

Méthode d'estimation des enthalpies de formation et des enthalpies libres de formation des composés inorganiques

M. Ducros et H. Sannier

Groupe de Recherche en Combustion et Thermochimie, Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Chemin de la Hunière, 91120 Palaiseau (France)

(Reçu le 12 juin 1991)

Abstract

A modified version of Wilcox's equation was used to estimate the enthalpies of formation ($\Delta_f H^\circ$) and free energy of formation ($\Delta_f G^\circ$) of binary inorganic compounds in the solid state. The $\Delta_f H^\circ$ values of almost 4800 molecules and $\Delta_f G^\circ$ values of about 2700 molecules were calculated. The maximum deviation between the calculated and the experimentally determined values was $15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. This work is being continued by extending the method to compounds containing several different anions and/or several cations.

Résumé

Une version modifiée de la relation de Wilcox permet une estimation des enthalpies de formation ($\Delta_f H^\circ$) et des enthalpies libres de formation ($\Delta_f G^\circ$) des composés binaires inorganiques à l'état solide. La méthode a été appliquée à près de 4800 molécules pour le calcul de $\Delta_f H^\circ$ et à environ 2700 molécules pour le calcul de $\Delta_f G^\circ$. L'écart maximal entre les valeurs calculées et expérimentales est de $15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. L'étude se poursuit par l'extension de la méthode aux composés dont la molécule renferme plusieurs anions et plusieurs cations différents.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs décennies, les thermochimistes ont manifesté un intérêt croissant au développement des méthodes numériques d'estimation des grandeurs thermochimiques. C'est en chimie organique que de telles méthodes, utilisant des relations entre la structure moléculaire et la propriété étudiée, ont apporté une importante contribution, en particulier pour le calcul des enthalpies de formation, des capacités calorifiques et des entropies.

Une revue de ces diverses méthodes se trouve mentionnée dans l'ouvrage de Reid et al. [1] ainsi que dans la publication de Domalski et Hearing [2].

Ces méthodes d'additivité d'incrémentes de structure appliquées aux molécules de la chimie inorganique ne conduisent pas à des résultats satisfaisants.

En effet, les écarts observés entre certaines valeurs expérimentales et calculées peuvent atteindre 80 kcal mol^{-1} (1 calorie = 4,184 Joules).

En vue de tourner cette difficulté les recherches se sont orientées selon deux axes différents.

Certains auteurs ont proposé des formules empiriques propres à des séries de composés selon la position du cation dans la classification périodique des éléments. La plus ancienne de ces relations semble être celle proposée, indépendamment et presque simultanément, par Sue [3], Trombe [4] et Kapustinki [5] dans laquelle l'enthalpie de formation d'un sel binaire serait, pour un anion donné, une fonction du numéro atomique du cation. Des écarts parfois importants apparaissent lors du calcul des enthalpies de formation de nombreux composés.

Très récemment, Hisham et Benson [6] ont proposé une relation linéaire entre les enthalpies de formation de trois séries de sels d'un groupe de cations d'une colonne de la classification périodique.

$$\Delta_f H^\circ(\text{MA}_n) - \Delta_f H^\circ(\text{MB}_n) = a[\Delta_f H^\circ(\text{C}_n) - \Delta_f H^\circ(\text{MB}_n)] + b \quad (1)$$

Relation dans laquelle M représente le cation, A, B et C les anions considérés, et a et b des constantes caractéristiques des trois anions et des groupes de cations. La relation s'applique parfaitement à chacune des séries des métaux alcalins et alcalino-terreux. Cependant, le manque de données ou la trop grande incertitude qui leur est affectée ne permet pas, à l'heure actuelle, de généraliser la méthode.

Dans le second type de méthode d'estimation, on considère des incréments de structure représentés par les ions constitutifs de la molécule. Anderson et Bromley [7] proposent une variante d'une relation précédemment établie par Pauling et estiment ainsi les enthalpies de formation des mono et dihalogénures de 21 métaux.

$$-\Delta_f H^\circ = n_L(X_B - Y_A)^2 + n_A Y_A + n_B Y_B \quad (2)$$

Relation dans laquelle n_L représente le nombre apparent de liaisons simples, et n_A et n_B respectivement le nombre d'anions A et le nombre de cations B. Les paramètres X et Y sont déterminés empiriquement pour chaque état de valence de l'ion considéré. L'application de la relation (2) à une plus grande variété de molécules conduit à un accord médiocre entre les valeurs expérimentales et calculées.

Quelques années plus tard, en vue de généraliser l'équation (2), Wilcox [8] suggère l'introduction d'un terme correctif (W) lié à chacun des ions. Il établit ainsi une relation à trois paramètres dont il étend le domaine d'application au calcul des enthalpies libres de formation.

$$-(\Delta_f H^\circ)_{\text{calc.}} = n_L(X_A - X_B)^2 + n_A Y_A + n_B Y_B + n_L \frac{W_B}{W_A} \quad (3)$$

$$-(\Delta_f G^\circ)_{\text{calc.}} = n_L(X'_A - X'_B)^2 + n_A Y'_A + n_B Y'_B + n_L \frac{W_B}{W_A} \quad (4)$$

APPLICATION DE LA METHODE DE WILCOX

Afin de déterminer la solution des paramètres des équations (3) et (4) nous avons minimisé les fonctions

$$F_{\min.} = \sum_{i=1}^{i=m} ((-\Delta_f H^\circ)_{i, \text{calc.}} - (-\Delta_f H^\circ)_{i, \text{exp.}})^2 \quad (5)$$

$$F'_{\min.} = \sum_{i=1}^{i=n} ((-\Delta_f G^\circ)_{i, \text{calc.}} - (-\Delta_f G^\circ)_{i, \text{exp.}})^2 \quad (6)$$

Dans les équations (3) et (4), les termes contenant respectivement $(X_a - X_B)^2$, W_B/W_A et $(X'_A - X'_B)^2$, W'_B/W'_A sont proportionnels au même paramètre n_L , ce qui conduit à une mauvaise convergence des fonctions F_{\min} et F'_{\min} .

