

ÉTUDE PAR CALORIMÉTRIE DE LA SOLVATATION DES HALOGÉNURES ALCALINO-TERREUX DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES HALOGÉNÉS CORRESPONDANTS. II. INTERACTIONS IONIQUES EN SOLUTION — NOMBRE D'HYDRATATION DES IONS

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 hydration numbers of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Cl^- , Br^- , I^- determined from the heats of dissolution at infinite dilution in $\text{MX}_2/\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$ solutions agree with the literature values obtained by other methods.

RÉSUMÉ

Le nombre d'hydratation des cations alcalino-terreux et des ions halogénures a été déterminé à partir des enthalpies de dissolution à dilution infinie des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'halogénures d'hydrogène. Les valeurs trouvées sont en accord avec celles de la littérature déterminée par d'autres méthodes.

INTRODUCTION

Nous avons vu que l'enthalpie de dissolution des différents halogénures alcalino-terreux, dans les solutions aqueuses de l'acide halogéné correspondant, dépend de la concentration de ces dernières.

Différentes interprétations ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène. Akhumov¹ considère que les variations des diverses grandeurs thermodynamiques, en fonction de la concentration en acide, sont dues à des changements d'hydratation du cation dans ces milieux. Il ne semble pas qu'une telle conception puisse expliquer les différences d'effets thermiques obtenues en passant de l'eau pure aux solutions acides. Ces variations sont en effet de l'ordre de $10 \text{ kcal mole}^{-1}$, valeurs faibles en comparaison des enthalpies d'hydratation des cations alcalino-terreux (ces énergies étant de $-590 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour le calcium, $-558,4$ pour le strontium, et $-525,4$ pour le baryum).

Nous considérons, comme Kapustinski et Samoilov², que ces variations d'enthalpie de dissolution sont dues à des interactions ioniques, les énergies correspondantes étant en général assez faibles.

Nous étudierons successivement les variations des énergies d'interaction puis les nombres d'hydratation des ions pour différentes concentrations en acide (ce nombre devant rester constant si notre hypothèse est vérifiée).

ENERGIES D'INTERACTIONS IONIQUES

Les interactions ioniques, de nature coulombienne, sont de deux types

(i) M^{2+} -protons: répulsion

(ii) X^- -protons: attraction

Le proton doit être considéré, en solution, sous sa forme hydratée. En fait, compte tenu de la mobilité importante de cet ion, nous supposons, comme Samoïlov³, que le proton n'est pas lié de façon fixe aux molécules d'eau, mais qu'il est réparti de manière statistique sur l'ensemble des molécules d'eau de la solution. Nous considérons en outre, que l'halogénure alcalino-terreux est infiniment dilué. La répartition statistique des protons sur les molécules d'eau est représentée par une fonction $\psi(H^+)$.

Calcul des énergies d'interaction

Nous désignons par:

n_c et n_a , les nombres de molécules d'eau entourant respectivement le cation et l'anion;

R_c et R_a , les distances d'interaction respectives de ces ions et des molécules d'eau. Ces distances sont déterminées en considérant les ions entourés d'une couche monomoléculaire d'eau c'est-à-dire

$$R_c = r_c + R(H_2O)$$

$$R_a = r_a + R(H_2O)$$

r_c et r_a étant les rayons cristallographiques du cation et de l'anion, et $R(H_2O)$, le rayon apparent de l'eau (à l'état solide)

Z , la valence du cation (ici $Z = 2$);

ϵ_0 , la permittivité du vide;

e , la charge de l'électron

$E(+)$ et $E(-)$, les énergies d'interaction eau protonée-cation, et eau protonée-anion, respectivement.

Ces énergies s'exprimeront selon la loi de Coulomb par

$$E(+) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{n_c \psi(H^+) \cdot Z \cdot e^2}{R_c} \right)$$

$$E(-) = Z \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \frac{n_a \psi(H^+) e^2}{R_a} \right)$$

Dans le cas d'un halogénure alcalino-terreux, l'énergie totale d'interaction E s'exprime par $E = E(+) + E(-)$, c'est-à-dire

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(2 \right) \left(\frac{n_c}{R_c} - \frac{n_a}{R_a} \right) \psi(H^+) \quad (1)$$

La relation (1) donnant l'énergie en joules s'écrit

$$E = 2,30 \cdot 10^{-28} \left(2 \frac{n_c}{R_c} - \frac{n_a}{R_a} \right) \psi(H^+)$$

