

Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III) par calorimétrie adiabatique

Alexandre Chagnes et Daniel Lemordant

Résumé Le but de cette manipulation est la mesure précise d'une grandeur thermodynamique : l'enthalpie standard de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III) ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) en milieu aqueux. Elle met l'accent sur la notion d'état standard en solution qui fait appel à l'utilisation d'une méthode d'extrapolation des mesures à dilution infinie. Le calorimètre utilisé est de marque PARR (modèle 1455), mais tout calorimètre adiabatique peut être utilisé.

Mot-clés Calorimétrie adiabatique, ion tétrahydroxoaluminate (III), enthalpie de dissolution, aluminium.

Abstract **Determination of the standart enthalpy of formation of the tetrahydroxoaluminate ion by adiabatic calorimetry**

The purpose of this experiment concerns the accurate measurement of thermodynamic function. This function is the standard enthalpy of formation of the tetrahydroaluminate (III) ion ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) in water. This experiment underlines the notion of standard state in solution by the use of an extrapolation method at infinite dilution. The calorimeter used in this experiment is a PARR 1455 model, but it may be replaced by any adiabatic calorimeter.

Keywords **Adiabatic calorimetry, tetrahydroxoaluminate (III) ion, enthalpy of dissolution, aluminium.**

La calorimétrie est un outil performant pour déterminer les grandeurs thermodynamiques de réactions en mesurant les chaleurs de réaction de neutralisation, de combustion, de dissolution..., ainsi que les chaleurs de mélange et de dilution. Dans cet article, nous allons utiliser la calorimétrie pour étudier la dissolution de l'aluminium par la soude.

La thermodynamique des espèces ioniques de l'aluminium en milieu alcalin peut être appliquée à la chimie minérale, aux réactions de précipitation et de dissolution des minerais, et aux problèmes de corrosion des alliages d'aluminium [1]. Par exemple, le procédé Bayer utilisé dans la production d'alumine est basé sur la digestion de la bauxite (constituée majoritairement de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{cr})}$ et de boehmite $\text{AlOOH}_{(\text{cr})}$) dans de la soude à haute température et haute pression, suivie d'une recristallisation puis d'une calcination [2]. Un tel procédé a nécessité la connaissance des différentes espèces ioniques de l'aluminium en solution en fonction du pH ainsi que de leurs propriétés thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie et entropie de formation).

Le diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 298 K et 1 bar [3] représenté sur la *figure 1* et les diagrammes de spéciation des ions aluminates dans la soude [2] montrent que pour des pH supérieurs à 10, seul l'ion tétrahydroxoaluminate (III) ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) est présent en solution. L'étude de la solubilité de la gibbsite [3-4] a déjà été utilisée pour déterminer l'enthalpie libre de formation de l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, mais la calorimétrie reste la méthode la plus simple pour déterminer l'enthalpie de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III).

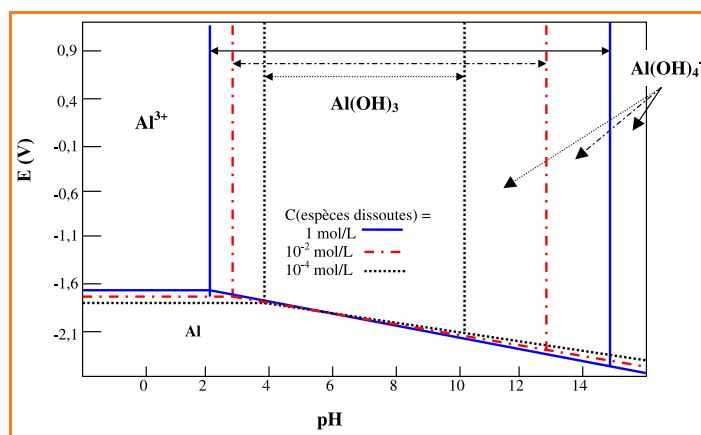


Figure 1 - Diagramme potentiel-pH de l'aluminium.

