DÉTERMINATION THÉORIQUE DE L'ENTHALPIE DE SOLUBILITÉ A L'ÉTAT SOLIDE DES HALOGÉNURES ALCALINO-TERREUX DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS ⁽¹⁾

Par J. PANTALONI,

Laboratoire de Physique du Solide Ionique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Marseille, Saint-Jérôme, 13-Marseille (13^e).

(Reçu le 5 mai 1969, révisé le 6 août 1969.)

Résumé. — On étudie théoriquement la solubilité des cristaux XCl_2 dans différents cristaux d'halogénures alcalins. Si, par exemple, NaCl est le cristal solvant, la mise en solution peut être décrite par la réaction chimique suivante :

L_+ est la lacune cationique qui apparaît dans le réseau pour conserver la neutralité électrique du cristal. Dans ces conditions, l'enthalpie W_s de cette réaction est égale à :

$$W_s = W_D + 2W_0^+ + W_P$$

W_D est l'enthalpie de dissociation du cristal XCl_2 , W_0^+ l'enthalpie nécessaire pour éliminer un ion Na^+ du réseau de NaCl et W_P l'énergie potentielle de l'ion X^{++} à l'état dissous. On détermine ces différentes enthalpies, puis on étudie W_s en fonction du rayon ionique de l'ion X^{++} . Cette fonction passe par un minimum pour une certaine valeur du rayon ionique (cette valeur correspond à un rayon ionique de 0,92 Å dans le cas de LiCl, de 0,95 Å dans le cas de NaCl et de 1 Å dans le cas de KCl).

Abstract. — The solubility of XCl_2 in different alkali-halides crystals is studied theoretically. If, for example, NaCl is the solvent crystal, the process of dissolution can be described by the following chemical reaction :

L_+ is a cation vacancy appearing in the lattice to conserve the electrical neutrality of crystal. In these conditions, the enthalpy W_s of this reaction is :

$$W_s = W_D + 2W_0^+ + W_P$$

W_D is the dissociation enthalpy of the XCl_2 , W_0^+ the enthalpy needed to eliminate one Na^+ ion from the NaCl lattice and W_P the potential energy of a solute X^{++} ion. We determine this enthalpy and study W_s as a function of the ionic radius of X^{++} . This function has a minimum value for a certain value of the ionic radius (this value is 0.92 Å for LiCl, 0.95 Å for NaCl and 1 Å for KCl).

Introduction. — Le problème de la solubilité à l'état solide des impuretés ioniques dans les halogénures alcalins est fort complexe et a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques [1] à [11]. Par ce travail, nous nous proposons d'apporter une contribution à cette étude en donnant une expression théorique de l'enthalpie de solubilité d'un ion bivalent positif dans un halogénure alcalin. Nous nous sommes limités au cas où l'ion bivalent choisi provient d'un halogénure alcalino-ter-

reux ayant le même anion que l'halogénure alcalin choisi comme solvant.

I. Expression de l'enthalpie de solubilité d'un ion bivalent X^{++} dans un cristal d'halogénure alcalin. — Nous supposons que le solvant est le chlorure de sodium, l'ion X^{++} provenant de l'halogénure alcalino-terreux XCl_2 . La solubilité peut être décrite par la série de réactions chimiques suivantes :

(¹) Cet article résume une partie du travail d'une thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue à la Faculté des Sciences de Marseille, le 29 novembre 1969, devant la commission d'examen : P. Rouard, Président, H. Curien, M. Bizouard et Y. Doucet, examinateurs. Permis d'imprimer accordé le 25 novembre 1969 par le Doyen de la Faculté des Sciences de Marseille. Un exemplaire est enregistré au C.N.R.S. sous le n° A.O. 3715.

La réaction globale de solubilité s'écrit alors :

Cette réaction est caractérisée d'une part par un échange de chaleur Q avec le milieu extérieur, et d'autre part par un travail des forces de pression à l'exclusion de toute autre forme d'énergie. Nous pouvons alors écrire :

$$dU' = dQ - p \cdot dV$$

U' est l'énergie interne du système; p , la pression et dV la variation de volume provoquée par la mise en solution de l'impureté.

