

ENTHALPIES DE FORMATION DES HYDROXYNITRATES DE ZINC

JEAN PAUL AUFFREDIC ET DANIEL LOUËR

*Université de Rennes, Laboratoire de Cristallochimie, E.R.A. n° 139,
Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes-Cedex (France)*

(Reçu le 30 décembre 1975)

ABSTRACT

The standard enthalpies of reaction of four zinc hydroxide nitrates $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ and zinc oxide with a solution of nitric acid (2N) were measured in a solution calorimeter. These results, combined with auxiliary thermochemical values from the literature, yielded values of -429.34 , -442.41 , -897.41 and -750.70 kcal mol⁻¹, respectively, for the molar enthalpies of formation of these zinc hydroxide nitrates.

RÉSUMÉ

Les enthalpies standard de formation des hydroxynitrates de zinc $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ ont été déterminées à partir de la mesure calorimétrique de leur chaleur de dissolution et de celle de l'oxyde de zinc dans une solution d'acide nitrique 2N. Elles valent respectivement $-429,34$, $-442,41$, $-897,41$ et $-750,70$ kcal mol⁻¹.

INTRODUCTION

Les études radiocristallographiques et structurales récentes concernant les hydroxynitrates de zinc montrent que quatre composés sont clairement identifiés : $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ ^{1,2}, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ ^{3,4}, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ⁵ et $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ ⁶. La classification cristallochimique proposée par Louër et al.⁷ met en évidence les relations existant entre la structure de ces hydroxysels et le type brucite. Cette étude montre qu'il est commode de les formuler, d'une façon générale, $xZn(OH)_2 \cdot yZn(NO_3)_2 \cdot zH_2O$. Le Tableau I rassemble les valeurs des coefficients x , y , z associés aux quatre hydroxynitrates de zinc. De plus, ces relations cristallographiques permettent de penser qu'entre les différents éléments de cette famille il existe des échanges structuraux notamment lors de traitements thermiques ou d'hydrolyses. Aussi, avons-nous entrepris de caractériser ces diverses évolutions à l'aide de grandeurs thermodynamiques.

En raison de l'absence de données thermochimiques sur ces composés, nous avons déterminé, dans un premier temps, leurs enthalpies standard de formation. Le

TABLEAU 1

VALEURS DES COEFFICIENTS x , y ET z DES HYDROXYNITRATES DE ZINC DE FORMULE GÉNÉRALE $x\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

| <i>Hydroxysel</i> | x | y | z |
|--|-----|-----|-----|
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1 | 1 | 2 |
| $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 2 | 1 | 0 |
| $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 4 | 1 | 2 |
| $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 4 | 1 | 0 |

présent article décrit les résultats qui ont été obtenus à partir de la mesure calorimétrique des chaleurs de dissolution des hydroxynitrates de zinc et de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse d'acide nitrique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation et origine des échantillons

La synthèse des hydroxynitrates de zinc a été réalisée à partir de nitrate de zinc hexahydraté « Baker Analysed Reagent ». Ce sel renferme généralement une partie insoluble dans des proportions voisines de 0,002 %, constituée de fibres microcristallines. Une analyse radiocristallographique révèle qu'il s'agit de l'hydroxynitrate de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La préparation des trois hydroxynitrates de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est bien connue. Les deux premiers sont obtenus sous forme cristallisée par évaporation lente, sous la pression atmosphérique, d'une solution de nitrate de zinc hexahydraté fondu aux températures respectives de 65¹ et 120°C³. Il convient de noter que les très faibles quantités de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présentes dans la matière première et mentionnées ci-dessus, se transforment en $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dès 80°C⁸. L'hydroxynitrate de zinc $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'obtient sous forme cristallisée par hydrolyse lente, à 60°C, d'une solution aqueuse de nitrate de zinc (2M), préalablement filtrée, par une solution aqueuse d'urée (2M)⁶. La circulation d'un courant d'azote dans la solution permet de chasser le gaz carbonique provenant de la décomposition de l'urée. La réaction est arrêtée au bout d'une quinzaine d'heures.