Après avoir détaillé le principe de la calorimétrie et les différentes techniques de calibrations, nous nous intéresserons à la dissolution de l'aluminium dans la soude par calorimétrie dans le but de déterminer l'enthalpie de formation de l'anion tétrahydroxoaluminate (III) et les enthalpies de dilution de cet ion dans la soude.

Principe de la calorimétrie

Un calorimètre est dit *adiabatique* lorsque aucun échange de chaleur n'a lieu avec l'extérieur. A pression

constante, $Q_p = \Delta_r H = 0$. Les variations de température au sein du calorimètre sont alors uniquement dues aux réactions chimiques qui ont lieu dans le calorimètre. Lorsque les réactions chimiques entraînent une augmentation de température du système, on dit alors que la réaction est *exothermique* (dégagement de chaleur). Si les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et si la réaction est totale, on peut écrire :

$$\Delta_r H (= 0) = (\Delta_r H) \xi + (\sum C_{p,i} + C_{p,cal}) \Delta T \quad (1)$$

où $\Delta_r H$ est l'enthalpie de réaction à la température moyenne de la réaction (égale par définition à la chaleur de réaction à pression constante, Q_p), ξ l'avancement de la réaction, $\sum C_{p,i}$ la somme des capacités thermiques des produits finaux et $C_{p,cal}$ la capacité thermique du calorimètre.

Lorsqu'on observe une diminution de la température du système, la réaction chimique est endothermique (absorption de chaleur) et l'enthalpie de réaction est positive. On assimilera la pression atmosphérique à la pression standard p° car la pression joue peu sur l'enthalpie des phases condensées. Si de plus les réactifs et les produits sont dans leur état standard, on a $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$.

Avant toute mesure, il faut étalonner le calorimètre en déterminant la capacité thermique de l'ensemble vase Dewar + agitateur + liquide ($C_{p,cal}$). Il existe deux méthodes pour étalonner le calorimètre. La première consiste à réaliser une réaction dont on connaît l'enthalpie (dissolution d'un sel, réaction acide-base, etc.), la seconde consiste à dissiper de la chaleur par effet Joule dans la solution contenue dans le vase Dewar. Dans ce cas, il est nécessaire d'immerger une résistance électrique dans la solution contenue dans le vase Dewar et d'imposer un courant d'intensité connue pendant un temps déterminé.

Le calorimètre adiabatique utilisé dans cette manipulation est représenté sur la *figure 2*. Ce type de calorimètre est bien adapté à la mesure des enthalpies de dissolution. Il permet aussi de mesurer les enthalpies de dilution, les enthalpies de mélange ou de réaction en milieu liquide, mais sous la configuration utilisée, il ne permet pas de mesurer les enthalpies de combustion.

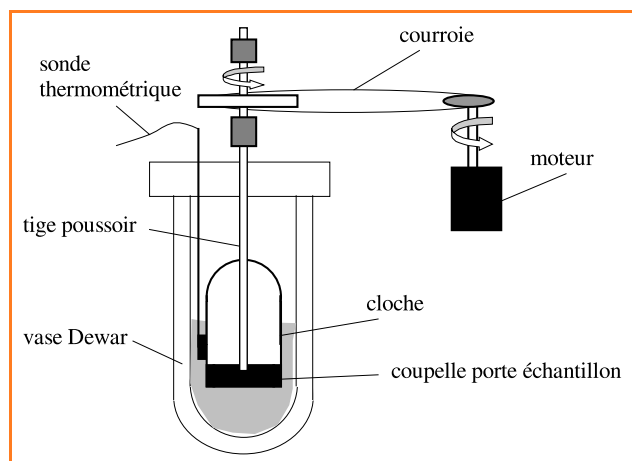


Figure 2 - Schéma du calorimètre utilisé.

Matériels et produits

Un générateur de courant, une résistance de 10 ohms, du TRIS (tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane), un calorimètre,

un ordinateur, KNO_3 , HCl (0,1 mol/kg) et $NaOH$ (4 mol/kg), de la poudre d'aluminium, un chronomètre.

