

DETERMINATIONS EXPERIMENTALES DES DONNEES THERMODYNAMIQUES DU NICKEL TETRACARBONYLE

Y. MONTEIL, P. RAFFIN et J. BOUIX

*Laboratoire de Physicochimie Minérale I, Unité associée au CNRS No. 116, Université Lyon I,
F-69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 8 juin 1987)

ABSTRACT

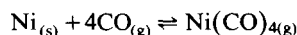
Using both vibrational molecular spectroscopy and Bourdon tensimetry, the following thermodynamics data of gaseous tetracarbonyl nickel were obtained:

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -(602.5 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = 417.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 129.6 + 118.6 \times 10^{-3} T - 113.2 \times 10^5 T^{-2} - 77.25 \times 10^{-6} T^2$$

The decomposition of gaseous $\text{Ni}(\text{CO})_4$ takes place more easily than the carbonylation of solid Ni



consequently we had carried out our measurements from pure $\text{Ni}(\text{CO})_4$. The equilibrium constants deduced from partial pressure measurements yield values of absolute entropy quite near to that obtained by vibrational molecular spectroscopy

$$S_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = 402 \pm 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

IR absorption showed the presence of gaseous carbon dioxide which might lead to the inhibition of nickel.

RESUME

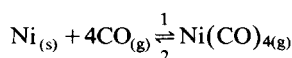
La détermination des différentes données thermodynamiques du nickel tétracarbonyle gazeux, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, en utilisant conjointement la spectrométrie de vibration (IR et Raman) et la manométrie de Bourdon, conduit aux valeurs suivantes:

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = -(602,5 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = 417,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 129,6 + 118,6 \times 10^{-3} T - 113,2 \times 10^5 T^{-2} - 77,25 \times 10^{-6} T^2$$

La réaction du nickel sur le monoxyde de carbone



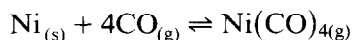
se produit beaucoup plus facilement dans le sens 2 que dans le sens 1. C'est pourquoi nos mesures ont été effectuées en partant de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ pur. L'entropie absolue déduite des constantes d'équilibre déterminées à partir des différentes mesures de pressions partielles est voisine de celle obtenue par spectrométrie de vibration

$$S_m^\ominus(\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = 402 \pm 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Par spectrométrie d'absorption IR, nous avons mis en évidence la présence de dioxyde de carbone qui peut conduire à l'inhibition du nickel vis-à-vis du monoxyde de carbone.

INTRODUCTION

L'action du nickel sur le monoxyde de carbone conduit à un seul métal carbonyle, suivant la réaction



De nombreux auteurs ont étudié cet équilibre sur lequel repose la purification industrielle du nickel par le procédé Mond mais la dispersion des données thermodynamiques fournies par la littérature [1–15] et résumées dans les Tableaux 1 et 2 justifient une nouvelle détermination.

En utilisant conjointement les résultats de spectrométrie de vibration (Raman et infrarouge) et ceux obtenus par une méthode tensimétrique (manométrie de Bourdon), nous avons donc déterminé les différentes données thermodynamiques (entropie absolue, capacité thermique et enthalpie standard de formation) du nickel tétracarbonyle gazeux, celles concernant le nickel et le monoxyde de carbone étant bien établies. Contrairement à la

TABLEAU 1

Valeurs de l'enthalpie standard de la réaction $\text{Ni}_{(s)} + 4\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$

Auteurs	Méthodes ^a	$\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$
Reicher [1]	1	– 248,9
Mittasch [2]	1	– 182,5
	2	– 96,2, – 133,9
Mond Nickel Cie [3]	1	– 144,3
	2	– 151,5
Tomlinson [4]	1	– 133,9
Ormont [5]	1	– 187,8 ± 4
Sykes [6]	2	– 152,7
Fisher [7]	1	– 163,6 ± 2
Kipnis [8]	2	– 155,6 ± 7,5
Trivin [9]	2	– 150,2
Barin [10]	2	– 160,7
Schäfer [11]	2	– 146,4

^a Méthodes utilisées: 1, calorimétrie—combustion de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dans l'oxygène; 2, mesures de la constante d'équilibre.

TABLEAU 2

Valeurs de l'entropie absolue de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$

Auteurs	Méthodes ^a	$S_m^\ominus (\text{Ni}(\text{CO})_{4, g}, 298,15 \text{ K}) (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Crawford [12]	1	405,85
Spice [6]	3	399,15
Bigorgne [13]	1	417,6
Bigorgne [14]	1	406,3
Kipnis [8]	2	402,5
Ross [15]	1	410,1, 402,5, 408,8
Trivin [9]	2	403,7

^a Méthodes utilisées: 1, étude du spectre de vibration; 2, mesure de la constante d'équilibre; 3, mesure de la capacité thermique.

plupart des auteurs qui nous ont précédés, nous avons préféré étudier la décomposition du nickel tétracarbonyle qui est immédiate plutôt que la carbonylation du nickel que se produit avec une cinétique lente et qui, malgré une préparation préalable du nickel, conduit à un phénomène d'inhibition allant jusqu'à l'arrêt total de la réaction.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Spectrométrie Raman

L'appareil Raman est un spectromètre Ramanor Jobin Yvon muni d'un photomultiplicateur refroidi par effet Peltier. Le faisceau incident est un laser à argon ionisé (Spectra Physics, série 2000) dont la puissance est de 2,5 W pour une fréquence de 20492 cm^{-1} (488 nm). L'appareil est piloté par un microordinateur IBM PC XT permettant l'exploitation directe des spectres.

Le gaz à analyser est introduit à l'aide d'une rampe à vide dans une cellule en silice de 15 cm^3 de volume comportant deux faces planes perpendiculaires en silice suprasil. Le faisceau laser entre par une de ces faces et le faisceau diffusé sort par l'autre. La cellule est placée à l'intérieur d'un four à 3 enroulements, régulé et refroidi par un serpentin en cuivre à circulation d'eau (Fig. 1).

La température de la cellule à l'intérieur du cylindre métallique est homogène et maintenue constante à $\pm 0,1^\circ \text{C}$; elle est mesurée par un thermocouple chromel-alumel. La température des gaz à l'intérieur de la cellule peut aussi être déterminée à partir des bandes de rotation de CO ou à partir d'une bande fondamentale de vibration bien résolue de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ observable dans les domaines Stokes et anti-Stokes [16].

Pour déterminer la pression partielle des gaz à l'intérieur de la cellule il faut connaître nécessairement leur température et la pression s'exprime alors par la relation

$$P = \frac{P^{\ominus}}{T^{\ominus}} \left(\frac{I_S - I_{AS}}{I_S^{\ominus} - I_{AS}^{\ominus}} \right) T$$

où I_S , I_{AS} = intensités des bandes Stokes et anti-Stokes; T = température des gaz en Kelvin; $I_S^{\ominus}$, $I_{AS}^{\ominus}$, $P^{\ominus}$, $T^{\ominus}$ = valeurs expérimentales correspondant à un état de référence.

Spectrométrie infrarouge

Nous avons réalisé une cellule chauffante permettant d'étudier les mélanges gazeux de la température ambiante jusqu'à 250 °C. Elle est entièrement métallique (Fig. 2): le corps est en acier et les flasques en aluminium. Les fenêtres en iodure de césium, transparentes au rayonnement IR jusqu'à 200 cm⁻¹, sont insérées dans les flasques. Un joint en téflon et un joint torique assurent respectivement les liaisons flasques-fenêtres et fenêtres-corps. L'assemblage (2 + 3 + 4) vissé sur chaque extrémité du corps réalise l'étanchéité de la cellule par écrasement uniforme des joints toriques, réduisant ainsi les forces appliquées aux fenêtres. L'efficacité de ce serrage uniforme évite l'utilisation de graisse à vide qui présente l'inconvénient d'absorber une fraction de la phase gazeuse. L'ajustage de sortie unique est une vanne métallique à vis pointeau (vanne Hooke en inox 3172 G4Y; température d'utilisation -55 à +230 °C). Le chauffage est réalisé par un bobinage de fil de kantal autour du corps, isolé par des perles réfractaires. L'isolation thermique est réalisée par un garnissage de kerlane. Un logement pour le thermocouple est aménagé dans le corps de la cellule. La régulation est assurée par un appareil Setaram PRT 540. Nous avons monté en série entre le régulateur et la cellule un alternostat qui limite la tension délivrée au bobinage ($R = 98 \Omega$). La température peut être maintenue par ce dispositif à $\pm 1^\circ \text{C}$.

Il existe un gradient thermique dans la cellule qui de par sa conception n'est chauffée que dans son corps. Les fenêtres optiques sont nécessairement plus froides. Dans le cas de l'étude de la décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui est endothermique, ceci est un avantage car nous n'avons pas eu de dépôt de nickel sur les fenêtres en CsI. Le gradient thermique mesuré suivant l'axe de la cellule a l'allure représentée sur la Fig. 2. Nous en avons tenu compte pour l'évaluation de la température des gaz à l'intérieur de la cellule qui est mesurée avec un thermocouple chromel-alumel placé dans le corps de la cellule.

L'absorbance d'une espèce donnée est liée à sa concentration C par la loi de Lambert-Beer

$$\log I_0/I = \beta LC$$

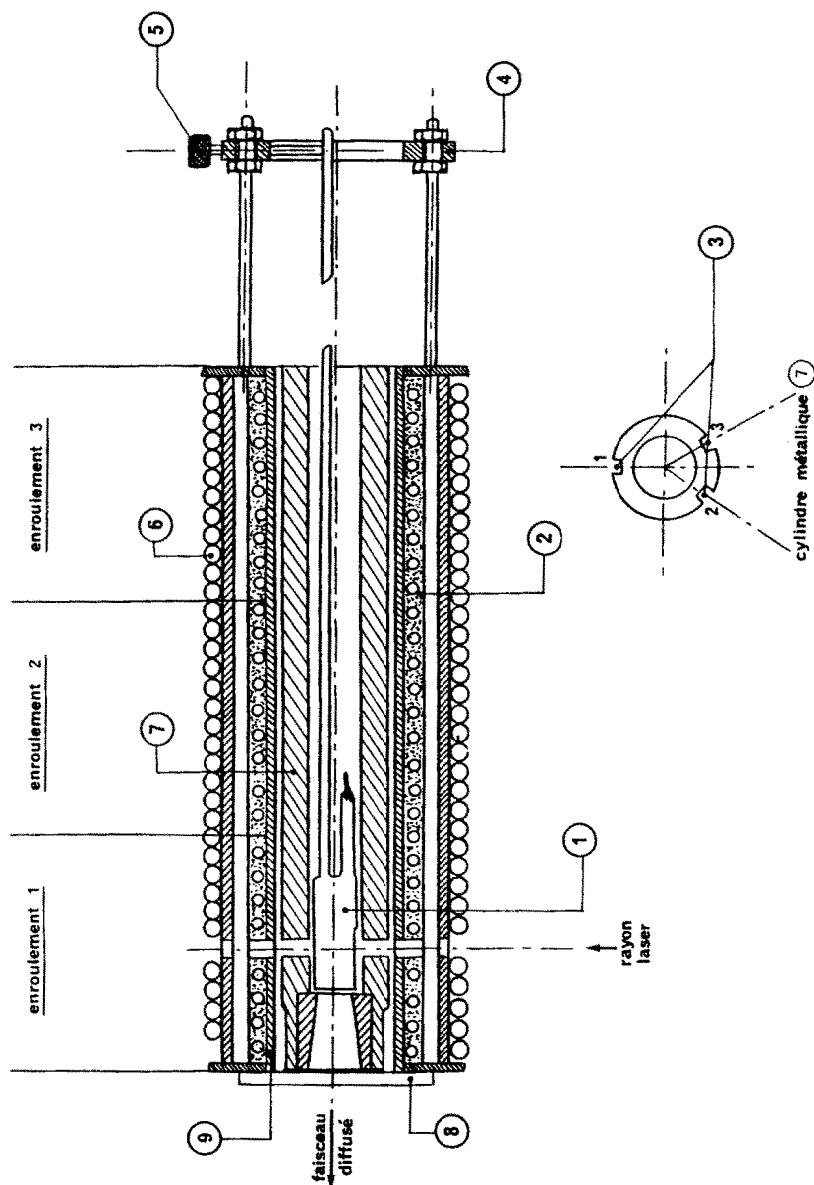


Fig. 1. Schéma du four multizone: 1, cellule Raman en silice; 2, enroulements chauffants noyés dans un ciment réfractaire; 3, logements pour les thermocouples de régulation; 4, anneau de centrage; 5, 3 vis moletées, à 120 °C pour le blocage de la cellule Raman; 6, serpent en cuivre à circulation d'eau; 7, cylindre métallique enserrant la cellule et servant de conducteur thermique; 8, séparateur de chaleur; 9, tube pythagoras.

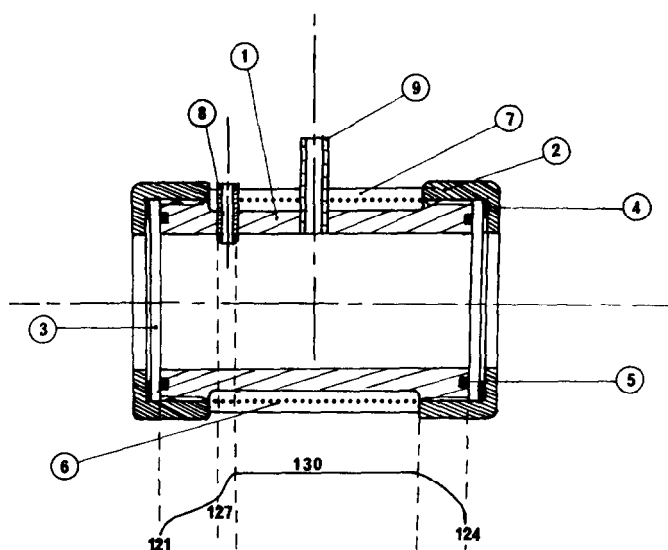


Fig. 2. Schéma de la cellule chauffante à gaz pour spectrométrie IR et profil du gradient thermique longitudinal: 1, corps en acier; 2, flasques en aluminium; 3, fenêtres en iodure de césium; 4, joints téflon; 5, joints toriques; 6, bobinage en kantal; 7, isolation thermique en kerlane; 8, logement du thermocouple; 9, vanne métallique à vis pointeau.

où β = absorbance molaire propre à la substance; L = longueur de l'échantillon traversé; I = intensité de la bande d'absorption; et I_0 = intensité du faisceau incident.

L'absorbance est prise égale à la hauteur H de la bande d'absorption choisie. Comme la pression P et la concentration C sont proportionnelles pour les espèces gazeuses, la loi de Lambert-Beer peut s'écrire

$$H = \beta LP$$

Pour une espèce donnée, nous observons une proportionnalité entre la hauteur de la bande et la pression. En choisissant l'espèce gazeuse à une température connue T_0 et sous une pression connue P_0 qui donne une bande de hauteur H_0 , on peut s'affranchir des constantes β et L et déterminer ainsi la pression P à une température T suivant une formule très simple

$$P = (H/H_0)(T/T_0)P_0$$

Manométrie de Bourdon

Contrairement aux deux méthodes spectroscopiques précédentes qui donnent directement les valeurs des pressions partielles, la manométrie de Bourdon permet de déterminer la pression totale.

Le manomètre de Bourdon utilisé est un appareil en silice (Fig. 3) constitué de deux parties indépendantes séparées par une membrane très

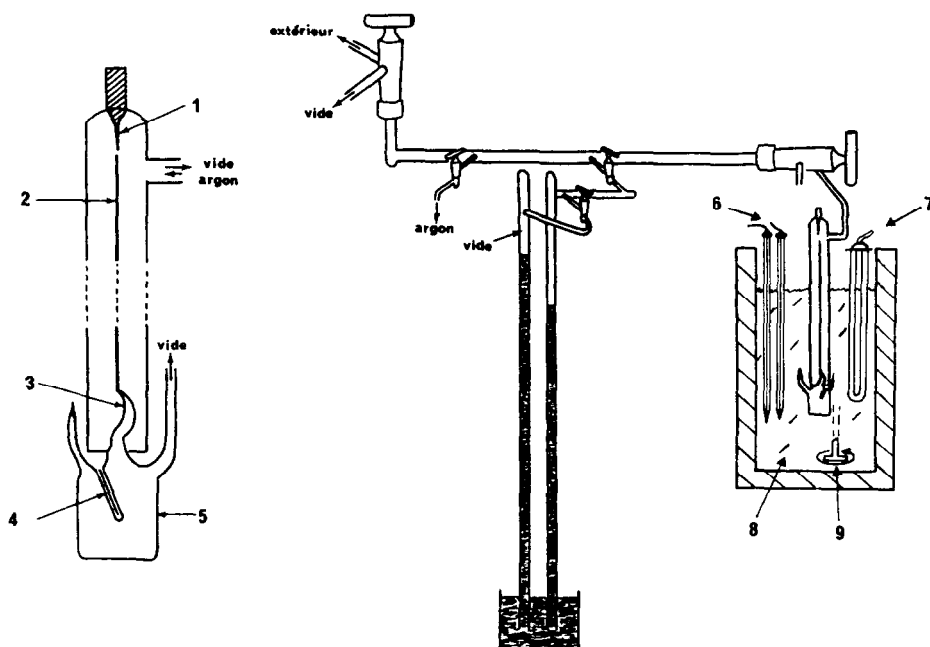


Fig. 3. Manomètre de Bourdon et appareillage: 1, repère fixe; 2, aiguille mobile; 3, membrane déformable; 4, thermocouple; 5, réacteur; 6, thermomètres de lecture et de régulation; 7, résistance chauffante; 8, bain d'huile; 9, agitateur.

fine déformable prolongée par une aiguille de plus de 20 cm de long. Il est relié à une rampe à vide. Une quantité connue de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est placée dans le réacteur qui est ensuite scellé. On fait le vide dans la rampe reliée au manomètre proprement dit et on refroidit le réacteur à la température de l'air liquide. On détermine ainsi le zéro de l'appareil, repéré par la position de l'aiguille mobile, par rapport à un repère fixe soudé à la partie supérieure du manomètre. Lorsque la pression augmente dans le réacteur, la membrane se déforme et l'extrémité de l'aiguille mobile s'écarte de la position initiale. La position "zéro" est retrouvée en introduisant dans la partie supérieure une quantité d'argon dont la pression est égale à celle qui règne dans le réacteur. La pression d'argon est lue au cathétomètre sur deux colonnes de mercure, l'une maintenue sous vide, l'autre reliée à l'appareillage. On peut mesurer des pressions pouvant atteindre 760 torrs avec une précision de 0,1 torr.

Comme nous travaillons dans un domaine de température relativement bas, nous utilisons comme dispositif de chauffage un bain d'huile silicone. La température est lue et régulée à l'aide de thermomètres à mercure précis au 1/10 de degré.

DETERMINATION DE L'ENTROPIE ABSOLUE ET DE LA CAPACITE THERMIQUE
DE $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$

A partir du modèle bien connu du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique auquel on applique les résultats de thermodynamique statistique, il est possible, lorsque la structure de la molécule gazeuse est connue, de déterminer les valeurs de son entropie absolue et de sa capacité thermique. Suivant la forme géométrique et la polyatomicité des molécules étudiées on trouve dans la littérature [17] les formules générales qui permettent d'obtenir les données thermodynamiques recherchées à partir desquelles nous avons réalisé un programme de calcul utilisable sur microordinateur pour toute molécule [18].

Nous avons négligé dans la calcul les contributions électroniques qui sont toujours faibles et qui, de plus, sont souvent impossibles à évaluer car les énergies et les poids statistiques des niveaux électroniques sont rarement disponibles. Les valeurs calculées correspondent donc à la somme des contributions des niveaux de rotation et de vibration dont les valeurs respectives peuvent être déterminées à partir des relations suivantes:

Contribution (en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) des niveaux de rotation

$$C_p(r) = 33,225407$$

$$S_T(r) = 28,689121 \log M + 76,504320 \log T - 19,126079 \log \sigma \\ + 9,563042 \log I_A I_B I_C \times 10^{117} - 9,81992T$$

avec pour la molécule étudiée M , masse molaire; σ , nombre de symétrie; $I_A I_B I_C$, produit des moments d'inertie; et T , température en Kelvin.

Contribution (en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) de chaque niveau de vibration

$$C_p(v) = 8,306349u^2 e^{-u}/(1 - e^{-u})^2$$

$$S_T(v) = 8,306349u e^{-u}/(1 - e^{-u}) - 19,126079 \log(1 - e^{-u})$$

avec $u = (1,43879/T)\bar{\nu}$ et $\bar{\nu}$ = nombre d'onde de vibration en cm^{-1} .

Dans le cas d'une molécule qui comporte N atomes nous devons faire la somme des contributions des n niveaux de vibration correspondant aux $3N - 6$ vibrations de la molécule. Nous avons alors pour la molécule

$$C_p(v) = \sum_{n=1}^n C_p(v)$$

$$S_T(v) = \sum_{n=1}^n S_T(v)$$

L'application de ces formules à la molécule gazeuse de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nécessitera d'une part, la connaissance de sa structure et d'autre part, le dénombrement de la totalité de ses fréquences de vibration.

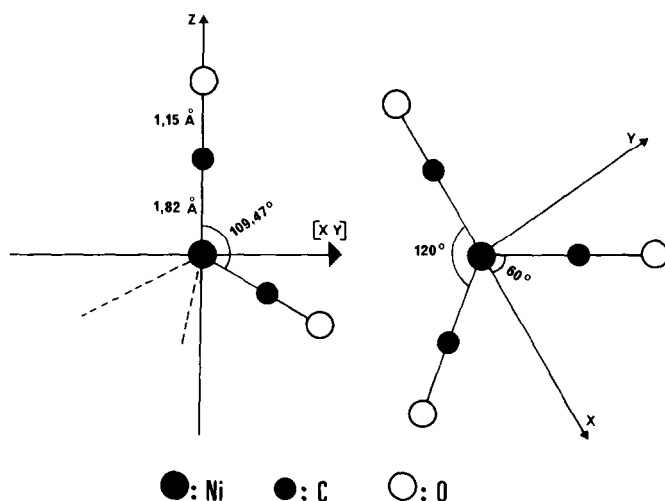


Fig. 4. Projections planes de la structure de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$.

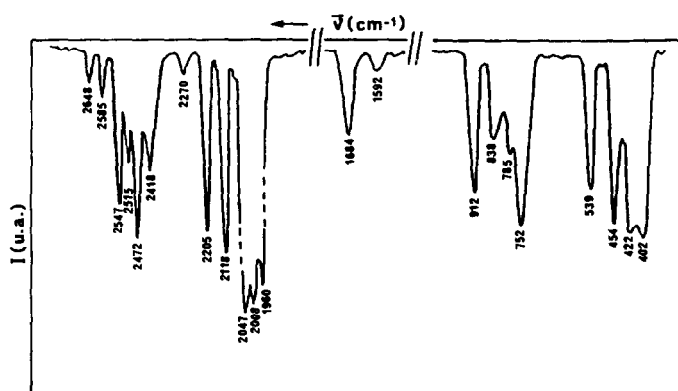


Fig. 5. Spectre IR de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$.

Calcul du produit des moments d'inertie

Le produit des moments d'inertie de la molécule de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ peut être calculé à partir des paramètres structuraux de la molécule déterminés par diffraction électronique [19] et que nous avons résumé sur la Fig. 4. A cause de la symétrie tétraédrique de la molécule nous avons choisi l'atome de nickel comme origine des axes du trièdre de référence et comme centre de masse. Ce choix simplifie le calcul du produit des moments d'inertie pour lequel nous avons trouvé la valeur

$$I_A I_B I_C = 1,541 \times 10^{-111} \text{ g}^3 \text{ cm}^6$$

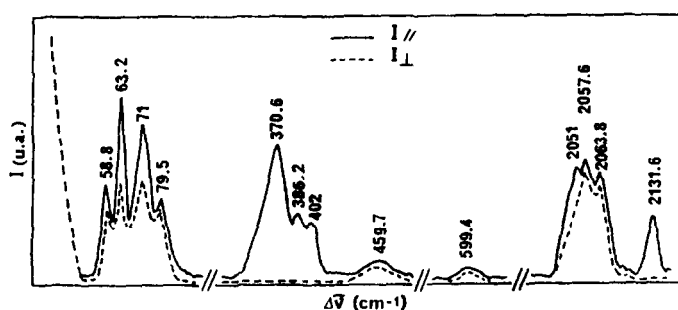


Fig. 6. Spectre Raman de $\text{Ni(CO)}_4(\text{g})$.

Attribution des fréquences de vibration

La molécule de Ni(CO)_4 appartient au groupe ponctuel de symétrie T_d . Sur les spectres infrarouge et Raman représentés sur les Figs. 5 et 6, nous avons pu déterminer 8 des 9 vibrations fondamentales de Ni(CO)_4 gazeux. Pour la vibration $\nu_9(F)$ inactive en infra-rouge et Raman nous avons pris la valeur calculée par Bigorgne [14]. Sur le Tableau 3 nous avons reporté l'attribution des spectres de vibration avec les valeurs des fréquences nécessaires aux calculs.

Résultats

Le calcul de l'entropie absolue et de la capacité thermique de Ni(CO)_4 gazeux nécessite l'introduction dans le programme de calcul que nous avons mis au point [18] les données suivantes:

la masse molaire de $\text{Ni(CO)}_4 = 170,71$ g

le nombre de symétrie du groupe T_d , $\sigma = 12$

TABLEAU 3

Attribution des fréquences de vibration de $\text{Ni(CO)}_4(\text{g})$

IR	Raman		Attribution
	$\bar{\nu}$	Intensité	
—	63,2 dP	100	$\bar{\nu}_4 = \delta \text{ C-Ni-C } (E)$
—	71 dP	92	$\bar{\nu}_8 = \delta \text{ C-Ni-C } (F_2)$
—	870,6 P	80	$\bar{\nu}_2 = \nu_s \text{ Ni-C } (A_1)$
422	—	—	$\bar{\nu}_6 = \nu_d \text{ Ni-C } (F_2)$
454	459,7 dP	20	$\bar{\nu}_7 = \delta \text{ Ni-C-O } (F_2)$
—	599,4 dP	10	$\bar{\nu}_3 = \delta \text{ Ni-C-O } (E)$
2047	2057,6 dP	78	$\bar{\nu}_5 = \nu_d \text{ C-O } (F_2)$
—	2131,6 P	40	$\bar{\nu}_1 = \nu_s \text{ C-O } (A_1)$

P, polarisé; dP, dépolarisé.

TABLEAU 4

Valeurs des entropies absolues et des capacités thermiques de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ dans le domaine de température 273–400 K

T (K)	S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
273	404,84	141,04
280	408,32	142,30
298	417,35	145,35
310	423,08	147,15
320	427,77	148,57
330	432,33	149,91
340	436,85	151,21
350	441,24	152,38
360	445,55	153,51
373	451,08	154,53
380	453,80	155,64
400	461,95	157,69

le produit des moments d'inertie $I_A I_B I_C = 1,541 \times 10^{-111} \text{ g}^3 \text{ cm}^6$
 les fréquences fondamentales multipliées par leur facteur de dégénérescence

$$\nu_1(A_1) = 2131,6 \times 1 \quad \nu_6(F_2) = 422 \times 3$$

$$\nu_2(A_2) = 370,6 \times 1 \quad \nu_7(F_2) = 459,7 \times 3$$

$$\nu_3(E) = 599,4 \times 2 \quad \nu_8(F_2) = 71 \times 3$$

$$\nu_4(E) = 63,2 \times 2 \quad \nu_9(F_1) = 300 \times 3$$

$$\nu_5(F_2) = 2057,6 \times 3$$

Nous avons résumé dans le Tableau 4 les valeurs des entropies absolues et des capacités thermiques calculées dans le domaine de température 273–400 K.

L'entropie absolue de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à 298,15 K a la valeur suivante:

$$S_m^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = 417,35 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Le lissage des valeurs du Tableau 4 conduit à l'expression suivante de la capacité thermique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gazeux

$$C_p(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = 129,6 + 118,6 \times 10^{-3}T - 113,2 \times 10^5 T^{-2} \\ - 77,25 \times 10^{-6}T^2$$

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$

La plupart des précédents auteurs ont étudié la réaction du nickel sur le monoxyde de carbone. Pour notre part, nous avons préféré étudier la réaction inverse qui correspond à la décomposition du nickel tétracarbonyle

$$\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)} \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + 4\text{CO}_{(g)}$$

A partir des valeurs de la constante K_p de cet équilibre obtenues par la mesure des pressions partielles de CO et de Ni(CO)_4 effectuée, soit directement par spectrométrie IR et Raman, soit indirectement par manométrie de Bourdon, nous pouvons calculer les valeurs de l'enthalpie libre standard de la réaction étudiée

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K_p$$

Pour déduire la variation d'enthalpie de la réaction étudiée à 298,15 K nous avons utilisé deux techniques de calcul:

la méthode dite de "la 3ème loi", qui consiste à calculer la valeur de $\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ à partir de chaque valeur de $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, nécessite la connaissance de l'entropie absolue et de la capacité thermique de tous les réactants;

la méthode dite de "la 2ème loi" qui, à partir d'une résolution graphique permet d'obtenir la variation d'enthalpie de la réaction pour la valeur moyenne du domaine de température étudié.

Cette méthode nécessite pour le calcul du $\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ la connaissance des seules capacités thermiques des réactants. Elle permet en outre de calculer la variation d'entropie de la réaction qui n'est pas accessible par la méthode de "la 3ème loi". On considère toutefois, que la méthode de "la 3ème loi" donne des valeurs plus précises que la méthode de "la 2ème loi".

Par spectrométrie Raman, nous avons déterminé la pression partielle de Ni(CO)_4 gazeux à partir de la vibration de valence symétrique Ni-C, située à $370,6 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6). Cette bande intense et bien résolue nous permet d'assimiler son intensité à sa hauteur.

Par spectrométrie infra-rouge, nous avons utilisé la bande d'absorption $\nu = 912 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5). Les spectres (Fig. 7), pris à différentes températures, montrent l'évolution de cette bande ainsi que l'apparition de la bande de vibration très large de CO centrée à 2167 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la température. L'apparition de cette bande dénote le début de décomposition de Ni(CO)_4 . Cette bande est très proche de la bande de vibration de C-O dans Ni(CO)_4 (2057 cm^{-1}) et ne permet pas de suivre l'augmentation de pression de CO. Sur ces spectres nous observons aussi à 2357 cm^{-1} la bande caractéristique de CO_2 qui augmente en intensité avec la température et qui montre la présence de CO_2 dès la température ambiante.

La pression partielle de CO est déduite de celle de Ni(CO)_4 mesurée, soit par Raman soit par infra-rouge; elle est prise égale à 4 fois la diminution de pression partielle de Ni(CO)_4 .

Résultats de spectrométrie Raman

La pression de Ni(CO)_4 a été déterminée à partir des variations d'intensité de la bande de vibration fondamentale Ni-C ($\nu = 370,6 \text{ cm}^{-1}$). Dans la cellule Raman, Ni(CO)_4 a été placé sous forme liquide. Sous forme de

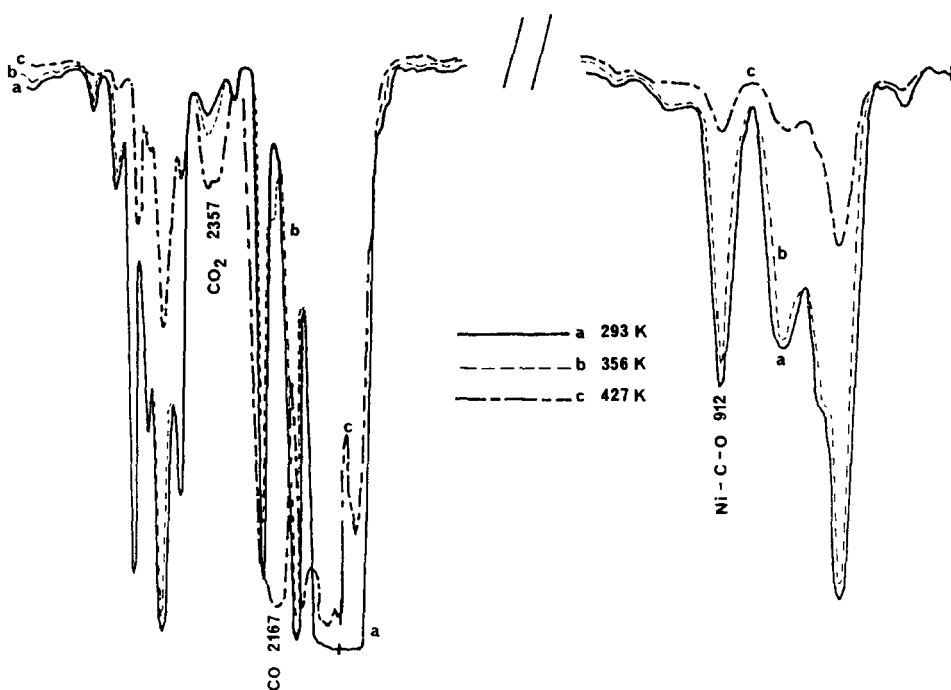


Fig. 7. Evolution du spectre IR de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ avec la température.

vapeur saturante, les valeurs expérimentales qui nous servent de référence dans le calcul de la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sont les suivantes:

$P_0 = 338 \text{ mm Hg}$ et $T_0 = 21^\circ \text{C}$

Sur la Fig. 8, nous avons représenté la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ainsi mesurée en fonction de la température. Nous observons:

la courbe de vapeur saturante jusqu'à $T_1 = 35^\circ \text{C}$. En prolongeant cette courbe, on détermine pour 760 mm Hg, la température d'ébullition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $T_E = 42,0^\circ \text{C}$;

nous avons ensuite une portion de courbe de vapeur sèche qui suit la loi des gaz parfaits. A $T_2 = 84^\circ \text{C}$, nous observons le début de décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$;

au-dessus de la température de décomposition, nous observons une diminution de la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Nous n'avons pas pu poursuivre la détermination de la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ très au-dessus de sa température de décomposition en raison de la diminution progressive en intensité du faisceau laser incident causée par le dépôt d'une couche mince de nickel sur les faces optiques et résultant de la décomposition du nickel tétracarbonyle (couche opaque lorsqu'elle est de l'ordre du micron). Cette décomposition n'est pas induite par le faisceau laser car le seuil de décomposition est observé à la même valeur (84°C) aussi bien par spectrométrie infra-rouge et manométrie de Bourdon que par

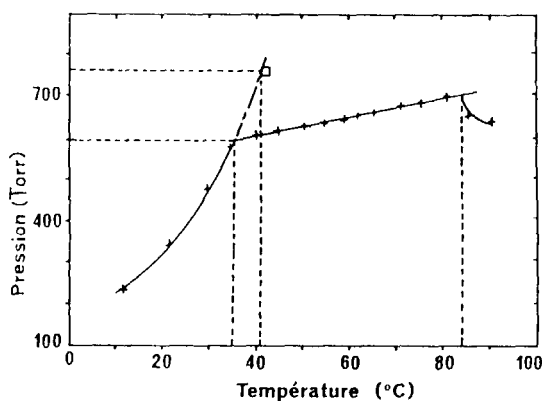


Fig. 8. Représentation de la pression partielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mesurée par diffusion Raman en fonction de la température.

spectrométrie Raman à condition de travailler avec une puissance de laser de 50 mW.

Le logarithme décimal des valeurs de la pression de vapeur saturante de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ s'écrit

$$\log_{10} P = -\frac{1494}{T} + 7,60$$

Pour 760 mm Hg, nous obtenons une température de 316,55 K (43,4°C), valeur très proche de celle trouvée dans la littérature (43,0°C).

A partir de la relation de Clapeyron, nous pouvons déduire des valeurs de pression saturante l'enthalpie de vaporisation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ pour une température moyenne de 293 K

$$\Delta_{\text{vap.}} H_m(293,15 \text{ K}) = 28,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature la valeur de la capacité thermique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liquide qui nous aurait permis de déterminer l'enthalpie de vaporisation standard à la température d'ébullition.

Résultats de spectrométrie infrarouge

La quantité de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ initialement introduite dans la cellule et qui nous sert de référence pour le calcul de la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à partir de la hauteur de la bande $\nu = 912 \text{ cm}^{-1}$ correspond à

$$P_0 = 270 \text{ torrs pour } T_0 = 20^\circ \text{C}$$

Sur la Fig. 9 nous avons reporté la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mesurée, la pression partielle de CO déduite de celle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et la pression totale. En extrapolant ces courbes, on obtient la décomposition totale de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à $T = 170^\circ \text{C}$. Sur le Tableau 5 sont résumées, en fonction de la température, les pressions partielles, les valeurs de K_p et les valeurs de l'enthalpie libre de

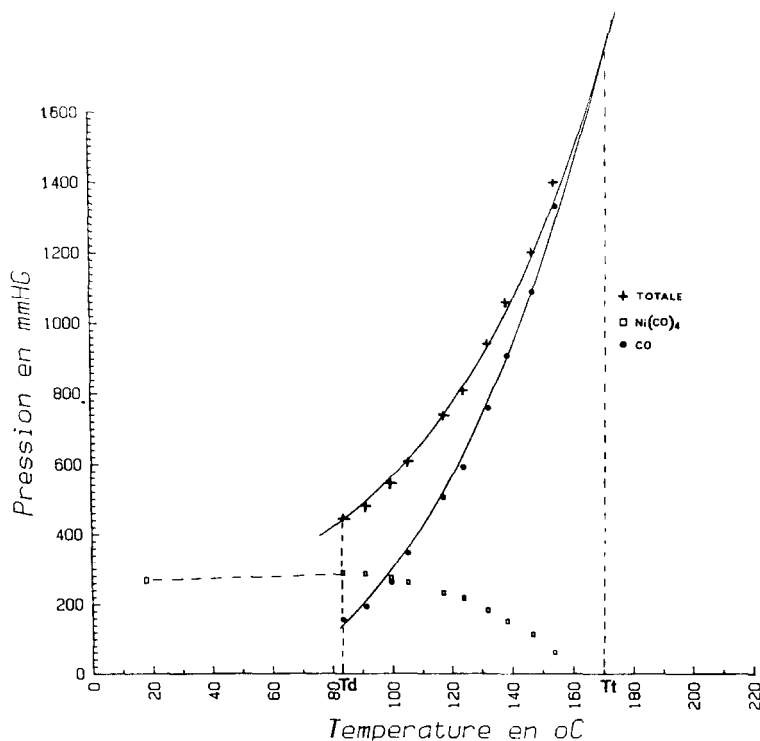


Fig. 9. Représentation de la pression partielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mesurée par absorption IR en fonction de la température.

réaction qui passent par un minimum pour une température de 120°C . A partir des valeurs de K_p on établit, par régression linéaire, la relation

$$\log K_p = \frac{9217}{T} - 21,63$$

TABLEAU 5

Résultats des mesures par spectrométrie IR

T (K)	$P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$ (mm Hg)	P_{CO} (mm Hg)	K_p (p en atm)	$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ (kJ)
356,76	290,17	153,62	0,00437	16,097
364,26	287,56	191,69	0,01070	13,729
372,86	276,51	267,57	0,04223	9,801
379,06	262,97	344,59	0,12214	6,620
390,36	233,45	504,28	0,63103	1,493
397,26	218,57	589,11	1,25532	-0,750
405,16	184,16	755,01	4,01952	-4,681
411,46	152,57	905,52	10,03881	-7,882
419,86	115,50	1084,74	27,30737	-11,533
427,76	61,39	1330,27	116,20392	-16,895

TABLEAU 6

Données thermodynamiques utilisées dans nos calculs

	$S_m^\ominus(298,15\text{ K})$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$C_p = (A + B) \times 10^{-3} T + C \times 10^5 T^{-2}$ $+ D \times 10^{-6} T^2$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)				Références
		A	B	C	D	
CO _(g)	197,56 ± 0,03	25,84	6,56	-1,11	-0,98	[20-21]
Ni _(s) α	29,85 ± 0,08	54,18	-96,2	-8,20	115,48	[22]
Ni(CO) _{4(g)}	417,35	129,6	118,6	-113,2	-77,25	Nos valeurs

à partir de laquelle on déduit à 388 K, température moyenne dans le domaine étudié, la valeur de l'enthalpie standard de la réaction

$$\Delta_r H_m^\ominus(388\text{ K}) = 161,6\text{ kJ mol}^{-1}$$

et par suite, la valeur de la variation d'entropie de la réaction dans les mêmes conditions de température s'établit à

$$\Delta_r S_m^\ominus(388\text{ K}) = 411,96\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

En utilisant "la 3ème loi" nous obtenons la valeur suivante de l'enthalpie de réaction à 298 K

$$\Delta_r H_m^\ominus(298,15\text{ K}) = 158,11\text{ kJ mol}^{-1}$$

valeur obtenue en éliminant les données qui ne se trouvent pas alignées dans l'application précédente de la méthode de "la 2ème loi" et en utilisant les données du Tableau 6.

Résultats de manometrie de Bourdon

Contrairement aux deux méthodes spectroscopiques précédentes qui donnent directement les valeurs des pressions partielles, on ne peut mesurer par manométrie de Bourdon que la pression totale.

TABLEAU 7

Résultats des mesures par manométrie de Bourdon

T (K)	$P_{\text{Ni(CO)}_4}$ (mm Hg)	P_{CO} (mm Hg)	K_p (p en atm)	$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ (kJ)
357,86	145,93	117,83	0,00301	17,257
361,26	139,50	149,12	0,00807	14,459
364,16	135,28	172,18	0,01480	12,743
369,96	128,91	209,43	0,03400	10,391
376,46	119,93	257,09	0,08298	7,783
380,26	110,95	299,41	0,16501	5,691
384,96	102,56	342,26	0,30479	3,799
389,56	86,14	417,72	0,80518	0,701
396,36	63,90	520,40	2,61461	-3,164
402,86	52,42	577,43	4,83125	-5,270
407,66	42,66	626,90	8,24767	-7,144

Pour déterminer les pressions partielles de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et de CO , nous avons les deux relations suivantes satisfaites à toutes températures

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} \quad (1)$$

$$\frac{P_0 T}{T_0} = P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} + \frac{1}{4} P_{\text{CO}} \quad (2)$$

P_0 étant la pression initiale de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à la température T_0 de remplissage.

Nous avons résumé les résultats obtenus au cours d'une expérience pour laquelle nous avons $P_0 = 132,8$ torrs et $T_0 = 18^\circ\text{C}$ dans le Tableau 5. Nous observons que l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_m^0(T)$ change de signe à 120°C , valeur identique à celle que nous avons mise en évidence par spectrométrie IR. Nous déduisons de $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ la valeur moyenne de l'enthalpie de réaction à 298 K en utilisant la méthode de "la 3ème loi"

$$\Delta_r H_m^0(298,15 \text{ K}) = 157,86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour obtenir cette valeur, nous avons éliminé les valeurs qui ne se trouvaient pas alignées dans l'application graphique de la méthode de "la 2ème loi". Avec cette dernière, nous obtenons par régression linéaire la relation suivante:

$$\log K_p = \frac{9754}{T} - 21,70$$

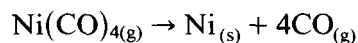
conduisant aux valeurs suivantes:

$$\Delta_r H_m^\ominus(384 \text{ K}) = 162,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(384 \text{ K}) = 413,42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Détermination de l'enthalpie de formation de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$

La détermination de l'enthalpie de la réaction de décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à 298,15 K d'après



nécessite la connaissance des données thermodynamiques résumées dans le Tableau 6 que nous avons déjà dû utiliser en appliquant la méthode de "la 3ème loi".

Dans le tableau suivant, nous résumons les résultats des différentes études thermodynamiques effectuées

Techniques utilisées		$\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ kJ mol^{-1}	$\Delta_r S_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Raman	(3ème loi)	159,2	
Infra-rouge	(3ème loi)	158,11	
	(2ème loi)	162,97	417,69
Tensimétrie	(3ème loi)	157,86	
	(2ème loi)	163,93	418,86

Nous constatons que les différentes valeurs de $\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K})$ déterminées par les trois techniques utilisées sont très proches l'une de l'autre: nous pouvons faire la moyenne entre elles et considérer que l'enthalpie de la réaction étudiée est égale à

$$\Delta_r H_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = 160,41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D'autre part, nous pouvons aussi effectuer la moyenne des valeurs de l'entropie de réaction obtenues par application de la méthode de "la 2ème loi"

$$\Delta_r S_m^\ominus(298,15 \text{ K}) = 418,27 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Par application de la loi de Hess, nous pouvons déterminer l'enthalpie standard de formation de $\text{Ni(CO)}_{4(g)}$ qui nécessite la connaissance de l'enthalpie standard de formation du monoxyde de carbone [20]

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, g, 298,15 \text{ K}) = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d'où nous tirons

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ni(CO)}_4, g, 298,15 \text{ K}) = -(602,7 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

De la même manière nous pouvons calculer l'entropie absolue de Ni(CO)_4 à partir des valeurs des entropies de CO et du nickel solide données dans le Tableau 6. Nous obtenons la valeur

$$S_m^\ominus(\text{Ni(CO)}_4, g, 298,15 \text{ K}) = (401,8 \pm 12) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

voisine de celle déterminée à partir des données de spectrométrie de vibration.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons déterminé les données thermodynamiques du nickel tétracarbonyle sous forme gazeuse par trois techniques différentes: spectrométrie de diffusion Raman, spectrométrie d'absorption infrarouge et manométrie de Bourdon. Les résultats expérimentaux obtenus conduisent par les méthodes de calcul habituelles des "2ème et 3ème lois" à la valeur suivante de l'enthalpie standard de formation de $\text{Ni(CO)}_{4(g)}$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ni(CO)}_4, g, 298,15 \text{ K}) = -(602,5 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

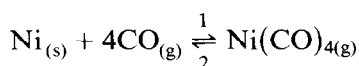
L'entropie absolue de Ni(CO)_4 déterminée par l'interprétation des spectres de vibration de $\text{Ni(CO)}_{4(g)}$ a pour valeur

$$S_m^\ominus(\text{Ni(CO)}_4, g, 298,15 \text{ K}) = 417,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Par la même méthode, nous avons pu déterminer la capacité thermique de $\text{Ni(CO)}_{4(g)}$

$$C_{p,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 129,6 + 118,6 \times 10^{-3}T - 113,2 \times 10^5 T^{-2} - 77,25 \times 10^{-6}T^2$$

La réaction de formation du composé étudié se produit avec une cinétique lente, à partir du nickel et du monoxyde de carbone [9]. Pour notre part nous avons constaté une décomposition rapide de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ conduisant à un dépôt de nickel très adhérent aux parois et peu réactif. De plus nous avons observé par spectrométrie d'absorption infrarouge le dioxyde de carbone en faible quantité dont la présence ne s'explique pas de façon simple. La convergence des mesures de pressions partielles des espèces gazeuses par des méthodes aussi différentes que la tensimétrie de Bourdon et les spectrométries de vibration nous conduisent à écrire, comme il est admis dans la littérature, que l'équilibre représenté par l'équation



existe, bien que la réaction dans le sens 1 ait lieu beaucoup plus difficilement que celle s'effectuant dans le sens 2. De plus la convergence entre les valeurs de l'entropie de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gazeux déterminées à partir de ses spectres de vibration d'une part, par la méthode de "la 2ème loi" d'autre part, est un argument supplémentaire en faveur de l'existence de l'équilibre chimique précédent.

REMERCIEMENTS

Ce travail a reçu l'aide financière du Centre National d'Etudes Spatiales que nous tenons à remercier.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L.Th. Reicher, Werken von het genoatschap..., Serie 2, II, Amsterdam, 1896.
- 2 A. Mittasch, Z. Phys. Chem., 40 (1902) 1.
- 3 International Mond Company Ltd, Communication privée citée par J.E. Spice, L.A.K. Staveley et G.A. Harrow, J. Chem. Soc. (1955) 100.
- 4 J.R. Tomlinson, Abstr. of 125th Meeting of Am. Chem. Soc. 18-Q, 1954.
- 5 B.F. Ormont et E.I. Smagina, Zh. Obshch. Khim., 25 (1955) 224; J. Gen. Chem. (USSR), 25 (1955) 207.
- 6 K.W. Sykes et S.C. Townshend, J. Chem. Soc., (1955) 2528.
- 7 A.K. Fisher, F.A. Cotton et G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 2044.
- 8 A.Ya. Kipnis, Zh. Neorg. Khim., 7 (1962) 1500.
- 9 H. Trivin, Thèse, Grenoble, 1973.
- 10 I. Barin et O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 11 H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem., 493 (1982) 17.
- 12 B.L. Crawford et P.C. Cross, J. Chem. Phys., 6 (1938) 525.
- 13 M. Bigorgne, J. Inorg. Nucl. Chem., 8 (1958) 113.
- 14 M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim., (1960) 1896.
- 15 L.W. Ross, F.H. Haynie et R.F. Hochman, J. Chem. Eng. Data, 9 (1964) 339.

- 16 Y. Monteil, P. Raffin et J. Bouix, *Spectrochim. Acta*, en cours de publication.
- 17 JANAF Thermochemical Tables, 2nd edn., N.B.S. 37, Washington, DC, 1976.
- 18 P. Raffin, mémoire de D.E.A., Lyon, 1985.
- 19 L.O. Brockway et P.C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 828.
- 20 Final Set of Key Values, Part 1, *Codata Bulletin* 5, 1971.
- 21 JANAF Thermochemical Tables PB 168-370, PB 168-370-2, PB 168-370-3.
- 22 R. Hultgreen, R.L. Ott et K.K. Kelley, *Thermodynamic Properties of Metal and Alloys* (supplément), Wiley, Berkeley CA, 1971.