux⁴ dont le principe est analogue à celui du calorimètre mis au point par Calvet⁵. La réponse d'un tel appareil n'est pas sensible à la cinétique du phénomène étudié et permet donc l'étude de réactions très lentes.

Enthalpies de dilution

Elles ont été mesurées grâce à un calorimètre LKB 10700 dont le principe a été décrit par Wadso⁶. Il s'agit d'un calorimètre isotherme différentiel à flux de liquides. Les liquides sont injectés à l'aide de pompes à seringues Braun placées dans une enceinte thermorégulée. L'une des pompes contient la solution du sel alcalino-terreux, l'autre le "solvant" (eau ou solution aqueuse d'acide halogéné). Le mélange des deux liquides provoque un flux de chaleur se traduisant par une différence de potentiel aux bornes des thermopiles du calorimètre. La mesure est effectuée par étalonnage électrique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Enthalpies de dissolution

Les valeurs de ces enthalpies à 25°C sont données dans les Tableaux 1, 2 et 3 pour différentes concentrations en acide halogéné, la concentration en sel étant toujours d'environ 10^{-3} mole dans 100 cm^3 de solution.

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs de la littérature⁷ en ce qui concerne les enthalpies de dissolution dans l'eau (voir Tableau 4).

Dans le Tableau 5 nous comparons les valeurs des enthalpies de dissolution dans différents milieux acides. Les valeurs données dans la littérature étant peu nombreuses, il n'est pas possible d'étendre cette comparaison à tous les systèmes.

TABLEAU 1

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HALOGÉNURES DE CALCIUM DANS LES SOLUTIONS D'ACIDES HALOGÉNÉS CORRESPONDANTS

| <i>Système</i> | <i>Concentration en acide (mole l⁻¹)</i> | <i>ΔH dissolution (kcal mole⁻¹ de sel)</i> |
|---|---|---|
| CaCl ₂ /H ₂ O | 0 | - 18,39 ± 0,19 |
| CaCl ₂ -HCl/H ₂ O | 1 | - 17,86 ± 0,17 |
| | 2 | - 16,97 ± 0,18 |
| | 4 | - 15,31 ± 0,12 |
| | 6 | - 13,29 ± 0,25 |
| | 12 | - 3,63 ± 0,06 |
| | CaBr ₂ /H ₂ O | 0 |
| CaBr ₂ -HBr/H ₂ O | 1,5 | - 22,61 ± 0,32 |
| | 4,5 | - 20,91 ± 0,25 |
| | 9 | - 14,68 ± 0,30 |
| | CaI ₂ /H ₂ O | 0 |
| CaI ₂ -HI/H ₂ O | 1,9 | - 27,40 ± 0,55 |
| | 3,8 | - 25,73 ± 0,50 |
| | 7,6 | - 20,98 ± 0,50 |

TABLEAU 2

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HALOGÉNURES DE STRONTIUM DANS LES SOLUTIONS D'ACIDES HALOGÉNÉS CORRESPONDANTS

| <i>Système</i> | <i>Concentration en acide (mole l⁻¹)</i> | <i>ΔH dissolution (kcal mole⁻¹ de sel)</i> |
|---|---|---|
| SrCl ₂ /H ₂ O | 0 | - 11,62 ± 0,19 |
| SrCl ₂ -HCl/H ₂ O | 1 | - 10,37 ± 0,16 |
| | 2 | - 9,61 ± 0,11 |
| | 5 | - 7,35 ± 0,18 |
| | 6 | - 6,91 ± 0,16 |
| | 12 | - 4,65 ± 0,15 |
| | SrBr ₂ /H ₂ O | 0 |
| SrBr ₂ -HBr/H ₂ O | 1,5 | - 15,1 ± 0,21 |
| | 4,5 | - 13,62 ± 0,16 |
| | 9 | - 8,33 ± 0,17 |
| | SrI ₂ /H ₂ O | 0 |
| SrI ₂ -HI/H ₂ O | 3,8 | - 19,98 ± 0,21 |
| | 7,6 | - 16,03 ± 0,34 |

