

La thermogravimétrie et les méthodes associées en cinétique chimique hétérogène *

par Pierre Barret

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides,
associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Mirande,
21000 Dijon)



La pesée continue est une méthode analytique pratique pour étudier la cinétique d'une réaction chimique dans un système hétérogène, particulièrement lorsqu'il s'agit d'un système solide-gaz. Nous nous proposons de montrer cependant que cette méthode thermogravimétrique, bien que fort intéressante, doit en général être complétée par des méthodes associées utilisées soit séparément soit groupées au sein du même réacteur ou dans une cellule adjacente.

Plusieurs exemples de réalisations expérimentales et d'études cinétiques

sont donnés comme illustration.

Thermogravimétrie et méthodes associées

Le réacteur idéal pour la mesure directe des vitesses de réaction est un réacteur ouvert, isotherme et isobare fonctionnant en régime permanent et dans lequel la composition est partout la même par suite d'un mélange parfait. Un tel réacteur est appelé réacteur ouvert continu et agité ou plus simplement « réacteur continu agité ».

Le problème est de savoir avec quelle approximation il est possible de réaliser des réacteurs s'approchant de cette définition idéale pour mesurer des vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes, surtout lorsque l'organe de détection de l'avancement est un dispositif de pesée continue.

Dans un tel dispositif, le réacteur est ouvert, en principe isotherme et isobare, continu, mais non agité car, d'une part le lit est nécessairement fixe (c'est l'échantillon solide disposé sur le plateau de la balance) et l'atmosphère est statique. Toutefois, le réacteur peut être considéré comme en partie agité si, bien que le lit reste fixe, le régime est rendu dynamique par réalisation d'une circulation du gaz. Le régime statique est acceptable lorsque le système comporte un seul gaz, mais un régime dynamique s'impose lorsque le système comporte plusieurs gaz, qu'il s'agisse d'un gaz réactif et d'un gaz produit de réaction ou d'un gaz réactif ou produit dilué dans un gaz inerte.

Toutefois, l'établissement de la circulation du gaz est peu compatible avec une balance monoplateau; il est alors préférable d'utiliser une balance symétrique en réalisant un montage dans lequel l'action du flux gazeux se partage de façon équivalente entre les deux plateaux. Il existe de nombreux dispositifs de pesée : pesons à ressort de silice ou à ressort métallique, balances de torsion, balances à fléau, avec un seul ou avec deux plateaux, balances de zéro, dispositif à quartz résonnant, etc...

En ce qui concerne les instruments de mesure, la situation la plus favorable est réalisée lorsqu'on peut les placer dans le réacteur lui-même. On a représenté par exemple sur la figure 1 un système fermé tel qu'une balance à hélice de silice et un dispositif d'analyse thermique différentielle (1) sont placés à l'intérieur du réacteur constitué par une enceinte isotherme. En revanche, la jauge à ionisation branchée sur une canalisation qui la relie au réacteur est un exemple de dispositif de mesure dans une cellule adjacente.

Nous décrivons brièvement un autre exemple de montage réalisé au laboratoire par N. Gérard et associant la thermogravimétrie et la diffraction sous pression contrôlée (2). La figure 2 en donne le schéma qui comporte essentiellement l'enceinte à atmosphère contrôlée pour la diffraction des rayons X Barret et Gérard (3, 4), un goniomètre θ - θ et une microbalance de zéro dont le porte-échantillon est placé au-dessus du plan du fléau dans l'axe de la cellule de diffraction.