Pour cette raison, nous avons été amenés à modifier ces équations en leur donnant les expressions

$$-(\Delta_f H^\circ)_{\text{calc.}} = (n_A + n_B)(X_A - X_B)^2 + n_A Y_A + n_B Y_B + n_L \frac{W_B}{W_A} \quad (7)$$

$$-(\Delta_f G^\circ)_{\text{calc.}} = (n_A + n_B)(X'_A - X'_B)^2 + n_A Y'_A + n_B Y'_B + n_L \frac{W'_B}{W'_A} \quad (8)$$

L'optimisation des fonctions F et F' a été réalisée à l'aide du programme E04DBE de la bibliothèque NAG du Centre de Calcul Scientifique de l'Armement par la méthode du gradient conjugué de Fletcher et Reeves.

RESULTATS ET DISCUSSION

Estimation des enthalpies de formation

Nous avons retenu pour cette étude uniquement les données des composés binaires ($A_x B_y$) dans lesquels le nombre des liaisons respecte la valence de chacun des ions. Les valeurs numériques des enthalpies de formation utilisées sont issues des tables du National Bureau of Standards (NBS) [9] ainsi que les résultats expérimentaux extraits des références 10 à 20 publiés ultérieurement à la date de parution des tables du NBS. L'ensemble constitue un fichier de 970 molécules représentant 84 cations et 57 anions.

Le traitement des données par ordinateur conduit aux valeurs optimisées des paramètres X , Y et W de l'équation (7) qui sont portées dans les Tableaux 1 et 2.

La comparaison des valeurs des enthalpies de formation calculées à l'aide des paramètres des Tableaux 1 et 2 avec les données de la référence

TABLEAU 1

Valeurs des paramètres X_B , Y_B et W_B de l'équation (7) ^a

	Ag^+	Al^{3+}	As^{3+}	Au^+	Au^{3+}	B^{3+}
X	11,856	8,281	2,714	4,209	9,498	3,869
Y	-5,418	106,046	-113,610	-38,569	-11,520	-39,012
W	196,373	2,402	30,203	53,147	177,595	3,000
N	31	14	4	3	4	4
	Ba^{2+}	Be^{2+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ce^{3+}
X	13,456	8,404	10,943	12,895	11,475	11,391
Y	87,504	71,084	20,066	93,932	31,026	153,156
W	3,007	2,102	4,322	2,978	5,030	2,985
N	39	16	5	40	20	9
	Ce^{4+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Cs^+
X	9,668	10,390	9,369	12,083	8,966	15,155
Y	170,185	25,511	21,978	17,643	71,497	1,834
W	2,994	3,902	5,068	3,456	3,397	4,852
N	3	15	3	4	7	31
	Cu^+	Cu^{2+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
X	10,726	10,628	10,729	10,606	10,799	9,489
Y	7,827	8,537	154,415	159,832	28,267	47,429
W	11,355	5,321	2,761	2,738	3,983	4,611
N	13	16	7	8	14	7
	Ga^{3+}	Gd^{3+}	Ge^{4+}	H^+	Hf^{4+}	Hg^+
X	9,454	11,103	8,711	7,822	7,461	11,050
Y	69,786	147,360	54,753	0,118	149,204	6,188
W	3,566	2,628	4,706	2,483	2,848	145,933
N	8	6	4	13	4	7
	Hg^{2+}	Ho^{3+}	In^{3+}	K^+	La^{3+}	Li^+
X	11,285	10,845	10,401	14,815	11,648	12,670
Y	4,016	156,088	60,497	7,905	152,212	42,815
W	17,121	2,698	4,313	4,754	3,112	3,388
N	11	6	9	44	12	35
	Lu^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mo^{2+}	Mo^{3+}
X	10,224	11,059	11,090	9,809	11,452	6,622
Y	149,120	88,869	56,710	60,317	20,608	20,985
W	2,465	2,669	3,989	4,059	94,635	5,273
N	5	28	21	5	3	4
	Mo^{4+}	Na^+	Nb^{2+}	Nb^{4+}	Nb^{5+}	Nd^{3+}
X	7,813	14,005	9,541	7,903	7,514	11,366
Y	47,335	18,189	57,640	93,343	92,718	152,777
W	4,677	4,236	3,891	4,065	3,657	2,939
N	6	51	3	3	5	10

TABLEAU 1 (suite)

