

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HALOGENURES ALCALINO-TERREUX DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'HALOGENURES ALCALINS CORRESPONDANTS

G. PERACHON et J. THOUREY

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A. associé au C.N.R.S. No. 116,
Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue Albert Einstein, 69621
Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 23 mars 1979)

ABSTRACT

The enthalpies of dissolution of alkali-earth halides in aqueous solutions of alkali halides have been measured for a wide range of alkali-earth halide and alkali halide concentrations.

RESUME

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution des halogénures alcalino-terreux dans les solutions d'halogénures alcalins correspondants pour un grand domaine de concentration en halogénure alcalino-terreux et en halogénure alcalin. Ces valeurs sont comparées aux enthalpies de dissolution dans l'acide halogéné correspondant à même concentration. L'enthalpie de dissolution est d'autant plus exothermique que le cation alcalin est plus gros.

INTRODUCTION

Dans un travail antérieur [1] nous avons constaté que la concentration en acide halogéné a une grande influence sur l'enthalpie de dissolution des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acide halogéné correspondant. Nous avons pu montrer [2] que cette action est due à des forces d'origine électrostatique créées par les protons au sein de la solution.

Le champ électrique dû à une particule chargée étant d'autant plus intense, à charge égale, que la particule est plus petite, les ions alcalins qui ont la même charge que le proton, mais une taille plus importante, vont créer à leur voisinage un champ électrique plus faible, l'énergie d'interaction sera alors plus faible en milieu halogénure alcalin qu'en milieu acide.

ENTHALPIES DE DISSOLUTION

Toutes les mesures ont été effectuées grâce à un calorimètre LKB 8700 dont le principe a été décrit par Sunner et Wadso [3,4]. Nous avons déter-

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution de CaCl_2 dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
CaCl₂/LiCl	
1 M	-17.94 ± 0.40
3 M	-16.35 ± 0.30
6 M	-14.58 ± 0.30
CaCl₂/NaCl	
1 M	-18.01 ± 0.30
3 M	-18.14 ± 0.25
6 M	-17.44 ± 0.17
CaCl₂/KCl	
1 M	-18.18 ± 0.20
1.5 M	-18.43 ± 0.30
3 M	-19.06 ± 0.30
CaCl₂/CsCl	
0.8 M	-18.24

TABLEAU 2

Enthalpie de dissolution de BaCl_2 dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
BaCl₂/LiCl	
1 M	-2.27
3 M	-1.5
6 M	-3.97
BaCl₂/NaCl	
1 M	-2.87
3 M	-2.77
5.5 M	-2.72
BaCl₂/KCl	
1 M	-3.1
3 M	-3.8

TABLEAU 3

Enthalpie de dissolution de CaBr_2 dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
CaBr₂/NaBr	
1 M	-24.33 ± 0.50
3 M	-23.51 ± 0.20
6 M	-20.5 ± 0.20
CaBr₂/KBr	
1 M	-24.7 ± 0.50
3 M	-24.41
6 M	-21.42

miné les chaleurs de dissolution des divers halogénures alcalino-terreux dans les solutions d'halogénures alcalins aux mêmes concentrations que les acides halogénés correspondants. Ces mesures ont toutes été effectuées à 25°C avec des concentrations de 10^{-2} mole d'halogénure alcalino-terreux par litre de solution. L'ensemble des résultats est donné par les Tableaux 1–8 en kcal mole⁻¹ de sel.

