

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DES HALOGENURES DE RUBIDIUM ET CESIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES HALOGENES CORRESPONDANTS

J. THOUREY et G. PERACHON

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 10 janvier 1980)

ABSTRACT

The heats of dissolution and dilution of rubidium and cesium halides in aqueous solutions of the corresponding halogen acid have been measured for a wide range of acid and salt concentrations. The hydration numbers of Rb^+ and Cs^+ have been determined from the heats of dissolution at infinite dilution.

RESUME

Les enthalpies de dissolution et de dilution des halogénures de rubidium et césium dans les solutions aqueuses d'acide halogéné correspondant ont été mesurées pour un large domaine de concentration en sel et en acide. A partir des enthalpies de dissolution à dilution infinie de ces sels, nous avons déterminé les nombres d'hydratation du rubidium et du césium.

INTRODUCTION

Lors de nos travaux sur les systèmes halogénure alcalino-terreux—acide halogéné correspondant—eau [1], nous avons pu, à partir des enthalpies de dissolution, déterminer les nombres d'hydratation des différents ion présents dans la solution [2]. Un même type de calcul avait permis à Joly [3] de déterminer les nombres d'hydratation de Li^+ , Na^+ et K^+ dans de telles solutions. Afin de compléter ces études, nous avons déterminé par la même méthode les nombres d'hydratation de Rb^+ et Cs^+ dans ces milieux.

Nous avons ainsi étudié les systèmes $\text{RbCl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbBr}/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbI}/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsCl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsBr}/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CsI}/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations en acide de ces solutions varient de 0 à 12 moles l^{-1} pour HCl , 0–9 moles l^{-1} pour HBr et 0–8 moles l^{-1} pour HI .

Ces solutions acides ont été préparées à partir de produits "Carlo Erba" pour analyse. Les halogénures de rubidium et césium sont des produits "Merck Suprapur", séchés sous vide, d'abord à température ambiante puis

jusqu'à 250°C. Il sont alors manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

APPAREILLAGE

Les enthalpies de dissolution de ces sels ont été mesurées grâce à un calorimètre LKB 8700, déjà décrit, mis au point par Sunner et Wadsö [4]. La quantité de sel dissoute étant d'environ 10^{-3} mole pour 100 cm³ de solution. Les enthalpies de dilution ont été déterminées grâce à un calorimètre LKB 10700 dont le principe a été décrit par Wadsö [5]. Les réactifs sont injectés à l'aide de pompes à seringues Braun étalonnées et placées dans une enceinte thermorégulée. Ces deux appareils permettent d'obtenir une précision de 1% sur les résultats.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les mesures ont été effectuées à 25°C. Les enthalpies de dissolution ont été effectuées à une concentration d'environ 10^{-3} mole de sel dans 100 cm³ de solution. Les enthalpies de dilution ont été mesurées par mélange de solutions concentrées de ces sels et de solutions d'acides halogénés. Grâce à ces différents résultats, il est possible de déterminer l'enthalpie de dissolution à dilution infinie en appliquant la méthode de calcul que nous avons déjà décrite [1].

Les Tableaux 1—3 donnent les enthalpies de dissolution à dilution infinie pour chacun des systèmes envisagés. Dans le Tableau 4, nous comparons nos résultats à ceux donnés par la littérature [6,7] en ce qui concerne les dissolutions des différents sels dans l'eau. Nos résultats sont en bon accord avec ces valeurs.