	NH_4^+	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Pd^{2+}	Pr^{3+}	Pt^{2+}
<i>X</i>	13,923	10,625	11,866	10,130	11,234	8,953
<i>Y</i>	-3,808	25,681	18,238	11,656	160,364	6,930
<i>W</i>	4,008	4,681	5,421	26,829	3,673	117,337
<i>N</i>	28	17	23	7	7	4
	Pt^{4+}	Ra^{2+}	Rb^+	Sb^{3+}	Sc^{3+}	Si^{4+}
<i>X</i>	3,706	14,052	15,068	10,450	9,513	4,975
<i>Y</i>	-100,201	71,738	2,224	24,959	152,121	12,279
<i>W</i>	104,511	3,173	4,814	4,970	2,695	2,674
<i>N</i>	4	18	32	6	6	5
	Sm^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sr^{2+}	Ta^{4+}	Ta^{5+}
<i>X</i>	11,063	10,534	8,654	13,224	11,242	7,300
<i>Y</i>	154,253	31,894	60,317	92,559	84,423	100,379
<i>W</i>	2,982	4,178	5,055	3,189	87,997	3,430
<i>N</i>	8	6	5	37	3	4
	Te^{4+}	Th^{4+}	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	Ti^+
<i>X</i>	8,979	9,589	9,240	8,574	7,695	12,112
<i>Y</i>	17,679	190,979	77,952	110,496	116,007	5,427
<i>W</i>	7,320	2,750	3,167	3,389	3,451	7,243
<i>N</i>	3	10	6	5	6	18
	Tm^{3+}	U^{3+}	U^{4+}	U^{5+}	U^{6+}	V^{2+}
<i>X</i>	9,637	10,054	8,988	12,792	7,938	9,768
<i>Y</i>	167,621	132,635	157,650	43,475	138,170	68,553
<i>W</i>	2,862	2,945	2,796	3,151	3,748	4,519
<i>N</i>	4	7	10	3	5	4
	V^{3+}	W^{4+}	W^{6+}	Y^{3+}	Zn^{2+}	Zr^{4+}
<i>X</i>	8,711	7,496	4,740	10,897	10,176	7,960
<i>Y</i>	84,200	41,800	-56,328	156,248	55,075	151,758
<i>W</i>	4,372	4,741	4,228	2,524	4,768	2,853
<i>N</i>	5	4	3	7	21	9

^a *N* représente le nombre de molécules utilisées pour le calcul de *X*, *Y* et *W*.

9 fait apparaître un accord satisfaisant. En effet, seules 20 molécules sur 970 constituant le fichier présentent un écart supérieur à 10 kcal mol⁻¹; ces molécules sont portées dans le Tableau 3.

La variété des anions et des cations constituant ces molécules semble montrer l'absence d'écart systématique pour un type donné de composés.

De plus, à partir des paramètres *X*, *Y* et *W* il s'est avéré possible d'estimer l'enthalpie de formation des molécules résultant de toutes les combinaisons entre les 84 cations et les 57 anions. Lors du dépouillement des 4788 données obtenues nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dérivés du radium, pour lesquels des valeurs calculées sont rapportées par Hisham et Benson [6] ainsi que par Lawson [21]. Une

TABLEAU 2

Valeurs des paramètres X_A , Y_A et W_A de l'équation (7) ^a

	CH_3CO_2^-	$\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$	AsO_3^{3-}	BO_2^-	Br^-	BrO_3^-
X	9,154	10,581	7,129	8,782	8,462	8,450
Y	86,189	413,038	1,006	110,999	6,122	-14,009
W	61,584	58,205	174,046	200,685	3,666	57,463
N	17	9	8	6	67	9
	C^{4-}	Cl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-	CN^-
X	16,137	8,459	8,930	8,136	7,731	9,778
Y	-91,704	10,996	-13,752	-15,256	-21,337	-33,085
W	-105,756	27,532	67,477	64,244	70,647	-14,249
N	14	77	4	7	12	11
	CNS^- ^b	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	F^-	HCO_2^-
X	8,885	8,155	7,964	4,847	8,803	8,979
Y	-34,665	89,435	140,094	110,304	32,862	73,306
W	23,083	86,698	87,181	161,620	121,546	63,601
N	9	21	12	4	51	12
	$\text{CH}_2\text{OHCO}_2^-$	H^-	HCO_3^-	HF_2^-	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-
X	9,292	10,889	9,491	9,814	8,437	10,127
Y	129,887	-7,161	150,494	154,403	267,494	337,873
W	74,701	-76,786	71,867	40,778	46,393	-74,430
N	8	15	5	5	6	9
	HS^-	HSO_4^-	I^-	IO_3^-	MoO_4^{2-}	N^{3-} ^c
X	8,635	8,397	8,631	9,058	8,085	13,576
Y	-36,423	167,658	-1,325	30,511	169,448	-59,747
W	75,536	84,945	-22,115	63,800	86,701	-29,906
N	6	5	60	25	16	22
	N_3^- ^d	NH_2^-	NO_2^-	NO_3^-	O^{2-}	OCN^- ^e
X	8,735	10,941	8,722	8,322	11,028	7,873
Y	-88,130	-5,513	-3,534	12,700	10,397	-10,980
W	37,797	-15,706	57,057	66,668	47,658	67,907
N	14	9	9	26	68	7
	OH^-	ONC^- ^f	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	P^{3-}	PO_3^-	PO_4^{3-}
X	10,202	11,660	7,954	12,104	8,055	7,823
Y	36,383	-37,155	125,027	31,754	165,254	191,699
W	63,185	33,977	88,334	-108,519	155,044	92,841
N	37	4	16	17	3	12
	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	ReO_4^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	SeO_3^{2-}
X	7,350	8,085	9,713	8,122	7,495	8,320
Y	370,992	152,815	9,628	88,149	124,292	55,419
W	103,332	46,546	-32,290	73,305	93,093	85,598
N	6	8	48	11	39	12

TABLEAU 2 (suite)

	SeO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	SiO_4^{4-}	TeO_3^{2-}	TiO_3^-	UO_4^{2-}
<i>X</i>	7,530	8,808	9,215	9,241	8,486	9,506
<i>Y</i>	53,270	204,623	205,431	107,377	218,256	363,558
<i>W</i>	91,413	90,108	86,652	59,600	70,080	-10,627
<i>N</i>	19	13	12	4	10	10
	VO_3^-	WO_4^{2-}	ZrO_3^{2-}			
<i>X</i>	8,984	8,380	8,413			
<i>Y</i>	200,125	197,417	222,609			
<i>W</i>	15,560	89,949	97,405			
<i>N</i>	5	14	5			