TABLEAU 4

Enthalpie de dissolution de SrBr₂ dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
SrBr₂/NaBr	
1 M	-16.3 ± 0.20
3 M	-15.95 ± 0.20
6 M	-15.1 ± 0.20
SrBr₂/KBr	
1 M	-16.5 ± 0.20
3 M	-16.6 ± 0.20
6 M	-17.9 ± 0.30

TABLEAU 5

Enthalpie de dissolution de BaBr₂ dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
BaBr₂/NaBr	
1 M	-5.84 ± 0.09
3 M	-5.57 ± 0.25
6 M	-4.84 ± 0.30
BaBr₂/KBr	
1 M	-6.03 ± 0.09
3 M	-6.68 ± 0.04
6 M	-7.40 ± 0.01

TABLEAU 6

Enthalpie de dissolution de CaI₂ dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
CaI₂/LiI	
1 M	-27.11 ± 0.30
4 M	-26.46 ± 0.60
CaI₂/NaI	
1 M	-27.08 ± 0.40
4 M	-26.78 ± 0.20
CaI₂/KI	
1 M	-27.36 ± 0.30
3 M	-27.66 ± 0.90
6 M	-27.98 ± 0.70

TABLEAU 7

Enthalpie de dissolution de SrI_2 dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
SrI_2/LiI	
1 M	-22.57 ± 0.30
4 M	-21.49 ± 0.20
SrI_2/NaI	
1 M	-22.9 ± 0.70
4 M	-22.7 ± 0.90
SrI_2/KI	
1 M	-21.6 ± 0.40
3 M	-24.41 ± 0.10
6 M	-25.86 ± 0.20

ENTHALPIES DE DILUTION

Afin de déterminer les enthalpies de dissolution à dilution infinie, il est nécessaire de connaître les enthalpies de dilution des différents systèmes. Les mesures ont été effectuées à 25°C grâce à un calorimètre LKB 10700 [5] muni de pompes à seringues. L'ensemble des résultats est donné par les Tableaux 9–13. A titre indicatif nous donnons Fig. 1 les courbes représentatives de la dilution de CaCl_2 dans différentes solutions de chlorures alcalins. Grâce à ces valeurs, nous pouvons déterminer les enthalpies de dissolution à dilution infinie des halogénures alcalino-terreux dans les différentes solutions d'halogénures alcalins par la méthode que nous avons déjà décrite [1]. Nous donnons dans le Tableau 14 quelques valeurs de ces enthalpies de dissolution, ainsi que celles concernant les acides halogénés à même concentration, en kcal mole⁻¹. Sur les Figs. 2–9 sont représentées les courbes traduisant les variations d'enthalpies de dissolution pour les différents systèmes $\text{MX}_2/\text{M}'\text{X}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M}' = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

TABLEAU 8

Enthalpie de dissolution de BaI_2 dans les solutions de chlorures alcalins

Système	ΔH dissolution (kcal mole ⁻¹)
BaI_2/LiI	
1 M	-9.51 ± 0.40
4 M	-12.36 ± 0.60
BaI_2/NaI	
1 M	-9.67 ± 0.30
4 M	-10.7 ± 0.40
BaI_2/KI	
1 M	-10.0 ± 0.50
3 M	-11.42 ± 0.15
4 M	-12.31 ± 0.60

TABLEAU 9

Enthalpies de dilution de CaCl_2 dans les systèmes $\text{CaCl}_2/\text{M}'\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$)

Concentration (CaCl_2) mole/l	ΔH_{dil} cal mole ⁻¹ de 1 mole/l \rightarrow (CaCl_2) dans:					
	LiCl 1 M	LiCl 3 M	NaCl 1 M	NaCl 3 M	KCl 1 M	KCl 3 M
1	0	0	0	0	0	0
0.316	-205	-371	-211	-354	-184	-245
0.156	-254	-448.5	-294	-419	-229.5	-295
0.079	-291	-506	-329	-506	-268	-328
0.043	-321	-537	-340	-511	-276	-298
0.0158	-347	-631	-362	-612	-310	+45
0.0079	-364	-627			-322	+101

TABLEAU 10

Enthalpies de dilution de BaCl_2 dans les systèmes $\text{BaCl}_2/\text{M}'\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$)