* Exposé présenté à la « Conférence de thermocinétique » organisée, les 4 et 5 mars 1976 à Cadarache, par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. sur le thème : *Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.*

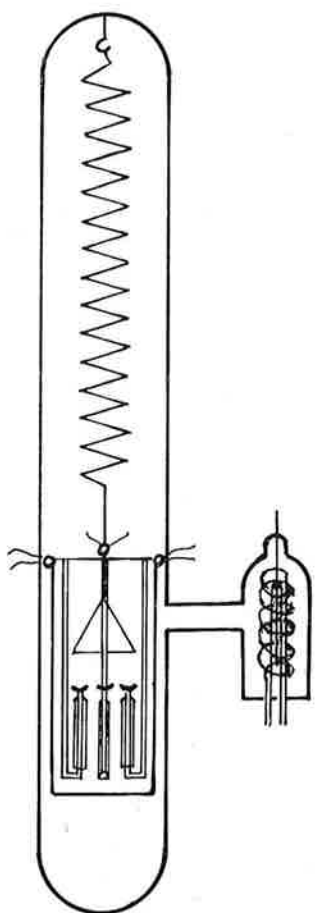


Figure 1. Exemple de dispositif de mesure à l'intérieur d'un réacteur (ATD et ATP) et d'une cellule de mesure adjacente pour la pression.

L'ensemble de thermogravimétrie est contenu dans une enceinte thermostabilisée en forme de cloche. Une membrane thermostatique relie, de manière étanche, l'enceinte de la thermobalance et la cellule diffractométrique et sert de passage au porte-échantillon tout en permettant des déplacements relatifs du goniomètre et de l'ensemble de thermogravimétrie de quelques millimètres pour effectuer les réglages de position. Le module de pesée est issu de la balance de zéro à compensation des variations de masse et à détection de position par cellules photorésistantes commercialisée sous le nom d'« électrodyn » par la Société Setaram. Ce module de base a été modifié pour être suspendu sous sa platine support et recevoir l'échantillon à

l'extrémité d'une canne en alumine de 150 mm de hauteur. Cette canne, de 3 mm de diamètre, contient le thermocouple. L'équipage est suspendu au fléau par un étrier et équilibré par un contrepois qui maintient l'ensemble vertical. Un contrepois symétrique est placé à l'autre extrémité du fléau (Photo 1).

Il convient également de mentionner, comme exemple plus classique, l'association de la thermogravimétrie et des mesures de susceptibilité magnétique (5).

Naturellement, de nombreux autres moyens d'investigation peuvent être associés à la thermogravimétrie, généralement de façon séparée, notamment la microscopie optique et électronique à balayage, la sonde à émission X, la diffraction des électrons, les différents types de spectroscopie, la microcalorimétrie, etc...

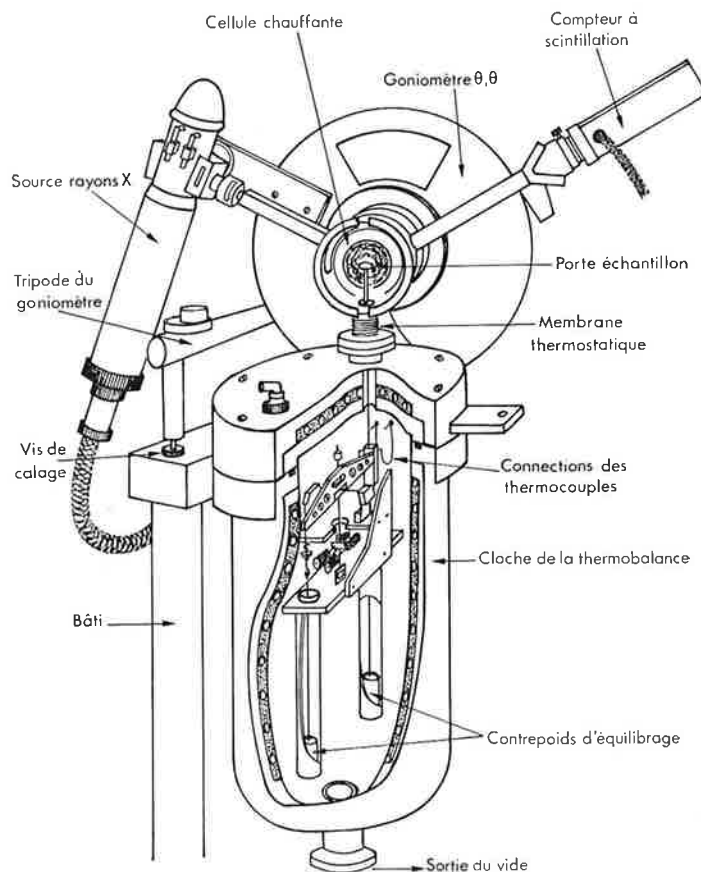


Figure 2. Schéma du montage réalisé pour associer la thermogravimétrie et la diffraction des rayons X sous pression contrôlée.