^a *N* représente le nombre de molécules utilisées pour le calcul de *X*, *Y* et *W*. ^b Thiocyanate. ^c Nitrure. ^d Azoture. ^e Cyanate. ^f Fulminate.

première optimisation a été effectuées en utilisant uniquement pour le radium les données relatives aux quatre composés mentionnés dans les tables du NBS [9]. Les résultats obtenus, portés dans la colonne 3 du

TABLEAU 3

Molécules dont l'écart entre les enthalpies de formation expérimentales et calculées est supérieure à 10 kcal mol⁻¹

Molécule	$-\Delta_f H^\circ$ (kcal mol ⁻¹)		Δ	N_A^a	N_B^a
	Lit.	Calc.			
$\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	476,1	489,8	-13,7	17	7
CuAl_2O_4	433,3	443,5	-10,2	9	16
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	788,4	800,8	-12,4	8	40
MoBr_2	41,0	55,0	-14,0	67	4
MnCl_3	110,0	120,9	-10,9	77	5
$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$	767,9	778,1	-10,2	21	7
Li_2CrO_4	331,9	343,6	-11,7	12	35
BaF_2	288,5	299,0	-10,5	51	39
RaF_2	286,6	296,7	-10,1	51	18
SbF_3	218,8	207,8	+11,0	51	6
UF_6	525,1	535,2	-10,1	51	5
$\text{Pr}(\text{IO}_3)_3$	333,8	323,0	+10,8	25	7
AlN	76,0	65,0	+11,0	14	14
Li_2O	142,9	132,3	+10,6	68	35
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	254,3	242,6	+11,7	37	7
CaS	115,3	102,1	+13,2	48	40
ThS_2	149,6	163,3	-13,7	48	10
TiS	56,9	67,6	-10,7	48	6
BaWO_4	407,0	396,3	+10,7	14	39
CuWO_4	264,1	249,8	+14,2	14	16

^a Nombre de composés dans lesquels apparaît respectivement l'anion et le cation de la molécule concernée.

TABLEAU 4

Enthalpies de formation $-\Delta_f H^\circ$ (kcal mol⁻¹) des composés du radium

Anion	Ref. 21	Ref. 6	Première optimisation	Δ^a	Deuxième optimisation	Δ^a
CH ₃ CO ₂ ⁻	358,0	351,4	353,3	-1,9	354,9	3,5
Al ₂ O ₄ ²⁻	-	-	543,1		545,6	
AsO ₄ ³⁻	-	-	903,1		786,0	
BO ₂ ⁻	-	-	557,5		503,6	
Br ⁻	184,0	180,4	156,8	23,6	180,0	0,4
BrO ₃ ⁻	169,9	-	169,3		174,1	
C ⁴⁻	-	-	-190,8		-68,5	
Cl ⁻	212,0	206,0	189,2	16,8	204,9	1,1
ClO ₂ ⁻	-	-	164,4		186,7	
ClO ₃ ⁻	188,1	-	184,2		186,7	
ClO ₄ ⁻	202,0	191,8	193,7	-1,9	193,5	-1,7
CN ⁻	51,9	-	21,4		51,4	
CNS ⁻	97,0	-	80,6		97,1	
CO ₃ ²⁻	292,1	289,5	292,0	-2,5	285,4	4,1
CrO ₄ ²⁻	344,2	-	348,4		340,9	
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-	-	490,2		453,4	
F ⁻	287,1	286,6	316,5	-29,9	296,7	-10,1
HCO ₂ ⁻	328,9	330,1	333,4	3,3	335,6	-5,5
CH ₂ OHCO ₂ ⁻	-	-	448,1		446,6	
H ^{-b}	36,1	32,7	-13,4	46,1	39,0	-6,3
HCO ₃ ⁻	473,0	-	480,3		480,4	
HF ₂ ⁻	-	-	446,9		460,1	
HPO ₄ ²⁻	-	432,1	424,4	7,7	431,5	0,6
H ₂ PO ₄ ⁻	-	-	688,5		746,8	
HS ⁻	131,0	-	135,4		134,5	
HSO ₄ ⁻	555,9	-	559,9		556,5	
I ^{-c}	153,0	144,4	108,3	36,1	143,3	1,1
IO ₃ ⁻	245,5	245,4	246,1	-0,7	247,8	-2,4
MoO ₄ ²⁻	375,2	370,8	373,7	-2,9	367,1	3,7
N ³⁻	80,1	-	-59,5		40,3	
N ₃ ⁻	1,0	-	-7,7		4,1	
NH ₂ ⁻	78,9	71,3	49,7	21,6	79,9	-8,6
NO ₂ ⁻	185,0	187,3	180,3	7,0	185,9	1,4
NO ₃ ^{-c}	237,1	237,1	236,6	0,5	237,7	-0,6
O ^{2-c}	125,0	125,0	124,9	0,1	130,5	-5,5
OCN ⁻	-	-	205,4		207,1	
OH ⁻	227,1	219,8	227,6	-7,8	228,8	-9,0
ONC ⁻	-	-	24,2		36,0	
C ₂ O ₄ ²⁻	337,0	323,3	335,4	-12,1	326,8	-3,5
P ³⁻	-	-	-91,2		92,5	
PO ₃ ⁻	-	-	642,9		607,9	
PO ₄ ^{3-b}	996,7	951,0	999,2	-48,2	968,2	-17,2
P ₂ O ₇ ⁴⁻	-	-	807,8		779,5	
ReO ₄ ⁻	-	-	504,7		513,5	

