Complément à l'étude thermodynamique de sels fondus à anion polyatomique

D. Sirousse-Zia, L. Denielou, J.P. Petitet, C. Tequi

► To cite this version:

D. Sirousse-Zia, L. Denielou, J.P. Petitet, C. Tequi. Complément à l'étude thermodynamique de sels fondus à anion polyatomique. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (2), pp.61-63. 10.1051/jphyslet:0197700380206100 . jpa-00231325

HAL Id: jpa-00231325

<https://hal.science/jpa-00231325>

Submitted on 1 Jan 1977

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.

Classification
Physics Abstracts
7.126 — 7.200 — 7.500

COMPLÉMENT A L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE SELS FONDUS A ANION POLYATOMIQUE

D. SIROUSSE-ZIA

Département de Physique de l'Université de Téhéran, Amirabade Chomali, Téhéran, Iran

et

L. DENIELOU, J. P. PETITET et C. TEQUI

Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques,
Université Pierre-et-Marie-Curie (T. 16, 4^e Etage) 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 12 novembre 1976, accepté le 9 décembre 1976)

Résumé. — L'exploitation de quelques mesures récentes, soit originales soit relevées dans la littérature, montre que les nitrates alcalins fondus présentent une assez grande compacité caractérisée par un faible coefficient de compressibilité ($2 \text{ à } 3 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$), un faible volume libre ($0,8 \text{ à } 2,2 \text{ Å}^3$) et une forte pression interne ($0,1 \times 10^{10} \text{ Pa}$). Leur chaleur spécifique à volume constant varie de $26 \text{ à } 30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Leur comportement est voisin des sels à polyanion tétraédrique.

Abstract. — By using recent measurements, either original or found in the literature, alkali nitrates are shown to exhibit a rather high compactness marked by a low coefficient of compressibility (from $2 \text{ to } 3 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$), a small free volume (from $0.8 \text{ to } 2.2 \text{ Å}^3$) and a high internal pressure (about $0.1 \times 10^{10} \text{ Pa}$). Their heat capacity at constant volume goes from $26 \text{ to } 30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. They behave in the same way as salts involving tetrahedral polyanions do.

1. Introduction. — Dans un précédent article [1] nous avons montré que la connaissance d'un nombre restreint de données expérimentales macroscopiques sur un sel fondu (C_p , chaleur spécifique à pression constante, u , vitesse du son et α , coefficient de dilatation) conduisait à tout un ensemble de propriétés macroscopiques et microscopiques caractéristiques du sel étudié et nous avons analysé celles-ci en fonction de la forme et du volume des ions constituant le sel.

Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus avec les sels à anion tétraédrique précédemment étudiés et ceux obtenus avec les nitrates alcalins.

2. Résultats expérimentaux. — Plusieurs des données nécessaires aux calculs, trop anciennes ou inexistantes, ont été étudiées à l'aide des montages expérimentaux de calorimétrie, vitesse du son et densitométrie dont la description détaillée a fait l'objet de précédentes publications [2, 3, 4].

Les produits chimiques utilisés pour cette étude sont : LiNO_3 , MERCK *suprapur* (99,98 %); KNO_3 , PROLABO (mieux de 99,5 %); RbNO_3 et CsNO_3 , MERCK *très pur* (99 %). La pureté de ces produits est garantie par les fournisseurs.

Les valeurs choisies de la chaleur spécifique à

pression constante pour NaNO_3 et KNO_3 sont celles de E. W. Dewing [5], soit $33,9 \pm 0,36 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour l'un et l'autre sel. Les résultats calorimétriques concernant LiNO_3 , RbNO_3 et CsNO_3 figurent au tableau I. La chaleur spécifique à pression constante de LiNO_3 citée dans la littérature

$$(C_p = 26,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

et déterminée par H. M. Goodwin et H. T. Kalmus [6] est très inférieure à la nôtre.

Certaines mesures de vitesse du son ont été reprises au laboratoire ; les résultats sont donnés au tableau II. La vitesse du son à la température de fusion dans NaNO_3 a été mesurée par P. Cerisier, G. Finiels et Y. Doucet [7]. Pour KNO_3 et RbNO_3 , nos valeurs sont en très bon accord avec les références [7] et [8]. Pour LiNO_3 et CsNO_3 , elles sont sensiblement plus élevées. La valeur pour LiNO_3 de 1854 ms^{-1} à la température de fusion, donnée dans les références [9] et [10], semble forte.