La variation d'enthalpie dH du système s'écrit alors :

$$dH = dU' + p \cdot dV = dQ.$$

Cette variation d'enthalpie est donc indépendante de la variation de volume provoquée par la dissolution de l'ion X^{++} . L'enthalpie totale W_s nécessaire pour que la mise en solution ait lieu est alors la somme de trois termes : l'enthalpie W_D qu'il faut fournir au cristal XCl_2 pour le dissocier en ses composants ioniques; l'enthalpie $2W_0^+$ requise pour éliminer deux ions Na^+ de leurs sites normaux dans le réseau de NaCl ; enfin l'enthalpie W_P que possède l'ion X^{++} lorsqu'il se trouve à l'état dissous dans le cristal de NaCl . L'expression de W_s est donc :

$$W_s = W_D + 2W_0^+ + W_P.$$

Nous avons déterminé dans une publication antérieure [12] les valeurs de W_0^+ dans le cas des chlorures de lithium, de sodium et de potassium; ces valeurs sont portées dans les tableaux V, VI et VII relatifs à ces différents halogénures alcalins.

Nous allons évaluer W_D et W_P ; nous en déduirons l'expression de W_s en fonction de la nature de l'impureté et des différents paramètres du réseau.

II. Détermination de l'enthalpie de dissociation W_D .

— L'enthalpie de dissociation W_D du cristal XCl_2 est donnée par la relation classique de Born [13] :

$$W_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot A' \cdot \frac{2e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

où a représente la distance anion-cation; n , une constante caractéristique due à l'énergie de répulsion existant entre deux ions du cristal; e , la charge élémentaire et A' la constante de Madelung relative au réseau de XCl_2 .

La constante n est fonction de la nature des ions en

répulsion et pour un halogénure donné Seitz [14] a montré qu'elle est liée à la masse molaire du cation. A partir des valeurs de n déterminées par Pauling [15], nous avons tracé la courbe $n = f(M)$, M étant la masse molaire du cation (*fig. 1*); nous en avons déduit les constantes n relatives respectivement à BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 et MgCl_2 .

FIG. 1.

La constante de Madelung n'est pas connue pour les halogénures alcalino-terreux qui nous intéressent; aussi nous l'avons déterminée par la méthode de calcul due à Haven [16]. Cet auteur a montré que, si on assimile le cristal XCl_2 à un cristal de NaCl hypothétique dans lequel un site cationique sur deux est vacant, on peut écrire :

$$A' = 1,250 A = 2,1845$$

A est la constante de Madelung relative au réseau de NaCl .

Si nous supposons de plus que les ions X^{++} et Cl^- sont en contact, l'enthalpie de dissociation W_D est égale à :

$$W_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot 4,369 \cdot \frac{e^2}{R_1 + R_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

R_1 est le rayon ionique de l'ion X^{++} et R_- celui de l'ion Cl^- .

Nous avons porté dans le tableau I les valeurs de n et de W_D relatives à BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 et MgCl_2 .

TABLEAU I

	BaCl_2	SrCl_2	CaCl_2	CdCl_2	MgCl_2
n	10,5	9,9	8,7	10,2	8,1
W_D	18,05 eV	19,26 eV	19,92 eV	20,44 eV	22,44 eV

Si nous portons sur un graphique les valeurs de W_D que nous venons de calculer en fonction des rayons ioniques R_i , nous constatons (fig. 2) que la courbe : $W_D = f(R_i)$ est approximativement une droite dont

FIG. 2.

l'équation déterminée par la méthode des moindres carrés est :

$$W_D = (-6,313 R_i + 26,448) \text{ eV/par groupement } XCl_2$$

où R_i est exprimé en Å. C'est au moyen de cette équation que nous avons calculé les enthalpies de dissociation W_D qui sont données dans les tableaux V, VI et VII.