TABLEAU 4 (suite)

Anion	Ref. 21	Ref. 6	Première optimisation	Δ^a	Deuxième optimisation	Δ^a
S^{2-} ^b	106,6	109,5	64,6	44,9	98,7	10,8
SO_3^{2-}	282,0	282,8	277,1	5,7	276,4	6,4
SO_4^{2-} ^c	351,6	351,6	351,6	0,0	342,0	9,6
SeO_3^{2-}	246,9	–	253,8		246,8	
SeO_4^{2-}	280,8	275,5	275,4	0,1	267,7	7,8
SiO_3^{2-}	376,9	–	396,7		388,2	
SiO_4^{4-}	542,1	–	545,6		528,3	
TeO_3^{2-}	–	–	259,8		263,0	
TiO_3^{2-}	392,0	–	397,6		396,1	
UO_4^{2-}	–	–	440,8		469,9	
VO_3^-	–	–	535,4		558,9	
WO_4^{2-}	404,6	–	398,7		390,2	
ZrO_3^{2-}	426,6	–	430,5		419,4	

^a $\Delta = \Delta_f H^\circ$ (ref. 6) – $\Delta_f H^0$ (calculée). ^b Valeurs non utilisées dans la deuxième optimisation. ^c Seules valeurs utilisées dans la première optimisation.

Tableau 4 présentent le plus souvent des écarts importants par rapport aux valeurs de la référence 6, particulièrement en ce qui concerne l'hydrure, l'iode, l'orthophosphate et le sulfure. Cette observation nous a incité à effectuer une seconde optimisation en introduisant les données de Hisham et Benson [6] à l'exception des quatre molécules citées précédemment pour lesquelles les écarts les plus élevés avaient été observés lors de la première optimisation. Les résultats de cette nouvelle estimation (colonne 5, Tableau 4) se trouvent considérablement améliorés; seul l'orthophosphate de radium présente encore une valeur calculée anormalement élevée. Les données rapportées par Lowson [21] ne figurent qu'à titre indicatifs dans le Tableau 4, puisque l'auteur retient le plus souvent les valeurs citées par Wilcox [8].

Les valeurs des paramètres des Tableaux 1 et 2 sont le résultat de la deuxième optimisation.

Si pour un ion donné, le nombre de composés utilisés pour déterminer les valeurs des paramètres X , Y et W est inférieur à 5, les enthalpies de formation calculées pour les molécules dans lesquelles cet ion est impliqué, peuvent éventuellement être entachées d'une erreur importante.

Une possibilité de vérification de la méthode consiste à comparer les données relatives aux métaux alcalins et à l'ammonium, ne figurant pas dans les tables du NBS [9], avec celles estimées par Hisham et Benson [6] d'une part et Pomonis et Sdoukos [22] d'autre part. Ces auteurs mettent en oeuvre des méthodes de calcul entièrement différentes de celles exposées dans ce travail. Les résultats portés dans le Tableau 5 montrent que les valeurs estimées par les différentes méthodes présentent une homogénéité

TABLEAU 5

Valeurs estimées de l'enthalpie de formation $-\Delta_f H^\circ$ (kcal mol⁻¹) de certains sels des métaux alcalins et de l'ammonium

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
HCO ₂ ⁻	234,7 ^a 243,9 ^b					
Cr ₂ O ₇ ²⁻	474,9 ^a 463,6 ^b			495,3 ^a 494,2 ^b		
SeO ₃ ²⁻	248,4 ^a 243,4 ^b				234,5 ^a 235,0 ^b	184,7 ^a 180,2 ^b
TeO ₃ ²⁻	263,5 ^a 259,4 ^b					195,3 ^a 195,5 ^b
CH ₃ CO ₂ ⁻	171,9 ^a 176,2 ^b			171,2 ^a 172,4 ^b	172,7 ^a 173,5 ^b	
VO ₃ ⁻	274,7 ^a 282,4 ^b			279,6 ^a 275,7 ^b	281,3 ^a 276,5 ^b	
HPO ₄ ²⁻	434,3 ^a 430 ^c		424,9 ^a 427 ^c	423,1 ^a 430 ^c	425,7 ^a 432 ^c	
PO ₃ ⁻		290,9 ^a 292,6 ^b	297,2 ^a 296,8 ^a			269,0 ^a 269,0 ^b
PO ₄ ³⁻				466,2 ^a 460,2 ^b	469,6 ^a 462,9 ^b	
P ₂ O ₇ ⁴⁻			768,2 ^a 774 ^c	763,6 ^a 776 ^c	768,1 ^a 778 ^c	
SO ₃ ²⁻				267,8 ^a 267,0 ^b		
IO ₃ ⁻				118,2 ^a 119,0 ^b	119,8 ^a 120,4 ^b	
TiO ₃ ²⁻				381,8 ^a 381,2 ^b	384,2 ^a 383,4 ^b	334,3 ^a 330,6 ^b
O ²⁻						51,7 ^a 41,0 ^b
H ⁻						-11,7 ^a -12,5 ^b
OH ⁻						76,0 ^a 75,7 ^b
ClO ₃ ⁻						63,9 ^a 65,7 ^b
BrO ₃ ⁻						56,4 ^a 57,7 ^b

TABLEAU 5 (suite)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
CO ₃ ²⁻						224,9 ^a 221,0 ^b
S ²⁻						39,1 ^a 37,2 ^b
NH ₂ ⁻						4,5 ^a 4,3 ^b
BO ₂ ⁻						210,1 ^a 208,2 ^b
WO ₄ ²⁻						326,9 ^a 322,2 ^b

^a Ce travail. ^b ref. 6. ^c ref. 22.

généralement satisfaisante. L'écart le plus important (12,4 kcal mol⁻¹) apparaît pour le pyrophosphate de rubidium.