TABLEAU 3

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HALOGÉNURES DE BARYUM DANS LES SOLUTIONS D'ACIDES HALOGÉNÉS CORRESPONDANTS

| Système | Concentration en acide (mole l ⁻¹) | ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹ de sel) |
|---|---|--|
| BaCl ₂ /H ₂ O | 0 | - 3,11 0,03 |
| BaCl ₂ /HCl/H ₂ O | 0,1 | - 2,82 0,04 |
| | 1 | - 2,13 0,05 |
| | 6 | - 0,42 0,06 |
| | 12 | + 0,98 0,05 |
| BaBr ₂ /H ₂ O | 0 | - 5,90 0,07 |
| BaBr ₂ /HBr/H ₂ O | 4,5 | - 3,41 0,08 |
| | 9 | - 1,71 0,03 |
| BaI ₂ /H ₂ O | 0 | - 9,79 0,12 |
| BaI ₂ /HI/H ₂ O | 3,8 | - 6,98 0,09 |
| | 7,6 | - 4,50 0,06 |

TABLEAU 4

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DANS L'EAU

| Sel | ΔH dissolution dans l'eau (kcal mole ⁻¹) | |
|-------------------|---|-------------|
| | Nos résultats | Littérature |
| CaCl ₂ | - 18,39 | - 19,44 |
| CaBr ₂ | - 24,11 | - 24,64 |
| CaI ₂ | - 28,57 | - 28,62 |
| SrCl ₂ | - 11,62 | - 11,5 |
| SrBr ₂ | - 16,47 | - 17,05 |
| SrI ₂ | - 22,97 | - 23,43 |
| BaCl ₂ | - 3,11 | - 3,2 |
| BaBr ₂ | - 5,9 | - 5,6 |
| BaI ₂ | - 9,79 | - 10,98 |

TABLEAU 5

VALEURS DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION DANS DIFFÉRENTS MILIEUX ACIDES

| Sel | Concentration HCl (mole l ⁻¹) | ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹) | |
|-------------------|---|---|-------------|
| | | Nos résultats | Littérature |
| SrCl ₂ | 0,8 | - 10,8 | - 11,1 |
| | 1,3 | - 10,1 | - 10,7 |
| | 3 | - 8,8 | - 9,1 |
| BaCl ₂ | 0,1 | - 2,8 | - 3,1 |
| | 1 | - 2,13 | - 2,1 |
| | 2 | - 1,3 | - 1,2 |
| | 3 | - 0,4 | - 0,5 |
| | 4 | + 0,2 | + 0,1 |

Enthalpies de dilution

Elles ont été déterminées pour le plus grand domaine possible de concentration en sel. Elles ont toutes été mesurées à 25°C. Les débits de réactifs étant, compris entre $6,35 \cdot 10^{-2}$ et $3,65 \mu\text{l s}^{-1}$ pour les solutions et de $7,88 \mu\text{l s}^{-1}$ pour le solvant. Le calibrage électrique est effectué de telle sorte que l'effet thermique soit aussi voisin que possible de celui observé lors de la réaction.

TABLEAU 6

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaCl_2 DANS H_2O

| Concentration [CaCl_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $3 \text{ ml} \rightarrow [\text{CaCl}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|---|--|
| 3 | 0 |
| 1 | - 942 |
| 0,48 | - 1059 |
| 0,245 | - 1198 |
| 0,133 | - 1287 |
| 0,048 | - 1702 |
| 0,025 | - 1847 |

TABLEAU 7

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaCl_2 DANS HCl 1 N

| Concentration [CaCl_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $3 \text{ ml} \rightarrow [\text{CaCl}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|---|--|
| 3 | 0 |
| 0,95 | - 947 |
| 0,47 | - 1128 |
| 0,238 | - 1250 |
| 0,129 | - 1295 |
| 0,0474 | - 1345 |
| 0,024 | - 1415 |

TABLEAU 8

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaBr_2 DANS H_2O

| Concentration [CaBr_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $2 \text{ ml} \rightarrow [\text{CaBr}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|---|--|
| 2 | 0 |
| 0,6325 | - 293 |
| 0,313 | - 392 |
| 0,158 | - 482 |
| 0,086 | - 588 |
| 0,032 | - 757 |
| 0,016 | - 848 |

Les valeurs obtenues sont données dans les Tableaux 6 à 24. La première colonne de ces Tableaux donne la concentration finale en sel de la solution, la deuxième colonne l'enthalpie correspondant à la dilution de la solution de la concentration initiale à cette concentration finale.

