

## MESURE DE L'ENTHALPIE DE DECOMPOSITION DU CARBONATE DE CADMIUM

A. M. MARTRE, P. POUILLEN et C. PETOT

Centre National de la Recherche Scientifique Laboratoire P. M. T. M.  
(Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux)  
Avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

(Reçu le 29 septembre, 1975)

The equilibrium diagram ( $p, T$ ) of the  $\text{CdCO}_3\text{—CdO—CO}_2$  system was established up to 300 bar  $\text{CO}_2$  and the reaction enthalpy was calculated using the Van't Hoff equation; the value obtained is  $96 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

By quantitative DTA measurement, using the transformation enthalpy of potassium sulphate for calibration, a value of  $103 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  resulted.

L'enthalpie de décomposition du carbonate de cadmium a été obtenue par deux méthodes indirectes: d'une part, par application de l'équation de Van't Hoff dans les conditions d'équilibre de la réaction  $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$  et, d'autre part, par ATD quantitative.

### *Application de l'équation de Van't Hoff*

L'application de l'équation de Van't Hoff  $\text{Ln } p = -\frac{\Delta H}{RT} + c^{te}$  ou de l'équation plus générale  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$  que l'on peut également écrire  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  permet de déterminer l'enthalpie d'une réaction si les variations de la température d'équilibre sont connues en fonction de la pression.

En ce qui concerne le système  $\text{CdCO}_3\text{—CdO—CO}_2$ , une première approche de cette relation ( $p, T$ ) a été obtenue par ATD et mesure de débit de gaz, au cours d'expériences effectuées sous pression constante de gaz carbonique, la température variant linéairement en fonction du temps. Ces résultats ainsi que la méthode expérimentale utilisée ont déjà fait l'objet de publications [1, 2].

Nous indiquerons seulement que nous avons alors déterminé, à chaque pression, non pas la température d'équilibre mais trois températures liées aux conditions expérimentales:  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures initiales de la décomposition, au cours du chauffage, de deux échantillons-type de carbonate de cadmium ( $T_2 < T_1$ ), tandis que  $T_3$  est, au cours du refroidissement, la température initiale de la recarbonatation. La température  $T_3$  est nettement inférieure à  $T_2$  et reste indépendante de l'origine des échantillons. Rappelons que les échantillons-type 1 et 2 sont respectivement du carbonate recristallisé par voie hydrothermale (dimensions des

grains  $< 250 \mu\text{m}$ ) et du carbonate du commerce, Johnson-Matthey, qualité "spec-pure" (dimensions moyennes des grains de l'ordre du micron), préalablement séchés à l'étuve sous vide à  $80^\circ$ .

La figure 1 montre, à titre d'exemple, les positions respectives des températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , pour une vitesse de chauffage ou de refroidissement de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ , sous une pression de gaz carbonique de 50 bar.

D'autre part, la mesure de la quantité de gaz dégagé ou absorbé par l'échantillon a montré que la décomposition du carbonate est totale au chauffage, tandis que la recarbonatation de l'oxyde n'est toujours que très partielle au refroidissement. Généralement, seulement le cinquième de l'oxyde au plus est retransformé en carbonate et l'importance de cette recarbonatation ne semble pas dépendre de façon notable de la pression de gaz carbonique.

Un ensemble de résultats obtenus pour des vitesses de variation de la température du four de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$  et sous des pressions de gaz carbonique allant de la pression atmosphérique jusqu'à 300 bar est représenté figure 2, dans le système de coordonnées  $\log p, \frac{1}{T}$ ; les désignations 1, 2, 3, des courbes correspondent aux températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  définies ci-dessus. La recarbonatation n'est pas observée aux pressions inférieures à 20 bar.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'existence même de ces 3 courbes montre que les conditions de réversibilité de la réaction n'ont pas été atteintes. Il était donc nécessaire, par des expériences complémentaires qui sont développées par ailleurs [3], de mieux cerner la température d'équilibre.