L'ensemble de nos résultats est donné par les courbes de la Fig. 1 où

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution à dilution infinie de RbCl et CsCl (en cal mole⁻¹ de sel)

Milieu	ΔH_{298}^0 (cal mole ⁻¹)	
	RbCl	CsCl
H ₂ O	+4125	+4167,4
H ₂ O/HCl		
0,5 N	+4226	+4093,7
1 N	+4220	+4089,4
1,5 N	+4138	—
2 N	+4075	+3835
3 N	+3950	+3619
6 N	+3515	+2890
12 N	+2059	+910

TABLEAU 2

Enthalpie de dissolution à dilution infinie de RbBr et CsBr (en cal mole⁻¹ de sel)

Milieu	$\Delta H_{298\infty}^0$ (cal mole ⁻¹)	
	RbBr	CsBr
H ₂ O	+5356	+6249
H ₂ O/HBr		
0,45 N	+5318	+6169
0,9 N	+5133	+5974
1,8 N	+5003	+5588
4,54 N	+4188	+4333
8,82 N	+2904	+2470

TABLEAU 3

Enthalpie de dissolution à dilution infinie de RbI et CsI (en cal mole⁻¹ de sel)

Milieu	$\Delta H_{298\infty}^0$ (cal mole ⁻¹)	
	RbI	CsI
H ₂ O	+6054	+7974
H ₂ O/HI		
0,95 N	+5669	+7167
1,89 N	+5370	+6733
2,84 N	+4984	+6144
3,78 N	+4487	+5397
6,06 N	+3787	+4060
7,57 N	+3032	+3224

TABLEAU 4

Enthalpies de dissolution dans l'eau (cal mole⁻¹)

Réf.	Sel					
	RbCl	CsCl	RbBr	CsBr	RbI	CsI
Nos résultats	+4125	+4167,4	+5356	+6241	+6053,7	+7973,7
6	+4130	+4250	+5230	+6210	+6000	+7970
7	+4064	+4108				

les enthalpies de dissolution à dilution infinie du sel ont été portées en fonction de la concentration en acide halogéné.

ENERGIES D'INTERACTIONS IONIQUES

Nous constatons grâce aux résultats précédents que les enthalpies de dissolution du sel varient de façon importante avec la concentration de l'acide

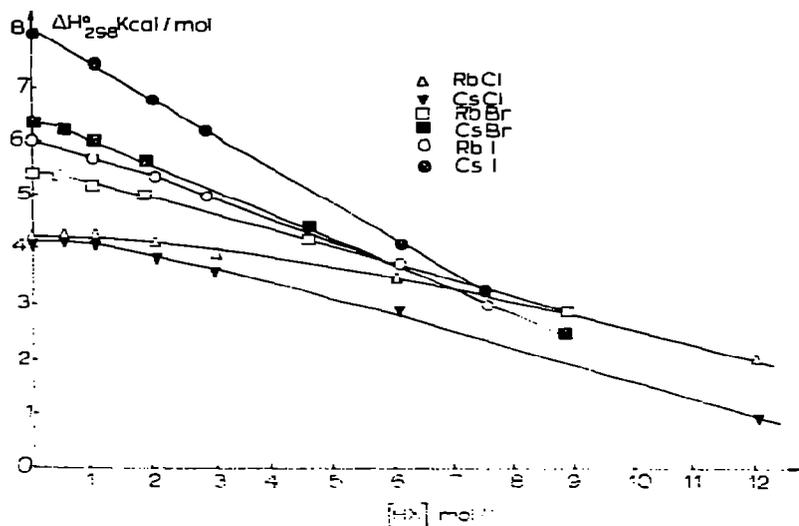


Fig. 1. ΔH_{298}° vs. $l([HX])$.

halogéné. Différentes interprétations ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène. Akhumov [8] considère que ces variations sont dues à des changements d'hydratation du cation. En fait, comme nous l'avons déjà noté [2], ces variations sont trop faibles pour qu'elles puissent être imputées à de tels phénomènes. Nous considérons donc, comme Kapustinski et Samoïlov [9] que ces variations d'enthalpie de dissolution sont dues à des interactions ioniques.

Les interactions ioniques, de nature coulombienne, sont de deux types: (i) M^{2+} —protons: répulsion; et (ii) X^{-} —protons: attraction.