TABLEAU 9

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaBr_2 DANS HBr 4,5 N

| Concentration [CaBr_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 0,27 m/l \rightarrow [CaBr_2] (cal mole $^{-1}$) |
|--|--|
| 0,27 | 0 |
| 0,085 | - 47,5 |
| 0,042 | - 56 |
| 0,021 | - 85 |
| 0,0116 | - 99 |
| $4,2 \cdot 10^{-2}$ | - 149 |

TABLEAU 10

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaI_2 DANS H_2O

| Concentration [CaI_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 2 m/l \rightarrow [CaI_2] (cal mole $^{-1}$) |
|---|--|
| 2 | 0 |
| 0,632 | - 142 |
| 0,313 | - 215 |
| 0,158 | - 284 |
| 0,086 | - 333 |
| 0,0316 | - 425 |
| 0,016 | - 418 |

TABLEAU 11

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaI_2 DANS HI 4 N

| Concentration [CaI_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 2 m/l \rightarrow [CaI_2] (cal mole $^{-1}$) |
|---|--|
| 2 | 0 |
| 0,632 | - 227 |
| 0,313 | - 294 |
| 0,158 | - 372 |
| 0,086 | - 407 |
| 0,032 | - 490 |

TABLEAU 12

ENTHALPIE DE DILUTION DE CaI_2 DANS HI 5 N

| Concentration $[\text{CaI}_2]$ (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $1 \text{ ml} \rightarrow [\text{CaI}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|---|---|
| 1 | 0 |
| 0,316 | - 468 |
| 0,156 | - 593 |
| 0,079 | - 669 |
| 0,043 | - 757 |
| 0,0158 | - 874 |
| 0,008 | - 963 |

TABLEAU 13

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrCl_2 DANS H_2O

| Concentration $[\text{SrCl}_2]$ (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $2 \text{ ml} \rightarrow [\text{SrCl}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|--|--|
| 2 | 0 |
| 0,63 | - 156 |
| 0,313 | - 255 |
| 0,158 | - 352 |
| 0,086 | - 435 |
| 0,052 | - 613 |
| 0,016 | - 713 |

TABLEAU 14

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrCl_2 DANS HCl 1 N

| Concentration $[\text{SrCl}_2]$ (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $1 \text{ ml} \rightarrow [\text{SrCl}_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|--|--|
| 1 | 0 |
| 0,316 | - 59 |
| 0,156 | - 71 |
| 0,079 | - 91 |
| 0,043 | - 98 |
| 0,016 | - 135 |
| 0,008 | - 182 |

TABLEAU 15

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrBr_2 DANS H_2O

| Concentration [SrBr_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 2 m ³ l → [SrBr_2] (cal mole ⁻¹) |
|--|--|
| 2 | 0 |
| 0,632 | - 25 |
| 0,313 | - 56 |
| 0,158 | - 113 |
| 0,086 | - 171 |
| 0,032 | - 274 |
| 0,016 | - 424 |

TABLEAU 16

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrI_2 DANS H_2O

| Concentration [SrI_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 2 m ³ l → [SrI_2] (cal mole ⁻¹) |
|---|---|
| 2 | 0 |
| 0,63 | + 99,7 |
| 0,313 | + 219,5 |
| 0,158 | + 150 |
| 0,086 | + 40,7 |
| 0,0316 | - 41,7 |
| 0,0159 | - 117,2 |

TABLEAU 17

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrI_2 DANS HI 4 N

| Concentration [SrI_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution 1 m ³ l → [SrI_2] (cal mole ⁻¹) |
|---|---|
| 1 | 0 |
| 0,316 | - 58 |
| 0,156 | - 85 |
| 0,079 | - 105 |
| 0,043 | - 128 |
| 0,0158 | - 276 |
| 0,0079 | - 597 |

TABLEAU 18

ENTHALPIE DE DILUTION DE SrI_2 DANS $\text{HI } 5 \text{ N}$

| <i>Concentration</i> <i>[SrI₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>1 m³l → [SrI₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|--|---|
| 1 | 0 |
| 0,316 | - 105,2 |
| 0,156 | - 137,3 |
| 0,0793 | - 153 |
| 0,043 | - 150 |
| 0,0155 | - 251 |
| 0,0079 | - 315,8 |