L'hydroxynitrate de zinc anhydre $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ s'obtient par déshydratation du sel précédent placé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium et maintenu à la température de 40°C. La perte de masse du sel hydraté, observée au bout de quelques jours, correspond exactement au départ de deux moles d'eau; le diagramme de diffraction des rayons X du produit microcristallin obtenu est en accord avec celui qui a été publié par Stählin et Oswald⁶. Cet hydroxynitrate ainsi que $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ont été conservés et manipulés dans une atmosphère desséchée, afin de prévenir toute hydratation ou hydrolyse au contact de l'humidité ambiante.

L'oxyde de zinc utilisé est un produit Koch-Light de pureté garantie au moins égale à 99,99 %. Les solutions d'acide nitrique de normalité 2N ont été préparées à partir de solutions concentrées d'acide nitrique R.P. et dosées par volumétrie. Les solutions sont surmontées d'argon U et conservées à l'abri de la lumière.

Méthode expérimentale

La chaleur de dissolution des hydroxynitrates de zinc ou de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse d'acide nitrique a été mesurée à la température de 25°C à l'aide d'un microcalorimètre Calvet maintes fois décrit⁹. Le montage expérimental est d'un type classique souvent utilisé en calorimétrie de solution¹⁰. La cellule calorimétrique en Téflon contient la solution aqueuse d'acide nitrique. Le composé est enfermé dans une ampoule de verre scellée qui se trouve à proximité d'une pointe effilée fixée au fond de la cellule calorimétrique. Un faible mouvement vertical de la tige supportant l'ampoule permet de briser cette dernière, ce qui provoque la mise en solution du solide.

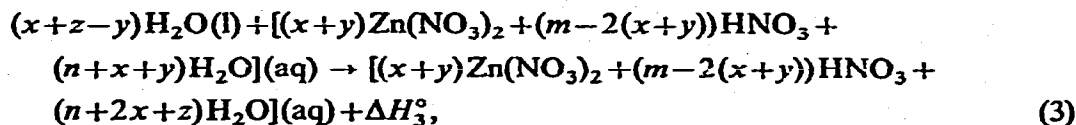
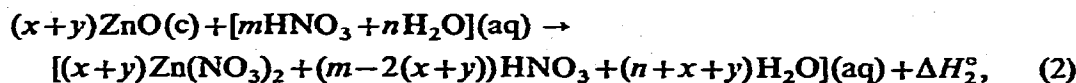
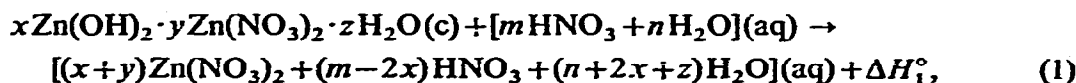
La cellule calorimétrique contient environ 5,5 cm³ de solution d'acide nitrique. Le nombre de moles de soluté est égal à $7 \cdot 10^{-3}$ pour 1000 g de solvant quand il s'agit de $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de $2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ et à $3,5 \cdot 10^{-3}$ quand il s'agit de $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$. Le nombre de moles de ZnO dissous est fonction du sel étudié, c'est-à-dire des coefficients x et y conformément à l'éqn (2) ci-dessous.

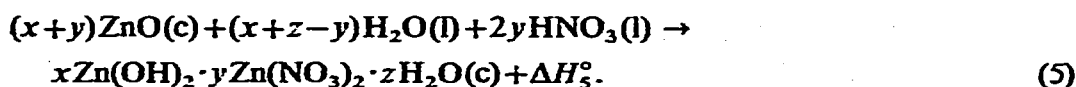
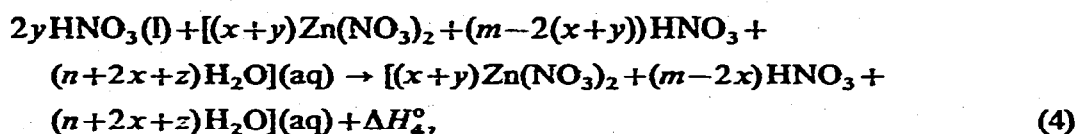
La dissolution des sels et l'homogénéisation de la solution nécessitent une agitation initiale d'environ une minute et sont réalisées par des mouvements verticaux et alternatifs de la tige supportant l'ampoule et sur laquelle est fixé un petit disque en Téflon.

