

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTÈME CHLORURE DE CADMIUM-CHLORURE DE POTASSIUM

BENOIT CRISTOL, JACQUES HOURIEZ ET DANIEL BALESDENT

Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1 rue Grandville, 54042 Nancy-Cedex (France)

(Reçu le 7 avril 1977)

ABSTRACT

A solid-liquid phase equilibria diagram of Cd Cl_2 -K Cl has been obtained by thermal analysis. X-ray diffraction confirms deposition of pure components and of two compounds ($\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{K Cl}$) and ($\text{Cd Cl}_2 \cdot 4 \text{K Cl}$). The first is congruently melting; the second is incongruently melting. Two eutectic and one peritectic transforms are observed for the mole fractions of K Cl 0.344, 0.620, 0.685 at the temperatures 658.5 K, 663.4 K, 733 K.

RÉSUMÉ

Le diagramme de dépôt des solides à partir du mélange fondu Cd Cl_2 -K Cl a été obtenu par analyse thermique. Une analyse par radiocristallographie aux rayons X a confirmé le dépôt des deux corps purs ainsi que des deux composés définis ($\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{KCl}$) et ($\text{Cd Cl}_2 \cdot 4 \text{K Cl}$), le premier à fusion congruente à 702 K, le deuxième à fusion non congruente. Les points remarquables (deux eutectiques et un peritectique) sont situés respectivement aux titres molaires en K Cl de 0,344, 0,620, 0,685 pour les températures respectives de 658,5 K, 663,4 K, 733 K.

INTRODUCTION

L'étude thermodynamique complète des mélanges de sels fondus nécessite, en plus de la connaissance des enthalpies de mélange, la connaissance des potentiels chimiques des constituants à une température au moins.

La détermination du diagramme de phases et, plus particulièrement, de la courbe de dépôt des solides est une méthode simple et précise qui permet d'aboutir aux potentiels chimiques des constituants^{1, 2}.

Nous avons donc entrepris, dans le cadre d'une étude thermodynamique du système Cd Cl_2 -KCl, la détermination précise du diagramme de dépôt par analyse thermique et par diffraction des rayons X.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits

Nous avons utilisé le "chlorure de cadmium pur et sec" commercialisé par Prolabo. L'étude thermodynamique des équilibres entre le chlorure de cadmium et la vapeur d'eau montre que le produit anhydre n'est pas stable dans l'atmosphère ambiante³, mais que CdCl_2 s'hydrate pour donner $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$. Cette hydratation et les impuretés existants dans le produit commercialisé nous ont conduit à effectuer une purification par sublimation. Le chlorure de potassium utilisé est commercialisé par Merck, sa pureté est supérieure à 99.9%.

*Analyse thermique**Mode opératoire*

On place, dans un récipient situé dans la zone de moindre gradient de température d'un four, un mélange de titre molaire en $\text{KCl} \cdot n_{\text{KCl}}$, déterminé par pesée des produits; après fusion complète du mélange, on enregistre la température du bain au cours du refroidissement. A la solidification commençante, on observe une rupture de pente dans l'enregistrement de la température, correspondant à la brusque variation de la capacité calorifique apparente du réacteur, due au dépôt du solide.

Pour les mélanges de titres molaires en KCl supérieurs à 0.685, on obtient un dépôt primitif de KCl (voir Fig. 2) dont la redissolution, pour former les composés définis, n'est bonne qu'avec le mode opératoire modifié suivant: chauffage à 800°C,