Calibration du calorimètre

Principe de la calibration du calorimètre

Soit $C_{p,Syst}$ la capacité thermique du calorimètre contenant dans le vase Dewar une masse d'eau m :

$$C_{p,Syst} = mc_{p,eau} + C_{p,cal} \quad (2)$$

où $c_{p,eau}$ représente la capacité thermique massique de l'eau à la température de l'expérience. Dans l'intervalle de température 20-30 °C, on prendra la valeur moyenne $c_{p,eau} = 4,180 \pm 0,002 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ [5].

Calibration par effet Joule

Le système reçoit un travail électrique W_{el} équivalent à une quantité de chaleur :

$$Q_p = W_{el} = RI^2t = UIt$$

On a donc :

$$\Delta H_{syst} = Q_p = RI^2t = (mc_{p,eau} + C_{p,cal}) \Delta T \quad (3)$$

Calibration par dissolution d'un composé solide

Dans les conditions adiabatiques, la dissolution de m_i (g) ou n_i (mol) d'un composé solide dans l'eau provoque une variation de température ΔT de l'eau contenue dans le vase :

$$\Delta H_{syst} = 0 = m_i \Delta_{diss} H^0 + (mc_{p,eau} + C_{p,cal}) \Delta T$$

où $\Delta_{diss} H^0$ est l'enthalpie standard massique de dissolution du composé considéré. On a donc :

$$m_i \Delta_{diss} H^0 = - (mc_{p,eau} + C_{p,cal}) \Delta T \quad (4)$$

On négligera la contribution de la capacité thermique du produit à l'état dissout devant celle de l'eau.

Partie expérimentale

Calibration par dissolution de TRIS

Le composé utilisé est le TRIS (tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane). Pour conserver sa pureté, il est déconseillé d'exposer ce produit à l'air et à l'humidité. Pour la standardisation, la poudre de TRIS est dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué à 0,1 mol/L. Il faut diluer 0,5 g de TRIS dans 100 g d'acide chlorhydrique (0,1 mol/L). L'enthalpie standard massique de dissolution du TRIS est égale à $245,76 \text{ J.g}^{-1}$ à 298 K [6].

La capacité thermique du calorimètre est déterminée en effectuant plusieurs expériences de calibration.

Le thermogramme de la *figure 3* représente à titre d'exemple l'évolution de la température au cours du temps avant et après la dissolution du TRIS. On appelle T_A , la température pour laquelle 63 % de la réaction a été effectuée ($0,63 \times L$ comme indiqué sur la *figure 3*). La température au point A correspond à une température moyenne pour l'expérience. L'enthalpie standard de dissolution du TRIS, à la température T_A , peut être calculée par la loi de Kirchoff :

$$\Delta_{diss} H^0(T_A) = \Delta_{diss} H^0(298) + \int_{298}^{T_A} \Delta_{diss} c_p^0 dT \quad (5)$$

avec $\Delta_{diss} c_p^0 = c_{p,i(aq)}^0 - c_{p,i(s)}^0 = -1,436 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$,

soit $\Delta_{diss} H^0(T_A) = [245,76 + 1,436(298 - T_A)]$

et $\Delta_r H(T_A) = m_i [245,76 + 1,436(298 - T_A)]$.

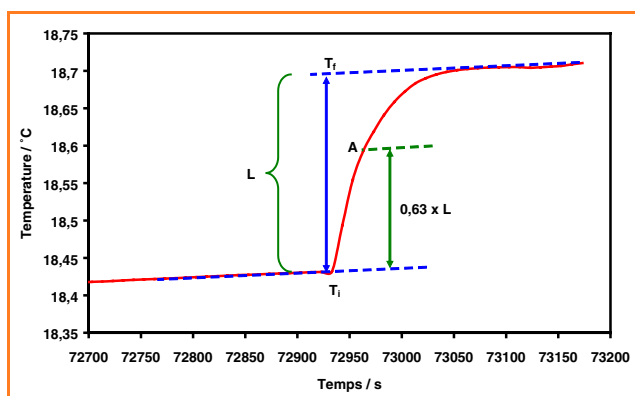


Figure 3 - Thermogramme de la dissolution du TRIS dans l'eau.

