



**HAL**  
open science

Application de la théorie de l'interaction ionique à  
l'établissement du diagramme quaternaire  
ClNa-ClK-ClO4K-ClO4Na-H2O

Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Paul Hagenmuller. Application de la théorie de l'interaction ionique à l'établissement du diagramme quaternaire ClNa-ClK-ClO4K-ClO4Na-H2O. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1951, 232, pp.1835-1837. hal-00199913

**HAL Id: hal-00199913**

**<https://hal.science/hal-00199913>**

Submitted on 19 Dec 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la théorie de l'interaction ionique à l'établissement du diagramme quaternaire ClNa—ClK—ClO<sub>4</sub>K—ClO<sub>4</sub>Na—H<sub>2</sub>O à 25°. Note de M. PAUL HAGENMULLER, transmise par M. Paul Pascal.*

La réaction de double décomposition  $\text{ClNa} + \text{ClO}_4\text{K} \rightleftharpoons \text{ClK} + \text{ClO}_4\text{Na}$  dans l'eau à 25° est étudiée par deux voies totalement indépendantes : *a.* analyse chimique des solutions saturées et phases solides; *b.* utilisation de relations entre coefficients d'activité et molalités déduites des systèmes ternaires correspondants. Les deux méthodes concordent pour l'ensemble du diagramme.

Le diagramme d'équilibre utilise la représentation de Le Chatelier. Il comporte quatre nappes de solubilité pour les phases solides respectives : ClO<sub>4</sub>K, ClK, ClNa et ClO<sub>4</sub>Na, H<sub>2</sub>O. La première est de beaucoup la plus étendue, la dernière la plus réduite. Le couple ClNa—ClO<sub>4</sub>K est stable. Les points de trois sels ont pour coordonnées :

ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ion-g.	Na <sup>+</sup> ion-g.	H <sub>2</sub> O 10 <sup>3</sup> g.	Phases solides.
0,0003	0,705	0,1365	ClK—ClO <sub>4</sub> K—ClNa
0,965	0,997	0,058	ClO <sub>4</sub> K—ClNa—ClO <sub>4</sub> Na, H <sub>2</sub> O

L'établissement du diagramme repose sur la remarque que l'activité d'un sel S est constante en solution saturée. Si cette valeur est connue, ainsi que la loi de variation du coefficient d'activité de S, on peut évaluer la molalité de ce sel en fonction des concentrations des co-solutés. Lorsque S est un électrolyte fort, son coefficient  $f_S$  s'exprime à l'aide des relations suivantes :

$$1^\circ \quad \log \frac{f_{S(0)}}{f_{R(0)}} = A\mu_T + A' + A''\mu_T^2, \quad \text{où } A, A', A'' \neq f(\mu_T),$$

$f_{S(0)}$  et  $f_{R(0)}$  sont les coefficients d'activité de S et d'un électrolyte de référence R, à la même force ionique  $\mu_T$  et en l'absence de tout co-soluté (1). Les termes  $A'$  et  $A''\mu_T^2$  sont négligeables aux molalités moyennes. L'électrolyte R choisi est l'acide chlorhydrique, pour lequel  $\log f_{\text{HCl}(0)}$  est connu dans un très large domaine de concentrations.

(1) G. ÅKERLÖF, H. C. THOMAS et J. W. TEARE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 593; 59, 1937, p. 1855.

2°  $\log f_s = \log f_{s(0)} + B_c^s \mu_c$  pour une solution contenant un mélange d'électrolytes S et C à force ionique totale  $\mu_T = \mu_s + \mu_c$  constante (2) (3).  $B_c^s$  est fonction linéaire de  $\mu_c$  mais le terme en  $\mu_c y$  est négligeable quand la concentration du co-soluté varie peu. Si S coexiste avec plusieurs électrolytes, les expressions  $B_c^s \mu_c$  sont additives.

Les valeurs utiles de  $\log f_{s(0)}/f_{HCl(0)}$  et de  $B_c^s$  relatives aux quatre sels envisagés sont calculées à partir des différents systèmes ternaires, soit graphiquement, soit par le procédé des moindres carrés. L'activité  $a_s$  à saturation résulte de l'extrapolation de mesures antérieures.

S.	$\log \frac{f_{S(0)}}{f_{HCl(0)}}$	$B_{ClO_4K}^S$	$B_{ClK}^S$	$B_{ClNa}^S$	$B_{ClO_4Na}^S$	$\log a_s$
ClO <sub>4</sub> K . . . .	-0,05-0,13 $m_T$ -0,0005 $m_T^2$	-	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0034 m_C \\ -0,060 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0034 m_C \\ +0,0022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0036 m_C \\ -0,075 \end{array} \right.$	-1,014
ClK . . . . .	-0,005-0,12 $m_T$	-	-	0,0095	-	0,448
ClNa . . . . .	-0,004-0,0865 $m_T$	-0,07	-0,027	-	$\left\{ \begin{array}{l} 0,001 m_C \\ -0,017 \end{array} \right.$	0,777
ClO <sub>4</sub> Na . . . .	-	0,075	-	0,060	-	0,08

$m_T$  est la solubilité totale,  $m_C$  celle du co-soluté.

La ligne de double saturation ClK — ClO<sub>4</sub>K, par exemple, est définie par le système des deux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log f_{HCl(0)} + 0,0034(m_{ClK}^2 + m_{ClNa}^2) - 0,06 m_{ClK} \\ \quad + 0,0022 m_{ClNa} - 0,13 m_T - 0,0005 m_T^2 + 0,964 + \frac{1}{2}[\log(m_{ClK} + m_{ClO_4K}) + \log m_{ClO_4K}] = 0, \\ \log f_{HCl(0)} - 0,0095 m_{ClNa} - 0,12 m_T \\ \quad + 0,443 + \frac{1}{2}[\log(m_{ClK} + m_{ClNa}) + \log(m_{ClK} + m_{ClO_4K})] = 0. \end{array} \right.$$

La méthode des approximations successives détermine d'une manière univoque les molalités des solutions bi-saturées du triangle figurant les mélanges ClK—ClO<sub>4</sub>K—ClNa—H<sub>2</sub>O. Les trois branches sont concourantes. Pour la portion de la ligne ClO<sub>4</sub>K—ClNa extérieure à ce triangle, l'équilibre donne par contre deux valeurs respectives de  $m_{ClO_4Na}$  et de  $m_{ClNa}$  si  $m_{ClO_4K} < 0,048$ .

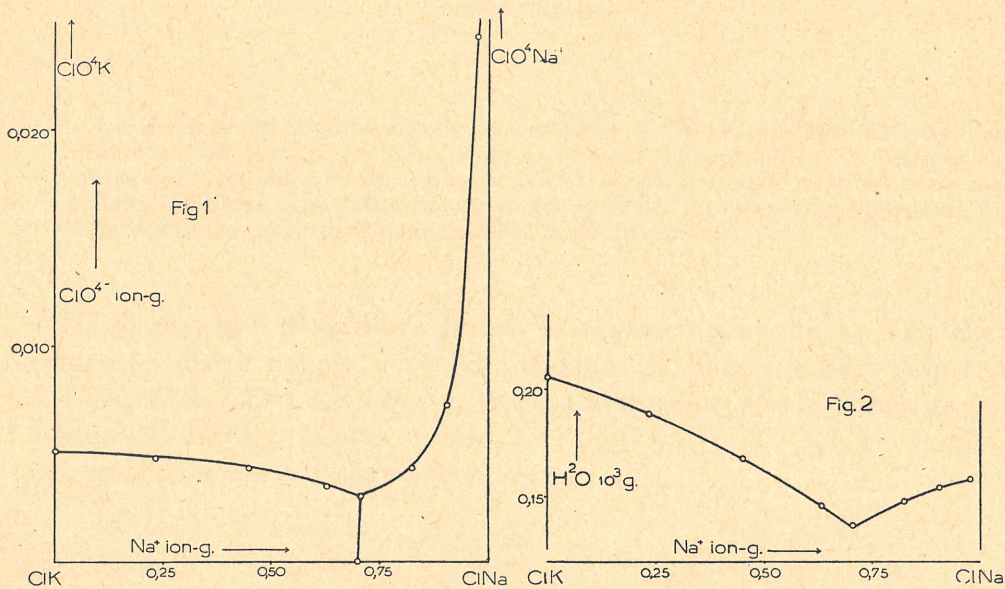
Les systèmes d'équations relatifs aux lignes de double saturation de ClO<sub>4</sub>Na, H<sub>2</sub>O avec ClNa ou ClO<sub>4</sub>K font intervenir l'activité de l'eau. Il est nécessaire d'utiliser les formes différentielles et d'éliminer le terme  $da_{H_2O}/a_{H_2O}$  à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem. Les branches sont construites de proche en proche par assimilation des différentielles à des accroissements finis.

(2) H. S. HARNED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1865.

(3) E. GÜNTEMBERG, *Studien over Elektrolyt-Aktiviteter*, København.

Nous avons déterminé par ailleurs le diagramme par des mesures de solubilité. Le dosage du potassium en présence d'un gros excès de perchlorate de sodium est effectué après extraction de ce dernier à l'alcool méthylique.

Les résultats s'accordent avec les précédents d'une manière très satisfaisante, comme le montrent les figures 1 et 2 relatives aux lignes d'équilibre qui déterminent le point de trois sels  $\text{ClK} - \text{ClO}_4\text{K} - \text{ClNa}$ ; les points représentent les mesures de solubilité et les lignes résultent du calcul.



Ce travail est le premier exemple de l'établissement d'un diagramme complet d'ordre élevé à partir des seules données des systèmes ternaires correspondants par application de la théorie de l'interaction ionique.

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,  
t. 232, p. 1835-1837, séance du 16 mai 1951.)