III. Détermination de l'enthalpie W_P . — Le départ d'un ion Na^+ du réseau de $NaCl$ et son remplacement par l'ion X^{++} provoquent une polarisation du milieu cristallin qui se traduit par une variation du potentiel existant initialement dans le site considéré.

Si V_P est le potentiel de polarisation et W_R l'énergie de répulsion s'opposant à l'installation de l'ion X^{++} dans le site considéré, l'enthalpie W_P cherchée est donnée par la relation :

$$W_P = 2e(V_e + V_P) + W_R$$

V_e est le potentiel de Madelung existant auparavant dans le site cationique; il est donné par la relation classique :

$$V_e = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot 1,7476 \cdot \frac{e}{a}.$$

Dans une publication antérieure [12], nous avons calculé V_P et W_R dans le cas des défauts de Schottky;

le principe de calcul reste le même, aussi nous ne le développerons pas ici.

L'ion X^{++} placé dans le site cationique d'indice de coordination (000) provoque une déformation locale du réseau se traduisant par une variation x de la distance anion-cation; nous avons fait intervenir dans les calculs le déplacement relatif : $\xi = \frac{x}{a}$. Les forces électrostatiques et répulsives agissant sur l'anion (100) subissent des variations F_e et F_r et la nouvelle condition d'équilibre de cet anion est :

$$F_e + F_r = 0.$$

Il possède alors le moment électrique dipolaire :

$$m_- = -\frac{4\pi\epsilon_0}{e} \cdot F_e \cdot \alpha_-.$$

Il est aisé dans ces conditions de montrer que la variation F_e a pour expression :

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{a^2} \left[\frac{0,664}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)}{[1+(1+\xi)^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2+\xi)^2} + \frac{2,3713m_-}{ea(1+\xi)^3} + 1,965M'_+ + 0,388M'_- + 1,577\xi \right]$$

avec :

$$M'_+ = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha_+ + \alpha}{\alpha + \frac{1}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)}$$

et :

$$M'_- = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha_- + \alpha}{\alpha + \frac{1}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)}$$

ϵ est la constante diélectrique relative du milieu; α_+ , α_- et α les polarisabilités électroniques du cation, de l'anion et de déplacement.

La variation F_r est l'opposé de la dérivée de l'énergie de répulsion E_r à laquelle est soumis l'anion (100) de la part de ses six « plus proches voisins » et de ses douze « proches voisins ». Brauer [17] suppose les dérivées de la forme $\frac{\partial x_{mnl}}{\partial x}$ nulles; or il est facile de montrer que le déplacement x_{mnl} de l'ion d'indice de coordination (mnl) est donné par la relation :

$$x_{mnl} = \frac{1}{m^2 + n^2 + l^2} (x - aM')$$

avec :

$$M' = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)}.$$

Nous avons calculé F_r sans faire les approximations qu'a faites Brauer; nous avons trouvé :

$$F_r = \frac{A_{-i}}{\rho} \exp \left[-\frac{a(1+\xi)}{\rho} \right] + \frac{A_{-+}}{\rho} \left[-0,75 \exp \left(-\frac{a\beta}{\rho} \right) + \frac{1}{\gamma} (\sqrt{2} + 2,172\xi - 0,414M') \exp \left(-\frac{a\gamma}{\rho} \right) \right] \\ + 4 \frac{A_{--}}{\rho} \left[\sqrt{2} \exp \left(-\frac{a\sqrt{2}(1+\xi)}{\rho} \right) + \frac{1}{\delta} (0,385 + 0,726\xi + 0,081M') \exp \left(-\frac{a\delta}{\rho} \right) \right] \\ + \frac{1}{\eta} (-0,732 + 0,682\xi + 0,139M') \exp \left(-\frac{a\eta}{\rho} \right)$$

avec :

$$\beta = 1 - \frac{3}{4}\xi + \frac{1}{4}M' \\ \gamma^2 = \left(1 + \frac{\xi + M'}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\xi - \frac{\xi + M'}{2\sqrt{2}} \right)^2 \\ \delta^2 = 2 \left(1 + \frac{\xi - M'}{3\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\xi - \frac{\xi - M'}{3\sqrt{3}} \right)^2 \\ \eta^2 = \left(1 - \xi + \frac{\xi - M'}{5\sqrt{5}} \right)^2 + \left(1 + \frac{\xi - M'}{5\sqrt{5}} \right)^2.$$