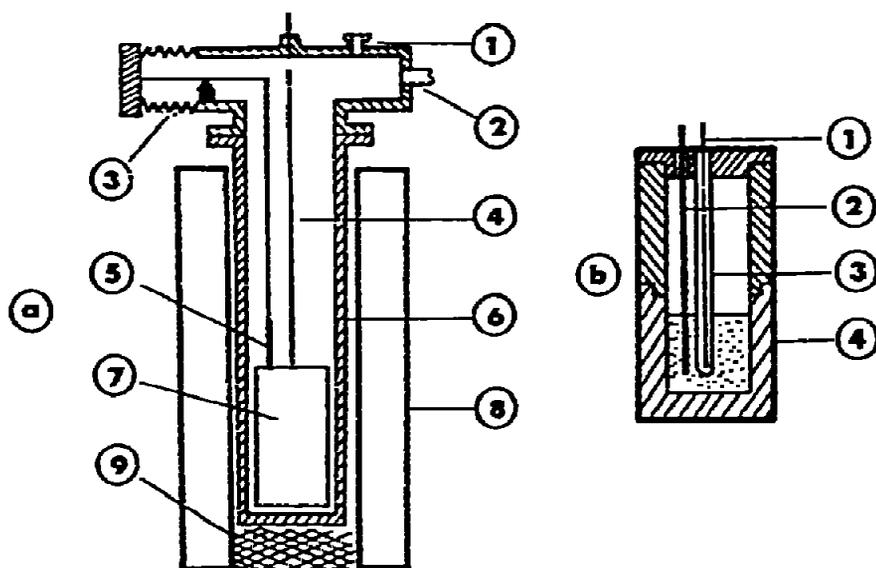


Fig. 1. Schéma du montage expérimental. (a) Schéma général: 1 = arrivée argon; 2 = pompage; 3 = soufflet métallique; 4 = thermocouple; 5 = gaine agitateur; 6 = réacteur en acier; 7 = creuset; 8 = four; 9 = amiante. (b) Creuset: 1 = thermocouple gainé; 2 = agitateur en alumine; 3 = gaine en alumine; 4 = creuset en graphite.

agitation à 800°C; trempe à 25°C; recuit à une température légèrement inférieure à la température péritectique (733 K); refroidissement lent et analyse thermique.

Appareillage: Fig. 1

Le mélange est placé dans un creuset en graphite lui-même placé dans un réacteur en acier chauffé par un four électrique. Le mélange est maintenu sous atmosphère d'argon; l'agitation nécessaire à une bonne homogénéisation du bain est assurée par une tige en alumine se déplaçant parallèlement à l'axe du creuset.

Précision des mesures

Les trois facteurs limitant la précision sont la connaissance de la composition du bain, l'étalonnage et la stabilité des indications données par le thermocouple et enfin la surfusion du bain.

La composition du bain peut être connue très précisément par pesée, dans la mesure où les produits utilisés sont purs et les impuretés dans le creuset inexistantes. Aussi avons-nous effectué, avant toute mesure, un préchauffage à 100°C sous vide poussé (10^{-5} torr), afin d'éliminer l'eau absorbée par CdCl_2 au cours du remplissage du creuset. Le creuset est, d'autre part, chauffé à 800°C sous vide poussé, avant utilisation, afin d'éliminer les impuretés éventuellement fixées par le graphite. Enfin, la pesée de l'échantillon après la mesure confirme, avec une grande sûreté, le titre du bain étudié. Le titre molaire est donc connu à 0,001 près.

Les thermocouples, commercialisés par la société Degussa, sont en platine-platine rhodié à 10%, gainés et eux-mêmes placés dans une gaine en alumine plongeant dans le bain. L'étalonnage est effectué régulièrement par mesure de la température de points fixes (fusion de cadmium, de zinc et de chlorure de potassium). Cet étalonnage, réalisé in situ dans les mêmes conditions que les mesures, exclut toute erreur systématique. En définitive, l'erreur liée au thermocouple lui-même est estimée à 0,5 K.

La cause d'erreur principale provient de l'existence d'importantes surfusions dans les zones du diagramme correspondant au dépôt des composés définis (jusqu'à 15 K malgré l'agitation).

On arrive, en multipliant les expériences et en faisant varier les conditions de refroidissement, à déterminer la température de dépôt à 1 K près dans les cas les moins favorables.

