

Note

ENTHALPIE DE FORMATION DE L'HYDROXYNITRATE DE CADMIUM $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

JEAN-PAUL AUFFREDIC, OSCAR GARCIA MARTINEZ *, ANA MARIA RODRIGUEZ ROLDAN * et DANIEL LOUER

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, L.A. No 254, Université de Rennes, 35042 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 15 février 1982)

Les réactions de décomposition endothermiques du type solide 1 → solide 2 + gaz dans lesquelles le solide 1 est l'hydroxynitrate de zinc $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ou l'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, sont caractérisées par la formation puis l'élimination de molécules gazeuses d'acide nitrique [1–3]. Cette propriété semble liée au type structural auquel se rattachent ces composés: ils appartiennent en effet tous les deux au type structural I de la classification cristallographique de Louer et al. [4]. Afin de montrer la relation qui peut exister entre la structure d'un hydroxysel et son schéma de décomposition thermique, nous avons entrepris l'étude de la décomposition thermique des hydroxynitrates de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ [5]. Toutefois celle-ci a nécessité la connaissance de l'enthalpie de formation de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le présent article a pour but de rendre compte des résultats concernant cette grandeur thermodynamique.

MATERIAUX ET METHODES

L'hydroxynitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par diffusion lente d'ammoniac dans une solution aqueuse 2 M de nitrate de cadmium hydraté ('Baker analysed reagent'), à la température ambiante. Les monocristaux ainsi préparés se présentent sous forme de plaquettes ou d'aiguilles fines transparentes. Les analyses radiocristallographique et chimique ont montré que le solide répondait bien à la formule chimique $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6].

L'oxyde de cadmium est un produit Merck. Les solutions aqueuses d'acide

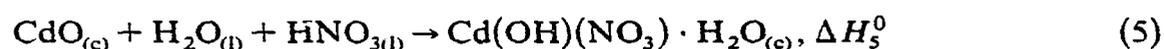
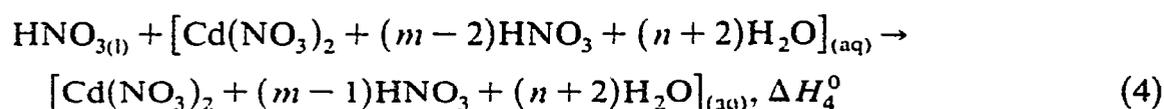
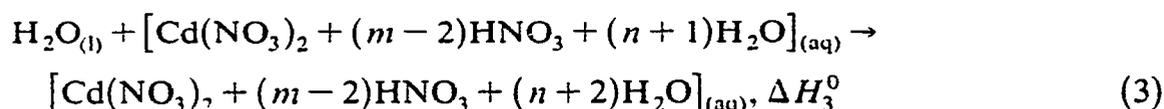
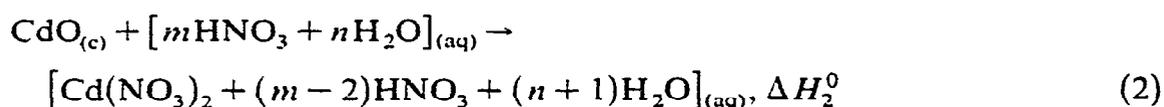
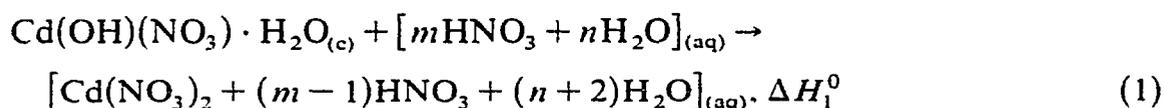
* Adresse permanente: Universidad Complutense, Facultad de Ciencias, Instituto de Química Inorganica 'Elhuyar', Ciudad Universitaria, Madrid-3, Espagne.

nitrique 2 M ont été préparées à partir d'une solution d'acide nitrique R.P.

L'enthalpie de formation de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été calculée à partir de sa chaleur de dissolution et de celle de l'oxyde de cadmium dans la solution d'acide nitrique 2 M. Celles-ci ont été mesurées à l'aide d'un microcalorimètre Calvet à la température de 298 K. Le dispositif expérimental et le mode opératoire ont été décrits antérieurement [7]. Les échantillons d'hydroxysel et d'oxyde de zinc sont enfermés dans des ampoules en verre. Leurs masses sont respectivement voisines de 9 mg et de 5.5 mg. La masse de la solution d'acide contenue dans la cellule calorimétrique est ajustée de telle sorte que la molalité du nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution ainsi obtenue soit égale à 7.162×10^{-3} m. L'étalonnage du calorimètre a été effectué en dissolvant du Tris(hydroxyméthyl) aminométhane (THAM) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0.1 M.