a — Dans un premier temps et parce que la température de décomposition semble liée à l'origine des échantillons, nous avons préalablement soumis ceux-ci à des traitements mécaniques et thermiques. Nous les avons ensuite chauffés et refroidis comme précédemment, sous pression de gaz carbonique et à vitesse constantes. Nous avons toujours observé que le recuit élève la température de décomposition d'échantillons de type 2,  $T_2$  se rapprochant de  $T_1$ , tandis qu'un broyage énergique abaisse la température de décomposition d'échantillons de type 1 de  $T_1$  jusqu'à  $T_2$  et même, parfois, en-deçà de  $T_2$ . Le recuit d'un échantillon broyé provoque une nouvelle modification de la température de décomposition ultérieure . . . , broyage et recuit ayant des effets opposés sur l'évolution de cette température. Par contre, ces traitements ne modifient pas la température initiale de la recarbonatation  $T_3$ . Cet ensemble d'observations montre bien que ni  $T_1$ , ni  $T_2$  ne correspondent à la température d'équilibre de la réaction mais qu'elles sont seulement caractéristiques d'états particuliers des échantillons pour lesquels des facteurs cinétiques, liés aux dimensions des particules et à des phénomènes de nucléation superficielle, masquent le plus souvent les véritables équilibres.

b — Des expériences à température et pression constantes, températures choisies dans l'intervalle  $T_2T_3$ , au cours desquelles nous avons observé l'évolution des échantillons en fonction du temps, ont montré que la décomposition du carbonate pouvait commencer à des températures inférieures à  $T_2$ . Toutefois cette méthode n'a pas permis d'observer de décomposition au-dessous d'une température  $T'$

encore nettement supérieure à  $T_3$ , pour des expériences limitées à quelques jours. La valeur de  $T'$  à 50 bar est représentée figure 1. La recarbonatation de l'oxyde à des températures supérieures à  $T_3$  n'a pas été mise en évidence par cette méthode mais la cinétique de cette réaction, beaucoup plus lente que celle de la décomposition, rend son observation plus difficile.

c — Enfin, un autre ensemble d'expériences a porté sur l'étude du comportement de mélanges de carbonate et d'oxyde, au cours de variations linéaires de la température sous pression constante de gaz carbonique mais en faisant subir à un même échantillon plusieurs chauffages et refroidissements successifs de part et d'autre des températures extrêmes des réactions. L'échantillon initial peut être soit du carbonate seul, soit un mélange de carbonate et d'oxyde préparé à la température ordinaire à partir des deux solides en poudre. Dans les deux cas, les

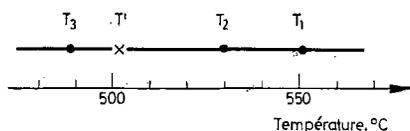


Fig. 1. Températures caractéristiques de la réaction ( $p_{\text{CO}_2} = 50$  bar)

résultats, à l'exception de ceux obtenus lors du premier chauffage, sont les mêmes au cours des chauffages et des refroidissements ultérieurs. La décomposition du carbonate au premier chauffage est celle précédemment décrite [2], l'addition d'oxyde à du carbonate abaisse toujours la température de la décomposition du carbonate présent dans le mélange. De plus, lorsque de l'oxyde, seul ou en présence de carbonate, est chauffé pour la première fois, il se carbonate généralement de façon partielle, aux températures inférieures à  $T_3$  et le carbonate se décompose ensuite au-delà de cette température.

Ainsi, à la fin d'un chauffage, la totalité du carbonate est transformée en oxyde tandis qu'au refroidissement, une fraction seulement de cet oxyde est recarbonaté; à basse température, l'échantillon est donc toujours un mélange de carbonate et d'oxyde. Dans ces conditions et si chauffages et refroidissements se succèdent sans délai, la température initiale de la décomposition est identique, à la précision des expériences près ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), à la température initiale de la recarbonatation  $T_3$ . La réaction présente alors les caractéristiques d'une réaction réversible, la seule réserve étant qu'une fraction importante de l'échantillon, qui reste sous forme d'oxyde, ne semble pas participer directement à cette réaction. On peut d'ailleurs penser que c'est la présence même de cet oxyde jouant le rôle de germes qui favorise la décomposition dès qu'elle est thermodynamiquement possible.