Les différentes constantes A_{jk} intervenant dans l'expression de F_r ont été déterminées par Born et Mayer [18] à propos du calcul de l'énergie de répulsion existant entre deux ions du réseau; elles sont données par la relation générale suivante :

$$A_{jk} = b \left(1 + \frac{z_j}{n_j} + \frac{z_k}{n_k} \right) \exp \left(\frac{R_j + R_k}{\rho} \right)$$

ρ est une constante égale dans le cas des halogénures alcalins à 0,345 Å, z_j et z_k sont les valences des deux ions en répulsion, R_j et R_k leurs rayons ioniques, n_j et n_k leurs nombres respectifs d'électrons périphériques et b une autre constante égale dans le cas des halogénures alcalins à $0,229 \times 10^{-19}$ joule.

De la valeur ξ_0 de ξ annulant la somme $(F_e + F_r)$, nous en déduisons le potentiel de polarisation V_P à l'aide de la relation suivante établie par Lidiard [19] :

$$V_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e}{a} \cdot \left[\frac{6\xi_0}{(1+\xi_0)} - \frac{6m_-}{ea(1+\xi_0)^2} - 6,3346M'_+ - 4,1977M'_- - 2,1369\xi_0 \right].$$

L'énergie de répulsion W_R déduite de l'énergie de Born et Mayer a pour expression :

$$W_R = 6A_{-i} \exp \left(-\frac{a(1+\xi_0)}{\rho} \right) + 12A_{+i} \exp \left(-\frac{a \left[\sqrt{2} + \frac{1}{2}(\xi_0 + M') \right]}{\rho} \right).$$

Nous avons ainsi calculé l'enthalpie W_P des ions Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} et Mg^{++} dissous dans NaCl, KCl et LiCl; les valeurs obtenues sont données dans les tableaux II, III et IV et les courbes représentatives des fonctions $W_P = f(R_i)$ sont données par la figure 3.

FIG. 3.

TABLEAU II

	NaCl				
	Ba ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Mg ⁺⁺
ξ_0	+ 0,046	+ 0,012	— 0,004	— 0,005	— 0,027
V_P	— 4,886 V	— 5,745 V	— 6,174 V	— 6,200 V	— 6,815 V
V_e	— 8,990 V	— 8,990 V	— 8,990 V	— 8,990 V	— 8,990 V
W_R	+ 1,813 eV	+ 1,264 eV	+ 0,959 eV	+ 0,913 eV	+ 0,432 eV
W_P	— 25,939 eV	— 28,206 eV	— 29,369 eV	— 29,467 eV	— 31,178 eV

TABLEAU III

	KCl				
	<u>Ba⁺⁺</u>	<u>Sr⁺⁺</u>	<u>Ca⁺⁺</u>	<u>Cd⁺⁺</u>	<u>Mg⁺⁺</u>
ξ_0	— 0,019	— 0,051	— 0,066	— 0,068	— 0,089
V_P	— 5,256 V	— 6,055 V	— 6,452 V	— 6,508 V	— 7,089 V
V_e	— 8,059 V	— 8,059 V	— 8,059 V	— 8,059 V	— 8,059 V
W_R	+ 1,226 eV	+ 0,867 eV	+ 0,662 eV	+ 0,640 eV	+ 0,304 eV
W_P	— 25,404 eV	— 27,361 eV	— 28,360 eV	— 28,494 eV	— 29,992 eV