Concentration (BaCl_2) mole/l	ΔH_{dil} cal mole ⁻¹ de 1 mole/l \rightarrow (BaCl_2) dans:		
	LiCl 1 M	NaCl 1 M	KCl 1 M
1	0	0	0
0.316	-21	-25.5	-13.97
0.156	-26.2	-33	-9.2
0.0793	-35.5	-43	-11.2
0.043	-38.3	-46.2	-9.8
0.0158	-67.3	-52.7	-19.9
0.0079			

TABLEAU 11

Enthalpies de dilution de CaI_2 dans les systèmes $\text{CaI}_2/\text{M}'\text{I}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$)

Concentration (CaI_2) mole/l	ΔH_{dil} cal mole ⁻¹ de 1 mole/l \rightarrow (CaI_2) dans:				
	LiI 1 M	LiI 4 M	NaI 1 M	NaI 4 M	KI 1 M
1	0	0	0	0	0
0.316	-55	-224	-81.6	-466.7	-100.8
0.156	-60.4	-309.8	-104.9	-610.6	-124.8
0.079	-56.2	-438.5	-128.5	-731.4	-158.8
0.043	-29.7	-579.2	-143	-798.5	-178.4
0.0158	+23.7	-851.4	-188.8	-823	-234.2
0.0079		-1695	-294.6		-316.4

DISCUSSION DES RESULTATS

Les courbes 2 à 9 montrent l'influence de la concentration en halogénure alcalin sur l'enthalpie de dissolution des halogénures alcalino-terreux. Nous constatons que cette enthalpie décroît lorsqu'on passe d'une solution de sel

TABLEAU 12

Enthalpies de dilution de SrI_2 dans les systèmes $\text{SrI}_2/\text{M}'\text{I}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$)

Concentration (SrI_2) mole/l	ΔH_{dil} cal/mole de 1 mole/l \rightarrow (SrI_2) dans:					
	LiI 1 M	LiI 4 M	NaI 1 M	NaI 4 M	KI 1 M	KI 3 M
1	0	0	0	0	0	0
0.316	+79.5	-98.5	+33.4	-355.5	+69.4	
0.156	+101.6	-106	+37.1	-454.4	+65	-73.6
0.0793	+118.2	-135.8		-501.4	+50.6	-82.6
0.043	+109	-179.2	+60.1	-500	+29.8	-58.2
0.0158	+174.4	-361	+52.4	-603		-79.5
0.0079		-696				-254

TABLEAU 13

Enthalpies de dilution de BaI_2 dans les systèmes $\text{BaI}_2/\text{M}'\text{I}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$)

Concentration (BaI_2) mole/l	ΔH_{dil} cal/mole de 1 mole/l \rightarrow (BaI_2) dans:		
	LiI 1 M	NaI 1 M	KI 1 M
1	0	0	0
0.316	+235.6	+240.9	+219
0.156	+330.9	+316.9	
0.079	+418.8	+486.5	+405.3
0.043	+625	+667.5	+630.9
0.0158			+976.6

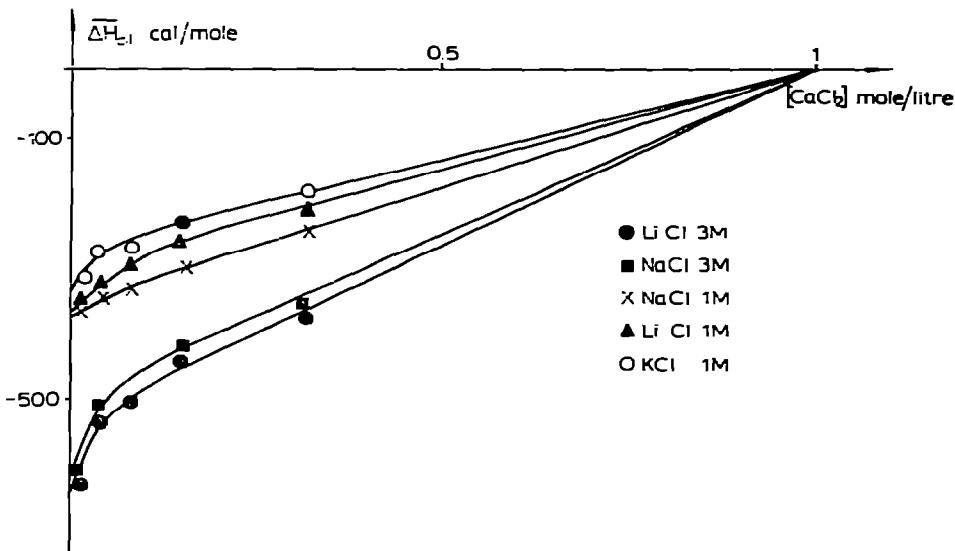
Fig. 1. $\overline{\Delta H}_{\text{dil}} = f([\text{CaCl}_2])$.