La température d'équilibre de la réaction est donc celle qui était initialement considérée comme caractéristique de la recarbonatation et ses variations, en fonction de la pression, sont bien représentées par la courbe 3 de la figure 2. On peut remarquer sur cette figure que seule la courbe 3 est une droite pour l'ensemble

des résultats. D'après la relation de Van't Hoff, l'enthalpie de la réaction est donnée par la pente de cette droite. Nous obtenons ainsi, après lissage,  $\Delta H = 96 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

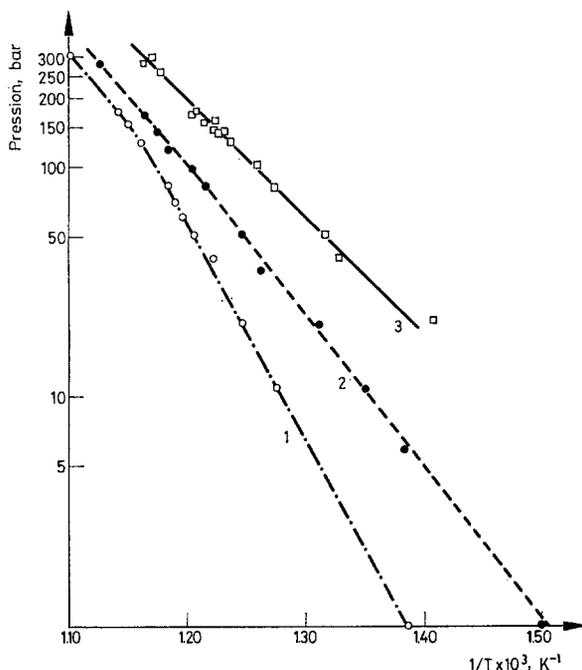


Fig. 2. Réaction  $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ . (Vitesse de variation de température:  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ ). (1) et (2) Températures de décomposition. (3) Températures de recarbonatation

Il faut noter que l'intégration de l'équation générale  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$  est effectuée, pour conduire à la relation de Van't Hoff, en supposant que le gaz qui se forme a un comportement de gaz parfait et que la variation de volume des phases condensées est négligeable devant le volume de la phase vapeur. La première hypothèse concerne le gaz carbonique dans un domaine de pression de 20 à 300 bar et un domaine de température de 400 à 600°. Nous avons contrôlé, en utilisant l'équation du gaz réel sous la forme du développement  $pV = RT + B(T)p + \dots$  [4], que l'erreur relative résultant de cette simplification, proportionnelle à  $B(T)$ , reste inférieure à l'incertitude due à la dispersion des résultats expérimentaux. Quant à la deuxième hypothèse, elle entraîne seulement une erreur relative inférieure à  $10^{-3}$ , donc bien inférieure aux précédentes.

*Mesure par calorimétrie indirecte*

Une autre détermination de l'enthalpie de la réaction a été effectuée par ATD quantitative. Nous avons choisi comme étalon de quantité de chaleur celle de la transformation polymorphique du sulfate de potassium, à  $583^\circ$  à la pression atmosphérique.

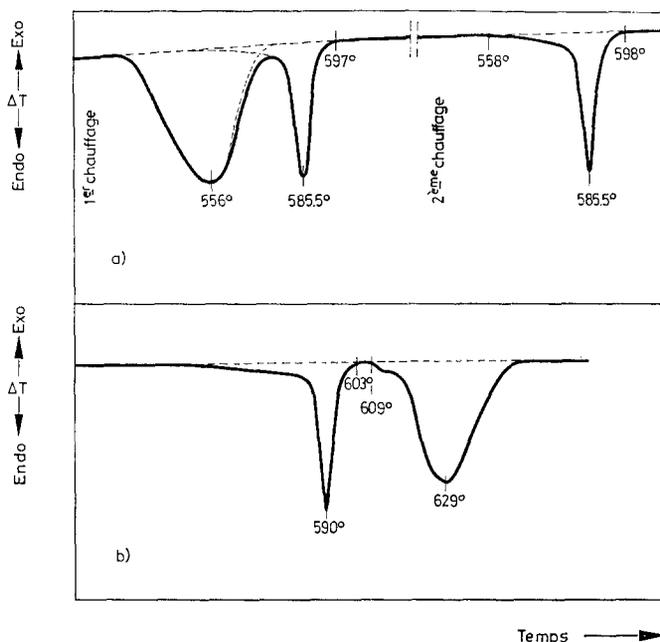


Fig. 3. ATD d'un mélange de  $\text{CdCO}_3$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . (a)  $p_{\text{CO}_2} = 50$  bar. (b)  $p_{\text{CO}_2} = 325$  bar