Diffraction des rayons X

Préparation des échantillons. On réalise dans des ampoules en silice, à partir des produits CdCl_2 et KCl , des mélanges de titre connu. Les ampoules sont scellées sous vide, puis chauffées vers 800°C et refroidies lentement jusqu'à la température ordinaire. Pour les mélanges dont le titre molaire en KCl est supérieur à 0,685, les ampoules suivent le cycle thermique décrit plus haut.

Les mélanges ainsi obtenus sont finement broyés et tamisés, puis placés sur une pastille métallique, cette pastille est elle-même fixée au porté échantillon du diffractomètre.

Appareillage. La production de rayons X est assurée par un appareil CGR Theta 60. Un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Le signal donné par un diffractomètre à compteur Geiger-Müller, fixé sur un goniomètre, est enregistré.

Le mélange solide à étudier est placé sur le porte échantillon au centre du goniomètre, à l'intérieur d'un four permettant de travailler en atmosphère contrôlée et à différentes températures.

RÉSULTATS

Analyse thermique

Nous avons effectué 44 mesures sur huit échantillons différents numérotés de 1 à 8 (voir Tableau 1); les résultats sont reportés sur la Fig. 2.

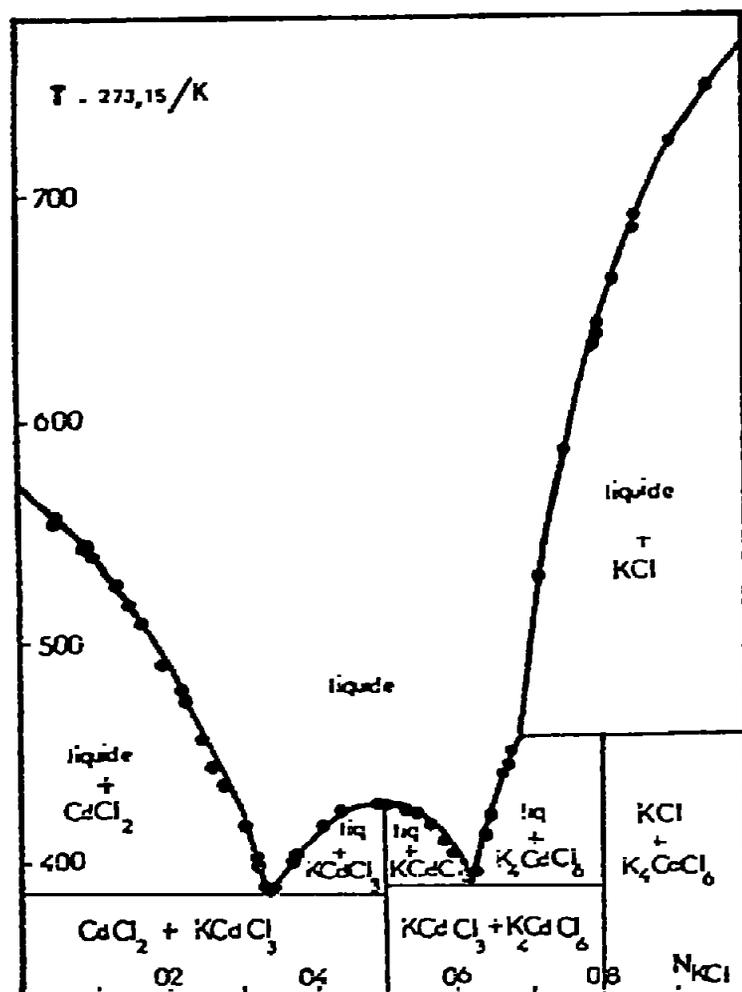


Fig. 2. Diagramme de phases du système $\text{CdCl}_2\text{-KCl}$. (●) Température de dépôt.

TABLEAU I

EQUILIBRE DE PHASES LIQUIDE-SOLIDE DANS LE SYSTEME $\text{CdCl}_2\text{-KCl}$ N_{KCl} est le titre molaire en KCl du mélange; T_F , T_E et T_P sont respectivement les températures de fusion, eutectiques et péritectiques.