TABLEAU 14

Enthalpies de dissolution à dilution infinie des halogénures alcalino-terreux dans les solutions d'halogénures en kcal mole⁻¹

Concentration	Milieu	Sel		
		CaCl ₂	BaCl ₂	
1 M	HCl/H ₂ O	-17.86 ± 0.20	-2.13 ± 0.05	
	LiCl/H ₂ O	-17.88 ± 0.40	-2.32 ± 0.05	
	NaCl/H ₂ O	-18.15 ± 0.30	-2.83 ± 0.05	
	KCl/H ₂ O	-18.2 ± 0.30	-3.05 ± 0.05	
3 M	HCl/H ₂ O	-16.32 ± 0.20	-1.05	
	LiCl/H ₂ O	-16.85 ± 0.30	-1.5	
	NaCl/H ₂ O	-18.2 ± 0.30	-2.77	
	KCl/H ₂ O	-18.96 ± 0.30	-3.8	
1 M	HI/H ₂ O	-28	-8.85	-22.4
	LiI/H ₂ O	-26.91 ± 0.30	-9.65 ± 0.40	-22.62 ± 0.80
	NaI/H ₂ O	-27.19 ± 0.40	-9.82 ± 0.30	-22.98 ± 0.70
	KI/H ₂ O	-27.4 ± 0.30	-10.04 ± 0.50	-21.6 ± 0.40
4 M	HI/H ₂ O	-25.2	-6.65	-20.2
	LiI/H ₂ O	-26.61 ± 0.60	-12.6 ± 0.60	-22.09 ± 0.20
3 M	NaI/H ₂ O	-26.8 ± 0.20	-10.7 ± 0.40	-23 ± 0.40
	KI/H ₂ O	-27.7 ± 0.90	-11.43 ± 0.15	-24.7 ± 0.70
1 M	HBr/H ₂ O	-23.3	-15.8	-5.3
	NaBr/H ₂ O	-24.33	-16.3	-5.84
	KBr/H ₂ O	-24.7	-16.5	-6.03
	3 M	HBr/H ₂ O	-21.7	-14.4
6 M	NaBr/H ₂ O	-23.51	-15.95	-5.57
	KBr/H ₂ O	-24.41	-16.6	-6.68
6 M	HBr/H ₂ O	-19	-12.1	-2.72
	NaBr/H ₂ O	-20.5	-15.1	-4.84
	KBr/H ₂ O	-21.42	-17.9	-7.40

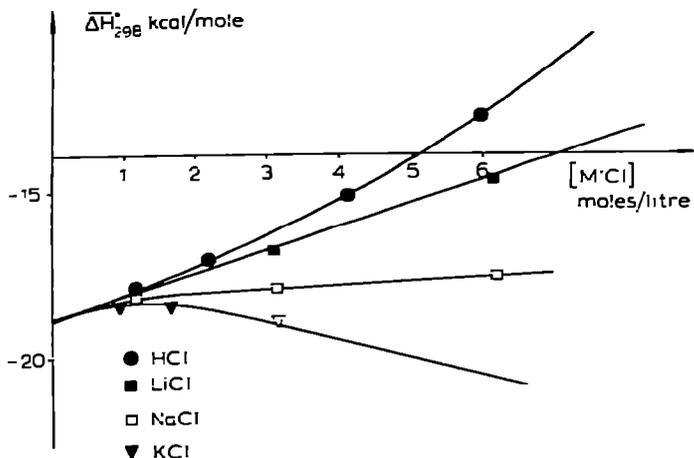


Fig. 2. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} \text{diss CaCl}_2 = f([\text{M}'\text{Cl}])$.