Le même ensemble expérimental est utilisé [1] mais la mesure du débit de gaz n'est plus nécessaire. Cependant, le dispositif d'ATD, qui a l'avantage de permettre des expériences sous pression, n'avait pas été prévu initialement pour cette étude quantitative à laquelle il est assez mal adapté; par exemple, l'élément sensible, qui est la soudure du thermocouple, est de petit volume et se trouve placé au milieu de l'échantillon, aussi avons-nous dû prendre un certain nombre de précautions pour procéder à l'étalonnage. Si nous écrivons que la surface du pic d'ATD est proportionnelle à l'effet thermique, le facteur de proportionnalité est lié non seulement aux conditions expérimentales générales (vitesse de chauffage, pression du gaz... et à la géométrie de l'appareillage) mais encore aux propriétés physiques des échantillons telles la conductibilité thermique, la chaleur massique et même le tassement des particules. Il n'est donc pas possible d'effectuer l'étalonnage sans tenir compte de ces données.

Toutes les expériences ont été réalisées sur des mélanges de sulfate de potassium et de carbonate de cadmium en calculant la réponse de l'appareillage pour chaque essai. De plus, nous avons choisi les pressions de gaz carbonique qui permettent la meilleure proximité des deux effets thermiques. La figure 3 montre leur disposition relative à 50 bar et 325 bar.

Pour chacune des réactions, la surface  $S$  du pic d'ATD est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu: en désignant par  $\Delta H$  les enthalpies de réaction,  $m$  les masses en expérience et  $M$  les masses molaires, en affectant l'indice  $s$  aux grandeurs relatives au sulfate et l'indice  $c$  à celles relatives au carbonate, nous avons les deux relations  $S_c = k_c \Delta H_c \frac{m_c}{M_c}$  et  $S_s = k_s \Delta H_s \frac{m_s}{M_s}$  pour lesquelles les conditions expérimentales que nous avons choisies permettent d'écrire l'égalité des coefficients  $k$ . Ainsi

$$\Delta H_c = \Delta H_s \frac{M_c}{M_s} \cdot \frac{m_s}{m_c} \cdot \frac{S_c}{S_s} = K \frac{\sigma_c}{\sigma_s} \text{ avec } \sigma = \frac{S}{m} \text{ et } K = \Delta H_s \frac{M_c}{M_s}.$$

$$(M_c = 172.4, M_s = 174.2).$$

La grandeur  $\sigma$  ainsi définie, qui est l'aire du pic d'ATD rapportée à l'unité de masse de la substance qui a réagi, traduit la sensibilité du dispositif expérimental pour l'effet thermique considéré. Le rapport  $\frac{\sigma_c}{\sigma_s}$  est directement proportionnel à  $\Delta H_c$ . Les principaux résultats sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Expér. n°	Enceinte	$p$ , bar	$m_s$ , g	$m_c$ , g	$\sigma_s, \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\sigma_c, \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\sigma_c/\sigma_s$
1	a	50	0.602		6.05		
2	a	50	0.600	0.100	6.50	78.2	12.05
3	a	50	0.569	0.150	7.13	89.8	12.58
4	a	50	0.860	0.183	5.92	77.0	13.00
5	b	50	0.503	0.104	9.40	115.0	12.20
6	b	50	0.572	0.057	9.20	114.3	12.45
7	b	50	0.588	0.120	9.58	121.0	12.60
8*	b	202	0.575	0.119	9.55	114.0	12.00
9	b	218	0.584	0.120	6.41	80.5	12.55
10	b	245	0.574	0.193	8.65	105.5	12.20
11*	b	245	0.611	0.116	8.66	113.7	13.10
12	b	326	0.593	0.121	7.03	83.6	11.90

Ils ont été obtenus sur la même variété de carbonate à l'exception de ceux des expériences 8 et 11 (notés \*). A l'examen de ce tableau, nous remarquons en particulier que les valeurs de  $\sigma_c$  et  $\sigma_s$  varient avec la masse et la composition des échan-

tillons, ce qui justifie *a posteriori* les précautions prises pour l'étalonnage. La valeur du rapport  $\frac{\sigma_c}{\sigma_s}$ , à la précision des expériences près, est la même à 50 bar et aux pressions plus élevées.