No Echantillon	N_{KCl}	$T_P(\text{K})$	$T_E(\text{K})$	$T_F(\text{K})$
1	0,000	842,2	—	
	0,052	827,2	—	
	0,101 ₅	811,5	—	
	0,151 ₁	789,3	—	
	0,200 ₂	762,9	—	
	0,249 ₈	730,7	658,9	
	0,299 ₄	687,9	659,0	
2	0,329 ₇	673,1	658,4	
	0,339 ₉	662,6	658,4	
	0,350 ₂	661,7	658,7	
3	0,000	842,2	—	
	0,266 ₆	717,2	657,7	
	0,329 ₂	675,0	657,7	
	0,388 ₃	677,7	657,7	
	0,449	698,2	657,2	
	0,492 ₃	702,2	658,2	
4	0,000	842,7	—	
	0,379	674,2	658,2	
	0,426	692,0	658,2	
	0,500	702,2		
	0,541	697,2	660,7	
	0,585	683,1	662,2	
5	0,854	967,6	663,2	712,2
	0,754	861,1	662,8	731,9
	0,693	747,3	663,2	730,2
	0,641	687,3	663,4	
	0,598	677,2	663,2	
	0,569	689,4	663,4	
	0,537	698,2	662,2	
	0,502	702,2	660,2	
6	0,800	916,2		732,8
	0,678	723,2	663,2	
	0,651	695,2	663,2	
	0,628	667,9	663,2	
7	0,949 ₉	1022,9		
	0,899 ₂	997,2	660,2	674,6
	0,850 ₃	960,1		721,2
	0,800 ₁	912,2		
	0,720 ₂	802,9	663,0	730,15
	0,670	714,9	663,2	
0,620	663,2	663,2		
8	0,680	717,4	663,2	
	0,793	907,2	663,2	725,2
	0,822	936,2		

La détermination de la courbe de dépôt met en évidence deux points eutectiques et un point péritectique. Nous en déduisons l'existence de deux composés définis, l'un à fusion congruente, l'autre à fusion non congruente.

Le premier composé défini que l'on dépose pour des solutions de titre molaire en KCl variant de 0,344 à 0,62 est le composé 1 : 1 ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$). En effet, le palier correspondant au premier eutectique ($N_{\text{KCl}} = 0,344$) diminue progressivement lorsque le titre molaire en KCl augmente pour disparaître totalement au titre $N_{\text{KCl}} = 0,5$. On observe un phénomène identique pour le deuxième eutectique ($N_{\text{KCl}} = 0,62$) lorsque le titre molaire en KCl varie de 0,62 à 0,5.

Le second composé défini est déposé par refroidissement de solutions dont le titre molaire en KCl varie de 0,62 à 0,685; la position du point péritectique ($N_{\text{KCl}} = 0,685$) exclut la possibilité du dépôt du composé 1 : 2 ($\text{CdCl}_2, 2 \text{KCl}$), mais ne fixe pas la stoechiométrie du composé.

Les courbes de refroidissement de toutes les solutions dont le titre en KCl est supérieur à 0,685 présentent à la fois une rupture de pente correspondant au point péritectique et un palier correspondant au deuxième eutectique. Nous en déduisons que le chlorure de potassium déposé au-dessus de la température péritectique ne réagit jamais complètement pour donner le composé défini, dans les conditions habituelles de l'analyse thermique. En utilisant pour ces mélanges le mode opératoire décrit plus haut, nous observons que les courbes de refroidissement des mélanges dont les titres molaires en KCl sont inférieurs à 0,8 présentent toujours un palier eutectique, mais que ce palier disparaît complètement lorsque N_{KCl} devient supérieur à 0,8. Nous

TABLEAU 2

ANGLES DE DIFFRACTION (en degrés décimaux) OBSERVÉS POUR LES COMPOSÉS $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ET $\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{KCl}$ EN UTILISANT LA RAIE $K_1\alpha$ DU CUIVRE

L'ordre correspond aux intensités décroissantes.