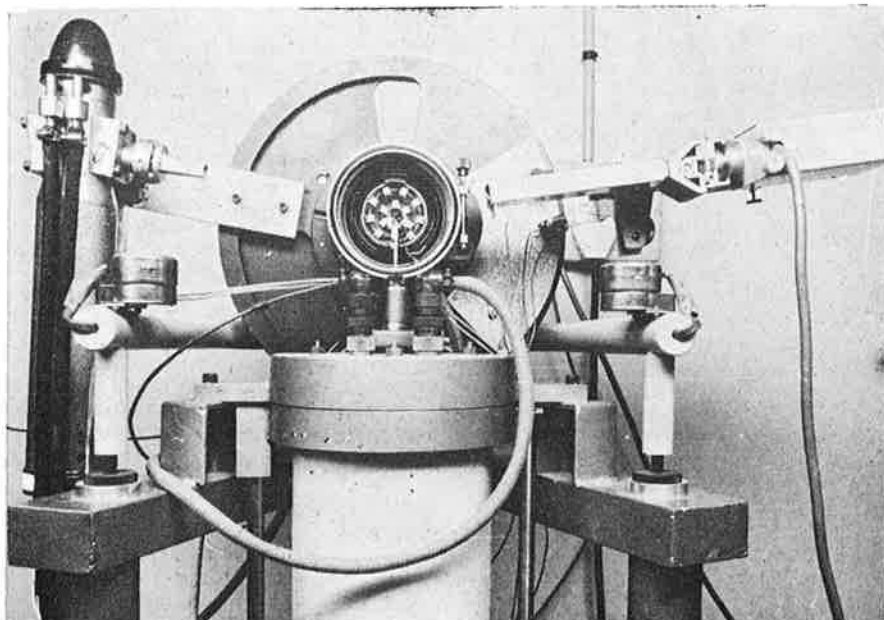


Photo 1 : Enceinte à atmosphère contrôlée pour la diffraction des rayons X, utilisable avec A.T.D. couplée ou associée à la pesée continue. On voit de face, ouverte, l'enceinte de diffraction Barret et Gérard commercialisée par la C.G.R.

Signification de la vitesse de variation de masse

Dans un système ouvert, la variation de la masse totale du système pendant le temps dt est égale à la masse reçue par ce système du monde extérieur, qu'il soit le siège d'une réaction unique ou de plusieurs réactions simultanées. En effet, si la réaction est isolée, l'accroissement dm_i de la masse du constituant i pendant le temps dt est la somme des accroissements dus aux réactions chimiques internes du système et à l'apport extérieur en constituant i pendant le temps dt . Nous noterons cet apport $d_e m_i$ (6). L'accroissement de la masse ou du nombre de moles du constituant i dû à la réaction chimique interne est donné par les mêmes formules que dans les systèmes fermés. Il en résulte qu'au total

$$dm_i = v_i M_i d\xi + d_e m_i$$

ou encore

$$dn_i = v_i d\xi + d_e n_i$$

On en tire la vitesse de réaction sous la forme

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \left[\frac{dn_i}{dt} - \frac{d_e n_i}{dt} \right]$$

La vitesse de réaction est donc proportionnelle à la différence des vitesses d'accroissement du nombre de moles du constituant i du fait de la réaction interne et du fait de l'apport extérieur.