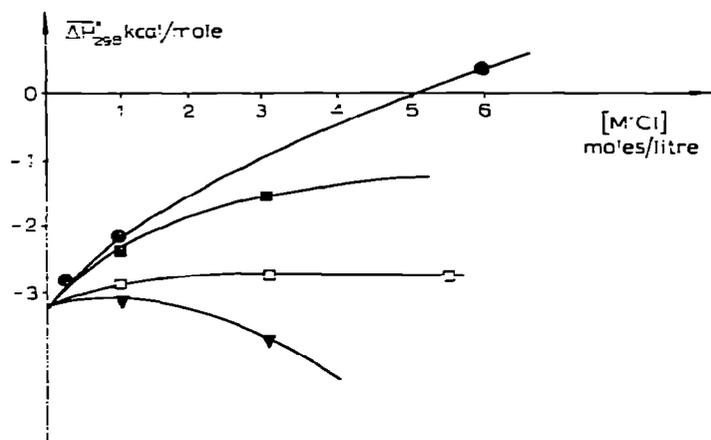


Fig. 3. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} \text{diss BaCl}_2 = f([M'Cl])$.

de lithium à une solution de sel de potassium. Dans tous les cas, l'enthalpie de dissolution dans les solutions d'halogénures alcalins est inférieure à celle mesurée dans les solutions d'acide halogéné.

Ces résultats confirment l'hypothèse que nous avons faite concernant l'énergie d'interaction. Cette énergie devient de plus en plus faible quand on passe de H^+ à K^+ . Toutefois, l'enthalpie de dissolution doit rester supérieure à celle observée pour l'eau pure. Ceci est vérifié pour de nombreux systèmes, sauf pour les dissolutions dans les solutions d'halogénures de potassium. Ce phénomène peut s'expliquer par la théorie de "l'hydratation négative" développée par Samoilov [6—8] et par Golik et al. [9].

Un ion normalement hydraté retient les molécules d'eau à son voisinage, cette rétention diminuant la possibilité de déplacement de ces molécules d'eau. Dans le cas de "l'hydratation négative", les molécules d'eau sont moins retenues au voisinage de l'ion que dans la structure de l'eau pure. Les molécules sont alors plus mobiles qu'au sein du solvant. Dans ces conditions, l'énergie nécessaire pour que les molécules d'eau approchent la cation alcalino-terreux, est plus faible puisque ces molécules sont moins retenues que dans le solvant pur.

De ce fait, l'énergie de dissolution diminue. L'influence de cette hydratation négative n'est sensible que pour des concentrations suffisantes en K^+ ,

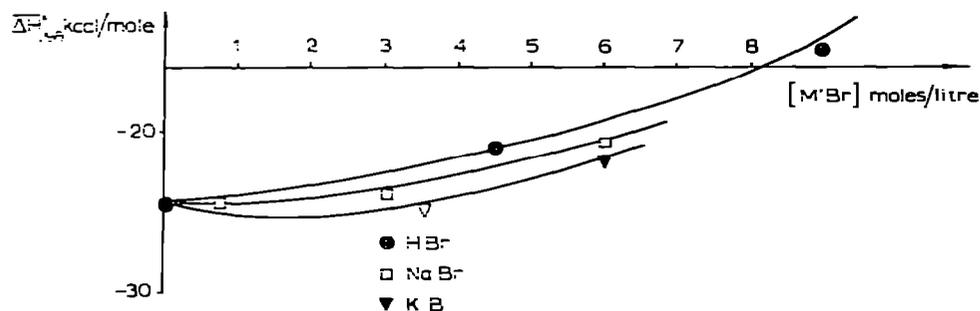


Fig. 4. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} \text{diss CaBr}_2 = f([M'Br])$.