L'énergie d'interaction molaire $\bar{E} = N.E$ est alors

$$\bar{E} = 1,387 \cdot 10^{-4} \left(2 \frac{n_c}{R_c} - \frac{n_a}{R_a} \right) \psi(H^+)$$

Si nous exprimons R_c et R_a en angströms et l'énergie en calories par mole

$$\bar{E} = 3,315 \cdot 10^5 \left(2 \frac{n_c}{R_c} - \frac{n_a}{R_a} \right) \psi(H^+) \quad (2)$$

Si $\Delta H_{298,2}^0/H_2O$ et $\Delta H_{298,2}^0/HX$ représentent respectivement les enthalpies de dissolution des halogénures dans l'eau et l'acide halogéné à dilution infinie, l'énergie d'interaction \bar{E} est donnée par l'expression (3)

$$\bar{E} = \Delta H_{298,2}^0/HX - \Delta H_{298,2}^0/H_2O \quad (3)$$

$\psi(H^+)$ est une fonction de la concentration en acide.

Samoilov (3) étudiant des solutions diluées en acide, considérait $\psi(H^+)$ comme une fonction linéaire de la concentration, hypothèse justifiée dans ce cas, mais inapplicable dans tout le domaine de concentration que nous avons étudié. Nous supposons les acides halogénés totalement dissociés à toutes les concentrations. Dans ces conditions, si m est la molarité en acide et n , le nombre de moles d'eau dans un litre de solution, nous écrirons

$$\psi(H^+) = \frac{m}{n} \quad (4)$$

Si M est la masse molaire de l'acide, et ρ la masse volumique de la solution en grammes par cm^3 , pour un litre de solution

$$1000 \rho = m \cdot M + 18 n \quad (5)$$

Pour les acides halogénés, la variation de masse volumique est proportionnelle à la concentration

$$\Delta \rho = a \cdot m \quad (6)$$

avec

$$\Delta \rho = \rho - \rho_0 \quad (7)$$

ρ_0 étant la masse volumique de l'eau.

Nous prendrons ici $\rho_0 \simeq 1$. Les expressions (4), (5), (6) et (7) conduisent à l'expression de $\psi(H^+)$

$$\psi(H^+) = \frac{18 m}{1000 + m(1000 a - M)}$$

TABLEAU 1

VALEURS DE a ET b POUR LES DIFFÉRENTS ACIDES HALOGÉNÉS

Acide	a	b
HCl	$1,496 \cdot 10^{-2}$	-21,50
HBr	$5,463 \cdot 10^{-2}$	-26,29
HI	$8,845 \cdot 10^{-2}$	-39,46

TABLEAU 2

VALEURS DE $\psi(H^+)$ POUR LES ACIDES HALOGÉNÉS À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS

Acide	m	$\psi(H^+) \cdot 10^3$
HCl	1	18,36
	2	37,62
	3	57,78
	6	124,02
	9	200,88
	12	291,06
HBr	1	18,54
	1,5	28,08
	4,5	91,8
	9	212,22
HI	1,9	36,9
	3,8	80,46
	7,6	197,64

soit en posant

$$b = (1000 a - M)$$

$$\psi(H^+) = \frac{18 m}{1000 + mb}$$

Le Tableau 1 donne les valeurs de a et b pour les différents acides halogénés.

Dans le Tableau 2 nous donnons les valeurs de $\psi(H^+)$ pour les acides halogénés à différentes concentrations.

Résultats expérimentaux

Nous avons représenté sur la Fig. 1 les variations d'enthalpie de dissolution des halogénures en fonction de $\psi(H^+)$. Si l'hypothèse

$$\Delta H_{298}^0 / \text{HX} = \Delta H_{298}^0 / \text{H}_2\text{O} + \bar{E}$$

est vérifiée, les courbes doivent être des droites.