L'étalonnage du calorimètre est réalisé par dissolution du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3 propane diol (THAM) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de normalité 0,1 N.

MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION

Les enthalpies de formation des quatre hydroxynitrates de zinc sont déterminées à partir des chaleurs des réactions suivantes :





Les réactions (1) et (2) représentent respectivement la dissolution d'une mole d'hydroxynitrate de zinc et de $(x+y)$ moles d'oxyde de zinc dans une solution d'acide nitrique contenant m moles d'acide nitrique pur et n moles d'eau. Ces derniers coefficients valent respectivement 268,2 et 6991,6 lors de la dissolution de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ puis 536,4 et 13983,2 lors de celle de $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. La réaction (3) représente la dilution de la solution obtenue dans la réaction (2) par $(x+z-y)$ moles d'eau et la réaction (4) la mise en solution de $2y$ moles d'acide nitrique pur liquide dans la solution finale de la réaction (3). La réaction (5) n'est autre que celle de la formation d'un hydroxynitrate de zinc à partir de $\text{ZnO}(\text{c})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{HNO}_3(\text{l})$. A ces cinq réactions sont associées les chaleurs de réaction respectives ΔH_1° , ΔH_2° , ΔH_3° , ΔH_4° et ΔH_5° qui sont liées entre elles par :

$$\Delta H_5^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ - \Delta H_1^\circ \quad (6)$$

Si les grandeurs $\Delta H_{\text{fZnO}(\text{c})}^\circ$, $\Delta H_{\text{fH}_2\text{O}(\text{l})}^\circ$, $\Delta H_{\text{fHNO}_3(\text{l})}^\circ$ et $\Delta H_{\text{f}(x,y,z)}^\circ$ désignent respectivement les enthalpies standard de formation de $\text{ZnO}(\text{c})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{HNO}_3(\text{l})$ et du composé $x\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}(\text{c})$, on obtient finalement :

$$\Delta H_{\text{f}(x,y,z)}^\circ = (x+y)\Delta H_{\text{fZnO}(\text{c})}^\circ + (x+z-y)\Delta H_{\text{fH}_2\text{O}(\text{l})}^\circ + 2y\Delta H_{\text{fHNO}_3(\text{l})}^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ - \Delta H_1^\circ \quad (7)$$

RÉSULTATS

Le Tableau 2 rassemble les valeurs moyennes de ΔH_1° et ΔH_2° suivies de leurs intervalles de confiance calculés au seuil de probabilité de 0,05.

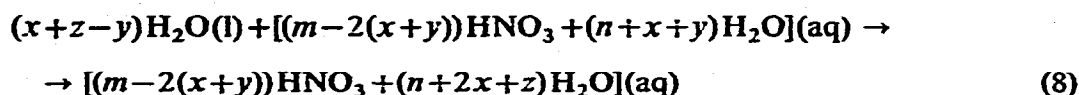
TABLEAU 2

CHALEURS DE DISSOLUTION DES HYDROXYNITRATES DE ZINC $x\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (COLONNE 3) ET DE $(x+y)$ MOLES D'OXYDE DE ZINC (COLONNE 4) DANS UNE SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE 2N

| Hydroxysel | $x+y$ | ΔH_1° (kcal mol ⁻¹) | ΔH_2° (kcal) |
|--|-------|--|---------------------------|
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $-15,74 \pm 0,04$ | $-42,09 \pm 0,10$ |
| $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 3 | $-39,16 \pm 0,12$ | $-63,13 \pm 0,15$ |
| $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 5 | $-67,03 \pm 0,30$ | $-105,22 \pm 0,25$ |
| $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 5 | $-77,11 \pm 0,40$ | $-105,22 \pm 0,25$ |