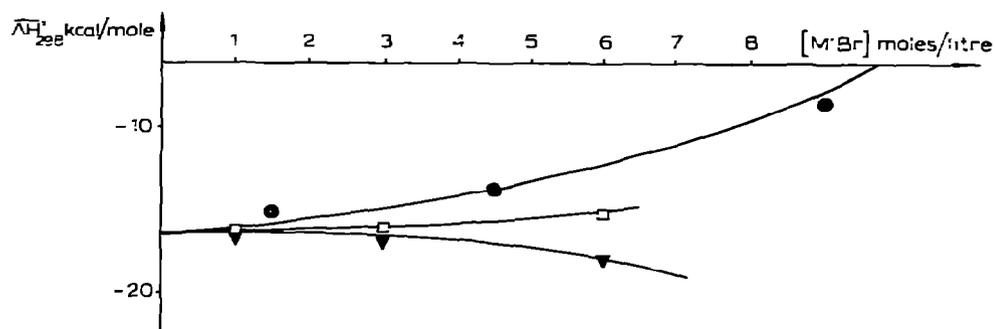


Fig. 5. $\overline{\Delta H}_{298}^0$ diss $\text{SrBr}_2 = f([\text{M}'\text{Br}])$.

concentrations pour lesquelles le cation alcalino-terreux a une probabilité importante de rencontrer des molécules d'eau moins liées que dans le solvant pur.

CONCLUSION

Dans nos précédents travaux [2], nous avons montré que l'enthalpie de dissolution des sels alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acides halo-

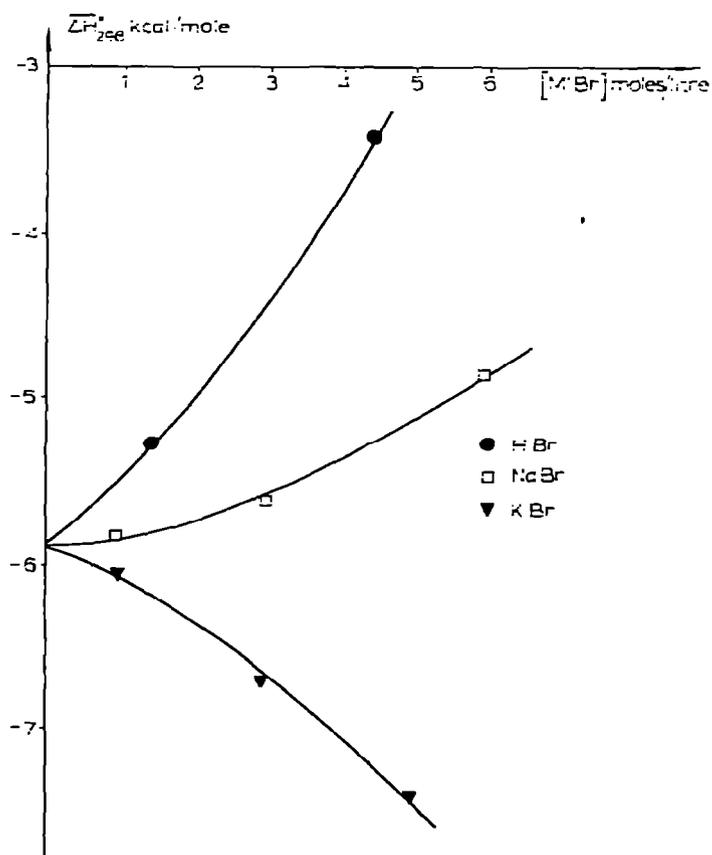


Fig. 6. $\overline{\Delta H}_{298}^0$ diss $\text{BaBr}_2 = f([\text{M}'\text{Br}])$.