La détermination de  $\frac{\sigma_c}{\sigma_s}$  permet le calcul de  $\Delta H_c$  si  $\Delta H_s$  est connue. Devant la diversité des données de la littérature [5, 6], il était nécessaire de mesurer directement l'enthalpie de transformation du sulfate de potassium que nous avons utilisé — produit Carlo Erba, qualité RS. Ce travail a été demandé au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Provence [7].

Le résultat de cette mesure  $\Delta H_s = 8.54 \pm 0.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  donne, pour la décomposition du carbonate de cadmium:  $\Delta H_c = 103 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En prenant pour  $\Delta H_s$  la valeur de  $8.11 \text{ kJ.mol}^{-1}$  annoncée par le N. B. S. [5], nous aurions obtenu  $\Delta H_c = 100 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , l'erreur indiquée se rapportant alors uniquement à la mesure de  $\frac{\sigma_c}{\sigma_s}$ . Ce résultat illustre une fois de plus, s'il en était besoin, le problème des étalons de quantité de chaleur qui se pose encore pour la plupart des mesures par calorimétrie indirecte.

En tenant compte de la dispersion de nos résultats expérimentaux, qui est de l'ordre de 3 à 5%, ces valeurs sont en accord avec celle obtenue par la méthode précédente faisant intervenir l'équation de Van't Hoff.

La diversité des données antérieures de la littérature relatives à l'enthalpie de décomposition du carbonate de cadmium est telle [8, 9] qu'elle rend peu significatif tout essai de comparaison. Nous mentionnerons seulement que l'enthalpie standard de réaction, calculée à partir de la chaleur de formation des composés, est de  $104.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [10, 11].

### Bibliographie

1. A. M. MARTRE, P. POUILLEN et R. AUMONT, *J. Thermal. Anal.*, 6 (1974) 203.
2. A. M. MARTRE et P. POUILLEN, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 247.
3. A. M. MARTRE, Thèse d'Université, Paris XIII, 1975.
4. J. H. DYMOND et E. B. SMITH, *The Virial coefficients of gases. A critical compilation* — Clarendon Press. Oxford 1969, p. 35—41.
5. National Bureau of Standards, Washington — Circul. U. S. No 500, 1952.
6. K. K. KELLEY, U. S. Bureau of Mines — Bull N° 584, 1960.
7. J. P. BROS, Communication privée — Laboratoire de Chimie Générale, Université de Provence, 13003 Marseille.
8. M. CENTNERSWER et L. ANDRUSOW, *Z. Phys. Chem.*, 115 (1925) 273.
9. L. G. BERG et V. P. KOVYZINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 117.
10. *Basic Tables in Chemistry*, ed. ROY A. KELLER, McGraw-Hill Book Co., 1967.
11. *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., 1971—72.

RÉSUMÉ — Après avoir établi le diagramme d'équilibre ( $p, T$ ) du système  $\text{CdCO}_3\text{—CdO—CO}_2$  jusqu'à des pressions de gaz carbonique de 300 bar, nous déterminons l'enthalpie de la réaction en appliquant l'équation de Van't Hoff; la valeur ainsi obtenue est  $96 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

La mesure par ATD quantitative, en prenant comme étalon l'enthalpie de transformation du sulfate de potassium, conduit à la valeur de  $103 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

ZUSAMMENFASSUNG — Nach Ermittlung des Gleichgewichtsdiagramms ( $p, T$ ) des Systems  $\text{CdCO}_3\text{—CdO—CO}_2$  bis zu Druckwerten von 300 bar des Kohlendioxidgases wird die Enthalpie der Reaktion an Hand der Van't Hoff-schen Gleichung bestimmt; der auf diese Weise erhaltene Wert beträgt  $96 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Die Messung mit Hilfe der quantitativen DTA unter Anwendung der Umsetzung von Kaliumsulfat als Eichgröße der Enthalpie, ergibt den Wert von  $103 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Резюме — Определили диаграмму равновесия системы  $\text{CdCO}_3\text{—CdO—CO}_2$  при давлениях до 300 бар и по уравнению Вант-Гоффа вычислили энтальпию реакции равной  $96 \pm 4 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Используя в качестве эталона энтальпию превращения сульфата калия, с помощью количественных ДТА измерений определили энтальпию равную  $103 \pm 5 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .