

## Note

### Etude des propriétés thermodynamiques du chromate de potassium

DJAFAR SIROUSSE-ZIA\*

*Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques,  
Université Pierre et Marie Curie (T. 16, 4<sup>e</sup> et.)  
4, Place Jussieu, 75005 Paris (France)*

(Reçu le 16 juillet 1976)

L'étude calorimétrique de  $K_2CrO_4$  entre la température ambiante et 1450 K a été faite par enthalpiométrie à l'aide d'un calorimètre à glace par la méthode de la chute<sup>1</sup>. Le produit utilisé est garanti à 99,5% de chromate de potassium (Merck). Les résultats sont lissés sous forme de polynômes par la méthode des moindres carrés.

Entre 517 et 888 K il a été déterminé<sup>1</sup> 11 valeurs de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique  $\sigma$  de 15 cal :

$$H_T - H_{298} = 0.8656 \times 10^{-5} T^3 - 0.5322 \times 10^{-2} T^2 + 39.044 T - 10967 \quad (0.7\%)$$

Entre 942 et 1202 K il a été déterminé 11 valeurs de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique  $\sigma$  de 11 cal :

$$H_T - H_{298} = 0.1833 \times 10^{-1} T^2 + 10.730 T + 4290 \quad (0.4\%)$$

A partir de 1261 K il a été déterminé 11 valeurs de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique  $\sigma$  de 8 cal :

$$H_T - H_{298} = 50.671 T - 9122 \quad (0.4\%)$$

A partir de mesures de chaleur spécifique à basse température<sup>2</sup> on a pu calculer les valeurs de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie libre de Gibbs de ce sel (Tableau 1). Les différentes températures et chaleurs de transition sont en bon accord avec les résultats connus<sup>3-5</sup>.

D'autre part la connaissance de la vitesse du son, du volume molaire et du coefficient de dilatation<sup>6</sup> associée à la chaleur spécifique à pression constante du chromate de potassium fondu, permet, à l'aide de relations simples et générales, le calcul d'un grand nombre de grandeurs thermodynamiques de ce sel. Le Tableau 2 donne les résultats principaux pour la température de fusion.

Le volume libre  $v_f$  est calculé à partir de la relation :

$$v_f = 9 N^2 A_s \frac{(k\chi_T/\alpha)^3}{V^2}$$

\*Actuellement : Laboratoire de Thermodynamique, Département de Physique de l'Université de Téhéran, Amirabade Chomali, Téhéran, Iran.

TABLEAU 1

$T(K)$	$\Delta H/T$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G/T$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
299	22.9	47.9	25.0
459	28.4	64.5	36.1
619	31.6	76.7	45.1
779	34.3	86.9	52.6
907	36.3	94.3	58.0
Température de transition (936 ± 3) K			
Enthalpie de transition (2379 ± 120) cal mol <sup>-1</sup>			
Entropie de transition (2.5 ± 0.1) cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>			
937	39.3	98.5	59.2
1022	39.9	102.5	62.6
1107	40.7	106.5	65.8
1192	41.5	110.4	68.9
1260	42.3	113.5	71.2
Température de fusion (1247 ± 4) K			
Enthalpie de fusion (7885 ± 160) cal mol <sup>-1</sup>			
Entropie de fusion (6.3 ± 0.1) cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>			
1275	48.7	120.4	71.7
1325	48.7	122.3	73.6
1375	48.8	124.2	75.4
1425	48.9	126.0	77.1
1465	48.9	127.4	78.5

TABLEAU 2

$T_F$	(1247 ± 4) K
$C_p$	(50.7 ± 0.8) cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$u$	(1673 ± 4) m s <sup>-1</sup>
$V$	(95.68 ± 2) cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$\alpha$	0.257 × 10 <sup>-3</sup> ± 3%
$\chi_s$	0.176 × 10 <sup>-9</sup> Pa <sup>-1</sup>
$\chi_T$	0.213 × 10 <sup>-9</sup> Pa <sup>-1</sup>
$\gamma = C_p/C_v$	1.21
$P_i$	0.150 × 10 <sup>10</sup> Pa
$C_v$	41.9 cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$v_f$	2.18 Å <sup>3</sup>

$T_F$  est la température de fusion,  $C_p$  la chaleur spécifique à pression constante,  $u$  la vitesse du son,  $\alpha$  le coefficient de dilatation,  $\chi_s$  la compressibilité adiabatique,  $\chi_T$  la compressibilité isotherme,  $P_i$  la pression interne,  $C_v$  la chaleur spécifique à volume constant et  $v_f$  le volume libre.

$\Lambda_s$  est le facteur de structure,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $k$  la constante de Boltzmann<sup>6</sup>.

On remarquera que ce volume libre, comme celui des autres sels alcalins à anion tétraédrique, est faible par rapport à celui des halogénures alcalins (NaF : 5.4 Å<sup>3</sup>, NaCl : 6.6 Å<sup>3</sup>, KCl : 5.9 Å<sup>3</sup> valeurs calculées par la même méthode). Ceci

suppose une grande compacité de ces sels au voisinage de la fusion; tendance confirmée par la forte valeur de la pression interne. On remarquera de même la forte valeur de la chaleur spécifique à volume constant du liquide qui peut s'expliquer, dans le cas des sels de ce type, par un fort empêchement de rotation de l'anion tétraédrique au voisinage de la fusion<sup>6</sup>.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Dénérou, Y. Fournier, J. P. Petit et C. Téqui, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 8 (1971) 119.
- 2 M. M. Popov et V. P. Kolesov, *Zh. Obsh. Khim.*, 26 (1956) 2385.
- 3 *N.B.S.*, 500 (1957).
- 4 G. Peitz et C. Bourlange, *C. R. Acad. Sci.*, 246 (1958) 2865.
- 5 O. Schmitz-Dumont et A. Weeg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 265 (1951) 139.
- 6 L. Dénérou, J. P. Petit et C. Téqui, *J. Phys.*, 37 (1976) 1017.