Le proton doit être considéré, en solution, sous la forme hydratée. En fait, compte tenu de la mobilité importante de cet ion, nous supposons, comme Samoïlov [10] 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, c'est-à-dire: $R_c = r_c + R(H_2O)$ et $R_a = r_a + R(H_2O)$, 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; 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

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

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

Dans le cas d'un halogénure alcalin, l'énergie totale d'interaction est $E = E(+)+E(-)$

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

En exprimant R_c et R_a en Å et l'énergie en cal, nous obtenons pour une mole de sel

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

Si $\overline{\Delta H}_{298^\infty}^0/\text{H}_2\text{O}$ et $\overline{\Delta H}_{298^\infty}^0/\text{HX}$ 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)

$$\bar{E}=\overline{\Delta H}_{298^\infty}^0/\text{HX}-\overline{\Delta H}_{298^\infty}^0/\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

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

Samoïlov [10] 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 1 l 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 g cm^{-3} , pour 1 l de solution

$$1000\rho=mM+18n \quad (5)$$

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

$$\Delta\rho=am \quad (6)$$

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)–(7) conduisent à l'expression de $\psi(H^+)$

$$\psi(H^+)=\frac{1}{1000+m(1000a-M)}$$

TABLEAU 5

Valeurs de a et b pour les différents acides halogénés

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

soit en posant

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

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

Le Tableau 5 donne les valeurs de a et b pour les différents acides halogénés. Dans le Tableau 6 nous donnons les valeurs de $\psi(H^+)$ pour les acides halogénés à différentes concentrations.

Résultats expérimentaux

Nous avons représenté sur la Fig. 2 les variations d'enthalpie de dissolution des halogénures en fonction de $\psi(H^+)$. Si l'hypothèse

$$\Delta H_{298}^0/HX = \Delta H_{298}^0/H_2O + \bar{E}$$

est vérifiée, les courbes doivent être des droites. Nous constatons que pour l'ensemble des sels, nous obtenons des droites; l'expression ci-dessus traduit donc bien les phénomènes au sein de la solution.

TABLEAU 6

Valeurs de $\psi(H^+)$ pour les acides halogénés à différentes concentrations

Acide	m	$\psi(H^+) (\times 10^3)$
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

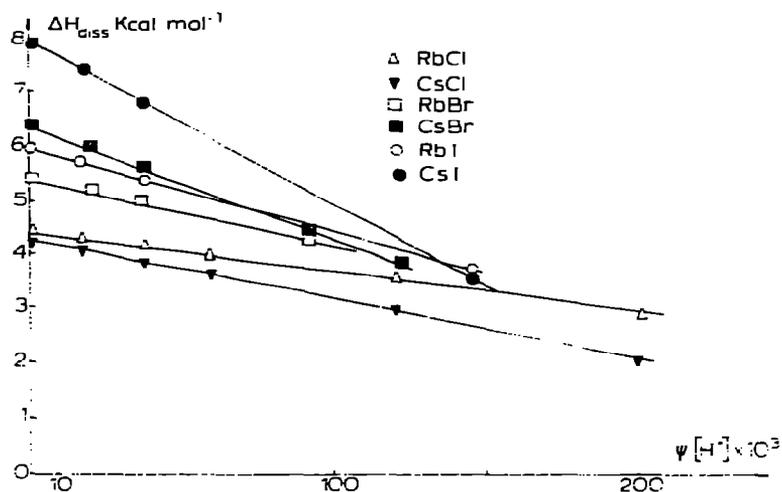


Fig. 2. ΔH_{diss} vs. $f(\psi[H^+])$.