TABLEAU 19

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaCl_2 DANS H_2O

| <i>Concentration</i> <i>[BaCl₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>1,5 m³l → [BaCl₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|---|--|
| 1,5 | 0 |
| 0,46 | - 25,3 |
| 0,227 | - 78,3 |
| 0,115 | - 147 |
| 0,0625 | - 207 |
| 0,033 | - 230 |

TABLEAU 20

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaCl_2 DANS $\text{HCl } 1 \text{ M}$

| <i>Concentration</i> <i>[BaCl₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>0,6 m³l → [BaCl₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|---|--|
| 0,6 | 0 |
| 0,298 | + 7,2 |
| 0,196 | + 9,5 |
| 0,097 | + 8,1 |
| 0,049 | + 17,1 |
| 0,0267 | + 23,2 |
| 0,0098 | + 30,6 |
| $4,9 \cdot 10^{-3}$ | + 43,9 |

TABLEAU 21

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaBr_2 DANS H_2O

| <i>Concentration</i> <i>[BaBr₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>2 ml → [BaBr₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|---|--|
| 2 | 0 |
| 0,933 | + 107 |
| 0,6 | + 131 |
| 0,313 | + 127 |
| 0,158 | + 62,7 |
| 0,086 | - 62 |
| 0,031 | - 353,3 |
| 0,016 | - 865 |

TABLEAU 22

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaI_2 DANS H_2O

| <i>Concentration</i> <i>[BaI₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>2 ml → [BaI₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|--|---|
| 2 | 0 |
| 0,632 | + 226 |
| 0,313 | + 268 |
| 0,158 | + 388 |
| 0,086 | + 325 |
| 0,0316 | + 260 |
| 0,016 | + 165,5 |

TABLEAU 23

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaI_2 DANS HI 4 N

| <i>Concentration</i> <i>[BaI₂]</i> <i>(mole l⁻¹)</i> | <i>Enthalpie de dilution</i> <i>1 ml → [BaI₂]</i> <i>(cal mole⁻¹)</i> |
|--|---|
| 1 | 0 |
| 0,316 | - 250,4 |
| 0,156 | - 345,6 |
| 0,079 | - 418 |
| 0,043 | - 441 |
| 0,016 | - 549 |
| 0,0079 | - 951 |

TABLEAU 24

ENTHALPIE DE DILUTION DE BaI_2 DANS HI 8 N

| Concentration [BaI_2] (mole l^{-1}) | Enthalpie de dilution $0,3 \text{ m.}l \rightarrow [BaI_2]$ (cal mole $^{-1}$) |
|--|---|
| 0,3 | 0 |
| 0,095 | - 41 |
| 0,047 | - 58 |
| 0,024 | - 104 |

Enthalpie de dissolution à dilution infinie

Cette grandeur est intéressante dans la mesure où la dilution infinie constitue l'état de référence des solutions et où d'autre part, les phénomènes observés ne traduisent alors que les interactions solvant-soluté. Nous noterons cette enthalpie de dissolution à dilution infinie ΔH_{298}° .

Cette valeur peut être calculée par l'expression

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} C_i + \Delta H_{dil}^{\circ}(C_i, 0) \quad (1)$$

où $\Delta H_{298}^{\circ} C_i$ représente l'enthalpie de dissolution à la concentration C_i et $\Delta H_{dil}^{\circ}(C_i, 0)$ l'enthalpie de dilution, c'est à dire la variation d'enthalpie correspondant à l'addition d'une quantité infinie de solvant à une solution de concentration C_i contenant 1 mole de sel.