TABLEAU IV

	LiCl				
	<u>Ba⁺⁺</u>	<u>Sr⁺⁺</u>	<u>Ca⁺⁺</u>	<u>Cd⁺⁺</u>	<u>Mg⁺⁺</u>
ξ_0	+ 0,101	+ 0,067	+ 0,051	+ 0,049	+ 0,029
V_P	— 4,841 V	— 5,179 V	— 6,153 V	— 6,209 V	— 6,779 V
V_e	— 9,866 V	— 9,866 V	— 9,866 V	— 9,866 V	— 9,866 V
W_R	+ 2,567 eV	+ 1,743 eV	+ 1,309 eV	+ 1,253 eV	+ 0,575 eV
W_P	— 26,847 eV	— 29,427 eV	— 30,729 eV	— 30,897 eV	— 32,715 eV

IV. Détermination de l'enthalpie de solubilité W_s . — A partir de nos déterminations de W_0^+ [12], de l'équation donnant W_D en fonction de R_1 et de W_P (tableaux II, III et IV), nous pouvons calculer l'enthalpie de solubilité W_s . Les valeurs que nous avons trouvées sont données dans les tableaux V, VI et VII.

TABLEAU V

	NaCl				
	<u>BaCl₂</u>	<u>SrCl₂</u>	<u>CaCl₂</u>	<u>CdCl₂</u>	<u>MgCl₂</u>
W_D	+ 17,925 eV	+ 19,314 eV	+ 20,198 eV	+ 20,324 eV	+ 22,345 eV
$2W_0^+$	+ 10,040 eV	+ 10,040 eV	+ 10,040 eV	+ 10,040 eV	+ 10,040 eV
W_P	— 25,939 eV	— 28,206 eV	— 29,369 eV	— 29,467 eV	— 31,178 eV
W_s	+ 2,03 eV	+ 1,15 eV	+ 0,87 eV	+ 0,90 eV	+ 1,21 eV

TABLEAU VI

	KCl				
	<u>BaCl₂</u>	<u>SrCl₂</u>	<u>CaCl₂</u>	<u>CdCl₂</u>	<u>MgCl₂</u>
W_D	+ 17,925 eV	+ 19,314 eV	+ 20,198 eV	+ 20,324 eV	+ 22,345 eV
$2W_0^+$	+ 9,460 eV	+ 9,460 eV	+ 9,460 eV	+ 9,460 eV	+ 9,460 eV
W_P	— 25,404 eV	— 27,361 eV	— 28,360 eV	— 28,494 eV	— 29,992 eV
W_s	+ 1,96 eV	+ 1,39 eV	+ 1,28 eV	+ 1,27 eV	+ 1,79 eV

TABLEAU VII

	LiCl				
	<u>BaCl₂</u>	<u>SrCl₂</u>	<u>CaCl₂</u>	<u>CdCl₂</u>	<u>MgCl₂</u>
W_D	+ 17,925 eV	+ 19,314 eV	+ 20,198 eV	+ 20,324 eV	+ 22,345 eV
$2W_0^+$	+ 10,320 eV	+ 10,320 eV	+ 10,320 eV	+ 10,320 eV	+ 10,320 eV
W_P	— 26,847 eV	— 29,427 eV	— 30,729 eV	— 30,897 eV	— 32,715 eV
W_s	+ 1,40 eV	+ 0,21 eV	— 0,21 eV	— 0,25 eV	— 0,05 eV

Nous avons porté sur un graphique les valeurs de W_s ainsi trouvées en fonction du rayon ionique R_i de l'ion X^{++} ; les courbes que nous avons obtenues sont données par la figure 4.

FIG. 4.