Chaque valeur de ΔH_1° est obtenue à partir d'au moins huit mesures. Compte tenu de la précision de nos mesures les valeurs expérimentales de $\Delta H_2^\circ/(x+y)$ ne varient pas de façon significative avec le nombre de moles de ZnO dissous qui est compris entre $1,4 \cdot 10^{-2}$ et $2,1 \cdot 10^{-2}$ pour 1000 g de solvant. Aussi, avons-nous adopté pour valeur de $\Delta H_2^\circ/(x+y)$ la moyenne de nos 23 mesures, soit $-21040 \pm 50 \text{ cal mol}^{-1}$. Cette variation d'enthalpie est voisine de celle qui a été déterminée par Newman¹¹ en utilisant comme solvant une solution aqueuse d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, soit $-20978 \pm 2 \text{ cal mol}^{-1}$.

Notre dispositif expérimental ne permet pas de mesurer ΔH_3° . Nous avons admis, en première approximation, que la variation de l'enthalpie partielle molaire de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ est négligeable lors de la dilution, étant donné la faible molalité de ce sel dans la solution. Avec cette hypothèse la variation d'enthalpie ΔH_3° est alors très proche de celle que l'on obtiendrait pour la réaction suivante :



Si Φ_L^f et Φ_L^i définissent les enthalpies molaires apparentes relatives de HNO_3 respectivement dans les solutions finales et initiales, ΔH_3° est donné par la relation :

$$\Delta H_3^\circ = (m-2(x+y))(\Phi_L^f - \Phi_L^i). \quad (9)$$

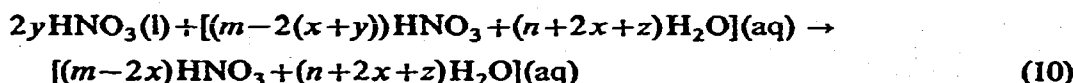
Le Tableau 3 rassemble les valeurs de Φ_L^f et Φ_L^i calculées à partir des *Tables Thermodynamiques*¹² et celles de ΔH_3° pour les différentes valeurs de m , x et y . Les valeurs de ΔH_2° ainsi calculées sont très faibles devant celles de ΔH_1° et ΔH_2° et très inférieures aux erreurs expérimentales : elles seront négligées dans le calcul de $\Delta H_f^\circ(x,y,z)$.

TABLEAU 3

VALEURS DES ENTHALPIES MOLAIRES RELATIVES APPARENTES DE HNO_3 , Φ_L^i ET Φ_L^f ET DE LA VARIATION D'ENTHALPIE ΔH_3° LORS DE LA REACTION (3), EN FONCTION DE m , x , y ET z

| m | x | y | z | $\Phi_L^i \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ | $\Phi_L^f \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ | $\Delta H_3^\circ \text{ (cal)}$ |
|-------|-----|-----|-----|--|--|----------------------------------|
| 268,2 | 1 | 1 | 2 | 129,470 | 129,468 | -0,80 |
| 268,2 | 2 | 1 | 0 | 129,396 | 129,395 | -0,26 |
| 536,4 | 4 | 1 | 2 | 129,434 | 129,432 | -2,10 |
| 536,4 | 4 | 1 | 0 | 129,434 | 129,430 | -1,05 |

Pour déterminer ΔH_4° nous avons admis, en première approximation, que l'hypothèse précédente concernant les variations de l'enthalpie partielle molaire de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ restait valable lors de la réaction (4). La variation d'enthalpie ΔH_4° est alors très voisine de celle que l'on obtiendrait pour la réaction ci-dessous :



Si nous désignons les enthalpies molaires apparentes relatives de HNO_3 dans la solution finale, dans la solution initiale ou à dilution nulle, respectivement par Φ_L^r , Φ_L^f et Φ_L^∞ , nous obtenons :

$$\Delta H_4^0 = (m-2x)\Phi_L^r - (m-2(x+y))\Phi_L^f - 2y\Phi_L^\infty, \quad (11)$$

Φ_L^∞ étant égal à $7950 \text{ cal mol}^{-1}$.