Il n'est pas possible expérimentalement de mesurer directement cette grandeur. Nous déterminons successivement: $\Delta H_{1(C_0-C_1)}$; $\Delta H_{2(C_0-C_2)}$; $\Delta H_{j(C_0-C_j)}$; $\Delta H_i(C_0-C_i)$. De ces différentes expressions, nous déduisons

$$\Delta H_{dil}(C_j-C_i) = \Delta H_i - \Delta H_j \quad (2)$$

Lange et Strecek⁸ ont montré, par application de la loi limite de Debye et Hückel, que l'enthalpie de dilution est une fonction linéaire de la racine carrée de la concentration

$$\Delta H_{dil}(C_i-0) = -K \sqrt{C_i} \quad (3)$$

Cette relation n'est applicable qu'aux faibles concentrations. La constante K est calculée à partir des mesures expérimentales. Si nous posons $C_0 = 0$, il vient en reportant dans l'expression (2)

$$\Delta H_{dil}(C_j-C_i) = \Delta H_{(0-C_i)} - \Delta H_{(0-C_j)}$$

c'est à dire

$$\Delta H_{dil}(C_j-C_i) = K \sqrt{C_i} + \Delta H_{dil}(C_j-0) \quad (4)$$

Les valeurs expérimentales des enthalpies de dilution ($\Delta H_{dil}(C_j-C_i)$) sont reportées dans l'expression (4) et lissées suivant la méthode des moindres carrés.

TABLEAU 25

ENTHALPIES DE DISSOLUTION À DILUTION INFINIE

| Composé | Solvant | Enthalpie de dissolution $\Delta H_{\infty}^{\circ}$ | | |
|-------------------|------------------|--|---|---------|
| | | Nos valeurs (kcal mole ⁻¹) | Littérature (kcal mole ⁻¹) | |
| CaCl ₂ | H ₂ O | - 18,89 | 0,20 | - 19,44 |
| CaBr ₂ | H ₂ O | - 24,38 | 0,35 | - 24,64 |
| CaI ₂ | H ₂ O | - 28,74 | 0,65 | - 28,62 |
| SrCl ₂ | H ₂ O | - 11,85 | 0,25 | - 11,5 |
| SrBr ₂ | H ₂ O | - 17,17 | 0,25 | - 17,05 |
| SrI ₂ | H ₂ O | - 23,12 | 0,20 | - 23,43 |
| BaCl ₂ | H ₂ O | - 3,4 | 0,05 | - 3,2 |
| BaBr ₂ | H ₂ O | - 6,1 | 0,20 | - 5,6 |
| BaI ₂ | H ₂ O | - 10,09 | 0,15 | - 10,98 |

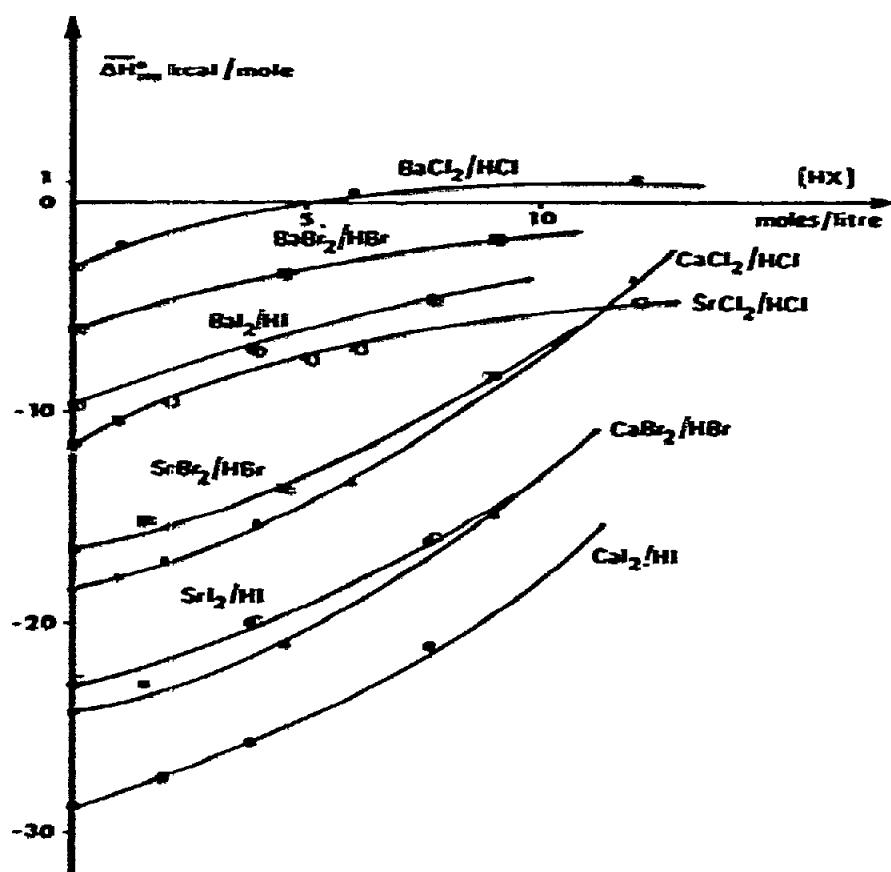


Fig. 1. Ensemble des enthalpies de dissolution à dilution infinie en fonction de la concentration en acide halogéné.