Les volumes molaires et les coefficients de dilatation des nitrates, qui ont fait l'objet d'une précédente note [11], figurent au tableau III. L'erreur sur la mesure des coefficients de dilatation est voisine de 3 %.

De ces différentes données et au moyen de relations classiques, est déduit tout un ensemble de grandeurs thermodynamiques résumées au tableau III.

TABLEAU I

Résultats de calorimétrie

Sel	<i>n</i>	$\Delta T/K$	T_f/K	$\frac{H_T - H_{273}}{\text{cal mol}^{-1}}$	σ/cal	$\frac{C_p}{\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
LiNO ₃	9	550-680	528 ± 3	33,11 T - 5 353	5	33,1
RbNO ₃	15	587-737	584 ± 2	33,46 T - 7 368	6	33,5
CsNO ₃	12	685-774	677 ± 2	32,95 T - 6 235	17	33,0

n nombre de mesures, ΔT intervalle de température des expériences, T_f température de fusion, σ bon estimateur empirique des valeurs lissées défini par :

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{n(n-2)} \sum_{i=1}^n [F_i - (A_1 + A_2 T)]^2 \right\}^{1/2}$$

A_1, A_2 coefficients calculés de la droite définissant l'enthalpie dans la phase liquide. $\Delta H/(H_T - H_{273}) = 0,002$; $\Delta C_p/C_p = 0,01$.

TABLEAU II

Vitesse du son (ms^{-1}). $(Tu^2)_T = (Tu^2)_f [1 + A(T - T_f) + B(T - T_f)^2]$

Sel	T_f/K	$\Delta T/K$	$\frac{(Tu^2)_f}{\times 10^{-10}}$	$A \times 10^3$	$B \times 10^6$	u_f	Δu_f
LiNO ₃	528	536-688	0,173	1,270	- 2,015	1 815	4
KNO ₃	610	629-780	0,191	- 0,162	0,028	1 771	4
RbNO ₃	584	613-753	0,132	- 0,003	- 0,548	1 505	3
CsNO ₃	677	720-803	0,105	- 0,923	3,070	1 246	2,5

TABLEAU III

	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
$V_f/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	38,54	44,10	53,50	58,77	68,71
$\alpha \times 10^4/\text{K}^{-1}$	3,20	3,97	4,19	4,13	4,13
$\chi_T \times 10^{10}/\text{Pa}^{-1}$	1,85	1,86	2,08	2,17	2,83
$P_i \times 10^{-10}/\text{Pa}$	0,091	0,124	0,122	0,110	0,097
$P_i A \times 10^{-10}/\text{Pa}$	2,58	2,15	1,66	1,47	1,19
$v_i'/\text{\AA}^3$	2,25	0,92	0,75	0,75	1,25
$C_v/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	30,4	28,7	27,4	27,2	26,4
$C_v^Q/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	14,9	12,5	10,9	10,9	9,3
Σ	0,548	0,599	0,642	0,657	0,673

V_f , volume molaire à la température de fusion ; α , coefficient de dilatation ; χ_T compressibilité isotherme ; P_i , pression interne ; $P_i A$, pression interne due aux seules forces attractives ; V_i' , volume libre ionique ; C_v , chaleur spécifique à volume constant ; C_v^Q , chaleur spécifique de configuration et Σ , coefficient de sphéricité.

3. Volume libre, chaleur spécifique à volume constant et pression interne. — Compte tenu des hypothèses et des relations établies dans le cas d'une théorie cellulaire [1], l'intégrale de configuration pour un sel de type nitrate s'écrit :

$$Q = N! N! v_A^N v_C^N \exp - \left[N \left(\frac{E_A^0 + E_C^0}{2 k T} \right) \right]$$

où v_A' désigne le volume libre de l'ion NO_3^- , v_C le volume libre du cation et E_A^0, E_C^0 les énergies d'interaction de chaque ion au centre de sa cellule avec l'ensemble des autres ions. On définit alors le volume libre ionique moyen par :

$$v_i'^2 = v_A' v_C$$

qui, à l'aide d'un modèle de sphères dures et des données expérimentales précédentes, est calculé numériquement par la relation :

$$v_i' = \frac{4 N^2 A}{V^2} \left(k \frac{\chi_T}{\alpha} \right)^3$$

A est un facteur de structure voisin de 1, V le volume molaire, χ_T la compressibilité isotherme, α le coefficient de dilatation et k la constante de Boltzmann. Les valeurs du volume libre, calculées pour la température de fusion, figurent au tableau III.