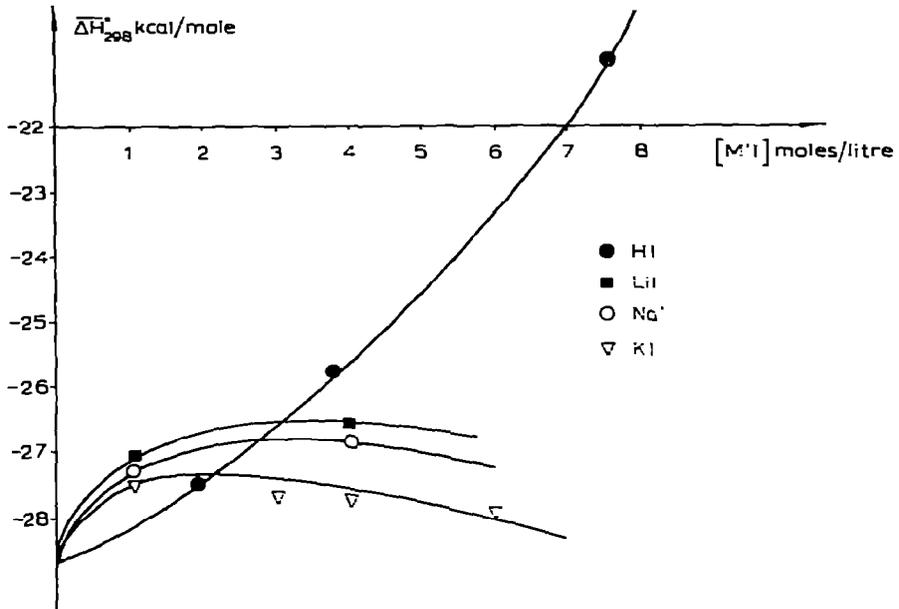


Fig. 7. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ}$ diss $CaI_2 = f([M'I])$.

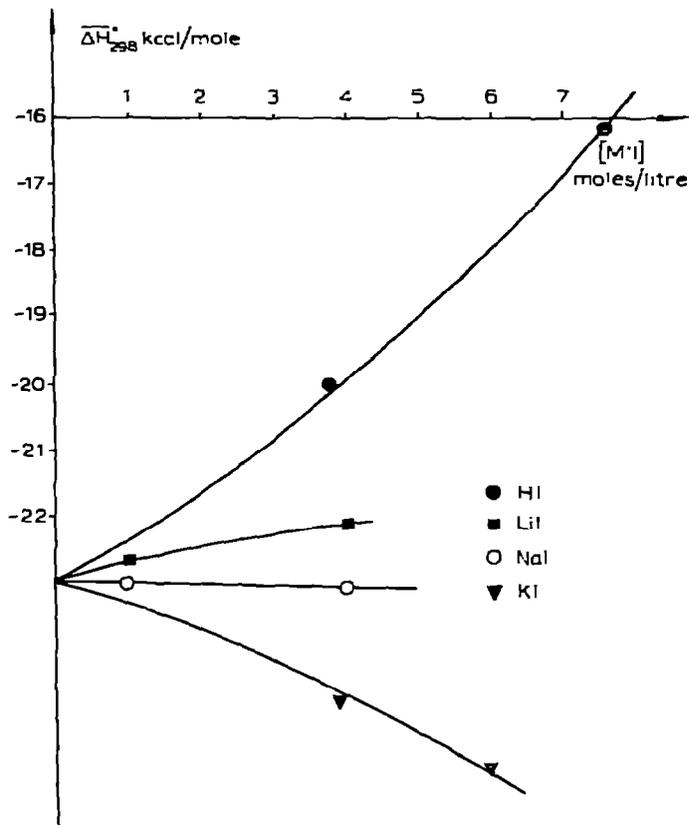


Fig. 8. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ}$ diss $SrI_2 = f([M'I])$.