Nous en déduisons la valeur de K et par conséquent, celle de $\Delta H_{d(1)}(C_1 \rightarrow 0)$ par application de la relation (3).

Nous donnons dans le Tableau 25 les valeurs des enthalpies de dissolution à dilution infinie dans l'eau obtenues par nos mesures et nous les comparons à celles données dans la littérature⁷.

L'ensemble des enthalpies de dissolution à dilution infinie est reporté en fonction de la concentration en acide halogéné sur la Fig. 1.

L'allure des courbes obtenues (Fig. 1) montre que tous les systèmes étudiés tendent vers une dissolution athermique lorsque la concentration en acide halogéné augmente. Il n'est toutefois pas possible d'atteindre de tels systèmes dans nos conditions d'étude, les concentrations nécessaires en acide n'étant pas réalisables. Cependant, il semble possible d'obtenir une dissolution athermique pour le système $\text{BaCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ et ce, pour une concentration en acide chlorhydrique d'environ 5,5 moles par litre. Cette valeur, ainsi que les valeurs des enthalpies de dissolution pour des solutions d'acide plus concentrées n'est pas déterminée très exactement, les manipulations étant rendues délicates par la très faible solubilité de BaCl_2 dans l'acide chlorhydrique. Cette solubilité déterminée par J. Raymond⁹ est inférieure à $2.5 \cdot 10^{-4}$ mole par litre d'acide chlorhydrique 12 M.

Samoilov¹⁰ a assimilé ces courbes (Fig. 1) à des droites, ce qui se justifie par la très faible étendue de concentration qu'il a étudiée. Ceci n'est plus possible dans notre cas, mais nous pouvons remarquer que la pente à l'origine de ces courbes est voisine de la pente des droites de Samoilov (Tableau 26) sauf pour BaCl_2 .

TABLEAU 26

PENTES DES COURBES À L'ORIGINE EN CAL MOLE⁻¹ D'ACIDE PAR LITRE

| Sel | Pente | |
|-----------------|---------------|----------|
| | Nos résultats | Samoilov |
| CaCl_2 | 710 | 666 |
| SrCl_2 | 578 | 636 |
| BaCl_2 | 590 | 780 |

Nous constatons d'autre part que toutes les courbes ont une concavité de même signe sauf les courbes représentatives des systèmes où le sel est peu soluble, c'est à dire les systèmes $\text{BaCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaBr}_2/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.

Pour tous les autres systèmes, les courbes correspondant à un même cation sont pratiquement parallèles aux faibles concentrations (environ jusqu'à une concentration 4 M en acide).

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons pu observer des variations très importantes des enthalpies de dissolution des halogénures alcalino-terreux en fonction de la concentration en acide halogéné des solutions. Nous avons noté également un comportement particulier pour les chlorures de baryum et strontium et le bromure de baryum. Les enthalpies de dissolution restent toutes exothermiques sauf pour le chlorure de Baryum dans les solutions d'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 5,5 M.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. Sunner et I. Wadso, *Acta. Chem. Scand.*, 13 (1969) 97-108.
- 2 S. Sunner et I. Wadso, *Science Tools*, 13 (1966) 1-6.
- 3 H. C. Dickinson, *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. News Bull.*, 45 (11) (1915) 189.
- 4 J. Thourey, *Thèse. Lyon*, No IDE 77005.
- 5 E. Calvet, dans *Microcalorimétrie*, Masson, 1956.
- 6 I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927-937.
- 7 V. B. Parker, P. D. Wagmann et W. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note* 270-6.
- 8 E. Lange et H. Strock, *Z. Phys. Chem.*, 152 A (1931) 1.
- 9 J. Raymond, *Communication personnelle*.
- 10 O. J. Samoilov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 51 (1951) 641-644.