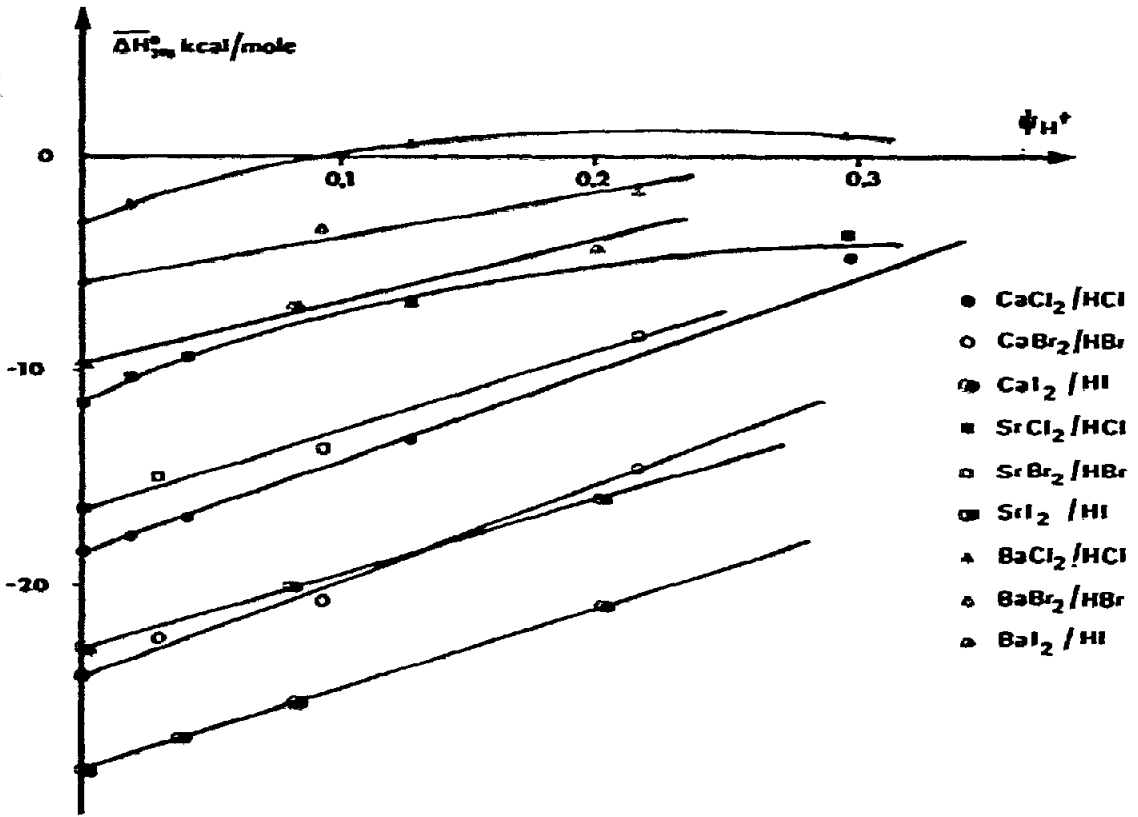


Fig. 1. Variations d'enthalpie de dissolution des halogénures en fonction de $\gamma(\text{H}^+)$.

Nous obtenons effectivement des droites, sauf dans le cas des halogénures de baryum et du chlorure de strontium. Les courbures sont toutefois moins importantes que pour les courbes traduisant la variation de l'enthalpie de dissolution du sel en fonction de la concentration des solutions aqueuses d'acide. Pour la plupart des sels, l'expression (3) représente bien les phénomènes observés.

Détermination des nombres d'hydratation

L'énergie d'interaction fait intervenir les rayons ioniques et les nombres d'hydratation des deux espèces ioniques. Ces nombres peuvent donc être calculés en faisant les hypothèses suivantes.

Le nombre d'hydratation de l'anion ne varie pas.

Des interactions de même type se produisent dans toutes les solutions contenant des protons: la dissolution d'une petite quantité d'halogénure d'hydrogène dans la solution acide de concentration donnée, se traduit au point de vue énergie, par une équation à l'expression (3)

$$\overline{\Delta H}_{\text{diss}} = \overline{\Delta H}_{\text{diss}}/\text{H}_2\text{O} + \Delta(\overline{\Delta H}) \quad (8)$$

$\Delta(\overline{\Delta H})$ représente l'enthalpie d'interaction. Cette quantité est égale à l'enthalpie différentielle de mélange $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$ à la concentration choisie.

TABLEAU 3

VALEURS DE $\Delta(\overline{H})$ POUR HCl, HBr ET HI

Acide	$\Delta(\overline{H})$ (cal mole ⁻¹)
HCl	+ 235
HBr	+ 219
HI	+ 211

TABLEAU 4

VALEURS DES NOMBRES D'HYDRATATION DES IONS HALOGENURES

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
$\gamma(\text{H}^+)$	$18,36 \cdot 10^{-3}$	$18,54 \cdot 10^{-3}$	$18,74 \cdot 10^{-3}$
R_c (Å)	3,18	3,33	3,54
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	7,45	7,81	8,31