Estimation des enthalpies libres de formation

L'utilisation de l'équation (8) permet l'estimation des enthalpies libres de formation selon une démarche analogue à celle décrite précédemment. Cependant, le nombre de données, là encore issues du NBS [9], se révèle moins élevé que celles disponibles pour les enthalpies de formation. Nous avons pu utiliser les valeurs correspondant à 576 molécules représentatives de 59 cations et 46 anions. Pour l'ensemble des molécules traitées, on observe que seulement pour sept d'entre elles (Tableau 6) les enthalpies

TABLEAU 6

Molécules dont l'écart entre les enthalpies libres de formation expérimentales et calculées est supérieure à 10 kcal mol⁻¹

Molécule	- Δ _f G ^o (kcal mol ⁻¹)		Δ	N _A ^a	N _B ^a
	Lit.	Calc.			
LiBO ₂	233,3	222,0	11,3	11	17
MgF ₂	255,8	245,4	10,4	40	21
AlI ₃	71,9	60,4	11,5	32	10
BiI ₃	41,9	31,7	10,2	32	5
Ba(OH) ₂	205,4	218,6	-13,2	26	11
Al ₂ S ₃	117,7	128,5	-10,8	34	10
CuWO ₄	202,7	218,1	-15,4	15	13

^a Nombre de composés dans lesquels apparaît respectivement l'anion ou le cation de la molécule concernée.

TABLEAU 7

Valeurs des paramètres X'_B , Y'_B et W'_B de l'équation (8) ^a

	Ag^+	Al^{3+}	As^{3+}	Au^{3+}	Ba^{2+}	Be^{2+}
X'	15,872	12,420	11,658	13,051	17,958	13,144
Y'	-16,791	112,382	-11,554	-48,151	80,596	83,863
W'	7,995	94,677	6,534	8,457	69,612	423,062
N	27	10	3	3	21	14
	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ce^{3+}	Co^{2+}	Cr^{2+}
X'	14,789	16,850	15,698	1,674	14,940	8,291
Y'	2,161	99,444	20,614	-318,005	12,541	-14,917
W'	9,304	54,888	12,415	5,354	20,571	6,341
N	5	24	18	3	11	3
	Cr^{3+}	Cs^+	Cu^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
X'	13,419	19,465	15,149	14,721	14,961	13,847
Y'	64,673	-8,580	-0,701	-0,171	23,498	27,480
W'	13,834	112,810	9,345	10,332	15,977	17,916
N	4	20	9	13	13	5
	Ga^{3+}	H^+	Hf^{4+}	Hg^+	Hg^{2+}	In^{3+}
X'	13,870	12,720	12,273	11,672	15,403	15,047
Y'	58,182	12,790	156,854	-1,421	-20,992	44,975
W'	17,559	10,086	20,576	11,112	7,064	12,744
N	6	7	3	11	7	5
	K^+	La^{3+}	Li^+	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Mo^{4+}
X'	19,169	16,288	16,913	15,531	15,646	10,168
Y'	-2,898	145,663	41,516	89,702	49,593	-26,172
W'	63,507	33,882	48,909	54,516	17,733	5,714
N	25	4	17	21	11	3
	Na^+	Nb^{5+}	Nd^{3+}	NH_4^+	Ni^{2+}	Pb^{2+}
X'	18,189	7,619	4,403	18,853	14,927	16,070
Y'	13,232	-89,686	-146,777	-44,492	16,625	7,206
W'	40,439	8,168	3,321	48,711	13,100	13,921
N	34	4	4	12	13	20
	Pd^{2+}	Ra^{2+}	Rb^+	Sb^{3+}	Sc^{3+}	Si^{4+}
X'	13,633	16,976	19,443	6,050	18,111	11,032
Y'	45,594	105,215	-9,845	-186,270	145,380	74,758
W'	77,804	129,413	115,657	3,779	6,443	18,886
N	3	5	20	5	3	5
	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sr^{2+}	Th^{4+}	Ti^{2+}	Ti^{3+}
X'	15,243	12,901	17,375	14,224	13,584	3,812
Y'	24,368	33,495	91,437	196,802	75,539	-217,347
W'	16,821	8,740	56,237	41,528	17,447	6,874
N	3	3	19	9	5	5

TABLEAU 7 (suite)

	Ti ⁴⁺	Ti ⁺	U ³⁺	U ⁴⁺	U ⁵⁺	U ⁶⁺
X'	12,251	16,492	14,625	13,621	12,452	12,055
Y'	109,500	-4,586	130,224	160,967	145,193	121,567
W'	13,512	12,458	29,361	25,037	13,496	9,971
N	6	15	6	9	3	5
	V ³⁺	W ⁶⁺	Y ³⁺	Zn ²⁺	Zn ⁴⁺	
X'	12,269	10,092	15,348	14,704	12,734	
Y'	58,363	-40,240	161,140	43,998	156,983	
W'	7,154	9,402	33,086	13,042	22,550	
N	3	3	7	14	7	

^a N représente le nombre de molécules utilisées pour le calcul de X', Y' et W'.

libres de formation expérimentales et calculées présentent un écart supérieur à 10 kcal mol⁻¹. Les valeurs numériques des paramètres X', Y' et W' sont portées dans les Tableaux 7 et 8. A partir de ces données on dispose d'un moyen d'estimation des enthalpies libres de formation de 2714 molécules résultant de la combinaison des 59 cations et 46 anions. Comme précédemment il est à craindre que les valeurs calculées à l'aide des paramètres déterminés à partir d'un petit nombre de molécules, soient éventuellement entachées d'une erreur importante.