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 analogue 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

TABLEAU 7

Valeurs de $\Delta(\overline{\Delta H})$ pour HCl, HBr et HI

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

TABLEAU 8

Valeurs des nombres d'hydratation des ions halogénures

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
$\psi(\text{H}^+)$	$18,36 \times 10^{-3}$	$18,54 \times 10^{-3}$	$18,74 \times 10^{-3}$
$R_a(\text{Å})$	3,18	3,33	3,54
n_a	7,45	7,81	8,31

TABLEAU 9
 Nombres d'hydratation de Rb⁺ et Cs⁺

	Milieu														
	HCl					HBr					HI				
	1 N	2 N	6 N	12,02	18,54	1 N	4,5 N	91,8	17,68	36,8	1,89 N	6,06 N	6,06 N		
$\psi(H^+) \times 10^3$	18,36	37,62	124,02	18,54	91,8	17,68	36,8	148,2							
Rb ⁺															
\bar{E} (cal mole ⁻¹)	94,86	-50,1	-611	-223,7	-1168,7	-384,1	-683	-2466,5							
n_{Rb^+}	6,67	6,62	6,59	6,53	6,53	6,16	6,48	6,49							
Cs ⁺															
\bar{E} (cal mole ⁻¹)	-61,85	-312,9	-1270,6	-267,4	-1908,8	-506,7	-1240,6	-3913,1							
n_{Cs^+}	7,29	7,19	7,17	7,14	7,09	7,01	6,96	7,02							

l'enthalpie différentielle de mélange HX/H₂O à la concentration choisie.

L'ion H⁺ est entouré au maximum de 4 molécules d'eau comme le considèrent Ackermann [11] et Bascombe et Bell [12].

Détermination des nombres d'hydratation des anions. Les enthalpies de dilution des acides halogénés permettent le calcul de $\Delta(\overline{\Delta H})$. Nous avons utilisé les données de la littérature [6]. 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 7.

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

Dans le Tableau 8 nous donnons les valeurs des nombres d'hydratation des ions halogénés obtenus par cette méthode. Les calculs sont effectués pour une solution molaire d'acide.

Nombre d'hydratation des cations. Grâce aux nombres d'hydratation des anions ainsi déterminés, nous avons pu calculer les nombres d'hydratation des cations Rb⁺ et Cs⁺.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 9. Nous constatons que le nombre d'hydratation de Rb⁺ et Cs⁺ ne varie pas de façon sensible avec la concentration en acide halogéné et que de la même manière, les valeurs obtenues sont identiques pour les différents acides. Ces résultats nous conduisent aux nombres d'hydratation moyens: $n_{Rb^+} = 6,54 \pm 0,06$; $n_{Cs^+} = 7,10 \pm 0,09$.

CONCLUSION

Les nombres d'hydratation de Rb⁺ et Cs⁺ ne varient pas avec la concentration en acide comme le montrent les valeurs obtenues. Ce résultat confirme nos précédentes observations concernant les cations alcalino-terreux [2] et celles de Joly [3] sur les autres cations alcalins.

La variation de l'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration en acide halogéné ne correspond donc pas à un changement d'hydratation mais à des interactions de nature électrostatique entre les ions provenant du sel et les molécules d'eau protonée.

Ainsi que nous l'avons déjà observé, les interactions ioniques ne modifient pas le nombre d'hydratation mais les champs électriques dus aux protons vont agir sur la couronne d'hydratation des ions et la déformer. Cette déformation se traduisant par une variation de volume molaire du sel en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Perachon et J. Thourey, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 112.
- 2 G. Perachon et J. Thourey, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 125.
- 3 R. Joly, Thèse, Lyon, 1974.
- 4 S. Sunner et J. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 5 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- 6 V.B. Parker, D.D. Wagmann et W.H. Evans, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note* 270-6.
- 7 G.K. Johnson et K.H. Gayer, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1) (1979) 41.
- 8 E.I. Akhumov, *Zh. Fiz. Khim.*, 47 (1973) 2303.
- 9 A.F. Kapustinski et O.Y. Samoïlov, *J. Phys. Chem.*, 26 (1952) 918.
- 10 O.Y. Samoïlov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 81 (1951) 641.
- 11 A. Ackermann, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 180.
- 12 K.N. Bascombe et R.P. Bell, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 158.