

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies normales de formation des carbonates neutres et acides de rubidium et de césium.* Note (\*) de MM. FRANCIS RAFFELINI et MY LE VAN, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chaleurs de formation des composés  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{RbHCO}_3$  et  $\text{CsHCO}_3$  sont déterminées à partir des mesures calorimétriques de dissolution.

Les enthalpies de formation des carbonates hydratés sont estimées à partir de ces valeurs expérimentales.

Les carbonates neutres et acides de rubidium et de césium ont été, d'une manière générale, peu étudiés. Les données bibliographiques sur leurs enthalpies de formation se rapportent essentiellement aux travaux de Forcrand [(1), (2)], travaux relativement anciens (1909) et portant sur des mesures effectuées à 15°C. Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude thermochimique de ces composés à une température différente (25°C) et à l'aide de techniques plus récentes (3).

Les carbonates neutres utilisés dans ce travail sont des produits commerciaux (« Merck »); leur teneur en poids est supérieure à 99,3%. Les hydrogénocarbonates ont été fabriqués au laboratoire par barbotage d'un courant d'anhydride carbonique dans une solution aqueuse saturée en carbonate; les deux produits obtenus ont des titres supérieurs à 99,8%, les enthalpies de formation sont calculées à partir des chaleurs de dissolution des carbonates neutres et acides dans l'eau, à dilution infinie. Les mesures sont effectuées, à 25°C, à l'aide d'un microcalorimètre type Calvet (3).

TABLEAU I

Composés	Enthalpies de dissolution (kcal/mole)		Enthalpies normales de formation (kcal/mole)		
	à 25°C (ce travail)	à 15°C [(1), (2)]	à 25°C (ce travail)	à 15°C [(1), (2)]	à 25°C [(2), (3)] (calculé)
	$\text{Rb}_2\text{CO}_3 \dots$	$-6,28 \pm 0,62$	$-8,75$	$-273,5 \pm 1,0$	$-274,90$
$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \dots$	$-11,18 \pm 0,61$	$-11,840$	$-270,5 \pm 1,0$	$-274,54$	$-267,4 \pm 8,0$
$\text{RbHCO}_3 \dots$	$+4,73 \pm 0,25$	$+4,731$	$-229,09 \pm 0,63$	$-231,92$	$-228,5$
$\text{CsHCO}_3 \dots$	$+4,46 \pm 0,22$	$+4,317$	$-229,76 \pm 0,60$	$-232,93$	$-228,4$

Les résultats de ce travail sont consignés dans le tableau I, en même temps que les valeurs expérimentales ou calculées de la littérature. Les enthalpies de formation des ions en solution aqueuse infiniment diluée que nous avons utilisées pour le calcul de  $\Delta H_f^\circ$  des quatre composés sont les suivantes :

$-58,97 \pm 0,14$ kcal.mole <sup>-1</sup>	pour $\text{Rb}_{\text{aq}}^+$ (4)
$-59,91 \pm 0,14$	» $\text{Cs}_{\text{aq}}^+$ (4)
$-161,84 \pm 0,24$	» $\text{CO}_3^{\text{--}}_{\text{aq}}$ [(2), (6)]
$-165,39 \pm 0,24$	» $\text{HCO}_3^{\text{-}}_{\text{aq}}$ [(2), (6)]

Pour ces deux dernières valeurs, les erreurs absolues sont estimées à partir des données bibliographiques [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)].

On peut remarquer que, de toutes les chaleurs de dissolution mesurées, seule, celle de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  diffère sensiblement des résultats de de Forcrand; ceci proviendrait sans doute d'une différence de pureté des produits utilisés. Par contre, il est à noter que les chaleurs de formation des deux hydrogénocarbonates sont très proches des valeurs récemment estimées par Kutolin (<sup>8</sup>) ( $-229,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$  pour les deux carbonates acides). Cette étude nous a permis en outre d'évaluer les erreurs absolues commises sur les enthalpies de formation, ce complément d'information n'ayant été fourni que par les estimations de Kubaschewski et Evans (<sup>7</sup>).

TABLEAU II

Enthalpies de formation (kcal/mole)

Composés	Anhydre	1/2 H <sub>2</sub> O	3/2 H <sub>2</sub> O	3 H <sub>2</sub> O	5 H <sub>2</sub> O	8 H <sub>2</sub> O	9 H <sub>2</sub> O
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ...	-273,5	-309	-380	-486 (*)	////////	-841	-912
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ...	-270,5	-306	-377	-483	-625	-838	////////

(\*)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vient d'être mis, pour la première fois, en évidence (<sup>10</sup>).

Dans le tableau II se rapportant aux carbonates neutres de rubidium et de césium, se trouvent rassemblés les divers hydrates connus et une estimation de leurs enthalpies de formation, estimation faite d'après une relation établie par l'un de nous (<sup>9</sup>).

(\*) Séance du 7 juin 1971.

(<sup>1</sup>) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 97.

(<sup>2</sup>) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 719.

(<sup>3</sup>) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.

(<sup>4</sup>) A. F. VOROB'EV, N. A. IBRAGIM et S. M. SKURATOV, *Vestn. Mosk. Univ.*, ser. II, Kim. 20, 1965, p. 3.

(<sup>5</sup>) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE, *Selected values of chemical thermodynamics properties*, Nat. Bur. Standards, 1952, Circ. 500.

(<sup>6</sup>) S. GROMB et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Introduction à la thermodynamique chimique*, Dunod, Paris, 1969.

(<sup>7</sup>) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(<sup>8</sup>) S. A. KUTOLIN, *Zhur. fiz. Khim.*, 38 (5), 1964, p. 1269; *Russian J. Phys. Chem.*, 38 (5), 1964, p. 689.

(<sup>9</sup>) M. L. VAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125.

(<sup>10</sup>) F. RAFFELINI et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2061.

Laboratoire de Chimie physique  
du Centre Universitaire  
de Marseille-Luminy,  
70, route Léon-Lachamp,  
13-Marseille, 9<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.