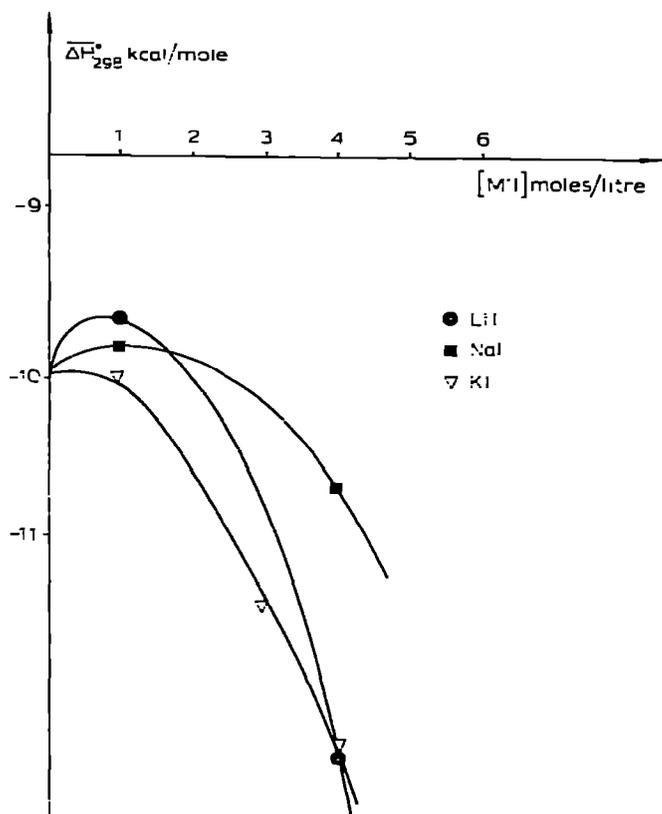


Fig. 9. $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ}$ diss BaI₂ = f([M'I]).

généralisés correspondants dépendait très fortement de la concentration de l'acide. Cette enthalpie de dissolution $\Delta H_{298}^{\circ}/HX$ peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie de dissolution dans l'eau par l'expression

$$\Delta H_{298}^{\circ}/HX = \Delta H_{298}^{\circ}/H_2O + \overline{E}$$

où \overline{E} représente l'énergie d'interaction ionique dans la solution. Nous avons démontré que cette énergie d'interaction est fonction du champ électrique créé par les cations présents dans la solution, et à charge égale du rayon de ce cation. Nous constatons que cette énergie diminue quand le rayon du cation alcalin augmente, ce qui est en accord avec les hypothèses formulées.

Cette diminution de l'énergie d'interaction ionique s'accompagne d'une solvataion plus "facile" des cations alcalino-terreux, les molécules d'eau étant en effet plus libres au sein d'une solution d'halogénure alcalin qu'au sein de la solution d'halogénure d'hydrogène correspondant, en particulier dans le cas des halogénures de potassium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Perachon et J. Thourey, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 111.
- 2 G. Perachon et J. Thourey, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 125.

- 3 S. Sunner et I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 4 S. Sunner et I. Wadso, *Sci. Tools*, 13 (1966) 1.
- 5 I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- 6 O.J. Samoilov, *Nachr. Akad. Wiss. U.S.S.R.*, 2 (1953) 242.
- 7 O.J. Samoilov, *Nachr. Akad. Wiss. U.S.S.R.*, 1 (1945) 30.
- 8 O.J. Samoilov, *Ber. Akad. Wiss. U.S.S.R.*, 77 (1951) 633.
- 9 A.S. Golik, A.W. Oristschenko et A.I. Artemtschenko, *Ber. Akad. Wiss. U.S.S.R.*, 5 (1955) 465.