TABLEAU 5

NOMBRES D'HYDRATATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

	Milieu					
	HCl 1 N	HCl 6 N	HBr 4,5 N	HBr 9 N	HI 3,8 N	HI 7,6 N
Ca²⁺						
$\gamma(\text{H}^+) \cdot 10^3$	18,36	124,02	91,8	212,22	80,46	197,64
\overline{E} cal mole ⁻¹	1030	6290	3200	9429	2840	7590
$n_{\text{H}_2\text{O}}^{2+}$	5,79	5,79	5,72	5,76	5,73	5,74
Sr²⁺						
$\gamma(\text{H}^+) \cdot 10^3$	18,36	124,02	91,8	212,22	80,46	197,64
\overline{E} cal mole ⁻¹	1233	4690	2853	8144	3000	6940
$n_{\text{H}_2\text{O}}^{2+}$	6,17	6,06	6,05	6,08	6,07	6,02
Ba²⁺						
$\gamma(\text{H}^+) \cdot 10^3$	18,36	124,02	91,8	212,22	80,46	197,64
\overline{E} cal mole ⁻¹	980	2610	2494	4190	1280	5290
$n_{\text{H}_2\text{O}}^{2+}$	6,66	6,62	6,56	6,48	6,52	6,52

L'ion H⁺ est entouré au maximum de 4 molécules d'eau comme le considèrent Akerman⁴ et Bascombe et Bell⁵.

Détermination des nombres d'hydratation des anions. Les enthalpies de dilution des acides halogénés permettent le calcul de $\Delta(\overline{H})$. Nous avons utilisé les données de la littérature⁶.

Les courbes représentant l'enthalpie de dilution en fonction de la concentration en acide sont des droites. Les pentes de ces droites donnent les valeurs de $\Delta(\overline{\Delta H})$ pour chaque acide. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau 3.

D'après les expressions (2) et (8)

$$\Delta(\overline{\Delta H}) = 3,315 \cdot 10^5 \left(\frac{n_{H^+}}{R_{H^+}} - \frac{n_{X^-}}{R_{X^-}} \right) \psi(H^+)$$

n_{H^+} et R_{H^+} étant respectivement le nombre d'hydratation et le rayon en solution du proton

$$n_{H^+} = 4 \quad R_{H^+} = 1,68 \text{ \AA}$$

Dans le Tableau 4, nous donnons les valeurs des nombres d'hydratation des ions halogénures obtenus par cette méthode. Les calculs sont effectués pour une solution molaire d'acide.

Nombre d'hydratation des cations. Nous pouvons déterminer ces nombres en appliquant la même méthode que précédemment. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 5.

De ces mesures, nous pouvons conclure que le nombre d'hydratation des ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ne varie pas de façon sensible avec la concentration en acide halogéné. D'autre part, nous obtenons les mêmes valeurs pour les différents acides halogénés, ces valeurs nous conduisent aux nombres d'hydratation moyens

$$n_{Ca^{2+}} = 5,76 \pm 0,03$$

$$n_{Sr^{2+}} = 6,075 \pm 0,05$$

$$n_{Ba^{2+}} = 6,56 \pm 0,07$$

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Mischenko⁷ et Bernal et Fowler⁸. Ces auteurs ont en effet déterminé que le nombre d'hydratation moyen des ions alcalino-terreux est égal à 6.

CONCLUSION

Les nombres d'hydratation des cations alcalino-terreux ne varient pas avec la concentration en acide comme le montrent les valeurs obtenues. Joly⁹ est arrivé à la même conclusion en ce qui concerne les ions alcalins.

La variation de l'enthalpie de dissolution ne correspond donc pas à un changement d'hydratation, mais à une interaction entre les ions provenant du sel et les molécules d'eau protonée.

Les nombres d'hydratation obtenus sont tous voisins de $n = 6$, valeur correspondant à l'hydratation habituelle de ces cations alcalino-terreux dans les sels cristallisés.

Les interactions ioniques ne modifient pas le nombre d'hydratation, mais il est certain que les champs électriques créés au voisinage des protons vont agir sur la couronne d'hydratation des ions et la déformer. Cette action se traduit par une variation du volume molaire du sel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. I. Akhmedov, *Zh. Fiz. Khim.*, 47 (1973) 2303-2305.
- 2 A. F. Kapustinski et O. Y. Samoïlov, *J. Phys. Chem.*, 26 (1952) 918.
- 3 O. J. Samoïlov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 81 (1951) 641-644.
- 4 A. Akerman, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 180-193.
- 5 K. N. Bascombe et R. P. Bell, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 158-161.
- 6 Y. B. Parker, D. D. Wagmann et W. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 270-6*.
- 7 K. P. Mischenko, *Zh. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 1736-1760.
- 8 J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 515-548.
- 9 R. D. Joly, *Thèse*, Lyon, 1974.