Le terme $1,436(298 - T_A)$ ajuste la valeur de l'enthalpie standard de dissolution du TRIS à n'importe quelle température au-dessus ou en dessous de la température de référence de 298 K.

Pour $m_i = 0,5$ g, on a $\Delta_r H(T_A) = 0,5[245,76 + 1,436(25 - 18,57)] = 127,5$ J.

La capacité calorifique du système (calorimètre + 100 g de la solution d'acide chlorhydrique) est donnée par :

$$C_{p,\text{Syst}} = -\Delta_r H(T_A)/\Delta T = 127,5/0,273 = 467 \text{ J.K}^{-1}$$

La capacité thermique du calorimètre est alors déduite par la relation :

$$C_{p,\text{Syst}} = m_e c_{p,e} + C_{p,\text{cal}}$$

$c_{p,e} = 4,180 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ représente la capacité calorifique massique de la solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol/L diluée dans l'eau. On a alors :

$$C_{p,\text{cal}} = 467 - 100 \times 4,18 = 49,0 \text{ J.K}^{-1}$$

Calibration par effet Joule

Cette méthode consiste à utiliser l'énergie thermique dégagée par effet joule dans une résistance calibrée. On peut alors calculer la chaleur dégagée par la résistance à partir de la relation $W = RI^2t$, où I (en A) est le courant fourni par le générateur, R (en Ω) la valeur de la résistance immergée et t (en s) la durée pendant laquelle le courant circule à travers la résistance.

On a alors :

$$RI^2t = C_{p,\text{Syst}}\Delta T$$

où ΔT (en Kelvin) représente l'élévation de température obtenue. D'où :

$$C_{p,\text{Syst}} = RI^2t/\Delta T \quad (6)$$

Mesure et calibration directe

En fait, il apparaît préférable, quand on utilise la méthode de calibrage électrique, d'effectuer la calibration une fois la réaction dont on veut mesurer l'enthalpie effectuée. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'effectuer le calcul de $C_{p,\text{Syst}}$ et la calibration est faite directement en présence des produits de la réaction, ce qui rend la mesure plus juste.

On obtient alors une courbe température = $f(\text{temps})$ identique à celle présentée sur la figure 4. Le premier saut de température correspond à la réaction chimique et le deuxième à l'effet Joule produit.

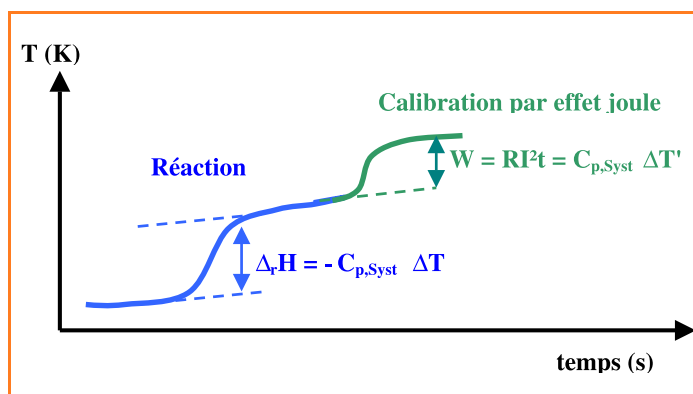


Figure 4 - Calibration directe.

Il suffit de calculer le rapport $\Delta T'/\Delta T = W/\Delta H$. La valeur de $\Delta_r H_i^0$ de la réaction est alors donnée pour un avancement de la réaction égal à ξ_i par :

$$\Delta H = \xi_i \Delta_r H_i^0 = W \Delta T / \Delta T'$$

$$\text{soit } \Delta_r H_i^0 = \frac{W}{\xi_i} \frac{\Delta T}{\Delta T'} \quad (\text{en J.mol}^{-1}) \quad (7)$$

Résultats expérimentaux

Enthalpie standard de dissolution de KNO_3

Après calibration du calorimètre par dissolution de TRIS

Nous allons nous intéresser à la détermination de l'enthalpie standard de dissolution du nitrate de potassium dans l'eau. Pour cela, on dissout 0,718 g de KNO_3 dans 100 g d'eau distillée. La concentration finale en sel est donc égale à $10 \times 0,718/101,10 = 0,071 \text{ mol.L}^{-1}$. La calibration du calorimètre avec le TRIS a donné $C_{p,\text{cal}} = 49,0 \text{ J.K}^{-1}$. La capacité calorifique du calorimètre en présence de 100 g d'eau est donc égale à :

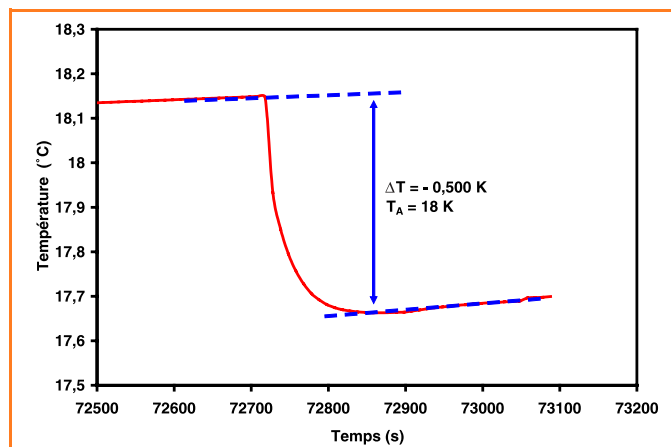
$$C_{p,\text{Syst}} = C_{p,\text{cal}} + m c_p(\text{eau}) = 467 \text{ J.K}^{-1}$$

La variation de température mesurée est $\Delta T = -0,500 \text{ K}$ (figure 5), et l'enthalpie de dissolution de n moles de KNO_3 est alors égale à :

$$\Delta_{\text{diss}} H = \xi \Delta_{\text{diss}} H^0 = -C_{p,\text{Syst}} \Delta T = -467 \times (-0,500) = 233,5 \text{ J}$$

L'avancement de la réaction de dissolution est :

$$\xi = 0,718/101,10 = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{KNO}_3$$

Figure 5 - Thermogramme de la dissolution de KNO_3 dans l'eau.

On peut alors en déduire l'enthalpie standard (molaire) de dissolution de KNO_3 à la température $T_A = 291 \text{ K}$:

$$\Delta_{\text{diss}} H(\text{KNO}_3) = 233,5/0,00710 \\ \approx \underline{32\,900 \pm 300 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} \text{ à } 291 \text{ K}$$

A $298 \text{ }^\circ\text{C}$, les tables thermodynamiques donnent comme valeur de l'enthalpie de dissolution du nitrate de potassium $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{KNO}_3) = \underline{34\,900 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}$, mais cette valeur correspond à la dilution infinie du sel.

Par calibration par effet Joule

La seconde méthode de calibration du calorimètre utilise la chaleur libérée par la résistance de 10Ω dans laquelle on fait passer un courant d'intensité I connue à l'aide d'une source de tension stable.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur le graphe de la *figure 6*. Pour un courant $I = 0,500 \text{ A}$, l'énergie correspondant à l'effet Joule est :

$$W = RI^2t = 10 \times 0,5^2 \times 60 = 150 \text{ J}$$

On obtient alors pour l'enthalpie standard de dissolution :

$$\Delta_r H_i^0 = \frac{W \Delta T}{\xi_i \Delta T'} = \underline{35\,200 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} \text{ à } 293 \text{ K}$$

Cette valeur est légèrement supérieure de celle donnée par les tables à 298 K : $34\,900 \text{ J/mol}$.

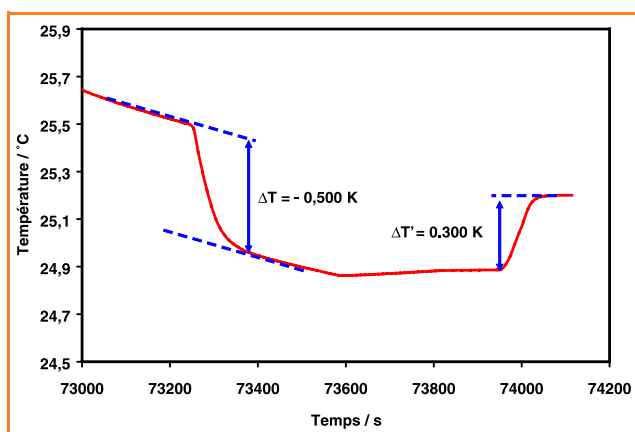
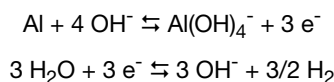


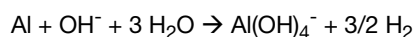
Figure 6 - Dissolution de KNO_3 dans l'eau suivi de la calibration par effet Joule.

Détermination de l'enthalpie de formation des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

La formation des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution aqueuse est décrite par les demi-équations d'oxydoréduction suivantes en milieu alcalin :



L'équation bilan est :



Le *tableau I* regroupe les enthalpies de dissolution apparentes de l'aluminium pour différentes molalités en soude notées $m(\text{NaOH})$. Ces valeurs ont été obtenues à partir de l'équation (7) et des thermogrammes *température-temps* dont un exemple est représenté sur la *figure 7*.

Tableau I - Enthalpie de dissolution de l'aluminium à la température T_A ($\Delta H_{\text{diss}}(T_A)$) et à 298 K ($\Delta H_{\text{diss}}(298 \text{ K})$) à différentes molalités en soude ($m(\text{NaOH})$).

T_A est la température moyenne prise à 63 % de la réaction (voir « Calibration par dissolution de TRIS »), ΔT la variation de la température due à la réaction de dissolution, $\Delta T'$ la variation de la température due à l'effet Joule et $m(\text{Al})$ la masse d'aluminium.

| $m(\text{NaOH})$ (mol.kg ⁻¹) | $m(\text{Al})$ (mg) | T_A (K) | ΔT (°C) | $\Delta T'$ (°C) | $\Delta H_{\text{diss}}(T_A)$ (kJ.mol ⁻¹) | $\Delta H_{\text{diss}}(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹) |
|---|------------------------|--------------|--------------------|---------------------|--|--|
| 0,2 | 24,2 | 295,1 | 0,60 | 0,31 | - 350,35 | - 355,16 |
| 0,5 | 21,2 | 295,9 | 0,46 | 0,31 | - 306,61 | - 310,10 |
| 1,0 | 21,8 | 297,9 | 0,43 | 0,28 | - 308,59 | - 308,76 |
| 2 | 21,2 | 294,9 | 0,67 | 0,32 | - 439,08 | - 437,75 |
| 3 | 21,8 | 292,4 | 0,76 | 0,33 | - 462,77 | - 472,00 |
| 4 | 23,2 | 293,4 | 0,86 | 0,33 | - 486,33 | - 467,51 |

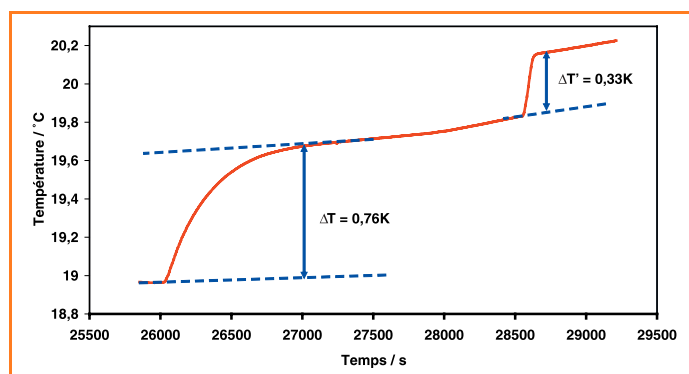


Figure 7 - Thermogramme de la dissolution de 21,8 mg d'aluminium dans de la soude à 3 mol/kg et calibration par effet Joule (0,52 A pendant 60 secondes à travers une résistance de 10Ω).

Le *tableau II* permet de calculer les capacités calorifiques molaires en fonction de la température des différentes espèces chimiques intervenant dans la dissolution de l'aluminium dans la soude [7]. On peut en déduire la capacité calorifique molaire de la réaction de dissolution de l'aluminium dans la soude :

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{Al}(\text{OH})_4^-) - 3 C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{OH}^-) \\ = -0,0053 T^2 + 6,9665 T - 1\,666,89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ce qui permet de calculer l'enthalpie de dissolution de l'aluminium dans la soude à 298 K :

$$\Delta H_{\text{diss}}(298 \text{ K}) = \Delta H_{\text{diss}}(T_A) + \int_{T_A}^{298} \Delta_r C_p dT \quad (8)$$

Les valeurs des enthalpies de dissolution de l'aluminium ramenées à 298 K sont rassemblées dans le *tableau I*.

Interprétation des résultats

La *figure 8* représente les variations de l'enthalpie de dissolution de l'aluminium à 298 K en fonction de la molalité

Tableau II - Capacités calorifiques molaires à 298 K et à P° (T , température en K) [5].

| Espèces | $C_p(T)$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) |
|----------------------------|--|
| $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | 75,44 |
| $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ | - 0,0078 T ² + 5,7852 T - 934,19 |
| OH^- | - 0,00246 T ² - 1,1813 T + 506,38 |

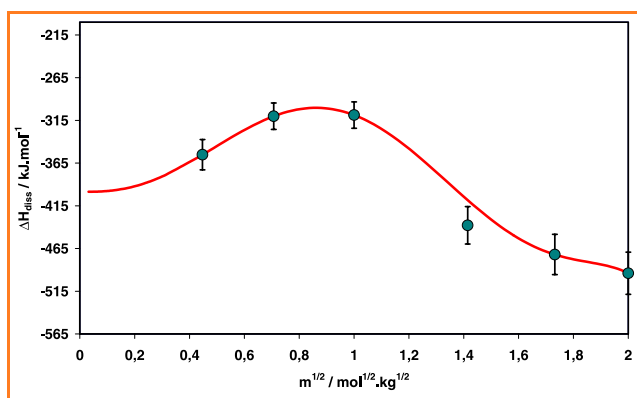


Figure 8 - Évolution de l'enthalpie de dissolution de l'aluminium à 298 K pour différentes molalités.

en soude. L'incertitude sur les mesures a été calculée en considérant une erreur de 5 % sur la pesée. Pour améliorer la précision, il faudrait utiliser une masse d'aluminium plus importante, mais cela augmenterait la durée des expériences.

Les résultats du *tableau 1* et de la *figure 8* montrent que la valeur de l'enthalpie de dissolution dépend sensiblement de la concentration de la soude. En effet, la force ionique des solutions est élevée et les interactions ioniques sont importantes. On ne peut extrapoler les résultats à force ionique nulle que si l'on a une équation permettant de le faire. Une expression permettant ce calcul a été utilisée par Arsuaga *et coll.* [8] :

$$\Delta H_{\text{diss}}^0 = \Delta H_{\text{diss}}^{0,\infty} + A_{\text{DH}} m^{1/2} + \sum_{i=1} B_i m^{(i+1)/2} \quad (9)$$

où m est la molalité de la soude, A_{DH} la pente limite prédite par la théorie de Debye-Hückel et B_i des coefficients ajustables. $\Delta H_{\text{diss}}^{\infty}$ correspond à l'enthalpie de dissolution à force ionique nulle. La valeur de A_{DH} est donnée par [8-9] :

$$A_{\text{DH}} = 1,825 \cdot 10^6 \frac{\rho^2}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \times \frac{1}{1000} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ à } 298 \text{ K} \quad (10)$$

où ρ est la masse volumique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ϵ_r la constante diélectrique de l'eau et T la température en K (le facteur $1/1000$ provient du fait que nous exprimons l'enthalpie de dissolution en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et non en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pour i variant de 1 à 4, on obtient la relation suivante :

$$\Delta H_{\text{diss}}^0 = \Delta H_{\text{diss}}^{0,\infty} + A_{\text{DH}} m^{1/2} + B_1 m + B_2 m^{3/2} + B_3 m^2 + B_4 m^{5/2} + B_5 m^3 \quad (11)$$

Nous avons calculé à partir des résultats expérimentaux, les valeurs des coefficients à 298 K de la relation (11) en utilisant le solveur de Microsoft Excel® : $B_1 = -0,10$; $B_2 = 1\,151,18$; $B_3 = -1\,921,27$; $B_4 = 1\,050,22$; $B_5 = -190,17$. La relation (11) nous permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie :

$$\Delta H_{\text{diss}}^{0,\infty} = -398,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a alors par définition l'enthalpie de formation des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à 25 °C qui est égale à :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-) &= \Delta H_{\text{diss}}^{0,\infty} + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0(\text{OH}^-) \\ &= -398,6 - 3 \times 285,5 - 229,9 = -1\,486,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de l'enthalpie de formation des ions tétrahydroxoaluminate (III) reportée dans la littérature à

298 K est égale à $-1\,496,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette méthode permet donc de déduire précisément la valeur de l'enthalpie de formation des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Conclusion

La calorimétrie est un outil performant pour déterminer de façon précise par mesure directe ou indirecte les enthalpies de combustion, de neutralisation, de dilution... Dans cet exemple, nous avons déterminé l'enthalpie de formation des ions tétrahydroxoaluminate (III) ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), $\Delta_f H(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = -1\,486,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, par mesure de la chaleur de dissolution de l'aluminium dans la soude en utilisant une méthode d'extrapolation à dilution infinie. Ce travail est facilement réalisable avec des calorimètres rudimentaires et peut faire l'objet d'une expérience en travaux pratiques pour les étudiants de licence.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Corine Lefloch et Annie Vigeant, techniciennes au département de chimie de la Faculté des sciences et techniques, pour leur aide lors de la réalisation des manipulations.

Références

- [1] Hovey J.-K., Hepler L.-G., Tremaine P.-R., Thermodynamic of aqueous Aluminate ion: standart partial molar heat capacities and volumes of $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ from 10 to 55°C, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *92*, p. 1323.
- [2] Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I., Solubility of Boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment, *Hydrometallurgy*, **2001**, *59*, p. 15.
- [3] Pourbaix M., de Zoubov N., Van Muylder J., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthiers-Villars et C^o, **1963**, p. 170-175.
- [4] Kittrick J.-A., The free energy of formation of Gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ from solubility measurements, *Soil Sci. Soc. Proc.*, **1966**, *30*, p. 595.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th edition, R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (eds), **1987-1988**, p. D171.
- [6] Yff B.T.S., Royall P.G., Brown M.B., Martin G.P., An investigation of calibration methods for solution chemistry, *Int. J. Pharm.*, **2004**, p. 361.
- [7] Meissner H.P., Kusic C.L., Aqueous solutions of two or more strong electrolytes (vapor pressures and solubilities), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1973**, *12(2)*, p. 205.
- [8] Arsuaga J.M., Taravillo M., Caceres M., Numez J., Dessarollo de un calorimetro para la determinacion de la entalpia de dilucion en disoluciones acuosas de electrolitos, *Informacion Tecnologica*, **2004**, *15*, p. 81.
- [9] Archer D.G., Wang P., The dielectric constant in water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1990**, *19*, p. 372.



A. Chagnes

Alexandre Chagnes

Après avoir été attaché temporaire d'enseignement et de recherche à l'Université F. Rabelais**, il est actuellement maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris*.



D. Lemordant

Daniel Lemordant

est professeur à l'Université F. Rabelais**.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique, UMR CNRS 7575, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 56 81 30 58. Fax : 01 56 81 30 59.
Courriel : alexandre-chagnes@enscp.fr

** Université F. Rabelais, Laboratoire de chimie-physique des interfaces et des milieux électrolytiques, CIME - EA 2098, Parc de Grandmont, 37200 Tours.
Tél. : 02 47 36 69 53. Fax : 02 47 36 69 60.
Courriel : daniel.lemordant@univ-tours.fr