Nous mettons en évidence pour chacun des trois solvants étudiés l'existence d'un minimum de l'enthalpie W_s ; les valeurs de R_i correspondant à ce minimum sont respectivement égales à :

$$\begin{aligned} R_i &= 0,92 \text{ \AA} && \text{pour le chlorure de lithium} \\ R_i &= 0,95 \text{ \AA} && \text{pour le chlorure de sodium} \\ R_i &= 1 \text{ \AA} && \text{pour le chlorure de potassium.} \end{aligned}$$

Nous avons pu vérifier expérimentalement l'existence de ce minimum dans le cas du chlorure de sodium en étudiant la conductivité électrique des mélanges : NaCl-BaCl₂, NaCl-SrCl₂, NaCl-CaCl₂ et NaCl-MgCl₂.

V. Conclusion. — Ces résultats sont particulièrement intéressants; ils permettent en effet de prévoir la possibilité d'obtention de solutions solides stables et de monocristaux dopés ne présentant pas d'inclusion d'halogénures alcalino-terreux à la température ambiante. Il en est ainsi des monocristaux de LiCl dopés par des impuretés ioniques bivalentes dont les rayons ioniques n'excèdent pas 1 Å; en effet, dans ce cas, les valeurs de W_s sont négatives et la réaction de mise en solution est exothermique, c'est-à-dire que les impuretés se mettent spontanément en solution sans qu'il soit nécessaire que nous fournissions de l'énergie. Pour les autres halogénures, il est nécessaire d'étudier la concentration en impuretés dissoutes en fonction de la température pour pouvoir dire jusqu'à quelle température T_0 la stabilité des solutions solides est assurée. En deçà de T_0 , les impuretés précipitent au sein du cristal comme l'ont montré Suzuki et Mikaye [20] en étudiant aux rayons X et au microscope électronique un monocristal de NaCl dopé avec CaCl₂. Nous étudierons dans un travail ultérieur cette concentration limite en impuretés dissoutes en fonction de la température; nous la comparerons à l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ZUCKLER (K.), Thèse, Université de Göttingen, 1949.
- [2] HAVEN (Y.), *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 1471.
- [3] COOK (J. S.) et DRYDEN (J. S.), *Proc. Phys. Soc.*, 1962, **80**, 479.
- [4] ALZETTA (G.), CRIPPA (P. R.) et SANTUCCI (S.), *Nuovo Cimento*, 1966, **42**, 100.
- [5] SYMMONS (H. F.) et KEMP (R. C.), *Brit. J. Appl. Phys.*, 1966, **17**, 607.
- [6] CAPPELLETTI (R.) et DE BENEDETTI (E.), *Phys. Rev.*, 1968, **165**, 981.
- [7] CAPPELLETTI (R.), FIESCHI (R.), MARTEGNANI (G.) et PIROLA (L.), *J. Physique*, 1967, **28**, suppl. n° 8-9, C4-130.
- [8] JANUZZI (N.) et MASCARENHAS (S.), *J. Electrochem. Soc. (Solid State Science)*, 1968, **115**, 382.
- [9] DREYFUS (R. W.) et NOWICK (A. S.), *Phys. Rev.*, 1963, **126**, 1367.
- [10] KUMBARTZKI (G.) et THOMMEN (K.), *Z. Phys.*, 1965, **184**, 355.
- [11] FRÖHLICH (F.) et HENSEL (G.), *Phys. Stat. Sol.*, 1967, **24**, 535.
- [12] PANTALONI (J.), BIZOUARD (M.) et GAUNE (P.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1969, B **268**, 1028.
- [13] BORN (M.), *Handbuch der Physik*, Band XXIV/2.
- [14] SEITZ (F.), *Théorie Moderne des Solides*, Masson & C^{ie} édit., 1949.
- [15] PAULING (L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **114**, 181.
- [16] HAVEN (Y.), *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 1471.
- [17] BRAUER (P.), *Z. Naturforsch.*, 1952, **7 a**, 372.
- [18] BORN (M.) et MAYER (J.), *Z. Physik*, 1932, **75**, 1.
- [19] LIDIARD (A. B.), *Handbuch der Physik*, 1957, Band XX, 246.
- [20] MIKAYE (S.) et SUZUKI (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 802.