RESULTATS

L'enthalpie de formation de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été déterminée à partir des chaleurs des réactions suivantes



Les réactions (1) et (2) représentent respectivement la dissolution d'une mole d'hydroxynitrate et d'une mole d'oxyde de cadmium dans une solution d'acide nitrique contenant m moles d'acide nitrique et n moles d'eau. La réaction (3) représente la dilution de la solution obtenue dans la réaction (2) par une mole d'eau et la réaction (4) la mise en solution d'une mole d'acide nitrique pur liquide dans la solution finale de la réaction (3). La réaction (5) n'est autre que celle de la formation d'une mole d'hydroxysel à partir de $\text{CdO}_{(c)} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{HNO}_{3(l)}$. A ces cinq réactions sont associées les chaleurs de réactions respectives ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 , ΔH_4^0 et ΔH_5^0 . En vertu de la loi de Hess, ces grandeurs sont liées entre elles par l'équation

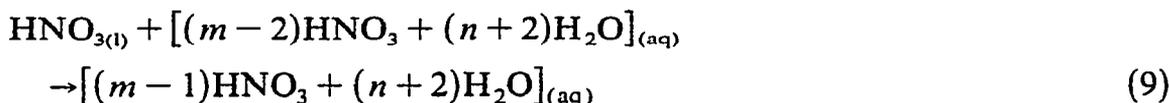
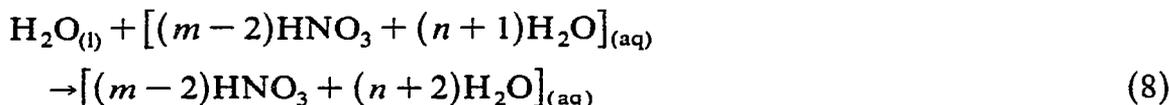
$$\Delta H_5^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0 \quad (6)$$

D'autre part, si les grandeurs $\Delta H_{fCdO_{(c)}}^0$, $\Delta H_{fH_2O_{(l)}}^0$ et $\Delta H_{fHNO_{3(l)}}^0$ désignent respectivement les enthalpies standard de formation de $CdO_{(c)}$, $H_2O_{(l)}$ et $HNO_{3(l)}$, l'enthalpie de formation de l'hydroxynitrate $Cd(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ est donnée par la relation

$$\Delta H_{fCd(OH)(NO_3) \cdot H_2O_{(c)}}^0 = \Delta H_{fCdO_{(c)}}^0 + \Delta H_{fH_2O_{(l)}}^0 + \Delta H_{fHNO_{3(l)}}^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0 \quad (7)$$

Les valeurs moyennes de ΔH_1^0 et ΔH_2^0 , obtenues chacune à partir de 10 mesures calorimétriques, sont respectivement égales à -25800 ± 230 J mole⁻¹ et -99970 ± 800 J mole⁻¹.

Les chaleurs de réaction ΔH_4^0 et ΔH_5^0 n'ont pu être déterminées expérimentalement et ont été calculées à partir des Tables Thermodynamiques [8]. Nous avons admis en première approximation que la variation de l'enthalpie partielle molaire du nitrate de cadmium est négligeable au cours des réactions (3) et (4) étant donnée la très faible molalité de ce sel dans la solution. Avec cette hypothèse, les valeurs de ΔH_3^0 et ΔH_4^0 sont alors très proches de celles que l'on obtiendrait pour les réactions



Les chaleurs des réactions (3) et (4) sont alors données par les relations suivantes

$$\Delta H_3^0 = (m-2) \left[\Delta H_{fHNO_3/k'H_2O}^0 - \Delta H_{fHNO_3/kH_2O}^0 \right] \quad (10)$$

$$\Delta H_4^0 = (m-1) \Delta H_{fHNO_3/k''H_2O}^0 - (m-2) \Delta H_{fHNO_3/k'H_2O}^0 - \Delta H_{fHNO_{3(l)}}^0 \quad (11)$$

où $\Delta H_{fHNO_3/kH_2O}^0$, $\Delta H_{fHNO_3/k'H_2O}^0$ et $\Delta H_{fHNO_3/k''H_2O}^0$ désignent les enthalpies de formation d'une mole d'acide nitrique dans une solution aqueuse contenant k , k' ou k'' moles d'eau et $\Delta H_{fHNO_{3(l)}}^0$ l'enthalpie de formation d'une mole d'acide nitrique pur liquide.

Compte-tenu de la masse d'hydroxynitrate dissoute et de celle de la solution d'acide nitrique utilisée lors de la dissolution, les valeurs de m et de n sont respectivement égales à 262 et à 6770. Les coefficients k , k' et k'' se déduisent des valeurs de m et n , k étant égal à $(n+1)/(m-2)$, k' à $(n+2)/(m-2)$ et k'' à $(n+2)/(m-1)$. Les chaleurs de réaction ΔH_3^0 et ΔH_4^0 , calculées à partir des relations (10) et (11), valent ainsi respectivement $-0,52$ J et -32682 J.

La relation (7) permet alors de calculer pour l'hydroxynitrate de cadmium $Cd(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ une enthalpie de formation de -824940 J mole⁻¹.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.P. Auffredic et D. Louer, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 293.
- 2 J.P. Auffredic et D. Louer, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 273.
- 3 J.P. Auffredic, D. Louer et M. Louer, *J. Therm. Anal.*, 16 (1979) 329.
- 4 M. Louer, D. Louer et D. Grandjean, *Acta Crystallogr. Sect.B*, 29 (1973) 1696.
- 5 A.M. Rodriguez Roldan, Thèse 3ème cycle, Rennes, 1980.
- 6 Nguyen Du, D. Louer et D. Weigel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 269 (1969) 1444.
- 7 J.P. Auffredic, C. Carel et D. Weigel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 175 (1972) 5.
- 8 D.P. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey et R.A. Schumm, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note* 270-3 and 270-4 (1968).