Peu d'auteurs se sont intéressés à la mise au point de méthodes d'estimation des enthalpies libres de formation des composés organiques. De ce fait un contrôle de l'exactitude de nos résultats se révèle difficile. Cependant nous avons remarqué que la relation établie par Hisham et Benson [6] pour le calcul des enthalpies de formation s'applique à l'estimation des enthalpies libres de formation. Les deux équations ci-dessous se réfèrent respectivement aux sels des métaux alcalins (plus l'ammonium) et aux sels des métaux alcalino-terreux.

$$\frac{1}{a} \Delta_f G^\circ (M_a A_b) = m \Delta_f G^\circ (MCl) + \left(\frac{1-m}{2} \right) \Delta_f G^\circ (M_2O) + c \quad (9)$$

$$\frac{1}{a} \Delta_f G^\circ (M'_a A_b) = m' \Delta_f G^\circ (M'Cl) + (1-m') \Delta_f G^\circ (M'O) + c' \quad (10)$$

Dans les Tableaux 9 et 10 sont portées, d'une part les valeurs des coefficients m , c , m' , c' des équations (9) et (10) et d'autre part, les données des enthalpies libres de formation obtenues par les deux méthodes d'estimation appliquées à des molécules pour lesquelles aucune valeur n'était mentionnée dans la littérature.

Il semblerait que les écarts les plus élevés apparaîtraient lorsque les coefficients m et m' ont des valeurs égales ou supérieures à l'unité.

TABLEAU 8

Valeurs des paramètres X'_A , Y'_A et W'_A de l'équation (8) ^a

	CH_3CO_2^-	$\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	BO_2^-	Br^-	BrO_3^-
X'	12,984	15,475	12,376	13,086	12,386	12,533
Y'	76,971	426,985	174,083	148,663	-0,469	-19,212
W'	-13,853	-9,101	-114,520	124,843	110,962	-15,206
N	3	4	9	11	34	8
	C^{4-}	Cl^-	ClO_3^-	ClO_4^-	CN^-	CNS^-
X'	18,195	12,604	11,779	11,740	13,301	12,073
Y'	-224,717	10,971	-35,671	-36,645	-44,011	-56,762
W'	296,396	72,721	34,088	83,945	92,087	172,839
N	6	48	5	6	4	5
	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	F^-	H^-	HCO_3^-	HF_2^-
X'	12,770	12,078	13,700	13,873	13,386	13,764
Y'	140,579	168,108	75,996	-52,547	141,634	148,164
W'	-131,316	-100,605	-172,251	417,786	96,265	94,973
N	21	7	40	8	4	5
	HPO_4^{2-}	I^-	IO_3^-	MoO_4^{2-}	N^{3-}	N_3^-
X'	12,632	12,273	12,120	12,643	17,083	12,629
Y'	269,542	-19,395	30,392	210,231	-95,739	-99,925
W'	-78,384	193,493	-57,530	-95,655	87,530	55,966
N	6	32	15	16	9	7
	NO_2^-	NO_3^-	O^{2-}	OH^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	P^{3-}
X'	12,970	12,718	15,377	14,566	12,463	12,097
Y'	0,090	15,309	37,892	53,606	155,794	-109,143
W'	-34,135	-68,261	-7,626	-129,991	-62,476	278,608
N	5	13	51	26	4	5
	PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	ReO_4^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
X'	12,647	12,264	12,211	12,704	12,195	12,113
Y'	277,501	499,242	143,052	-36,213	111,725	175,254
W'	-153,489	-180,041	-2,119	188,810	-81,206	-157,726
N	11	5	8	34	3	28
	SeO_3^{2-}	SeO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	SiO_4^{4-}	TiO_3^{2-}	UO_4^{2-}
X'	12,250	12,198	13,339	14,104	13,136	12,792
Y'	90,145	104,365	251,439	318,719	246,645	314,509
W'	-87,236	-135,259	-107,758	-149,995	133,646	-34,570
N	7	7	11	11	6	4
		VO_3^-		WO_4^{2-}		ZnO_3^{2-}
X'		12,501		12,994		12,206
Y'		177,154		246,699		250,751
W'		-22,201		-177,735		227,751
N		4		15		5

^a N représente le nombre de molécules utilisées pour le calcul de X' , Y' et W' .

TABLEAU 9

Valeurs estimées des enthalpies libres de formation ($-\Delta_f G^\circ$ en kcal mol⁻¹) de certains sels des métaux alcalins et de l'ammonium

Anion	<i>m</i> ^a	<i>c</i> ^a	Li ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
SiO ₃ ²⁻	0,399	-109,69			339,3 341,7 ^b	342,8 344,9 ^b	248,9 249,2 ^b
BO ₂ ⁻	0,457	-154,60					180,9 173,9 ^b
H ⁻	0,605	65,85			7,0 3,3 ^b	8,7 5,2 ^b	40,4 39,5 ^b
HCO ₃ ⁻	0,693	-126,08	210,4 210,0 ^b			206,1 207,8 ^b	
IO ₃ ⁻	1,740	41,69	68,6 99,5 ^b	84,8 93,6 ^b			50,0 48,3 ^b
BrO ₃ ⁻	1,168	41,88	54,2 60,2 ^b				16,4 -6,9 ^b
CO ₃ ²⁻	0,569	-53,80					154,2 156,2 ^b
CrO ₄ ²⁻	1,144	-48,94	288,8 317,2 ^b				206,0 206,7 ^b
NO ₂ ⁻	0,873	16,92				74,3 75,6 ^b	24,4 24,1 ^b
OH ⁻	0,390	-28,02			87,4 90,2 ^b		42,3 43,2 ^b
ReO ₄ ⁻	1,900	-92,50	206,8 228,7 ^b				191,5 186,8 ^b
S ²⁻	0,525	27,47	105,4 107,7 ^b				11,3 4,0 ^b
ClO ₃ ⁻	1,220	39,53	57,8 59,3 ^b				21,8 20,6 ^b
HF ₂ ⁻	0,652	-128,23	211,5 211,5 ^b				

^a Coefficients de l'équation (9). ^b Ce travail.