Composé $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$	Composé $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$
16,40	16,48
22,71	17,36
7,95	7,30
16,20	19,60
5,90	14,60
6,10	27,25
19,10	15,60
22,95	33,62
19,20	23,65
13,26	26,10
16,00	41,30
25,29	21,00
24,20	31,50
25,00	39,50
10,85	29,00
10,48	11,52
24,50	18,85

en déduisons qu'à cette composition, nous avons une seule phase solide formée par le composé défini; ce composé à fusion non congruente est donc le composé 1:4 (CdCl_2 , 4 KCl); ce résultat est d'ailleurs confirmé par diffractométrie X.

La trempe conduit vraisemblablement à un solide métastable où KCl et CdCl_2 sont finement divisés; le recuit à une température très peu inférieure à la température péritectique permet alors à la réaction de la formation du composé de se produire complètement.

Diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été réalisés pour six mélanges de titres molaires en KCl: 0,00; 0,25; 0,50; 0,63; 0,80; et 1,00 à deux températures (25 et 300°C); l'étude est réalisée en atmosphère d'argon.

Les résultats obtenus confirment les compositions des deux composés définis, mis en évidence par l'analyse thermique.

Les mélanges de titres molaires en KCl 0,50 et 0,80 nous donnent les raies des deux composés définis (Tableau 2); le mélange de titre 0,25 comporte exclusivement les raies non déplacées de CdCl_2 et CdCl_2 , KCl; le mélange de titre 0,63 comporte exclusivement les raies non déplacées de CdCl_2 , KCl et CdCl_2 , 4 KCl. Il n'existe donc pas de solutions solides notables au voisinage de CdCl_2 et des deux composés définis contrairement à ce qui a été observé sur $\text{RbCl}-\text{CdCl}_2$ ⁴.

DISCUSSION

Les températures et compositions des points caractéristiques du diagramme obtenues par les différents auteurs sont rassemblées ainsi que les nôtres dans le Tableau 3. On note un bon accord entre les différents auteurs pour les titres molaires, mais une imprécision importante sur les températures; cette imprécision peut provenir de causes que nous avons vigoureusement pourchassées: purification insuffisante de CdCl_2 et fortes surfusions observées dans ce système.

TABLEAU 3

TEMPÉRATURES DE FUSION ET TITRES MOLAIRES DES POINTS EUTECTIQUES ET PÉRITECTIQUES APPARAISSANT DANS LE DIAGRAMME DE PHASE CdCl_2 -KCl; TEMPERATURIS DE FUSION DE CdCl_2 ET K Cd Cl₂

Auteurs et refs.	$T_F \text{ Cd Cl}_2 (K)$	1 ^o Eutectique		2 ^o Eutectique		Péritectique		$T_F \text{ K Cd Cl}_2 (K)$
		$T(K)$	N_{KCl}	$T(K)$	N_{KCl}	$T(K)$	N_{KCl}	
Brand ⁵	835	655	0,34	664	0,63	733	0,69	704
Dergunon ⁶	835	663	0,33	663	0,62	723	0,68	703
Il'Yasov ⁷	841	669	0,333	656	0,621	735	0,68	701
Bel Yacv ⁴								700
Présent travail	842,2	658,5	0,344	663,4	0,620	733	0,685	702

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Wagner, *Thermodynamics of alloys*, Addison-Wesley, 1952.
- 2 B. Cristol, *Thèse*, Nancy, France, 1976.

- 3 F. D. Rossini, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S. circular 500, 1952.
- 4 I. N. Bel Yaev, D. S. Lesnykh, A. K. Doro Shenko et I. G. Eikenbaum, *Zh. Prikl. Khim.*, 45 (1972) 665.
- 5 H. Brand, *N. Jahrb. Min. Beilagebd.* 32 (1911) 628.
- 6 E. P. Dergunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 64 (1949) 517.
- 7 I. I. Il'yasov, A. K. Bostandzhiyan et A. G. Bergman, *Zh. Neorg. Khim.*, 2 (1957) 172.