

50376  
1974  
76

50376  
1974  
76

N° d'ordre : 472

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Mention Chimie Structurale)

par

**Viviane LEPINGLE**



## LE CHLOROCHROMATE DE MAGNESIUM EXTENSION A LA SERIE DES HALOGENOCHROMATES

Soutenu le 2 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM. J. HEUBEL	Président
	M. BRIDOUX	} Examineurs
	S. NOEL	
	M. FREMIOT	Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,  
HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,  
Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT,  
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE,  
WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU Michel

Professeur de Mathématiques

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BIAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FAURE Robert	Mécanique
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale

MM.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
MM.	LOMBARD Jacques	Sociologie
	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
	POUZET Pierre	Informatique
Me	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie
	VAILLANT Jean	Mathématiques
	VIDAL Pierre	Automatique
	VIVIER Emile	Biologie Animale
	WERTHEIMER Raymond	Physique
	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	DELHAYE Michel	Chimie
	FLATRES Pierre	Géographie
	LEBRUN André	Electronique
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
	SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELLET Jean	Physique
	BILLARD Jean	Physique
	BODARD Marcel	Botanique
	BOILLET Pierre	Physique
	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
	GRUSON Laurent	Mathématiques
	GUILBAULT Pierre	Biologie
	LACOSTE Louis	Biologie
	LANDAIS Jean	Chimie
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX Claude	Chimie
	MÆS Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MONTEL Marc	Physique
	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
	PANET Marius	I.E.E.A.
	PROUVOST Jean	Minéralogie

## MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

MM.	ADAM Michel	Economie Politique
	ANDRE Charles	Sciences Economiques
	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
	ANTOINE Philippe	Mathématiques
	AUBIN Thierry	Mathématiques
	BART André	Biologie
	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
	BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
	BOILLY Bénoni	Biologie
	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
	BOSCO Denis	Mathématiques
	BRIDoux Michel	Chimie
	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
	CAPURON Alfred	Biologie Animale
	CARREZ Christian	I.E.E.A.
	COMBUIZER Vincent	Informatique
	CORTOIS Jean	Physique
	COULON Jean	I.E.E.A.
	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
	DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
	DYMENT Arthur	Mathématiques
	ESCAIO Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
MM.	FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
	FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
	FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
	GAMBLIN André	Géographie
	GOBLOT Rémi	Mathématiques
	GOSELIN Gabriel	Sociologie
	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
	HERMAN Maurice	Physique
	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANI Yvette	Mathématiques
MM.	KREMBEL Jean	Chimie
	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
	LAURENT François	Automatique
	LAVACHE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEOFAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
MM.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
	LEROY Yves	Electronique

MM.	LHENAFF René	Géographie
	LOCQUENEUX Robert	Physique
	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
	LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
	MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
MM.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
	MESSELYN Jean	Physique
	MIGEONG Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
	PARSY Fernand	Mathématiques
	PECQUE Marcel	Chimie
	PERRÔT Pierre	Chimie
	PERTUZON Emile	Biologie
	PONSOLLE Louis	Chimie
	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
MM.	RÔUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
	ROY Jean-Claude	Biologie
	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
	SEGUIER Guy	Electronique
	SIMON Michel	Psychologie
	SLIWA Henri	Chimie
	SMET Pierre	Physique
	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologie
MM.	THERY Pierre	Calais
	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
	VILETTE Michel	Génie Mécanique
	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mon Maître , Monsieur J. HEUBEL  
Professeur à l'Université des Sciences  
et Techniques de Lille

Hommage de ma profonde et respectueuse  
reconnaissance.

A Mes Parents,

Témoignage d' affection et de Reconnaissance.

A mon Frère,

A tous ceux qui me sont Chers.

" IL N'EST PAS NECESSAIRE D'ESPERER POUR ENTREPRENDRE NI DE REUSSIR  
POUR PERSEVERER ".

- Guillaume d'Orange -

~ ~ ~ ~ ~



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde et sincère gratitude pour avoir bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et m'avoir fait bénéficier de sa compétence et de ses précieux conseils.

Monsieur le Professeur BRIDOUX a bien voulu juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie vivement Monsieur FREMIOT, Docteur es Sciences, Professeur à l'Ecole Nationale Technique des Mines de Douai de l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

Que Monsieur S. NOEL, Docteur es Sciences, qui m'a fait bénéficier de son expérience et m'a conseillée avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité tout au long de ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens également à remercier mes camarades, Chercheurs et Techniciens et plus particulièrement Gérard PALAVIT pour les conseils et l'aide amicale qu'il m'a prodigués.

Madame GORREX a effectué l'impression de ce mémoire avec soin, je l'en remercie vivement.

## INTRODUCTION

La chimie des dérivés oxygénés du chrome VI est encore, à l'heure actuelle, assez peu développée. Afin d'y apporter une contribution nous avons entrepris une étude des halogénochromates, en commençant par le chlorochromate de magnésium.

Les travaux portant sur la préparation des fluoro et chlorochromates datent du siècle dernier (1833a) (1880 a) (1894 a), leur étude par spectroscopie de vibration n'a été pratiquement abordée qu'au cours de ces dix dernières années par STAMMREICH et Collaborateurs (61 a) (63 a) puis CARTER et BRICKER pour les fluoro et chlorochromates de potassium, et tout récemment par MULLER et Collaborateurs (72 a), (73 a) pour le bromochromate de césium.

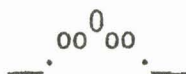
Dans la première partie du travail, nous envisageons les différentes préparations possibles du chlorochromate de magnésium. La discussion essaie de ramener à un mécanisme unique ces méthodes, différentes en apparence.

Dans le deuxième chapitre nous examinons la stabilité thermique et plus particulièrement la deshydratation de  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . La détermi-

nation des données thermochimiques permet de justifier les résultats expérimentaux.

La troisième partie est consacrée à l'étude du chlorochromate de magnésium par spectroscopie moléculaire dans le but de vérifier son appartenance à la série des halogénochromates.

Nous nous proposons de comparer dans la quatrième partie, les propriétés générales de cette série en nous appuyant dans un premier temps sur les fréquences des vibrations observées pour l'ion  $\text{CrO}_3\text{X}^-$ , puis sur les constantes des forces des liaisons assurant la cohésion du groupement  $\text{CrO}_3\text{X}$ , pour  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ . Nous comparons alors ces résultats à ceux que l'on peut obtenir pour un autre élément central.



# CHAPITRE I

## PREPARATION

On trouve dans la bibliographie trois références concernant la préparation des chlorochromates de magnésium. Le premier travail est dû à PELIGOT (1833 a) qui ajoute  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  à une solution de  $\text{MgCl}_2$  sans donner de résultat analytique. En 1880 PRAETORIUS (1880 a) fait réagir du carbonate de magnésium avec une solution chlorhydrique de  $\text{CrO}_3$ . Il obtient un sel dont l'analyse ne diffère que d'environ 1 % des valeurs théoriques. LOWENTHAL au contraire (1894 a) utilise la réaction de PELIGOT mais les résultats analytiques sont moins bons que ceux de PRAETORIUS, en particulier en raison d'un défaut en chrome de l'ordre de 4 %.

Depuis cette date, il ne semble pas que d'autres essais aient été faits.

En admettant que par hydrolyse  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  forme intermédiairement l'acide chlorochromique non isolé et que cet acide se forme aussi lorsqu'on dissout

$\text{CrO}_3$  dans une solution de  $\text{HCl}$ , ces préparations reviennent à une réaction acide base de BRONSTED :



en admettant que  $\text{M}$  est un métal monovalent.

Dans ce cas, la méthode de PRAETORIUS doit être généralisable à tous les sels de magnésium pour peu que l'acide formé soit plus faible que  $\text{H Cr O}_3 \text{ Cl}$ .

Nous avons donc fait réagir une solution de  $\text{CrO}_3$  dans  $\text{HCl}$  respectivement sur  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{Mg}(\text{AcO})_2$ .

#### I - PREPARATION A PARTIR DE CHLORURE DE MAGNESIUM

##### 1° - Mode opératoire :

Le chlorure de magnésium hydraté ( $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) est dissous à saturation, dans l'eau distillée à  $60^\circ\text{C}$  environ. La solution refroidie dans la glace, donc sursaturée à  $0^\circ\text{C}$ , est ajoutée goutte à goutte en quantité stoechiométrique à une solution de  $\text{CrO}_3$  dans  $\text{HCl}$  concentré maintenue sur pastille frittée du réacteur de type décrit figure 1. L'ensemble est agité par un barreau magnétique. Le réacteur est alors refroidi lentement jusque  $-10^\circ\text{C}$  environ par une jaquette reliée à un cryostat, il apparaît alors un solide jaune orangé que nous séparons du milieu réactionnel par filtration.

Le précipité est séché sous une pression de 20 mm de mercure pendant

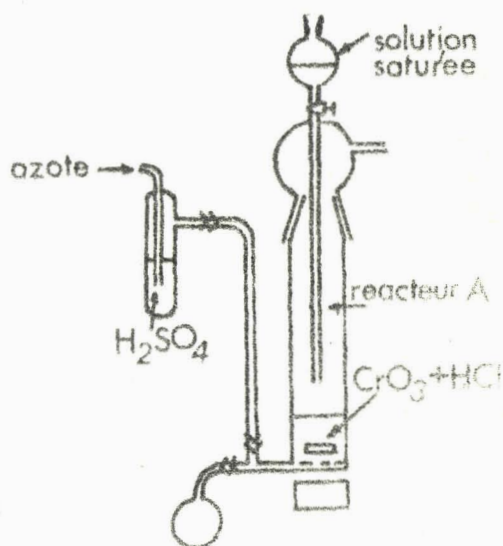
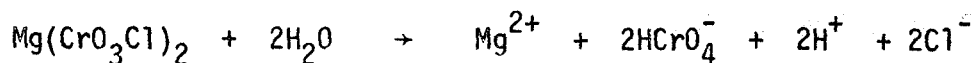


FIG. 1

quelques heures. Une pression inférieure est à déconseiller car le sel a tendance à se décomposer dans ces conditions.

2° - Dosage :

Le dosage après hydrolyse suivant :



porte sur les espèces suivantes .

- .  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  : dosage potentiométrique en retour du sel de Mohr par une solution titrée de bichromate de potassium.
- .  $\text{Cl}^-$  : la présence de chromate dans le milieu empêche l'utilisation de la méthode potentiométrique habituelle avec l'électrode d'argent. Le dosage est donc effectué par mercurimétrie à l'aide d'une solution titrée de nitrate mercurique ; l'équivalence est décelée par le nitroprussiate utilisé comme indicateur.
- .  $\text{Mg}^{2+}$  : précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, puis pyrolyse et pesée du diphosphate obtenu.
- .  $\text{H}^+$  : dosage potentiométrique classique par la soude

3° - Résultats :

Le tableau I donne deux exemples de dosage.

- T A B L E A U I -

Masse en g	$\text{Cr}^{\text{VI}} \times 10^3$		$\text{Cl}^- \times 10^3$		$\text{Mg}^{2+} \times 10^3$		$\text{H}^+ \times 10^3$		Bilan	
	<u>Théor.</u>	<u>Trouv.</u>	<u>Théor.</u>	<u>Trouv.</u>	<u>Théor.</u>	<u>Trouv.</u>	<u>Théor.</u>	<u>Trouv.</u>	<u>Théor.</u>	<u>Trouv.</u>
1,000	4,38	4,46	4,38	4,57	2,19	2,17	8,76	8,83	1,000	1,01
1,000	4,38	4,28	4,38	4,44	2,19	2,17	8,76	8,74	1,000	0,98

On peut remarquer que les rapports  $\text{Cl}^-/\text{Cr}^{\text{VI}}$  sont voisins de 1.  $\text{H}^+/\text{Cr}^{\text{VI}}$  voisins de 2 et  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cr}^{\text{VI}}$  proches de 1/2, ce qui est en bon accord avec une formule du type  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 9\text{H}_2\text{O}$  puisque le

bilan pondéral théorique calculé avec cette formule et le bilan trouvé à partir de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  différent de moins de 2 %.

4° - Cliché de diffraction X :

Un diffractogramme X a été réalisé par la méthode de Debye et Scherrer à l'aide d'une chambre cylindrique Philips ; la longueur d'onde utilisée est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre (1,541 Å) sélectionnée par un filtre de nickel.

Les distances inter-réticulaires sont obtenues par calcul après détermination des angles de diffraction au comparateur : elles sont données dans le tableau II. L'intensité des raies est évaluée qualitativement :

- T A B L E A U II -

<u>dÅ</u>		<u>dÅ</u>	
3,700	f	1,463	m
3,013	f	1,370	f
2,562	f	1,306	f
2,304	F	1,184	f
1,968	f	1,133	f
1,849	F	0,989	m
1,677	f	0,957	m
1,545	m	0,930	f

II - PREPARATION A PARTIR D'ACETATE DE MAGNESIUM

Comme pour le chlorure, la solution d'acétate sursaturée est ajoutée à la solution chlorhydrique d'anhydride chromique dans les mêmes conditions que précédemment. On observe une précipitation plus rapide. Le dosage du résidu donne les résultats suivants (tableau III).

- T A B L E A U III -

Masse en g	Cr <sup>VI</sup> x 10 <sup>3</sup>		Cl <sup>-</sup> x 10 <sup>3</sup>		Mg <sup>2+</sup> x 10 <sup>3</sup>		H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup>		Bilan	
	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.
1,000	4,38	4,35	4,38	4,44	2,19	2,14	8,76	8,70	1,000	0,995

Ils se rapprochent généralement davantage des résultats théoriques que la méthode précédente. Le cliché X est identique à celui obtenu précédemment.

La précipitation plus rapide que lors de l'utilisation du chlorure peut s'expliquer par le fait que l'acétate est une base plus forte que Cl<sup>-</sup>. Il n'est pas étonnant que PRAETORIUS (1880 a) en utilisant le carbonate obtienne d'excellents résultats analytiques

### III - PREPARATION A PARTIR DE DICHROMATE

Bien que le dichromate de magnésium ne soit pas commercialisé nous avons essayé d'étendre la méthode utilisée pour K Cr O<sub>3</sub> Cl et basée sur la réaction :



au cas du magnésium.

Le dichromate est préparé selon les indications de COSTA et HARTFORD (46 a) qui permettent d'obtenir un produit très pur comme en témoigne le dosage du tableau IV.



- T A B L E A U   I V -

Masse en g	$\text{Cr}^{\text{VI}} \times 10^3$		$\text{H}^+ \times 10^3$		$\text{Mg}^{2+} \times 10^3$		Bilan en g	
	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.		
1,000	6,04	6,00	6,04	6,00	3,02	3,03	0,993	

Le rapport  $\text{H}^+/\text{Cr}^{\text{VI}}$  est très voisin de 1,  $\text{Mg}/\text{Cr}^{\text{VI}}$  très proche de 1/2 . Le bilan pondéral en considérant que le sel est pentahydraté diffère de moins de 1 % de la pesée .

La solution aqueuse saturée de bichromate de magnésium est introduite dans un réacteur schématisé par la figure 1 . Elle est maintenue sur la pastille de verre fritté par une légère surpression d'azote et brassée par agitation magnétique. On ajoute lentement une solution commerciale d'acide chlorhydrique . L'ensemble est maintenu à 0°C. par une jaquette à circulation de méthanol.

Il précipite un solide jaune orangé . On filtre par dépression et sèche le solide comme précédemment.

Les résultats analytiques sont portés dans le tableau V.

- T A B L E A U   V -

Masse en g	$\text{Cr}^{\text{VI}} \times 10^3$		$\text{Cl}^- \times 10^3$		$\text{H}^+ \times 10^3$ total		Bilan en g	
	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.
1,000	4,38	3,83	4,38	4,74	8,76	8,29	1,000	0,875
1,000	4,38	4,04	4,38	4,67	8,76	8,58	1,000	0,920

Le bilan pondéral théorique est effectué sur la base du chlorochromate de magnésium à  $9\text{H}_2\text{O}$  ; le bilan calculé à partir du chrome est toujours nettement inférieur à la valeur théorique ; de plus, les rapports  $\text{Cl}^-/\text{Cr}^{\text{VI}}$  sont supérieurs à 1 et  $\text{H}^+/\text{Cr}^{\text{VI}}$  supérieurs à 2.

Au vu des résultats, nous avons préféré utiliser la méthode de PRAETORIUS généralisée en partant , en règle générale de l'acétate.

## CHAPITRE II

### ETUDE de la STABILITE de $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de sa DEGRADATION THERMIQUE

Le composé est conservé à l'abri de l'air ; il est stable à la température ambiante et pression atmosphérique. Lorsqu'il est placé dans une enceinte desséchante, une partie de l'eau s' élimine, mais avec décomposition partielle comme le montre le dosage du résidu : en effet, la quantité de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est en augmentation d'environ 12 % alors qu'on observe une diminution du chlore. Or, PRAETORIUS, (1880 a) admet le passage du chlorochromate à 9 molécules d'eau au chlorochromate pentahydraté en maintenant simplement le premier sur acide sulfurique dans un dessiccateur ; il semble d'après nos observations que cette affirmation soit inexacte.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer l'enthalpie libre de formation de ce chlorochromate afin de tenter d'expliquer sa décomposition.

I - DONNEES THERMOCHEMIQUES

1° - Détermination de l'enthalpie standard de formation :

Considérons la réaction en milieu aqueux :



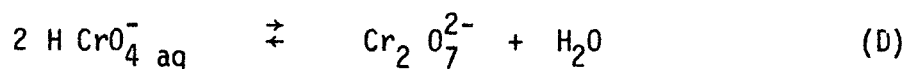
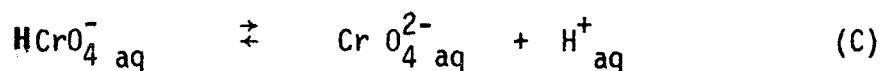
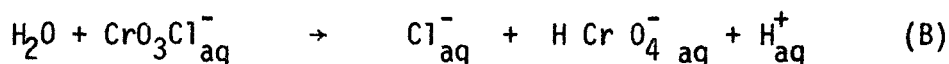
La mesure de l'enthalpie  $\Delta H$  de cette réaction de dissolution à 298°K permet de calculer l'enthalpie de formation standard du chlorochromate à partir de la relation :

$$\Delta H_{f298\text{K}}^{\circ} \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 9\text{H}_2\text{O} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Mg}_{\text{aq}}^{2+}) + 2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CrO}_3\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}) + \Delta H_{298}^{\circ d} \quad (\text{I})$$

dans la mesure où la dissolution se fait suivant (A).

$\Delta H_{298}^{\circ d}$  représentant l'enthalpie de dissolution mesurée calorimétriquement c'est à dire la somme algébrique des énergies réticulaires, de solvation des ions et de dilution.

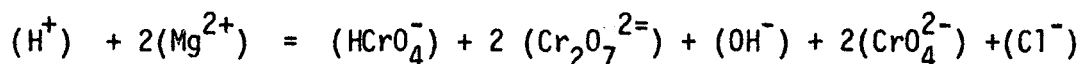
En fait  $\text{CrO}_3\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}$  subit une hydrolyse de sorte que la réaction (A) est suivie de :



Si C est la concentration en ions  $\text{CrO}_3\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}$  dans le milieu à l'instant zéro de la mise en solution on a à l'équilibre

$$C = (\text{HCrO}_4^{-}) + (\text{CrO}_4^{2-}) + (2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit :



Dans cette expression nous pouvons considérer que  $(OH^-)$  est négligeable puisque le milieu est devenu acide par dissolution du chlorochromate.

D'autre part, l'acide chromique étant fort, nous ne pouvons écrire que la constante d'acidité de l'ion hydrogénochromate, soit :

$$K_A = \frac{(H^+) (CrO_4^{2-})}{(HCrO_4^-)} = 3,2 \times 10^{-7}$$

Enfin l'équilibre (D) permet d'écrire :

$$K_H = \frac{(H_2O) (Cr_2O_7^{2-})}{(HCrO_4^-)^2} = 2,82 \times 10^{-2}$$

La résolution du système d'équations ainsi obtenu nous permet d'atteindre d'abord la concentration en  $HCrO_4^-$  qui est comprise entre  $3,64$  et  $3,65 \times 10^{-2}$  mole d'ions  $HCrO_4^-$  / litre, pour une concentration initiale de  $3,66 \times 10^{-2}$  mole / litre en ions  $CrO_3Cl^-$ ; ainsi, nous pouvons admettre qu'à l'équilibre, la seule espèce chimique contenant du chrome qui subsiste est l'ion hydrogénochromate aqueux c'est à dire que la réaction de dissolution de l'ion  $CrO_3Cl^-$  se limite à (B).

Donc, dans le milieu à l'équilibre, nous avons :

$$(Mg^{2+}_{\text{aqueux}}) = 1,83 \times 10^{-2} \text{ mole } l^{-1}$$

$$(Cl^-_{\text{aqueux}}) = 3,66 \times 10^{-2} \text{ mole } l^{-1}$$

$$(HCrO_4^-_{\text{aq}}) = 3,66 \times 10^{-2} \text{ mole } l^{-1}$$

et  $(H^+_{\text{aq}}) \neq (HCrO_4^-_{\text{aq}})$

L'expression ( I ) est donc à remplacer par :

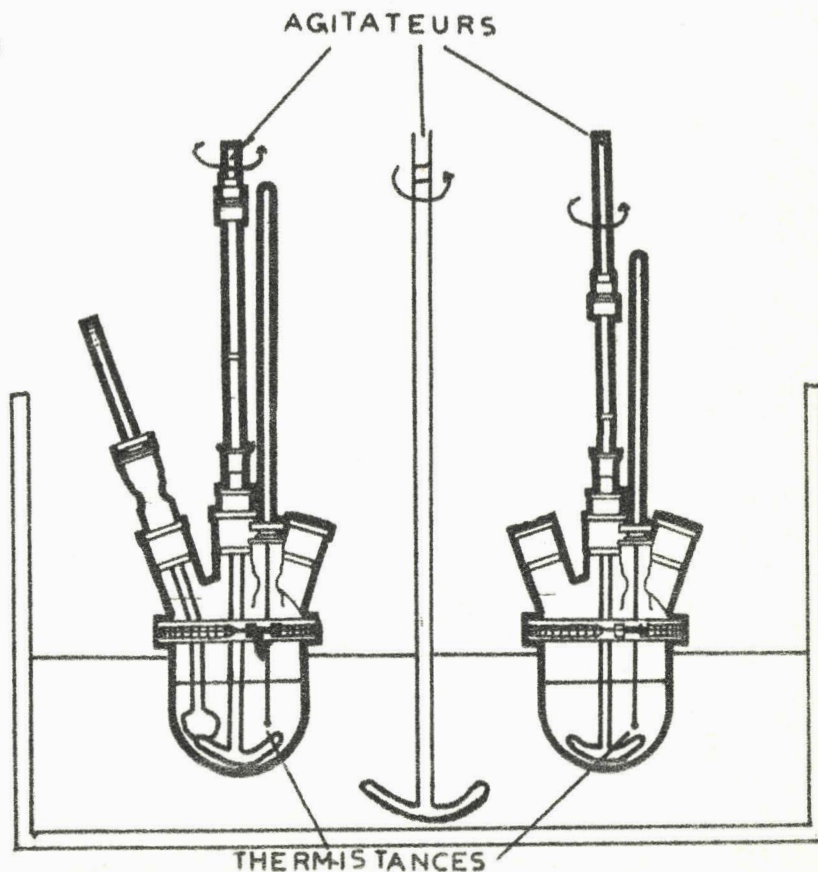
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{f(\text{MgCrO}_3\text{Cl})_2} &= 2\Delta H^\circ_{f\text{H}^+_{\text{aq}}} + \Delta H^\circ_{f\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}} + 2\Delta H^\circ_{f\text{Cl}^-_{\text{aq}}} + 2\Delta H^\circ_{f\text{HCrO}_4^-_{\text{aq}}} \\ &+ 9\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{d}} \quad (\text{II}) \end{aligned}$$

a) Détermination de  $\Delta H^\circ_{\text{d}}$  :

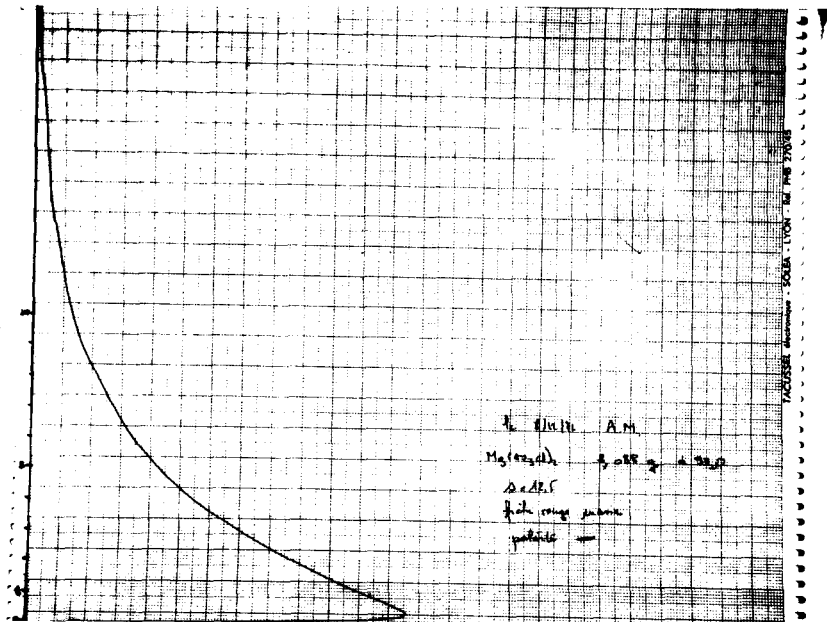
- $\alpha$  - Mode opératoire : L'appareil utilisé est un pont de Wheatstone dont deux des branches sont constituées par des thermistances plongeant dans deux récipients contenant de l'eau maintenue à 298°K par un bain thermostaté ; les autres branches étant constituées par des résistances. L'échantillon utilisé (de l'ordre de 2 g) est placé à l'intérieur d'une ampoule de verre soufflé immergée dans le milieu constitué par 250 cm<sup>3</sup> d'eau pure, fig 2.

— FIG 2 —

APPAREIL DE DETERMINATION  
DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION



Lorsque l'équilibre de température est rétabli ( $T_0$ ), on équilibre le pont ; l'ampoule est alors brisée mécaniquement par un agitateur qui permet une rapide mise en solution, ce qui se traduit par un dégagement ou une absorption de chaleur. L'écart de température  $\Delta T$  entre la température  $T$  du milieu réactionnel et la température  $T_0$  est enregistré en fonction du temps. On obtient une courbe telle que celle représentée sur la fig. 3.



— FIG 3 —

$\beta$  - Exploitation de la courbe :

Comme le calorimètre n'est pas adiabatique, il est nécessaire de faire intervenir diverses corrections dues au transfert de chaleur vers le milieu extérieur pour pouvoir atteindre l'élévation réelle de température donnée par la courbe  $\theta^* = f(t)$  ( $\theta^*$  = température corrigée en tenant compte des pertes).

La vitesse expérimentale s'exprime suivant :

$$v_{\text{exp}} = \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{\Delta t}$$

Pour obtenir la vitesse réelle du phénomène, on doit corriger  $v_{\text{exp}}$  à partir d'une abaque et on remarque que cette correction est proportionnelle à  $\theta$  soit :

$$v_{\text{cor}} = k \theta$$

avec  $k$ , pente de la courbe  $\frac{d\theta}{dt} = f(\theta)$  pour un refroidissement libre (fig. 3' pente) et :

— FIG 3' —

$$v_r = v_{\text{exp}} + v_{\text{cor}}$$

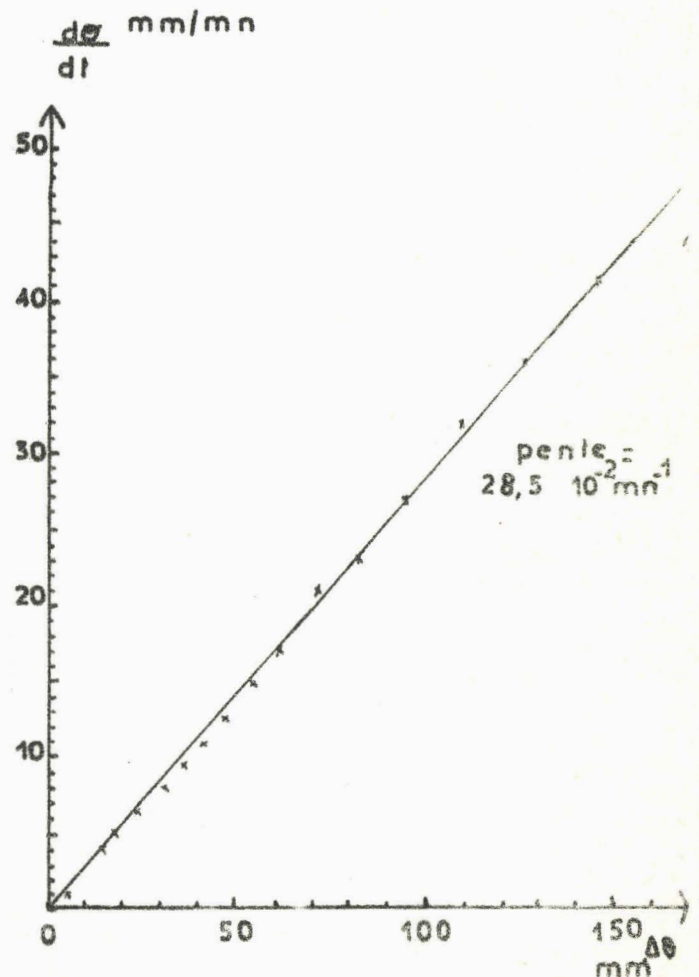
On peut ainsi atteindre l'expression de  $\theta^*$  ; on a :

$$\theta_{i+1}^* = \theta_i^* + v_r \cdot \Delta t$$

d'où

$$\theta_{i+1}^* = \theta_i^* + (\theta_{i+1} - k\theta_i \Delta t)$$

Cette dernière expression peut être traitée par la calculatrice Olympia RAE4 30/3 en utilisant le programme suivant :





$$\begin{aligned}
 K \times \Delta t &= \dots = M \\
 \theta_0 &: \dots = + I \\
 \theta_0^* &: \dots = + II
 \end{aligned}$$

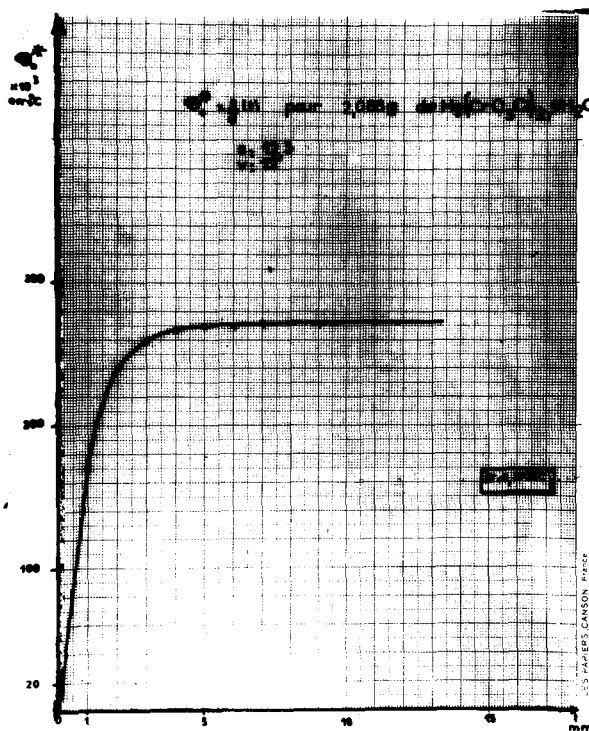
CALCUL  $\diamond M \times \diamond I = \dots, - * I, + \theta, : = + I, = \dots, : = + II$

∇ II,

ALLER A CALCUL.

On peut donc construire la courbe  $\theta^* = f(t)$  (fig 3'') et obtenir l'élévation réelle de température due à la dissolution d'une masse connue de  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ .

L'étalonnage de l'appareil est effectué par effet joule grâce à une méthode de simulation électrique ; nous nous plaçons dans des conditions telles que l'énergie dissipée lors de la simulation soit voisine de celle produite par la dissolution du solide soit  $Q'$ .



— FIG 3'' —

Une vérification de cet étalonnage est effectuée par dissolution de quantités connues de nitrate de potassium et les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles proposées dans les tables thermochimiques (68 a). Nous pouvons donc déterminer la chaleur mise en jeu lors de la dissolution d'une mole de solide,

en utilisant l'expression :

$$Q = Q' \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta} \begin{array}{l} \text{simulation} \\ \text{dissolution} \end{array}$$

La valeur obtenue est :

$$- 7,9 \pm 0,3 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

c - Résultats :

En introduisant dans la relation (II) la valeur  $\Delta H_d^\circ$  obtenue (assimilée à celle que donnerait une dilution infinie) ainsi que celles tirées des tables thermodynamiques on obtient

$$\Delta H_{f,298^\circ\text{K}}^\circ = - 1218,2 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

pour atteindre l'enthalpie libre standard de formation à une température donnée il est nécessaire de connaître la loi de variation de la capacité calorifique molaire à pression constante en fonction de la température afin d'atteindre l'entropie du chlorochromate de magnésium.

2) Détermination de l'entropie standard de formation :

La détermination des variations d'entropie standard de formation  $\Delta S_f^\circ$  nécessite la connaissance des entropies absolues  $S_f^\circ$  correspondantes ; en effet,  $\Delta S_f^\circ = S_f^\circ - \sum S_f^\circ$  éléments ; or nous savons que l'entropie absolue d'une substance à la température T se calcule à l'aide de l'expression :

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

si le composé ne comprend pas de transition de phase entre le zéro absolu et la température T.

a) Mesure de Cp à l'enthalpimètre DSC1B avec le kit 219-0136 Perkin Elmer

α - Principe :

La mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon par le DSC<sub>1</sub> est une extension de la fonction de base du calorimètre qui est de mesurer le supplément de chaleur requis pour atteindre la température d'un échantillon à une vitesse prédéterminée.

La déviation enregistrée est directement proportionnelle à  $\frac{dH}{dt}$  et peut être exprimée en cal/s. La grandeur la plus intéressante est en fait  $\frac{dH}{dT}$  qui est pour 1 g d'échantillon la chaleur spécifique à pression constante soit Cp en cal x deg<sup>-1</sup> x g<sup>-1</sup> ;  $\frac{dH}{dT}$  est ordinairement défini comme la chaleur spécifique seulement dans des domaines de température où n'intervient aucune transition chimique ou changement de phase. Nous avons donc vérifié que dans le domaine de T étudié (173°K - 300°K) il n'existe aucune transformation thermodynamique.

A une vitesse de chauffe constante  $\dot{T}$  en °K s<sup>-1</sup>, la déviation du DSC due à la chaleur spécifique de l'échantillon est :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{T} \text{ Cp}$$

pour 1 g d'échantillon, soit  $\dot{T} \text{ Cp}$  m pour m<sub>g</sub>. La déviation de l'appareil permet donc une mesure du Cp.

β - Méthode :

L'appareil étant maintenu à une température constante T, le circuit de puissance différentiel ne sert tout d'abord qu'à supprimer les différences de pertes thermiques entre le porte référence et le porte échantillon, c'est à dire à maintenir leur différence de température exactement nulle.

Quand l'équilibre thermique est atteint à  $T$  °K, la ligne de base devient alors horizontale. On sélectionne le programme de chauffe. Le stylet enregistreur se déplace immédiatement à cause des différences de capacités thermiques entre l'échantillon et la référence et après une courte déviation trace une "ligne de base" jusqu'à la température  $T + dT$  à laquelle on arrête le chauffage. On observe alors une deuxième déviation jusqu'à ce que le stylet ait atteint sa position d'équilibre isotherme à cette nouvelle température. Cet enregistrement est représenté fig (4E). Mais le déplacement obtenu lors d'une expérience avec un échantillon n'est pas directement mesurable sur l'enregistrement car cela supposerait l'existence d'un quelconque point absolu sur l'échelle, qui représenterait un échantillon de capacité calorifique nulle.

Il faut donc, dans un premier temps, faire une expérience "à blanc" afin d'enregistrer l'effet dû aux différences de capacités thermiques entre l'ensemble référence et l'ensemble échantillon vides. Cet enregistrement obtenu de la même façon que pour l'essai avec un échantillon est représenté fig (4R).

Afin d'atteindre la valeur de la chaleur spécifique de l'échantillon, étudié, on utilise la méthode de l'étalon externe. On place un disque de saphir de masse connue dans la coupelle "échantillon" et dans les mêmes conditions que précédemment on obtient l'enregistrement fig (4S).

soit  $y_s$  = la déviation due au saphir

$y_E$  = la déviation due à l'échantillon.

A tout point en équilibre dynamique, sur la courbe (fig 4) la déviation est égale à  $y = K \overset{\circ}{T} C_p$   
où  $K$  est la constante de calibration.

Soit pour le saphir :

$$y_S = K \overset{\circ}{T} C_p^S m_S$$

soit pour l'échantillon :

$$y_E = K \overset{\circ}{T} C_p^E m_E$$

d'où :

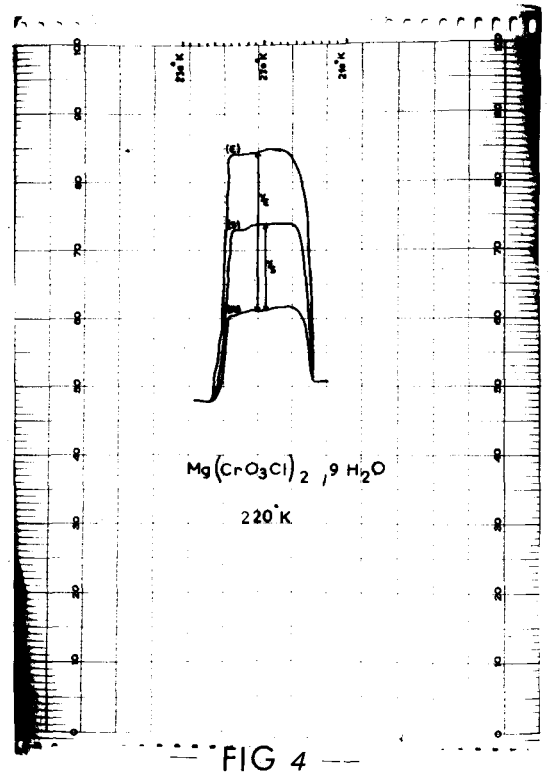
$$C_p^E = \frac{y_E}{y_S} \frac{m_S}{m_E} C_p^S ;$$

La valeur des capacités calorifiques du saphir en fonction de la  $T^\circ$  est donnée de façon très précise dans les tables. On obtient donc  $C_p^E$

#### γ - Mode opératoire :

Les mesures sont réalisées entre 173°K et 300°K car au delà de cette température, le composé commence à se détruire, c'est à dire que la tête de mesure sera constamment thermostatée par l'intermédiaire de l'azote liquide.

Les échantillons d'une masse de l'ordre de 25 mg sont réalisés en boîte sèche. On place la capsule dans le porte échantillons et lorsque l'équilibre thermique est atteint, on met en marche le système de chauffage avec un programme de 8°C/ minute et une sensibilité de 4 millicalories / seconde ; ces conditions sont celles que nous avons retenues après divers essais. Après augmentation de température de



10°C , le chauffage est arrêté, la courbe obtenue est représentée fig 4. Ces expériences sont reproduites avec à chaque fois une température initiale supérieure de 10°C à celle affichée lors de l'expérience précédente.

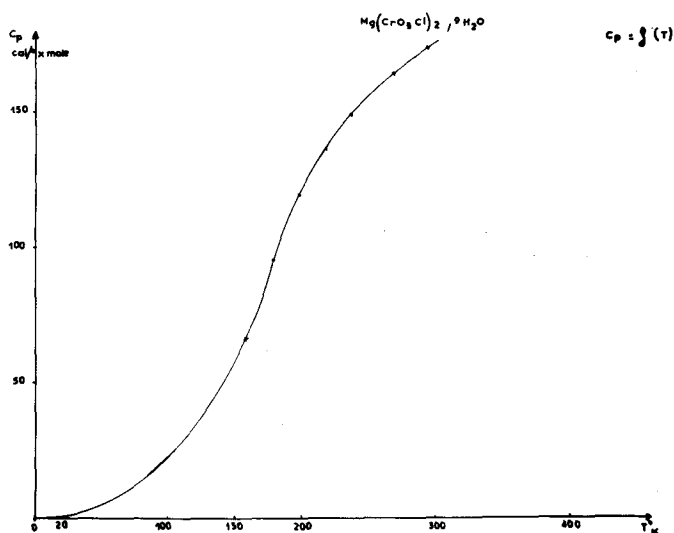
#### δ - Résultats :

Après dépouillement des différentes courbes, nous obtenons un ensemble de valeurs pour Cp en fonction de la température absolue, ensemble que nous traitons sur ordinateur par une méthode des moindres carrés ; le programme utilisé est reporté tableau VII .

L'expression obtenue est la suivante :

$$C_p = - 362,36 + 3,767 T - 0,00683 T^2,$$

ce qui nous permet de tracer la courbe  $C_p = f(T)$  entre 173°K et 300°K et d'extrapoler cette courbe fig 5.



— FIG 5 —

COMPILATION ALGOL M 40      DATE 231073&

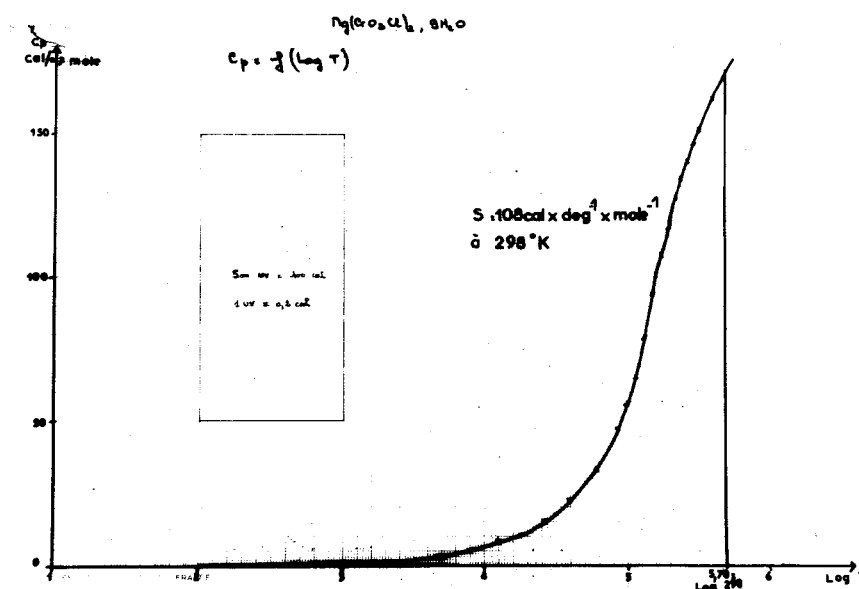
```

0000  'BEGIN' 'INTEGER' I, N;
0001  'REAL' S, R, E;
0002  N:=DATA;
0003  TEXT("N=\");
0004  EDIT("F3.0\,N);
0005  PRINT(1);
0006  'BEGIN' 'ARRAY' T[1:N, 1:3], A[1:3], C[1:N];
0007  'PROCEDURE' MOINDRCAR;
0008  'CODE';
0009  'REAL' 'PROC' F(X);
0010  'VALUE' X;
0011  'REAL' X;
0012  F:=(A[1]+A[2]*X+A[3]*X*X)/X;
0013  'REAL' 'PROCEDURE' QUA(P, B, FCT);
0014  'VALUE' P, B;
0015  'REAL' P, B;
0016  'REAL' 'PROCEDURE' FCT;
0017  'BEGIN' 'INTEGER' I, N;
0018  'REAL' F, H, X;
0019  I:=2;
0020  F:=FCT(P);
0021  H:=(B-P)/2000;
0022  'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 2000 'DO' 'BEGIN' X:=P+H*N;
0023  'IF' I=2 'THEN' I:=4 'ELSE' I:=2;
0024  'IF' N=2000 'THEN' I:=1;
0025  F:=F+I*FCT(X);
0026  'END';
0027  F:=F*H/3;
0028  QUA:=F;
0029  'END' QUA;
0030  'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' C[I]:=DATA;
0031  T[1,2]:=DATA;
0032  T[1,1]:=1;
0033  T[1,3]:=T[1,2]*T[1,2];
0034  EDIT("F5.1\,C[1]);
0035  EDIT("F10.1\,T[1,2]);
0036  PRINT(1);
0037  'END';
0038  MOINDRCAR(T, C, A, N, 3);
0039  TEXT("COEFFICIENTS-DE-LA-COURBE\");
0040  PRINT(1);
0041  'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 3 'DO' EDIT("L20.12\,A[1]);
0042  PRINT(1);
0043  S:=0;
0044  'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' R:=(A[1]+A[2]*T[1,2]+A[3]*T[1,3]);
0044  I
0045  EDIT("F10.2\,C[1]);
0046  EDIT("F10.2\,R);
0047  R:=C[I]-R;
0048  EDIT("F10.4\,R);
0049  S:=S+R*R;
0050  PRINT(1);
0051  'END';
0052  E:=SQRT(S/(N-3));
0053  TEXT("FCART-TYPE\");
0054  EDIT("F10.4\,E);
0055  PRINT(2);
0056  S:=QUA(1, 298, F);
0057  TEXT("AIRE\");
0058  EDIT("F20.5\,S);
0059  PRINT(2);
0060  'END';
0061  'END'

```



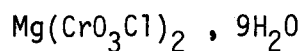
Ensuite, nous pouvons donc tracer la courbe  $C_p = f(\ln T)$  jusque  $298^\circ\text{K}$  (fig 6) et l'aire comprise sous cette courbe, mesurée avec un planimètre nous donne la valeur de l'entropie standard.



— FIG 6 —

Nous obtenons  $S = 108 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ , soit l'entropie standard de formation :

$$\Delta S_f^{\circ}_{298^\circ\text{K}} = 108 - 7,9 - 2 \times 5,7 - \frac{15}{2} \times 49 - 53,3 - 9 \times 31,2$$



$$\Delta S_f^{\circ} = - 612,8 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

### 3) Détermination de l'enthalpie libre de formation standard :

L'application de la formule classique :

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T \Delta S_f^{\circ} \text{ permet de déterminer cette enthalpie libre, nous}$$

obtenons :



$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ &= - 1218,2 - 298 (- 0,6128) \\ &= - 1035,5 \text{ K cal mole}^{-1}\end{aligned}$$

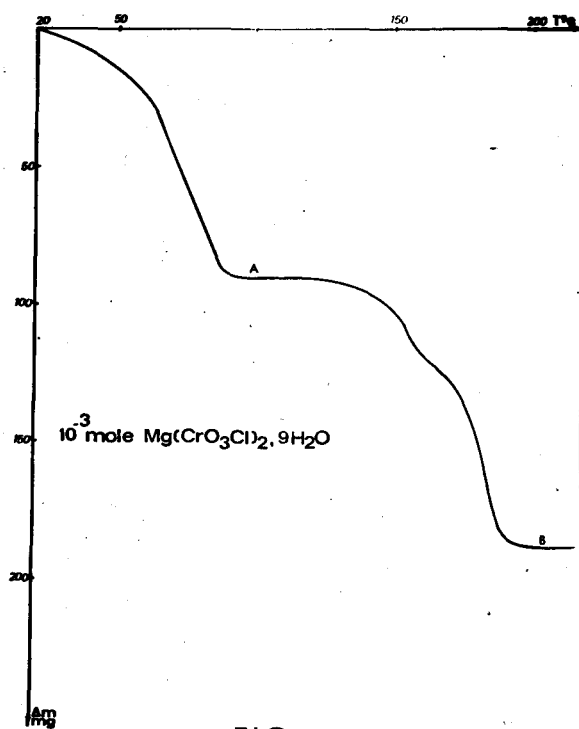
## II - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU CHLOROCHROMATE DE MAGNESIUM

### 1) Thermolyse en régime dynamique :

Elle est effectuée avec une thermobalance ADAMEL avec différents régimes de chauffe ; le débit du gaz de balayage (azote sec) est d'environ  $100 \text{ cm}^3$  par minute. Avec un programme de  $150^\circ\text{C/h}$  souvent utilisé pour d'autres composés, la décomposition et la déshydratation du chlorochromate sont simultanées ; or, notre but était d'éliminer d'abord l'eau de la molécule afin de tenter d'aboutir à un composé anhydre ; pour cela, il s'est avéré indispensable d'utiliser des programmes de chauffe beaucoup plus lents : après divers essais, nous avons finalement choisi une vitesse de chauffe de  $12^\circ,5 \text{ C}$  par heure.

La courbe obtenue est représentée par la figure 7.

On observe une première perte de masse entre  $20$  et  $95^\circ\text{C}$ , suivie d'un palier A ; à partir de  $120^\circ\text{C}$  une deuxième perte s'amorce et se poursuit jusque  $200^\circ\text{C}$  pour atteindre ensuite un palier B.



— FIG 7 —

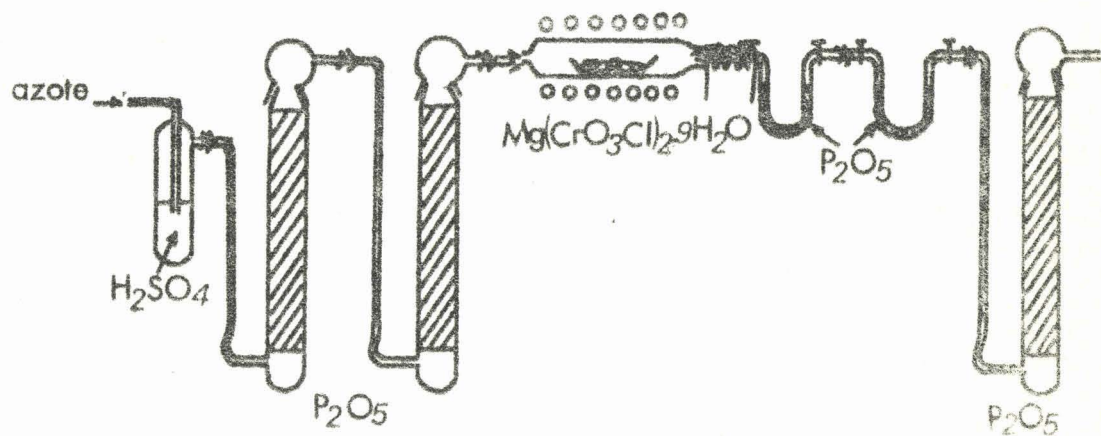
Un dosage effectué au palier A donne les résultats suivants :

- T A B L E A U VII -

Masse	$\text{Cr}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	$\text{Mg}^{2+} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$
1,000 g	4,32	4,32	2,15	8,63

Les rapports entre les différentes espèces chimiques dosées sont en très bon accord avec une formule du type  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ; la valeur de  $x$  peut être obtenue par différence de masse : on obtient pour  $x$  une valeur voisine de 4, ce qui d'ailleurs est confirmé par la perte observée sur la courbe qui est de l'ordre de 90 mg par millimole ; ainsi en A, on peut attribuer la formule  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  au composé obtenu.

Cependant, nous avons voulu confirmer ce résultat en travaillant avec des masses plus importantes de produit de départ (de l'ordre de 1 g). Pour cela, nous utilisons un four programmé dans lequel nous introduisons une nacelle contenant  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (fig. 8).



— FIG. 8 —

Un gaz vecteur inerte (azote sec) entraîne la vapeur d'eau provenant de la déshydratation du composé ; cette eau est piégée sur  $P_2O_5$  contenu dans deux tubes en U munis de robinets ; une pesée réalisée avant et après manipulation permet de déterminer la quantité d'eau fixée (l'expérience est arrêtée lorsque le four atteint une température de l'ordre de  $110^\circ C$ ).

Voici un exemple de manipulation : pour une masse de départ de 0,7741 g en chlorochromate à 9  $H_2O$ , on observe une augmentation des tubes de  $P_2O_5$  de 0,1501 g, ce qui correspond à l'élimination de  $8,33 \times 10^{-3}$  mole d'eau ; or l'échantillon de départ contenait  $1,69 \times 10^{-3}$  mole de  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$  ; la perte est donc bien de 5 millimoles  $H_2O$  pour 1 millimole de  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ . Le résidu est le chlorochromate tétrahydraté ; ce résultat est en désaccord avec les observations de PRAETORIUS (1880 a) qui affirme avoir obtenu le chlorochromate pentahydraté à partir du composé à 9  $H_2O$  maintenu en dessiccateur et avec LOWENTHAL (1894 a) qui déclare pouvoir préparer ce même chlorochromate pentahydraté par action du chlorure de magnésium en solution aqueuse sur l'oxyde chromique. Nous avons d'ailleurs essayé cette dernière réaction et les résultats obtenus montrent qu'il n'est pas possible d'aboutir au pentahydrate.

Sur la figure 7 , on observe une deuxième perte ; le résidu obtenu après constance de poids est soluble partiellement dans l'eau : la partie insoluble est constituée d'oxydes de chrome et le dosage de la partie soluble est donné dans le tableau suivant.

- T A B L E A U VIII -

Masse	$Cr^{VI} \times 10^3$	$Cl^- \times 10^3$	$Mg^{2+} \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$
1,000 g	7,6	3,84	2,19	7,04

Par conséquent, la thermolyse de  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$  ne conduit pas au composé anhydre, mais à une décomposition après perte de 5 molécules d'eau.

2) *Détermination expérimentale de l'enthalpie de déshydratation :*

Nous avons effectué cette mesure d'une part par A.E.D. et d'autre part à partir de l'exploitation de la courbe thermogravimétrique.

a) Par analyse enthalpique différentielle :

α) Appareillage :

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur D.S.C.1. PERKIN ELMER, A mesure que la température s'élève selon un certain programme, la température de l'échantillon et celle de référence sont maintenues égales par l'appareil. La puissance mis en jeu varie automatiquement et d'une façon continue suivant les exigences de l'échantillon et est enregistrée en ordonnée. Comme une puissance est en fait une énergie par unité de temps, la surface d'un pic représente l'énergie de la transition associée, sur un enregistreur à déroulement linéaire.

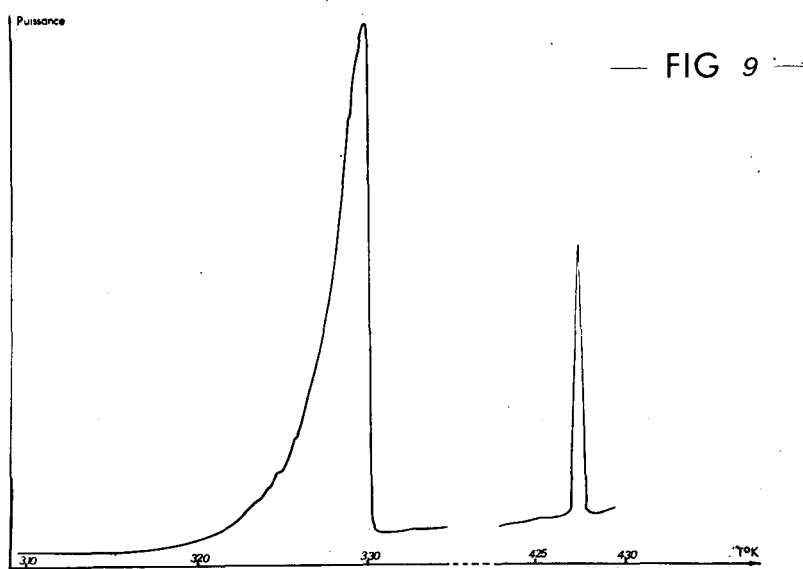
Cette aire est mesurée à l'aide d'un planimètre ; pour convertir cette mesure en calories, nous utilisons la mesure de l'aire du pic relatif à la transition d'un matériau pur de masse et de chaleur de fusion connues (nous avons utilisé l'indium) soit :

$$\begin{aligned} \text{CALORIES} &= \frac{\left( \begin{array}{l} \text{chaleur cal/g} \\ \text{latente de} \\ \text{fusion de la} \\ \text{référence} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{masse} \\ \text{de la} \\ \text{référé-} \\ \text{rence} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{aire sous} \\ \text{le pic de} \\ \text{l'échan-} \\ \text{tillon} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{défilement} \\ \text{pour la ré-} \\ \text{férence.} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{sensibilité} \\ \text{pour l'é-} \\ \text{chantillon.} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{l} \text{aire sous le} \\ \text{pic pour la} \\ \text{référence} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{vitesse de défilement} \\ \text{pour l'échantillon} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{sensibilité pour la} \\ \text{référence} \end{array} \right)} \\ \text{(transition)} & \end{aligned}$$

β) Manipulation :

Une masse de l'ordre de 30 mg est introduite dans une capsule et placée dans le support échantillon ; une capsule vide est installée dans le support de référence. La vitesse d'analyse utilisée est de 1° C/ minute et la sensibilité est de 8 millicalories/seconde.

La figure 9 représente l'analyse de 30,8 mg d'échantillon : on observe entre 310°K et 340°K un seul pic : (sur la même figure est reporté le pic de fusion de 13,3 mg d'indium étudié dans les mêmes conditions expérimentales, mais dont le domaine de fusion se situe à une température plus élevée).



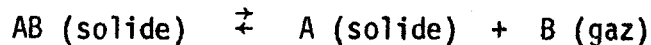
γ) Résultats et discussion :

L'intégration de ce pic nous permet de déterminer la variation d'enthalpie liée au départ de l'eau : on trouve la valeur + 16,3 kcal/mole de chlorochromate hydraté. Cependant, il faut remarquer que  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$  fond après la déshydratation, mais il est impossible de séparer les deux phénomènes dans nos conditions expérimentales.

les ; par conséquent, la valeur proposée pour la variation d'enthalpie de déshydratation est trop forte, puisqu'il se produit en même temps un autre phénomène endothermique (fusion).

b) Par exploitation de la courbe thermogravimétrique :

Afin de vérifier l'ordre de grandeur de la variation d'enthalpie de déshydratation de  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , nous avons utilisé la méthode approximative proposée par STEPIN et COLL (69 a) pour la détermination à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique de l'enthalpie de dissociation des solides, la dissociation étant du type :



Selon ces auteurs, si  $\Delta H_d$  est l'enthalpie de dissociation supposée constante de AB, et si  $m$  est la perte de masse enregistrée à la température  $T$ , on a la relation :

$$\text{Log } m = - \frac{\Delta H_d}{RT} + \text{Cte.}$$

en admettant que l'activité des solides reste toujours égale à 1 et que la fugacité du gaz est égale à sa pression partielle.

Compte tenu de ces approximations, on peut tracer  $\log m = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$

qui est linéaire à condition de ne pas utiliser le début de la courbe ATG où l'erreur commise sur  $m$  est trop grande. La pente de la droite

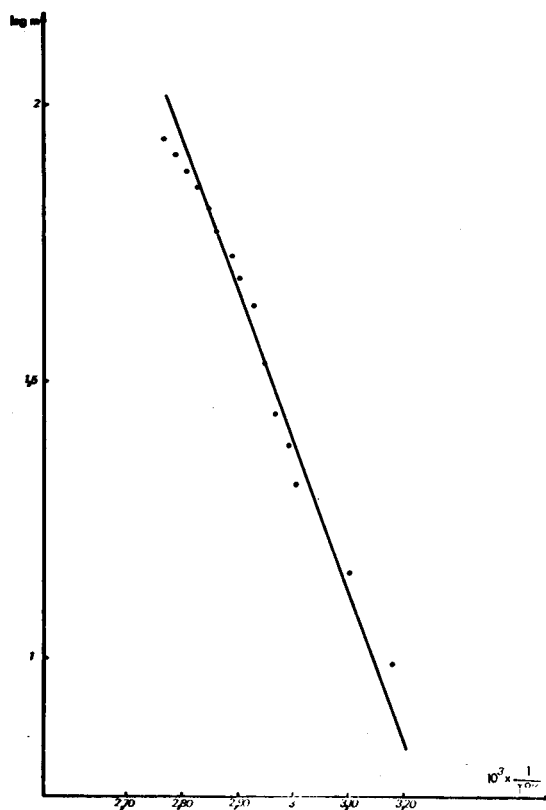
égale à  $-\frac{\Delta H_d}{4,575}$  permet donc d'atteindre la variation d'enthalpie

liée au seul départ de l'eau (fig 10). Le résultat obtenu par ce calcul approché donne pour  $\Delta H$  la valeur + 12,7 kcal / mole chlorochromate. Il faut remarquer que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de la mesure au D.S.C., valeur corrigée puisque la courbe d'analyse thermogravimétrique ne tient pas compte de la fusion du composé. Il résulte de ces mesures que la variation d'enthalpie de déshydratation du chlorochromate de magnésium à  $9\text{H}_2\text{O}$  est de l'ordre de 2,6 kcal / mole d'eau éliminée.

Ce résultat se rapproche de celui obtenu pour l'élimination d'une molécule d'eau du sulfate de magnésium heptahydraté (68 a) : 3,78 kcal/ mole.

COSTA et HARTFORD (58 a) obtiennent 0,20 kcal/mole pour le passage de  $MgCr_2O_7 \cdot 6H_2O$  à  $MgCr_2O_7 \cdot 5H_2O$  tout en admettant qu'il s'agit de la valeur la plus faible observée pour une déshydratation.

Remarquons que le résultat obtenu ne suit pas la règle empirique avancée par LE VAN (72 b) pour les hydrates usuels, puisque ce dernier propose la moyenne de 13 Kcal / Mole d'eau éliminée.



— FIG 10 —

### 3) Explication de la déshydratation :

Nous avons voulu, grâce à un calcul thermochimique montrer l'impossibilité d'une déshydratation complète. Il faut pour cela disposer de la valeur de l'enthalpie libre standard de formation du chlorochromate de magnésium anhydre ; comme il ne peut être préparé nous avons dû atteindre  $\Delta G_f^\circ$  par une méthode empirique ; pour calculer  $\Delta H_f^\circ$  nous appliquons la formule de LE VAN (72 b).

$$\Delta H_f^\circ \text{Mg}(\text{Cr O}_3 \text{ Cl})_2 = n_A \cdot A + n_C \cdot C + (2n_C)^2 + n_a^2$$

avec :  $n_A$  = nombre d'anions  
 $n_C$  = nombre de cations

A et C , constantes caractéristiques de l'anion et du cation considéré. Comme nous disposons de  $\Delta H_f^\circ$  pour  $K Cr O_3 Cl$  (68 a), nous pouvons déterminer  $A CrO_3 Cl^-$  qui n'est pas donné dans les tables thermo-chimiques

$C_{K^+}$  est égal , d'après (72 b) à  $- 107 \text{ kcal mole}^{-1}$  ; soit :

$$- 245,5 = A + (- 107) + 4 + 1 \quad \text{et}$$

$$A_{CrO_3 Cl^-} = - 143,5 \text{ kcal mole}^{-1}$$

Nous pouvons donc déterminer l'enthalpie standard de formation du chlorochromate de magnésium anhydre en appliquant la même formule :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ Mg(CrO_3 Cl)_2 &= - 177 + 2 ( - 143,5 ) + 4 + 4 \\ &= - 456 \text{ kcal mole}^{-1} \end{aligned}$$

La variation d'entropie standard de formation peut être évaluée par la méthode de LATIMER (52 a) ; ce dernier admet que l'entropie d'un composé solide peut s'évaluer par addition des contributions entropiques caractéristiques des atomes ou groupes d'atomes qu'il contient.

Or, nous avons mesuré l'entropie standard du chlorochromate de magnésium hydraté, et trouvé la valeur  $S = 108 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$  ; comme la contribution entropique de l'eau dans les solides est évaluée par (52 a) à  $9,4 \text{ cal/ mole}^{-1}$  , nous obtenons l'entropie standard de  $Mg(CrO_3 Cl)_2$  soit :

$$S^\circ Mg(CrO_3 Cl)_2 = 108 - 9 \times 9,4 = 23,4 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} ;$$

nous obtenons donc :

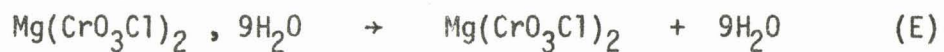


$$\Delta S_f^\circ \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 = - 196 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 &= - 456 - 298 ( - 0,196) \\ &= - 397,6 \text{ kcal mole}^{-1} \end{aligned}$$

S'il était possible d'atteindre le chlorochromate anhydre à partir du composé nonahydraté, la réaction :

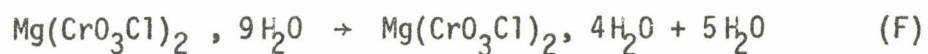


se produirait ; pour cela, il faudrait que l'enthalpie libre de cette réaction hypothétique soit négative, or, nous obtenons la valeur :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= - 397,6 + 9 ( - 54,64) + 1035,5 \\ &= + 146,1 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

ce qui confirme bien l'impossibilité observée expérimentalement.

Il reste à montrer que la réaction :



est possible.

Nous allons d'abord déterminer l'enthalpie standard de formation du composé tétrahydraté.

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \Delta H_f^\circ \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5 (57,8) + 12,7 \\ &= - 916,5 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Avec les mêmes hypothèses que précédemment, nous obtenons :

$$S_{\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 4\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 61 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

et

$$\Delta S_f^{\circ} \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 4\text{H}_2\text{O} = - 380,5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

d'où

$$\begin{aligned} \Delta G_f^{\circ} \text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 4\text{H}_2\text{O} &= - 916,5 - 298 ( - 0,3805) \\ &= - 802,9 \text{ Kcal mole}^{-1} \end{aligned}$$

L'enthalpie libre standard de la réaction de déshydratation partielle vaut :

$$\begin{aligned} \Delta G_R^{\circ} &= - 803,1 - 5(54,64) - (- 1035,5) \\ &= - 40,8 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

et nous montrons ainsi qu'il est logique que la réaction (F) se produise.

# CHAPITRE III

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE du CHLOROCHROMATE de MAGNESIUM

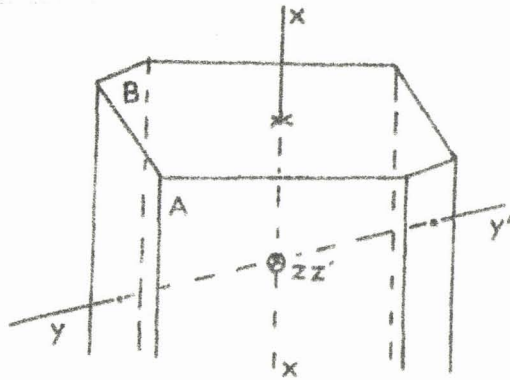
Nous avons d'abord entrepris une étude par diffraction X pour connaître la géométrie de l'ion chlorochromate. Son étude par spectroscopie infrarouge et Raman à l'état solide permet de compléter les données précédentes .

1) *Données cristallographiques :*

a) Obtention des monocristaux :

Une solution chlorhydrique d'anhydride chromique dans laquelle a été introduite la quantité stoechiométrique de chlorure de magnésium est lentement refroidie (2°C par jour) jusqu'à cristallisation ; nous avons observé que l'acétate de magnésium permettait plus difficilement l'obtention de monocristaux. Ces monocristaux se présentent sous for-

me de plaquettes. La figure 11 représente un cristal qui a eu une croissance lente .



— FIG. 11 —

b) Anisotropie :

Les monocristaux sont observés en lumière parallèle entre nicols croisés. L'extinction est totale et uniforme pour deux orientations orthogonales de la platine lorsque la rotation a lieu autour de l'axe  $zz'$ .

Il en est de même lorsque la rotation a lieu autour de  $yy'$ . Dans ces cas, l'angle d'extinction, c'est à dire l'angle que font les lignes neutres avec les directions privilégiées (faces, arêtes) est nul et l'extinction est dite "droite". Par contre lorsque l'on prend  $xx'$  comme axe de rotation l'extinction est maintenue si on tourne la platine.

De ces observations nous pouvons en déduire :

α) que le système n'est pas cubique, puisqu'en théorie, sont anisotropes tous les cristaux appartenant à des systèmes cristallins autres que le système cubique ;

β) qu'il est vraisemblablement soit hexagonal, rhomboédrique, ou quadratique puisque les remarques que nous avons faites ne sont vala-

bles que pour des cristaux possédant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, autre que cubique.

Evidemment, cette étude au microscope polarisant n'est pas suffisante pour déterminer la classe de symétrie du cristal, puisque, dans notre cas particulier, elle laisse le choix entre trois possibilités ; pour atteindre des données plus précises sur le cristal, il s'avère nécessaire de réaliser une étude sur chambre de Laüe.

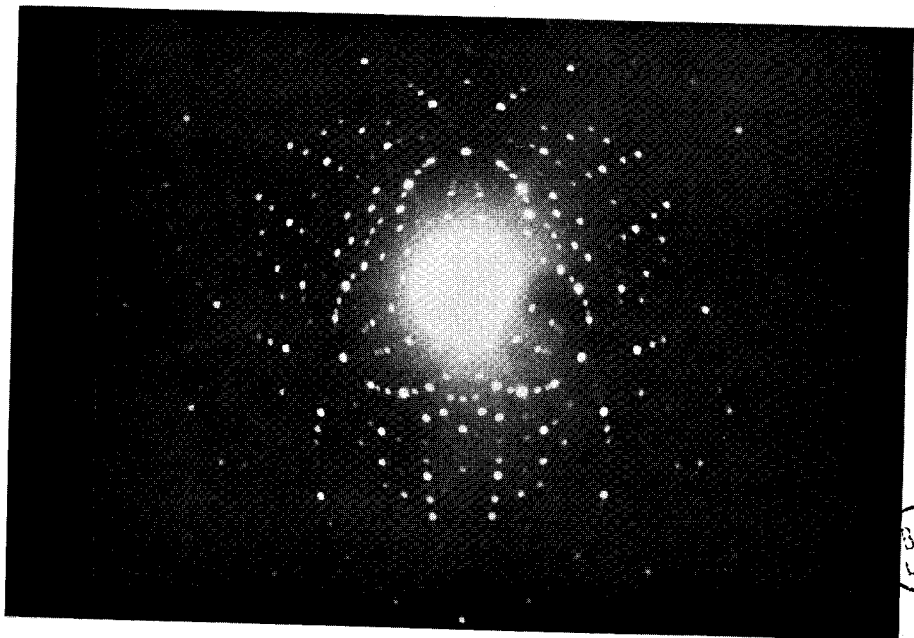
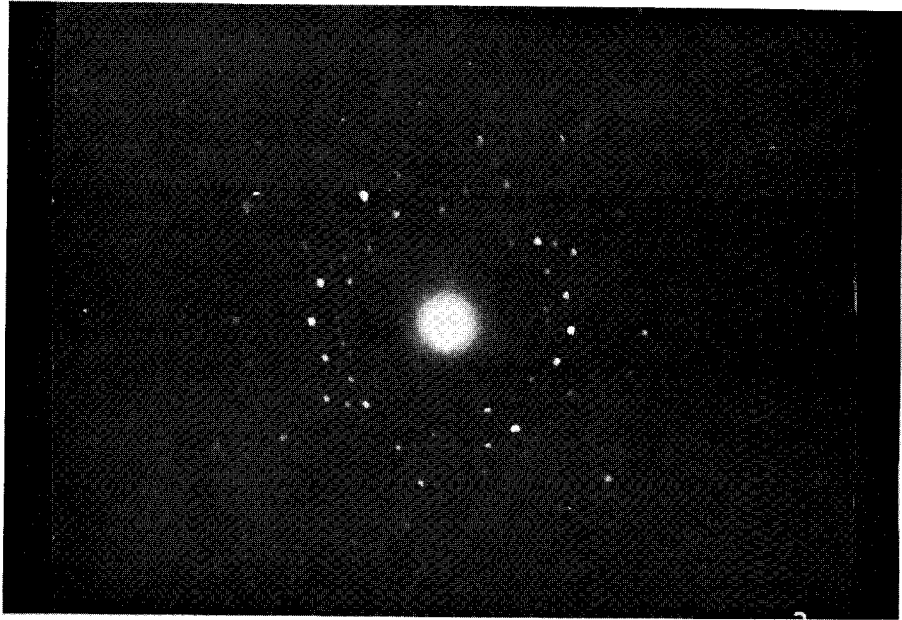
c) Etude sur chambre plane :

Nous utilisons une chambre plane Philips type PW 1030/10 avec montage par transmission.

Le cristal est placé sur une tête goniométrique ; une lunette télescopique permet une préorientation de telle façon que la face B soit perpendiculaire au faisceau incident ; les clichés obtenus dans de telles conditions font apparaître une symétrie d'ordre 3 comme le montre la figure 12. Le système cristallin est donc soit cubique, soit rhomboédrique.

De plus, sur cette figure, on peut observer qu'un des axes d'ordre 2 est vertical ; en effet une rotation quelconque de la tête goniométrique fait toujours apparaître une symétrie horizontale sur le cliché de Laüe. Une observation entre Nicols croisés nous a déjà permis de ne pas retenir l'hypothèse d'un système cubique ; néanmoins, nous avons voulu vérifier que l'axe 3 observé ne pouvait pas appartenir à un tel système : pour cela, nous avons effectué, à partir de la position axe d'ordre 3 dans le faisceau incident, et axe binaire vertical, des rotations

- d'environ  $55^\circ$ , angle séparant un axe d'ordre 3 d'un axe d'ordre 4 dans un cube ;
- de  $35^\circ$  environ, angle séparant dans un cube un axe d'ordre 3 d'un axe d'ordre 2.



BUS  
LILLE

Les clichés obtenus ne présentent toujours qu'une symétrie horizontale ; par conséquent, il nous est possible de rejeter définitivement l'hypothèse d'un système cubique.

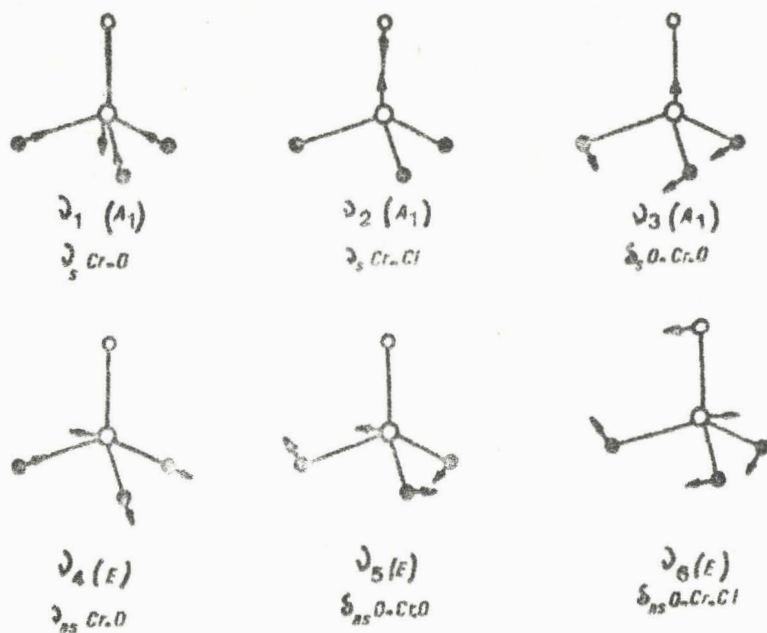
Afin de caractériser les axes d'ordre 2 on place l'axe ternaire parallèlement au faisceau de rayons X et on effectue une rotation de  $90^\circ$  autour d'un axe 2 vertical, suivie d'une rotation de  $30^\circ$  d'un berceau : le cliché obtenu fait alors apparaître uniquement une symétrie par rapport au centre (fig 12). La même figure est observée pour trois positions privilégiées à  $120^\circ$  l'une de l'autre, lorsque l'axe ternaire est placé verticalement sur la tête goniométrique.

Ces différents essais nous permettent ainsi d'admettre un système rhomboédrique pour les cristaux de chlorochromate de magnésium. Il reste donc à déterminer le groupe spatial compatible avec ce système par la méthode Weissenberg.

## 2) Etude par spectroscopie moléculaire :

Le groupe de symétrie de l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  isolé est  $C_{3v}$  ; cependant dans le composé à l'état solide, cet ion est tributaire de son environnement et placé dans un site de symétrie donnée. Comme le groupe de site est considéré comme un sous groupe du groupe moléculaire (55 a) , il ne peut posséder une symétrie supérieure à  $C_{3v}$  : les différentes possibilités sont donc  $C_{3v}$ ,  $C_3$ ,  $C_s$  et  $C_1$ , mais les données cristallographiques que nous avons pu établir ne sont pas suffisantes pour prendre parti entre ces différents groupes de symétrie. Nous allons retenir l'hypothèse du modèle  $C_{3v}$  pour l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ .

Si on se limite à un tel modèle, il faut s'attendre à observer des vibrations d'élongation des liaisons Cr-O et Cr-Cl, de déformation des angles O-Cr-O et O-Cr-Cl.



a) Diffusion Raman :

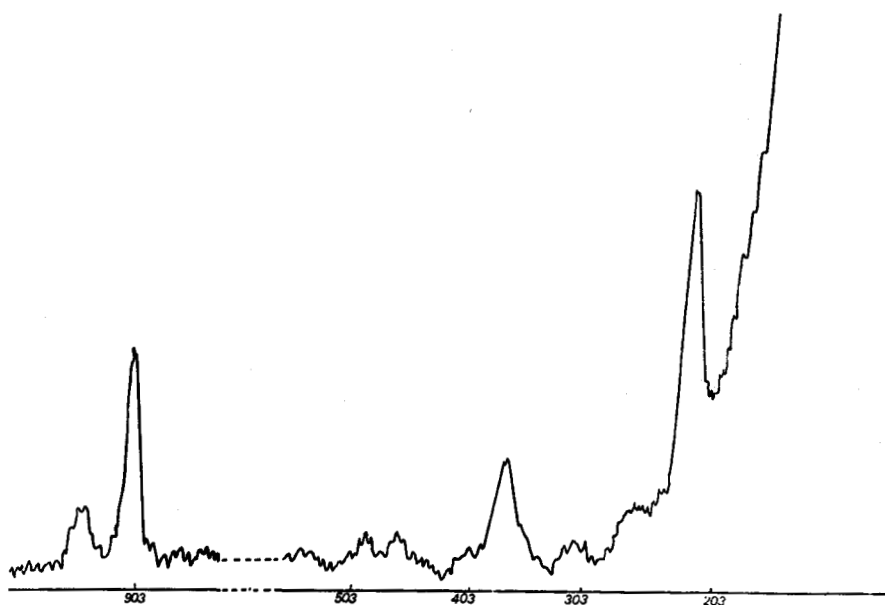
Le spectre a été réalisé avec un spectromètre photoélectrique CODERG PH . 1, équipé d'un monochromateur double à réseau couplé de 1800 traits/mn. La source excitatrice utilisée est un laser à krypton émettant la raie 6471 Å .

Les échantillons sont introduits dans des tubes de verre Pyrex scellés de 6 mm de diamètre et placés dans une platine permettant l'étude à basse température, car l'énergie émise par le laser détruit lentement l'échantillon.

La figure 13 représente le spectre obtenu : les valeurs des fréquences sont reportées dans le tableau IX en regard de celles proposées par CARTER et BRICKER (71 a) pour le chlorochromate de potassium et par STAMMREICH et Collaborateurs (61 a) pour l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  en solution. Dans la troisième colonne, les nombres placés entre parenthèses sont indiqués par STAMMREICH pour qualifier l'intensité des raies observées.



— FIG. 13 —

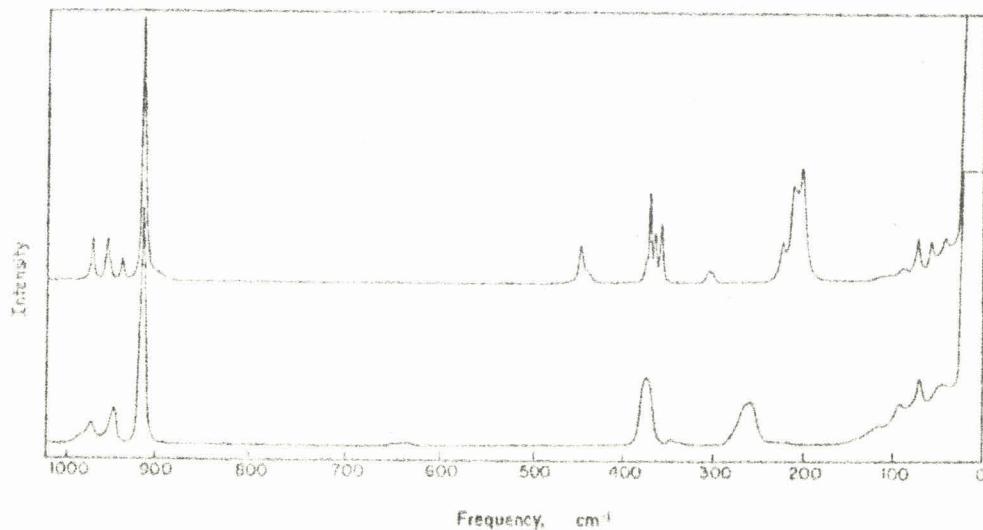


- T A B L E A U IX -

$Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ solide (nos résultats)	$KCrO_3Cl$ solide (71 a)	$CrO_3Cl^-$ en solution(61a)	Attributions (71 a)
951	963 m 948 m 934 w	954 (4)	$\nu_4$
906	913 vs	907(P) (10)	$\nu_1$
488			
463	449 m 443 w	438(P) (2)	$\nu_2$
373	377 w		
368	373 ms 367 m 360 m	365 (7)	$\nu_5$
313	307 w	295 (0,5)	$\nu_3$
303	301 w 224 m		
213	210 ms 208 m 202 ms	209 (10)	$\nu_6$
133	110 vw 93 w 74 m 58 m 42 m		



Les fréquences relevées par CARTER et BRICKER apparaissent très nombreuses ; nous donnons ci - dessous la photocopie du spectre exploité par ces auteurs



Raman spectra of crystalline potassium chlorochromate (top) and potassium fluorochromate (bottom).

b) Absorption infrarouge :

Les spectres sont réalisés avec un spectromètre PERKIN ELMER 457 et avec un interféromètre CODERG. Les solides finement pulvérisés sont mis en suspension dans le nujol ou le fluorolub ; on les place entre deux fenêtres en AgCl ou NaCl, et polyéthylène pour les fréquences observables à des valeurs inférieures à 450 cm<sup>-1</sup>.

Le tableau X représente les fréquences observées pour Mg(CrO<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>, 9H<sub>2</sub>O ainsi que pour Mg(CrO<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O placés en regard des résultats proposés par STAMMREICH et Coll (61 a) avec les attributions des mêmes auteurs.

- T A B L E A U X -

$Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$	$Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 4H_2O$	$KCrO_3Cl$ solide (61a)	Attributions (61 a)				
3680 } 2800 } bande large TF 2260 F 1825 f 1625 F 1600 F 955 m 950 F 900 f 840 tf 715 F 475 f	3520 } 3450 } bande large F 3310 F 3210 F 2270 m 1830 f 1620 F 1600 F 930 F 895 m 840 tf 715 F 430 f 310 290 m	963 } 948 } v.s 915 735 v.w 726 v.w 438 s. 378 } 364 } w	v <sub>4</sub> (E) v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ) v <sub>2</sub> v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> x A <sub>1</sub> ) 2 v <sub>5</sub> (E <sub>2</sub> ) v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) v <sub>5</sub> (E) v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> ) v <sub>6</sub> (E)				
				249			
				223			
				208			
				189			

On peut diviser les ... bandes d'absorption obtenues en deux groupes :

- celles qui peuvent être attribuées aux vibrations de l'ion  $CrO_3Cl^-$  et celles qui correspondent aux vibrations de l'eau contenue dans la molécule.



c) Discussion :

$\alpha$  - Fréquences des vibrations dues à l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  :

Pour l'étude de ces vibrations, nous utilisons à la fois les résultats obtenus par diffusion Raman et absorption infrarouge.

Les tableaux IX et X nous permettent de comparer nos résultats à ceux de STAMMREICH (61 a) et de CARTER et BRICKER (71 a) avec l'hypothèse du modèle  $C_{3v}$  que nous sommes contraints de retenir pour l'instant ; c'est ainsi que nous retrouvons pour les vibrations d'élongation : l'élongation symétrique ( $\nu_1$ ) et antisymétrique ( $\nu_4$ ) de la liaison Cr-O respectivement à  $906 \text{ cm}^{-1}$  (R) ,  $900$  (I.R.) et  $951$  (R) -  $955$  (I.R.) ; l'élongation de la liaison Cr-Cl ( $\nu_2$ ) se situe à  $463$  (R) -  $475$  (I.R.) ; quant aux vibrations de déformation des angles, nous observons comme CARTER et BRICKER (71 a) deux raies en Raman vers  $310 \text{ cm}^{-1}$  :  $313$  et  $303$  , attribuées par ces auteurs à la déformation symétrique de l'angle O-Cr-O ; mais l'intensité très faible de ces raies ne permet pas de conclure indubitablement. La déformation antisymétrique de cet angle ( $\nu_5$ ) se retrouve à ( $373 - 368 \text{ cm}^{-1}$ ) et la vibration  $\delta_{as}$  O-Cr-Cl ( $\nu_6$ ) est observée à  $213 \text{ cm}^{-1}$  (Raman), résultat que nous confirmons par une étude par interférométrie.

Cependant , l'apparition en spectroscopie moléculaire de levées de dégénérescence des fréquences fondamentales, notamment pour les  $\nu_5$  (R) et  $\nu_6$  (I.R.) nous permettrait d'opter plutôt pour un groupe de site  $C_s$ , voire  $C_1$  que pour  $C_{3v}$ .

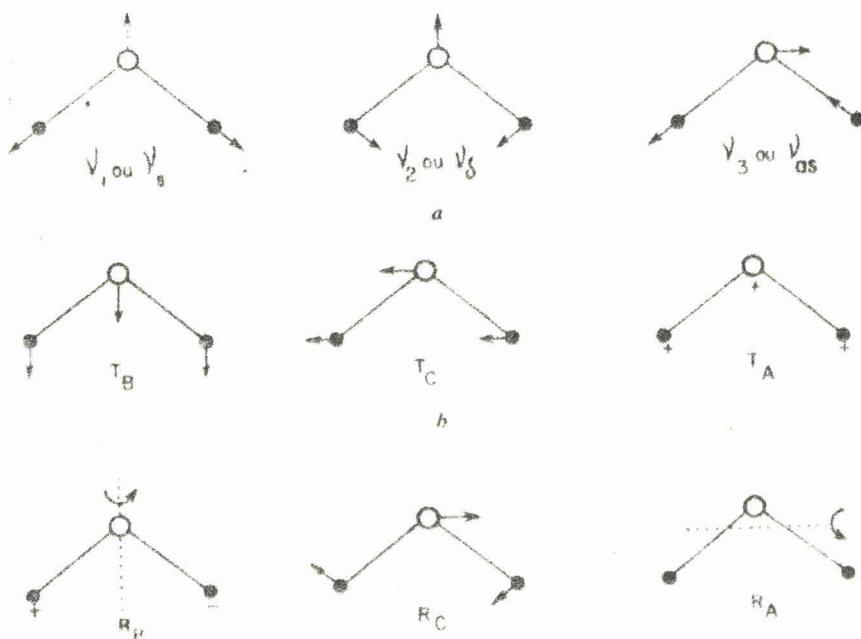
$\beta$  - Fréquences des vibrations dues aux molécules d'eau :

Nous pouvons admettre l'hypothèse que les 9 molécules d'eau associées à la molécule de chlorochromate pourraient être différentes : en particulier, les 5 molécules éliminées lors de la première perte seraient de l'eau d'hydratation. C'est dans cette

optique que nous avons comparé les spectres infrarouge de  $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$  et  $4 H_2O$  ; compte tenu des résultats rapportés dans la littérature (61 b) (60 a) (64 a) (68 b) (64 b) , nous espérons confirmer cette hypothèse.

Les divers mouvements de la molécule d'eau peuvent être schématiquement classés en trois types :

- Les oscillations internes, qui représentent les trois modes de vibrations normaux de la molécule libre et qui sont théoriquement actifs à la fois dans la diffusion et dans l'absorption de la lumière ; ils se situent dans le domaine du proche infrarouge, mais, en absorption, les bandes observées sont généralement larges et difficiles à pointer avec précision.
- Les oscillations de translation et de libration qui se situent à des fréquences plus basses ; elles correspondent aux torsions autour de trois axes qui peuvent être considérés comme les axes d'inertie principaux de la molécule libre ; ces torsions sont généralement gênées par la présence d'interactions entre les molécules.



Mouvements de la molécule d'eau.

- a) Oscillations internes fondamentales.
- b) Oscillations de translation.
- c) Oscillations de libration.

Si nous envisageons d'abord les modes normaux de vibration, nous remarquons que HERZERG (50 a) admet une valeur voisine de  $3652 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration de valence de symétrique de l'eau libre,  $3756 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration antisymétrique et  $1595 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration de déformation plane dans le cas d'une eau liée; la littérature (70 a) souligne que les vibrations de valence voient leur fréquence s'abaisser et que, par contre, une augmentation de fréquence est observée pour la vibration de déformation plane.

Quand on compare les résultats obtenus pour les chlorochromates à 9 et 4  $\text{H}_2\text{O}$ , on observe des bandes à une fréquence plus élevée pour le premier ( $3680 \text{ cm}^{-1}$ ) que pour le deuxième ( $3520 \text{ cm}^{-1}$ ): cette observation milite en faveur de l'hypothèse précédemment formulée, c'est à dire que  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 9\text{H}_2\text{O}$  posséderait en plus de  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2, 4\text{H}_2\text{O}$  un type d'eau moins liée, en l'occurrence de l'eau d'hydratation; évidemment, la bande d'absorption obtenue dans cette région du spectre est très large et n'a pu, pour le composé à 9  $\text{H}_2\text{O}$  être résolue dans nos conditions expérimentales.

Comme attendu (70 a) les vibrations de déformation ( $1600, 1625$  et  $1600, 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) possèdent des fréquences plus élevées que dans l'eau libre. Quant à la vibration située vers  $715 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée par certains auteurs à une libration des molécules d'eau (balancement dans le plan (68 c)): il faut remarquer que GAMO (61b) observe pour  $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  une fréquence à  $714 \text{ cm}^{-1}$  qu'il n'attribue pas, mais qui pourrait appartenir au même mode. Dans nos spectres, nous n'observons pas la fréquence de balancement hors du plan, ni la torsion.

Il reste à examiner les fréquences situées vers  $2260 \text{ cm}^{-1}$  et  $1825 \text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être considérées comme des combinaisons, par exemple du mode de déformation plane, avec un mode de libration pour la fréquence à  $2260 \text{ cm}^{-1}$ , et du mode de déformation plane avec un mode de translation pour  $1825 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, cette hypothèse ne peut être vérifiée que par l'étude des mêmes sels deutérés.

## CHAPITRE IV

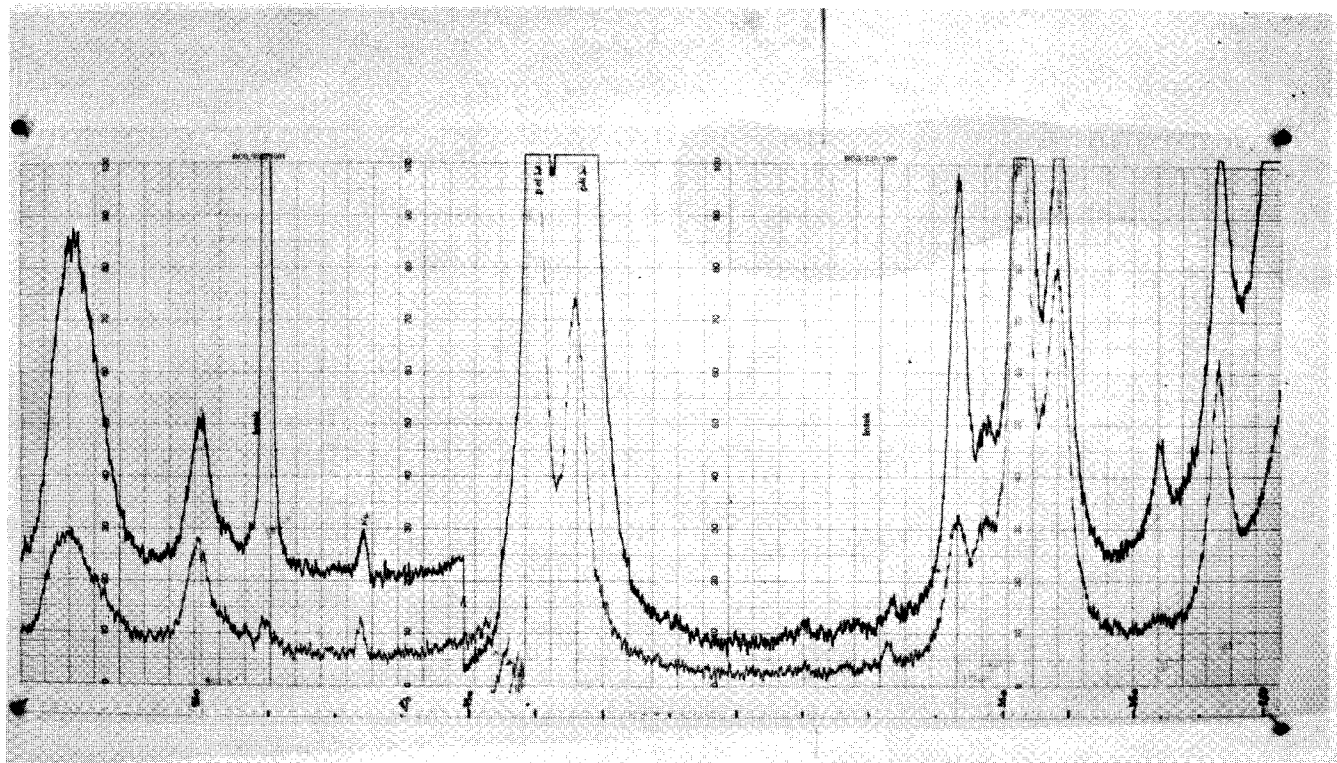
### COMPARAISON entre les FREQUENCES des VIBRATIONS

### INTERNES de l'ION $\text{CrO}_3\text{X}^-$ pour $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné les fréquences des vibrations de l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ , que nous nous proposons de comparer à celles des ions  $\text{CrO}_3\text{F}^-$  et  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$ . Si l'étude spectroscopique des fluorochromates est suffisamment avancée (63a), il n'en est pas de même pour les bromochromates dont deux termes seulement sont actuellement connus (72a). Ainsi, nous avons dû préparer le bromochromate de césium par la méthode proposée par (72a) et enregistrer les spectres infrarouge et Raman de ce composé (74a).

#### I - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE $\text{Cs CrO}_3\text{Br}$

Le groupe de symétrie de l'ion  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  isolé est  $\text{C}_{3v}$ ; afin de conserver cette symétrie, nous avons utilisé le bromochromate de



*SPECTRE DE CsCrO<sub>3</sub>Br*





césium en solution non aqueuse :  $\text{Cs Cr O}_3 \text{ Br}$  se dissout dans plusieurs solvants organiques mais, ou bien la solution obtenue n'est pas assez stable dans le temps, ou bien elle est insuffisamment concentrée pour se prêter à une étude spectroscopique. Nous n'avons finalement pu retenir comme solvant que la diméthylsulfoxyde.

### 1)- Spectre Raman :

L'appareil est un spectromètre Raman - Laser Coderg pH 1 ; la source est un laser He - Ne émettant la raie rouge 632,8 nanomètres avec une puissance de 180 watts. L'échantillon en solution, introduit dans un tube de verre pyrex, est placé dans un porte échantillon tournant afin d'éviter sa décomposition par effet thermique et photochimique. Le spectre enregistré avec  $\text{Cs Cr O}_3 \text{ Br}$  dissous dans la diméthylsulfoxyde permet d'atteindre sûrement 5 fréquences fondamentales de l'ion  $\text{Cr O}_3 \text{ Br}^-$  que nous observons à 950, 904, 362, 229 et 183  $\text{cm}^{-1}$  : les raies situées à 904  $\text{cm}^{-1}$  et 229  $\text{cm}^{-1}$  sont polarisées et nous les attribuons respectivement à la vibration de valence symétrique de la liaison Cr - O ( $\nu_1$ ) et à la vibration de valence symétrique de la liaison Cr - Br ( $\nu_3$ ), ce qui est logique si nous nous rapportons au spectre du chlorochromate précédemment décrit ; de même, la fréquence située à 950  $\text{cm}^{-1}$  est probablement due à une vibration de valence antisymétrique de Cr - O ( $\nu_4$ ). Nous attribuons celle qui se trouve à 362  $\text{cm}^{-1}$  à une déformation antisymétrique de la liaison Cr - O ( $\nu_5$ ) et à 183  $\text{cm}^{-1}$ , nous considérons qu'il s'agit de la vibration de valence antisymétrique de Cr - Br ( $\nu_6$ ) ; quant à la sixième, à 379  $\text{cm}^{-1}$ , masquée en partie par une raie de la DMSO, elle est cependant localisée en comparant les taux de dépolarisation de la raie du solvant à 388  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres du solvant seul et de la solution dans les mêmes conditions d'enregistrement

Tout récemment (73 a), un mémoire est paru, comportant notamment le spectre Raman du bromochromate de césium : comme leur spectre infrarouge publié précédemment (72 a), Müller et Coll attribuent la fréquence de diffusion Raman située à 399  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration de valence symétrique de la liaison Cr - Br, et celle à 242  $\text{cm}^{-1}$

à  $\delta_{\text{sym}} \text{Cr} - \text{O}$  ; cependant, ce spectre a été enregistré à l'état solide et nous maintenons donc notre attribution réalisée à partir de mesures de polarisation sur  $\text{Cs Cr O}_3 \text{ Br}$  en solution.

2) Spectre infrarouge :

Les spectres infrarouge sont réalisés avec le spectromètre Perkin Elmer 457 ; quelques gouttes de solution sont introduites entre deux fenêtres en Ag Cl , ou polyéthylène pour les fréquences observables à des valeurs inférieures à  $450 \text{ cm}^{-1}$ . L'enregistrement du spectre permet essentiellement d'observer les fréquences situées à  $390 \text{ cm}^{-1}$  et  $250 \text{ cm}^{-1}$ ; pour obtenir des résultats plus complets, nous avons dû utiliser le solide en suspension dans le nujol. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau XI avec notre proposition d'attribution en regard des données de Müller (72 a) et de son attribution pour  $\text{Cs Cr O}_3 \text{ Br}$  à l'état solide entre  $1000$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

- T A B L E A U X I -

Cs Cr O <sub>3</sub> Br solide	Attribution (72 a)	Cs Cr O <sub>3</sub> Br solide	Attribution (nos résultats)
		1165	$\nu_1 + \nu_6$
958 } 946 }	$\nu_{\text{as}} \text{Cr} - \text{O} \nu_4 \text{ (E)}$	965 } 958 }	$\nu_{\text{as}} \text{Cr-O} \nu_4 \text{ (E)}$
910	$\nu_{\text{S}} \text{Cr} - \text{O} \nu_1 \text{ (A}_1\text{)}$	910	$\nu_{\text{S}} \text{Cr-O} \nu_1 \text{ (A}_1\text{)}$
398 } 390 }	$\nu \text{Cr} - \text{Br} \nu_2 \text{ (A}_1\text{)}$	710	$2\nu_5$
375	$\nu_{\text{S}} \text{Cr} - \text{O} \nu_3 \text{ (A}_1\text{)}$	380	$\nu_{\text{S}} \text{Cr} - \text{O} \nu_2 \text{ (A}_1\text{)}$
362	$\nu_{\text{as}} \text{Cr} - \text{O} \nu_5 \text{ (E)}$	240	$\nu_{\text{as}} \text{Cr} - \text{Br} \nu_6 \text{ (E)}$

Dans notre spectre infrarouge ; nous n'observons que 4 fréquences de vibrations fondamentales, alors que (72 a) en obtient 5. Cependant, il faut remarquer que les bandes d'absorption situées à 398 et 390  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées par (72 a) à  $\nu_5$  Cr - Br, ce qui est inattendu pour une vibration de type  $A_1$  (molèle  $C_3v$ ) ; d'autre part, nous avons montré par le spectre Raman que la fréquence de la vibration de valence symétrique de la liaison Cr - Br se situe vers 230  $\text{cm}^{-1}$ , puisque le taux de dépolarisation de cette raie est de 0,1 ; il faut admettre que par conséquent le couple 398 - 390  $\text{cm}^{-1}$  provient de combinaisons.

## II - COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES DES HALOGENOCHROMATES

Pour effectuer cette comparaison, nous allons utiliser les spectres obtenus en diffusion Raman (61 a) (63 a) et par nous - mêmes, car ces spectres sont enregistrés à partir d'une solution, ce qui permet d'atteindre l'ion  $\text{CrO}_3\text{X}^-$  isolé. Les fréquences observées sont reportées dans le tableau XII.

- T A B L E A U XII -

K Cr O <sub>3</sub> F sol. aq. (2)	KCrO <sub>3</sub> Cl en solution (3)	Cs Cr O <sub>3</sub> Br Sol. notre attribution
955 $\nu_4$ (E)	954 $\nu_4$ (E)	950 $\nu_4$ (E) $\nu$ Cr - O
911 (P) $\nu_1$ ( $A_1$ )	907 (P) $\nu_1$ ( $A_1$ )	904 (P) $\nu_1$ ( $A_1$ ) $\nu$ Cr - O
	438 (P) $\nu_2$ ( $A_1$ )	229 (P) $\nu_3$ ( $A_1$ ) Cr - Br
370 $\nu_5$ (E)	365 $\nu_5$ (E)	362 $\nu_5$ (E) $\delta$ Cr - O
	295 $\nu_3$ ( $A_1$ )	379 (P) $\nu_2$ ( $A_1$ ) $\delta$ Cr - O
261 $\nu_6$ (E)	209 $\nu_6$ (E)	183 $\nu_6$ (E) $\nu$ Cr - O

Notons d'abord que Stammreich et Coll (63 a) ne font apparaître que 4 fréquences pour le spectre Raman de  $K Cr O_3 F$  en solution aqueuse, mais utilisent ensuite les valeurs  $635 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_2(A_1) Cr - F$  et  $338 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_3(A_1) \delta Cr - O$  ; d'autre part, nous devons remarquer que la polarisation de la fréquence située à  $379 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $Cs Cr O_3 Br$  n'est pas absolument certaine puisque cette raie est partiellement masquée par une bande de la DMSO ; de même, Stammreich (61 a) n'admet la polarisation que pour deux fréquences dans le spectre de  $K Cr O_3 Cl$  et pour une seule dans celui de  $K Cr O_3 F$ . Dans notre spectre Raman du chlorochromate de magnésium, nous retrouvons des valeurs voisines de (61 a) . Nous pouvons remarquer que pour l'ion  $Cr O_3 X^-$ , les fréquences sont observées dans les mêmes domaines lorsqu'elles correspondent aux modes d'élongation des liaisons  $Cr - O$  ou de fermeture d'angles  $O - Cr - O$  ; par contre, il apparait une évolution logique lorsque les mouvements font intervenir l'halogène : ainsi , quand X passe de F à Br, la fréquence  $\nu_s Cr - X$  prend successivement les valeurs  $637, 438$  et  $229 \text{ cm}^{-1}$  ; pour l'autre fréquence due à  $Cr - X$  c'est à dire  $\nu_{as} Cr - X$  les valeurs sont respectivement  $261, 209$  et  $183 \text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats semblent montrer que les forces des liaisons  $Cr - O$  restent pratiquement constantes alors qu'elles vont en décroissant pour les liaisons  $Cr - X$  lorsque l'on passe de  $X = F$  à  $X = Br$  ; nous nous proposons donc d'atteindre à une estimation de ces forces de liaison afin d'en déduire des indications sur les caractères chimiques des halogénochromates.

### III - DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCES DE L'ION $CrO_3X^-$

Le problème revient à résoudre l'équation séculaire de Wilson ( 55 a)

$$|GF - E\lambda| = 0$$

où G est la matrice inverse de l'énergie cinétique dont les éléments sont uniquement fonction des masses et de la géométrie (données cinématiques).

F est la matrice énergie potentielle , elle est uniquement fonction de grandeurs dynamiques (constantes de force ).

E est la matrice unité

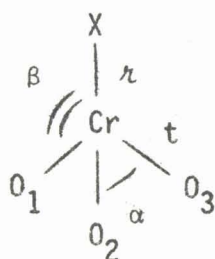
$\lambda$  est une matrice diagonale qui contient les valeurs propres  $\lambda_i$  reliées aux nombre d'ondes des vibrations normales suivant :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 c^2 v_i^2$$

pour résoudre cette équation, il est nécessaire d'effectuer un certain nombre de simplifications; nous avons donc utilisé les approximations proposées par (72 c) qui consistent à introduire un coefficient k reliant la matrice F caractéristique d'un composé  $\Lambda X_n Y_p$  à la matrice caractéristique de  $AX_n Y_p$ , X et Y étant des halogènes. Ensuite, le calcul est effectué pour les composés de type  $AO_3X$  (74 a) .

1° - Acquisition des données :

Pour mener ce calcul, nous choisissons les coordonnées internes  $\Delta t$ ,  $\Delta r$ ,  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \beta$  du moléculaire figuré ci dessous.



où  $\Delta t$ ,  $\Delta r$  , sont des coordonnées pour les variations des longueurs de liaison de valence et  $\Delta \alpha$  ,  $\Delta \beta$  pour les déformations des angles valenciels. En tenant compte de la symétrie  $C_{3v}$  du modèle, nous obtenons, par un calcul analogue à (74 a) les éléments des matrices G et F suivant :

$$\mu_{Cr} = \frac{1}{m \text{ chrome}}$$

On obtient donc G et F

$$\mu_X = \frac{1}{m \text{ halogène}}$$

$$\mu_O = \frac{1}{m \text{ oxygène}}$$

$$\begin{aligned}
 G_{11}^x &= \mu_{Cr} + \mu_x & F_{11} &= fr \\
 G_{12} &= -\frac{\mu_{Cr}}{3} & F_{12} &= 3 frt \\
 G_{13} &= \frac{4\mu_{Cr}}{t^3} & F_{13} &= \frac{1}{2} (f'r\alpha - fr\beta) \\
 G_{22} &= \frac{\mu_{Cr}}{3} + \mu_0 & F_{22} &= ft + 2ftt \\
 G_{23} &= -\frac{4}{3} \frac{\mu_{Cr}}{t} & F_{23} &= \frac{1}{2} (2ft\alpha - ft\beta + f't\alpha - 2f't\beta) \\
 G_{33} &= \frac{1}{t^2} \left( \frac{16}{3} \mu_{Cr} + \mu_0 \right) & F_{33} &= \frac{1}{2} (f\alpha + f\beta + 2f\alpha\alpha + 2f\beta\beta - 4f\alpha\beta - 2f'\alpha\beta) \\
 G_{44}^x &= \frac{3\mu_x}{2r^2} + \frac{\mu_0}{t^2} + \frac{\mu_{Cr}}{6} \left( \frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right)^2 & F_{44} &= f\beta - f\beta\beta \\
 G_{45}^x &= -\frac{\sqrt{2}}{3} \mu_{Cr} \left( \frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right) & F_{45} &= ft\beta - f't\beta \\
 G_{46}^x &= -\frac{\mu_0}{2t^2} + 2 \frac{\mu_{Cr}}{3t} \left( \frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right) & F_{46} &= f\alpha\beta - f'\alpha\beta \\
 G_{55} &= \frac{4}{3} \mu_{Cr} + \mu_0 & F_{55} &= ft - ftt \\
 G_{56} &= -\frac{4\sqrt{2}}{3t} \mu_{Cr} & F_{56} &= ft\alpha - f't\alpha \\
 G_{66} &= \frac{1}{t^2} \left( \frac{5}{2} \mu_0 + \frac{8}{3} \mu_{Cr} \right) & F_{66} &= f\alpha - f\alpha\alpha
 \end{aligned}$$

2) Mise en équations du problème :

Pour l'ion  $CrO_3X^-$ , on obtient 3 modes de vibrations internes d'espèces  $A_1$  et 3 espèces E, ce qui nous donne l'équation séculaire suivante :



ainsi que pour les 3 E

$$\begin{aligned}
 & \lambda^3 - (G_{44}^X F_{44} + G_{55} F_{55} + G_{66} F_{66} + 2G_{45}^X F_{45} + 2G_{46}^X F_{46} + 2G_{56} F_{56}) \lambda^2 \\
 & + \left\{ \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc|cc} G_{44}^X & G_{45}^X & F_{44} & F_{45} \\ G_{54} & G_{55} & F_{54} & F_{55} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{45}^X & G_{46}^X & F_{45} & F_{46} \\ G_{55} & G_{56} & F_{55} & F_{56} \end{array} \right| \\
 + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{44}^X & G_{46}^X & F_{44} & F_{46} \\ G_{54} & G_{56} & F_{54} & F_{56} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{44}^X & G_{45}^X & F_{44} & F_{45} \\ G_{64}^X & G_{65} & F_{64} & F_{65} \end{array} \right| \\
 + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{45}^X & G_{46}^X & F_{45} & F_{46} \\ G_{65} & G_{66} & F_{65} & F_{66} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{44}^X & G_{46}^X & F_{44} & F_{46} \\ G_{64}^X & G_{66} & F_{64} & F_{66} \end{array} \right| \\
 + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{54}^X & G_{55} & F_{54} & F_{55} \\ G_{64}^X & G_{65} & F_{64} & F_{65} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc|cc} G_{55} & G_{56} & F_{55} & F_{56} \\ G_{65} & G_{66} & F_{65} & F_{66} \end{array} \right| \\
 + \left. \left. \left. \left| \begin{array}{cc|cc} G_{54}^X & G_{56} & F_{54} & F_{56} \\ G_{64}^X & G_{66} & F_{64} & F_{66} \end{array} \right| \right\} \lambda - \left| \begin{array}{ccc|ccc} G_{44}^X & G_{45}^X & G_{46}^X & F_{44} & F_{45} & F_{46} \\ G_{54}^X & G_{55} & G_{56} & F_{54} & F_{55} & F_{56} \\ G_{64}^X & G_{65} & G_{66} & F_{64} & F_{65} & F_{66} \end{array} \right| = 0
 \end{array}
 \right.
 \end{aligned}$$

3 - Calcul :

Nous utilisons les fréquences expérimentales reportées dans le tableau XIII; quant aux données cinématiques, elles figurent dans le tableau suivant ; les masses sont prises en unités de masse atomiques  $z^{12}C$  et les longueurs de liaisons sont en Å .