Le Tableau 4 donne les valeurs de Φ_L^r , Φ_L^f et ΔH_4^0 pour les différentes valeurs de m , x et y . On peut remarquer que, quels que soient m , x et y , les valeurs de ΔH_4^0 sont sensiblement égales.

TABLEAU 4

VALEURS DES ENTHALPIES MOLAIRES RELATIVES APPARENTES DE HNO_3 , Φ_L^r ET Φ_L^f , ET DE LA VARIATION D'ENTHALPIE ΔH_4^0 LORS DE LA RÉACTION (4), EN FONCTION DE m , x , y ET z

| m | x | y | z | $\Phi_L^f \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ | $\Phi_L^r \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ | $\Delta H_4^0 \text{ (cal)}$ |
|-------|-----|-----|-----|--|--|------------------------------|
| 268,2 | 1 | 1 | 2 | 129,468 | 129,539 | -15.622,2 |
| 268,2 | 2 | 1 | 0 | 129,395 | 129,468 | -15.621,9 |
| 536,4 | 4 | 1 | 2 | 129,432 | 129,466 | -15.622,1 |
| 536,4 | 4 | 1 | 0 | 129,430 | 129,468 | -15.622,1 |

Nous avons retenu pour $\Delta H_{fZnO(c)}^0$ la valeur $-83,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ récemment donnée par Berg et Vanderzee¹³ et supérieure en valeur absolue de $0,52 \text{ kcal mol}^{-1}$ à celle qui est donnée dans les *Tables Thermodynamiques*¹². Les enthalpies standard de formation de $\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{HNO}_3\text{(l)}$ valent respectivement $-68,315$ et $-41,61 \text{ kcal mol}^{-1}$ (réf. 12). La relation (7) permet alors de calculer les enthalpies standard de formation des quatre hydroxynitrates de zinc dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION DES HYDROXYNITRATES DE ZINC

| Hydroxynitrate de zinc | $\Delta H_f^0 \text{ (}\alpha, \gamma, \delta\text{)}$ (kcal mol^{-1}) |
|--|--|
| $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -429,34 |
| $2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ | -442,41 |
| $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -897,41 |
| $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ | -750,70 |

Pour compléter les données thermodynamiques de ces hydroxysels il est nécessaire de déterminer leurs enthalpies libres standard de formation que l'on peut obtenir à partir de la mesure de leurs chaleurs spécifiques. L'on ne connaît en effet qu'une estimation de l'enthalpie libre de formation du sel anhydre $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ donnée par Kheifets et Rotinyan¹⁴, soit $-624,4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Louër, M. Gaudin-Louër et D. Weigel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 266 (1968) 59.
- 2 M. Louër, D. Louër, D. Grandjean et D. Weigel, *Acta Crystallogr.*, B 29 (1973) 1707.
- 3 M. Louër, D. Louër et D. Weigel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 881.
- 4 M. Louër, D. Grandjean et D. Weigel, *Acta Crystallogr.*, B 29 (1973) 1703.
- 5 W. Stählin and H. R. Oswald, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 860.
- 6 W. Stählin and H. R. Oswald, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 252.
- 7 M. Louër, D. Louër et D. Grandjean, *Acta Crystallogr.*, B 29 (1973) 1696.
- 8 D. Louër, *Thèse*, Rennes, 1969.
- 9 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson et Cie, Paris, 1956.
- 10 Y. Claire, H. Tachoire et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1967) 1613.
- 11 E. S. Newman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 66 A (1962) 381.
- 12 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm, *Selected Values of Thermodynamic Properties, Technical Note 270-3 and 4*, Nat. Bur. Stand., 1968.
- 13 R. L. Berg and C. E. Vanderzee, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 229.
- 14 V. L. Kheifets and A. L. Rotinyam, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 930.