C_v est défini à partir de la fonction de partition comme la somme de plusieurs termes. Les uns, liés aux mouvements internes des molécules, sont aisés à calculer ; les autres, groupés dans la chaleur spécifique de configuration C_v^Q , s'obtiennent par différence entre les valeurs expérimentales de C_v et les contributions calculées. Ces résultats figurent au tableau III.

Enfin l'équation d'état établie par D. Mc Quarrie pour les sels fondus à partir du modèle cellulaire [1, 12], où interviennent un potentiel de sphères dures et un potentiel coulombien, permet une évaluation de la pression interne due aux seules forces attractives :

$$P_i A = \frac{(n_+ + n_-)^{4/3} \alpha_M e^2}{24 \pi \epsilon_0 \gamma^{1/3} V^{4/3}}$$

n_+ et n_- désignent le nombre de cations et d'anions, α_M la constante de Madelung, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, γ le facteur de structure et V le volume molaire. Cette quantité est également portée au tableau III.

4. Discussion et conclusion. — Le comportement des nitrates alcalins est voisin de celui des sulfates, chromates, molybdates et tungstates alcalins. Le volume libre est faible ; la valeur plus élevée obtenue pour LiNO_3 , et déjà constatée par d'autres auteurs [7], s'explique, comme pour les sels de lithium à ion tétraédrique, par la petite taille de l'ion lithium comparée à l'anion polyatomique. Les pressions internes sont élevées, caractéristiques de la grande compacité de ces sels au voisinage de la fusion. En outre la comparaison entre la pression interne calculée et la pression interne mesurée montre l'importance des forces de répulsion dans les sels fondus au voisinage de la fusion. Quant à la chaleur spécifique C_v^Q , son comportement est tout à fait analogue à celui des sels à anion

FIG. 1. — + sels à polyanion tétraédrique (voir référence [1])
■ nitrates alcalins.

tétraédrique. En effet si l'on admet, compte tenu de la rotation gênée de l'ion nitrate, que la chaleur spécifique de configuration théorique est de $9 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ on constate que plus le cation est gros plus cette hypothèse se vérifie. La figure 1 présente l'excès de chaleur spécifique en fonction du coefficient de sphéricité Σ tel qu'il est défini dans la référence [1] : elle montre bien l'analogie entre les courbes respectives des nitrates et des sels à polyanion tétraédrique.

Bibliographie

- [1] DENIELOU, L., PETITET, J. P., TEQUI, C., *J. Physique* **37** (1976) 1017.
- [2] DENIELOU, L., FOURNIER, Y., PETITET, J. P., TEQUI, C., *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **8** (1971) 119.
- [3] DENIELOU, L., PETITET, J. P., TEQUI, C., *Can. J. Chem.* **52** (1974) 400.
- [4] DENIELOU, L., PETITET, J. P., TEQUI, C., *Rev. Roum. Chim.* (à paraître).
- [5] DEWING, E. W., *J. Chem. Eng. Data* **20** (1975) 121.
- [6] GOODWIN, H. M., KALMUS, H. T., *Phys. Rev.* **28** (1909) 24.
- [7] CERISIER, P., FINIELS, G., DOUCET, Y., *J. Chim. Phys.* **71** (1974) 836.
- [8] MORET, J. M., Thèse de Doctorat d'Université, Université de Provence (1975).
- [9] RICHARDS, N. E., BRAUNER, B. S., BOCKRIS, J. O'M., *Brit. J. Appl. Phys.* **6** (1956) 387.
- [10] BOCKRIS, J. O'M., RICHARDS, N. E., *Proc. R. Soc. A* **241** (1957) 44.
- [11] DENIELOU, L., PETITET, J. P., TEQUI, C., SIROUSSE-ZIA, D., *J. Chim. Phys.* (à paraître).
- [12] MC QUARRIE, D. A., *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 1508.