- T A B L E A U X I I -

	Cr - O	Cr - X	MCrO <sub>3</sub> X
CrO <sub>3</sub> Br	1,55	2,50	179,9
CrO <sub>3</sub> Cl	1,55	2,16	135,5
CrO <sub>3</sub> F	1,55	1,62	119

Par approximation, il est possible de déterminer des valeurs approchées des constantes de forces : il est ensuite nécessaire de les affiner. Pour cela, nous avons dû écrire un programme en langage Algol pour ordinateur 10070 ; d'une équation du type :

$$\lambda^3 - S\lambda^2 + R\lambda - P = 0$$

On peut poser les égalités suivantes :

$$S = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

$$R = \lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_3$$

$$P = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad \text{si } \lambda_1, \lambda_2 \text{ et } \lambda_3$$

sont les racines de cette équation .

$$\text{Avec } S = G_{11}F_{11} + G_{22}F_{22} + G_{33}F_{33} + 2G_{12}F_{12} + 2G_{13}F_{13} + 2G_{23}F_{23}$$

$$\begin{aligned} R = & (G_{11}G_{22} - G_{12}^2)(F_{11}F_{22} - F_{12}^2) + 2(G_{12}G_{23} - G_{13}G_{22})(F_{12}F_{23} - F_{22}F_{13}) \\ & + 2(G_{11}G_{23} - G_{13}G_{12})(F_{11}F_{23} - F_{13}F_{12}) \\ & + 2(G_{12}G_{33} - G_{13}G_{23})(F_{12}F_{33} - F_{13}F_{23}) \\ & + (G_{11}G_{33} - G_{13}^2)(F_{11}F_{33} - F_{13}^2) \\ & + (G_{22}G_{33} - G_{23}^2)(F_{22}F_{33} - F_{23}^2) \end{aligned}$$

$$P = (G_{11}G_{22}G_{33} - G_{11}G_{23}^2 - G_{12}^2 G_{33} + 2G_{12} G_{13}G_{23} - G_{13}^2 G_{22})$$

$$(F_{11}F_{22}F_{33} - F_{11} F_{23}^2 - F_{12}^2 F_{33} + 2F_{12}F_{13}F_{23} - F_{13}^2 F_{22})$$

pour les vibrations d'espèce  $A_1$  et pour un halogène. Ceci nous conduira donc, en considérant le brome, le chlore et le fluor à un système de 9 équations à 6 inconnues, dont 6 ne sont pas linéaires. Evidemment, il en sera de même pour les vibrations d'espèces E.

Pour linéariser les équations, nous appliquerons un développement limité au voisinage de  $X_i = X_0$  ( $X_i$  correspond aux  $F_{ij}$ ), soit :

$$F_m = F_c + \sum \frac{\delta F_{X_i}^{X_0}}{\delta X_i} d X_i \dots\dots \text{etc ;}$$

$F_m$  représente la matrice colonne constituée par les 9 éléments mesurés  $S_{Br}$ ,  $S_{Cl}$ ,  $S_F$ ,  $R_{Br}$ ,  $R_{Cl}$ ,  $R_F$ ,  $P_{Br}$ ,  $P_{Cl}$ ,  $P_F$  ;

$F_c$  la matrice colonne constituée par les mêmes éléments calculés à partir des équations ci dessus et ,

$X_i$  étant les constantes de force :  $F_{11}$ ,  $F_{22}$  .... etc.

L'écart entre les valeurs mesurées et calculées est une fonction :

$$DF = F_m - F_c = AX_xDX$$

où A est la matrice aux dérivées partielles :

$$A = \begin{vmatrix} \frac{\delta S_1}{\delta F_{11}} & \frac{\delta S_1}{\delta F_{22}} & - & - & - & - \\ \frac{\delta S_2}{\delta F_{11}} & & & & & \\ | & & & & & \\ | & & & & & \\ | & & & & & \end{vmatrix}$$

DX est une matrice colonne constituée par les accroissements finis  $dX_i$ .

Par une méthode des moindres carrés, on détermine DX, c'est à dire, qu'on effectue le calcul suivant :

$$(DF - A \times DX) (DF - A \times DX) = (A^T A) (DX) = A^T DF$$

par un procédé itératif, on essaie de minimiser l'écart  $R = DF - A \times DX$ .

Comme les éléments de la matrice  $F_m$  ne sont pas tous du même ordre de grandeur, nous avons introduit dans le programme un facteur de pondération.

Etant donné d'une part, les conditions opératoires dans lesquelles les différents spectres des halogénochromates ont été enregistrés, et d'autre part, les divergences qui apparaissent dans la littérature quant à la position des fréquences correspondant aux vibrations fondamentales, nous devons admettre sur les fréquences mesurées une erreur absolue au moins égale à  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Ceci nous conduit à tolérer pour les vibrations d'espèce E une précision d'environ 1 % pour les valeurs de S, de 4 % pour R et de 7 à 10 % pour P lorsque l'on passe de  $X = F$  à  $X = Br$ ; pour les vibrations d'espèce  $A_1$ , la précision devra être du même ordre de grandeur.

#### 4) Résultats :

Lorsque l'utilisation du programme d'affinement nous conduit à obtenir des résultats avec une précision conforme à celle que nous nous sommes imposée, nous admettons que les valeurs des constantes de forces calculées sont valables.

Nous obtenons ainsi les 12 valeurs classées dans le tableau XIV

- T A B L E A U      X I V    -

ESPECE $A_1$					
$F_{11}$	$F_{22}$	$F_{33}$	$F_{12}$	$F_{13}$	$F_{23}$
1,49	7,35	0,71	0,25	- 0,10	0,11
ESPECE E					
$F_{44}$	$F_{55}$	$F_{66}$	$F_{45}$	$F_{46}$	$F_{56}$
1,10	5,76	0,88	0,04	- 0,68	- 0,16

qui correspondent au bromochromate ; pour aboutir à certaines valeurs de  $F_{ij}$  pour le chlorochromate ou le fluorochromate, il faut faire intervenir le facteur de proportionnalité  $k$  dont nous avons parlé précédemment, ce qui conduit à :

- T A B L E A U      X V    -

$F_{11}^{Cl}$	$F_{11}^F$	$F_{12}^{Cl}$	$F_{12}^F$	$F_{13}^{Cl}$	$F_{13}^F$
1,87	3,67	0,28	0,39	- 0,11	- 0,16

puisque  $K_{Cl-Br} = 1,12$  et  $K_{F-Br} = 1,57$  ; les autres valeurs de  $F_{ij}$  restant inchangées (72 c). L'utilisation du tableau permet d'atteindre les constantes de forces réelles de l'ion  $CrO_3X^-$  ; celles qui nous intéressent plus particulièrement , c'est à dire  $f_r$  (déformation de la liaison Cr-X) et  $f_t$  (déformation des liaisons Cr - O) prennent alors les valeurs suivantes :

$$f_{Cr-Br} = 1,49 \text{ mdynes } \text{Å}^{-1}$$

$$f_{Cr-Cl} = 1,87 \text{ mdynes } \text{Å}^{-1}$$

$$f_{\text{Cr-F}} = 3,67 \text{ mdynes } \text{\AA}^{-1}$$

et

$$f_{\text{Cr-O}} = 6,29 \text{ mdynes } \text{\AA}^{-1}$$

Nous observons donc une augmentation de la valeur de  $f_{\text{Cr-X}}$  lorsque l'on passe de  $X = \text{Br}$  à  $X = \text{F}$  ; en effet, la liaison  $\text{Cr-F}$  sera 2 fois et demi plus forte que la liaison  $\text{Cr-Br}$  et 2 fois plus forte que la  $\text{Cr-Cl}$ . Cette différence devra se répercuter sur les propriétés des halogénochromates et notamment sur leur stabilité thermique. Or, les températures de début de décomposition sont les suivantes :  $55^\circ$  pour  $\text{Cs CrO}_3 \text{Br}$ ,  $120^\circ$  pour  $\text{Mg}(\text{CrO}_3 \text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $440^\circ$  pour  $\text{KCrO}_3 \text{F}$  (52 b). Nous ne retiendrons pas la valeur donnée par Oudemans (1886 a) pour le début de décomposition de  $\text{KCrO}_3 \text{Cl}$ , ( $100^\circ\text{C}$ ), car la méthode utilisée pour la manipulation n'est pas précise. Ces valeurs semblent en bon accord avec les prévisions que nous pouvons faire à partir des résultats des constantes de forces.

On peut remarquer que les résultats que nous obtenons sont comparables à ceux enregistrés pour des composés du type  $\text{AO}_3\text{X}$ , avec  $\text{A} = \text{S}$ , puisque l'on observe également une augmentation de la valeur de  $f_{\text{S-X}}$  quand on passe de  $X = \text{Br}$  à  $X = \text{F}$  (74 a) en accord avec les températures de début de décomposition des halogénosulfates correspondants (70 a) ; quant à la valeur de  $f_{\text{S-O}}$  elle est comme attendu, légèrement supérieure à  $f_{\text{Cr-O}}$ .

## RESUME et CONCLUSION

Nous avons préparé le chlorochromate de magnésium à 9 molécules d'eau par différentes méthodes et montré que la plupart de ces méthodes peuvent s'expliquer par un seul mécanisme général : formation de l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  en milieu acide, puis action d'une base plus forte, qui permet l'élimination de l'acide correspondant et l'obtention du chlorochromate métallique par refroidissement.

A partir de  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , nous avons pu aboutir à un chlorochromate moins hydraté ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) par thermolyse ; la mesure de l'enthalpie de déshydratation a été effectuée : elle se situe à une valeur comparable à celle relevée par COSTA et HARTFORD (46 a) pour le sulfate de magnésium heptahydraté ; l'enthalpie de formation du chlorochromate nonahydraté a été déter-

minée à partir d'une mesure de chaleur de dissolution ; la valeur de sa chaleur massique molaire à 298°K a été mesurée, ce qui a permis de connaître la variation d'entropie de formation de  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et, ensuite, d'aboutir à son enthalpie libre de formation. L'enthalpie libre de formation du chlorochromate de magnésium tétrahydraté a été calculée par une méthode empirique, ainsi que celle du composé anhydre hypothétique. Nous avons alors pu montrer que l'enthalpie libre de la réaction :



est négative et que cette réaction peut se produire conformément à l'expérience, mais que la déshydratation complète n'est pas possible sans décomposition ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

L'étude spectroscopique du chlorochromate de magnésium à l'état solide a été abordée :

Nous avons pu observer une bonne concordance entre les fréquences de vibrations de l'ion  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  proposées par ailleurs et nos résultats ; avant de pouvoir les comparer à ceux des autres ions  $\text{CrO}_3\text{X}^-$ , nous avons préparé le bromochromate de césium et effectué son étude spectroscopique par absorption infrarouge et diffusion Raman. Cette comparaison fait apparaître une augmentation des valeurs des fréquences dues aux vibrations des liaisons Cr - X lorsqu'on passe de X = Br à X = F (les données relatives aux fluorochromates sont prises dans la littérature) ; les fréquences provenant des vibrations des liaisons Cr - O restent pratiquement inchangées. Les constantes de forces calculées à partir de ces fréquences permettent de réaliser un classement dans la stabilité thermique des halogénochromates en accord avec l'expérience.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1833 a PELIGOT Ann. Chem. Phys. 52 , (1833), p.267
- 1880 a PRATORIUS Lieb. Ann. 201, (1880) , p. 1
- 1886 a DUDEMANS Rec. Trav. Chim. 5 , (1886), p. 116
- 1894 a LOWENTHAL Z. anorg. Chem. 6 , (1894), p. 355
- 1946 a COSTA, HARTFORD J. Chem. Soc. 68, (1946), p. 2192
- 1950 a HERZBERG I.R. and Raman Spectra of Polyatomic Molecules  
VAN NOSTRAND 1950
- 1952 a LATIMER The oxidation states of the elements and  
their potentials in aqueous solutions -  
2ème édition - PRENTICE - HALL N.W. 1952
- 1952 b SCHMITZ - DUMONT - Z. anorg. Chem. 268, (1952), p. 57  
OPGENDORFF



- 1955 a WILSON, DECIUS, CROSS Molecular vibrations MAC GRAX HILL 1955
- 1958 a COSTA, HARTFORD J. Am. Chem. Soc. 80 , (1958) ,p. 1809
- 1960 a ROCCHICCIOLI Ann. Chim. 5 , (1960) , p. 1015
- 1961 a STAMMREICH, SALA, KAWAI Spectrochim. Acta 17 , (1961), p. 226
- 1961 b GAMO Bull. Soc. Chim. Japon 34, (1961),p. 760
- 1963 a STAMMREICH, SALA, BASSI Spectrochim. Acta. 19 (3), (1963), p. 593
- 1964 a NAGAKAWA, SCHIMANOUCI Spectrochim. Acta. 20, (1964), p. 429
- 1964 b ROSS, GOLDSMITH Spectrochim. Acta. 20 , (1964), p. 781
- 1968 a ROSSINI, WAGMAN, EVANS, Selected values of chemical thermodynamic  
LEVINE, JAFFE. properties Natl. Bur. Std. U.S. Circ.  
500, (1952), (1961), (1968).
- 1968 b COT, TIESI, MAURIN Comptes Rendus 267, (1968), p. 1407
- 1968 c BRUN Rev. Chim. Min. 5 (4), (1968),p.899
- 1969 a STEPIN, ALLAKHVERDOV, Russ. J.Phys. Chem. 43, (1969), p. 1377  
SEREBRENNIKOVA
- 1970 a OUAHES , DEVALLEZ, Rev. Chim. Min. 7 (5) , (1970), p. 855  
AMIEL
- 1970 b NOEL Thèse Lille 1970
- 1971 a CARTER, BRICKER Spectrochim. Acta 27 A (6), (1971),p. 825
- 1972 a AHLBORN, DIEMANN, MÜLLER Z.Naturforsch. 27 B, (1972) , p. 1108
- 1972 b LE VAN Bull. Soc. Chim. (1972), p. 579
- 1972 c CERF Thèse Lille 1972
- 1973 a MULLER, SCHMIDT, Spectrochim. Acta. 29 A(10),(1973), p. 1773  
AHLBORN , LOCK
- 1974 a PALAVIT Communication personnelle.
- 1974 b LEPINGLE, PALAVIT, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris sous presse  
DHAMELINCOURT, NOEL (séance du 1er avril 1974).



α) principe .....	18
β) méthode .....	18
γ) mode opératoire .....	20
δ) résultats .....	21
3°) Détermination de l'enthalpie libre de formation standard .....	22

II - Etude de la déshydratation du chlorochromate de magnésium

1°) Thermolyse en régime dynamique ..	23
2°) Détermination expérimentale de l'enthalpie de déshydratation .....	26
a/ par analyse enthalpique différentielle .....	26
α ) appareillage .....	26
β ) manipulation .....	27
γ ) résultats et discussion .....	27
b/ par exploitation de la courbe thermogravimétrique .....	28
3°) Explication de la déshydratation.	29

CHAPITRE III - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU CHLOROCHROMATE DE MAGNESIUM.

1°) Données cristallographiques .....	33
a/ obtention de monocristaux ...	33
b/ anisotropie .....	34
c/ étude sur chambre plane .....	35

...

2°) Etude par spectroscopie moléculaire	36
a/ diffusion Raman .....	37
b/ absorption infra rouge .....	39
c/ discussion .....	41
α) fréquences de vibration dues à l'ion $\text{CrO}_3 \text{X}^-$ .....	41
β) fréquences des vibrations dues aux molécules d'eau .....	41

CHAPITRE IV - COMPARAISON ENTRE LES FREQUENCES DES VIBRATIONS  
INTERNES DE L'ION  $\text{CrO}_3 \text{X}^-$  POUR  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

I - Etude spectroscopique de $\text{Cs}_2 \text{CrO}_3 \text{Br}$ ..	44
1°) Spectre Raman .....	45
2°) Spectre infra rouge .....	46
II - Comparaison entre les spectres des halogénochromates .....	47
III - Détermination des constantes de forces de l'ion $\text{CrO}_3 \text{X}^-$ .....	48
1°) acquisition des données .....	49
2°) mise en équation du problème ....	50
3°) calcul .....	52
4°) résultats .....	55
<u>RESUME ET CONCLUSION</u> .....	58