CONCLUSIONS

Une méthode utilisant des incréments de structure moléculaire permet l'estimation des enthalpies de formation et des enthalpies libres de formation d'un nombre important de composés binaires inorganiques à l'état solide. La fiabilité des résultats doit être très sensiblement améliorée par la disponibilité de données expérimentales.

L'étude se poursuit en vue de son extension à des molécules plus complexes renfermant plusieurs anions et/ou plusieurs cations différents, ainsi qu'aux hydrates et aux composés d'addition avec l'ammoniac.

Le listing de la banque de données peut-être fourni sur simple demande aux auteurs.

TABLEAU 10

Valeurs estimées des enthalpies libres de formation ($-\Delta_f G^\circ$ en kcal mol⁻¹) de certains sels de métaux alcalino-terreux

Anion	m' ^a	c' ^a	Be ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
Br ⁻	1,076	22,79					184,2 169,2 ^b
Al ₂ O ₄ ²⁻	0,024	-383,04			518,6 525,3 ^b	510,9 519,7 ^b	507,1 536,6 ^b
CO ₃ ²⁻	0,660	-102,60	220,1 224,1 ^b				276,8 279,2 ^b
F ⁻	0,556	-114,8					280,8 286,7 ^b
IO ₃ ⁻	0,754	-30,38	144,8 144,4 ^b	170,5 165,8 ^b			212,0 209,7 ^b
MoO ₄ ²⁻	0,654	-174,11				342,7 343,1 ^b	347,8 351,5 ^b
NO ₃ ⁻	0,974	0,057	107,2 114,7 ^b				188,9 189,2 ^b
OH ⁻	0,244	-62,98					204,4 227,8 ^b
S ²⁻	0,684	58,78					117,3 108,4 ^b
SiO ₃ ²⁻	0,475	-210,56	334,0 334,9 ^b				370,2 381,4 ^b
SiO ₄ ⁴⁻	0,518	-360,30					523,3 549,3 ^b
TiO ₃ ²⁻	0,526	-215,58	337,3 331,1 ^b				379,2 383,4 ^b
ZrO ₃ ²⁻	0,663	-234,14	351,5 337,5 ^b	373,7 370,9 ^b			408,6 405,0 ^b

^a Coefficients de l'équation (10). ^b Ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K. Sherwood, The Properties of Gas and Liquids, McGraw Hill Book Company, 3ème edit., 1977.
- 2 E.S. Domalski et E.D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17 (1988) 1637.
- 3 P. Sue, J. Chem. Phys., 42 (1945) 45.
- 4 F. Trombe, Compt. Rend. Acad. Sci. France, 218 (1944) 457.
- 5 A.F. Kapustinki, Izvest. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk., (1948) 568.
- 6 M.W.H. Hisham et S.W. Benson, J. Phys. Chem., 92 (1988) 6107.
- 7 H.W. Anderson et L.A. Bromley, J. Phys. Chem., 63 (1959) 1115.
- 8 D.E. Wilcox, M.Sc. Thesis, University of California, 1962.
- 9 D.D. Wagman, W.E. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, J. Halow, S.M. Balley, K.L. Churney et R.L. Nuttal, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (suppl. 2) (1982).
- 10 B.M. Lewis, P.A.G. O'Hare, P. Mukdeprom et J.G. Edwards, J. Chem. Thermodynam., 19 (1987) 1325.
- 11 W.Y. Yun, J.T. Zhu, J. Goudiakas et F. Fuger, J. Chem. Thermodynam., 20 (1988) 1195.
- 12 J. Maier et U. Warhus, J. Chem. Thermodynam., 18 (1986) 309.

- 13 E.H.P. Cordfunke and W. Prins, *J. Chem. Thermodynam.*, 18 (1986) 501.
- 14 Y. Masuda, H. Miyamoto, Y. Kaneko et K. Kurosawa, *J. Chem. Thermodynam.*, 17 (1985) 159.
- 15 E.H.P. Cordfunke, W. Oweltjes, G. Prins et P. van Vlaanderen, *J. Chem. Thermodynam.*, 15 (1983) 1103.
- 16 V.M. Melnikova, M.E. Efimov, S.K. Vasin et V.A. Medvedev, *J. Chem. Thermodynam.*, 15 (1983) 523.
- 17 M.E. Efimov, I.V. Prokopenko, V.A. Medvedev, V.I. Tsirelnikov, G.A. Berezovskii et L.E. Paukov, *J. Chem. Thermodynam.*, 21 (1989) 667.
- 18 L.R. Morss, C.M. Kaar et S. Mroczkowski, *J. Chem. Thermodynam.*, 21 (1989) 1079.
- 19 R.R. Brown et K.O. Bennington, *Thermochim. Acta*, 122 (1987) 289.
- 20 H. Ohashi, *Thermochim. Acta*, 132 (1988) 187.
- 21 R.T. Lowson, *Thermochim. Acta*, 91 (1985) 185.
- 22 P.J. Pomonis et A.T. Sdoukos, *Thermochim. Acta*, 158 (1990) 33.