1. Réactions simultanées.

Si le système ouvert est le siège de plusieurs réactions simultanées, l'application du même raisonnement permet d'écrire que l'accroissement de la masse du constituant i pendant le temps dt est

$$dm_i = \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} + d_e m_i$$

Comme il s'agit d'un système hétérogène, on peut écrire

$$v_{i\rho} = \sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha}$$

On aura donc entre les vitesses $d\xi_{\rho}/dt$ des r réactions et les vitesses d'accroissement du nombre de moles du constituant i du fait des réactions internes et de l'apport extérieur, la relation

$$\sum_{\rho} v_{i\rho} \frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{dn_i}{dt} - \frac{d_e n_i}{dt}$$

La variation de la masse totale du système ouvert pendant le temps dt se met alors sous la forme

$$dm = \sum_i \sum_{\rho} d_e m_i = \sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} + \sum_i d_e m_i$$

Il est facile de voir que

$$\sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} = \sum_{\rho} \left(\sum_i v_{i\rho} M_i \right) d\xi_{\rho}$$

Exemples

Nous prendrons nos exemples dans des réactions solide-gaz se caractérisant par un processus d'accumulation-résorption. Les systèmes chimiques correspondants comprennent au moins une phase solide initiale et une phase solide produite par une réaction mettant en jeu un ou plusieurs gaz.

1. Réactions complexes

Premier exemple : réduction de l'anhydride tungstique WO_3 par l'hydrogène.

Ce travail a été effectué au laboratoire par L. C. Dufour (7, 8). On obtient par pesée continue, à pression constante et pour une suite de températures, le faisceau de courbes représentées sur la figure 3, ces courbes ont une allure sigmoïde. Mais si l'on fait parallèlement une étude de l'évolution des phases par diffraction des rayons X, on obtient alors le diagramme de la figure 4 où il apparaît clairement que le passage

de WO_3 au tungstène α n'est pas direct, mais qu'il se fait par l'intermédiaire des phases $WO_{2,90}$ ($W_{20}O_{58}$), de la phase β tungstène et même de la phase WO_2 . En ce qui concerne cette dernière, il a été montré par la suite que sa formation transitoire était en relation avec l'épaisseur de la couche d'anhydride tungstique et donc avec l'écoulement de la vapeur d'eau. Les études par diffraction des rayons X nécessitaient que l'on conservât une certaine épaisseur de lit. Par conséquent, dans le domaine de température et de pression considéré, la réaction de réduction peut s'écrire sous forme de trois réactions simultanées (tableau I) ayant chacune leur propre degré d'avancement ξ_{ρ} . On a donc affaire à des réactions s'effectuant par des voies parallèles et consécutives et formant un réseau. Les courbes données directement par pesée continue sont bien en relation avec l'évolution globale du système, mais elles ne peuvent pas être considérées comme des courbes d'avancement car la réaction n'est pas stœchiométriquement simple et chacune des réactions composantes a son propre degré d'avancement.

$$0 = \sum_i v_{i\rho} M_i$$

relation qui exprime la conservation de la masse au cours de chacune des r réactions dont les équations stœchiométriques sont

$$0 = \sum_i \sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha} A_i = \sum_i v_{i\rho} A_i \quad (\rho = 1, 2 \dots r)$$

Par suite,

$$\sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} = 0$$

Finalement, on obtient

$$dm = \sum_i d_e m_i = d_e m$$

ce qui démontre la proposition.

En d'autres termes, la pesée continue est capable de traduire la cinétique d'échange de masse entre le système ouvert et le monde extérieur, mais elle est incapable d'exprimer la répartition des masses entre plusieurs phases solides ou, d'une façon plus générale, entre les phases condensées appartenant au système.

2. Réactions stœchiométriquement simples

Même dans le cas où l'on a toutes les chances de penser que la réaction étudiée est stœchiométriquement simple (ou isolée), il n'est pas certain, tout au moins dans les réactions du type accumulation-résorption, que le résidu solide restant après le départ du gaz ou que le composé obtenu par combinaison du gaz se trouve sous forme de la phase finale de moindre enthalpie libre.

La vieille règle des degrés d'oxydation d'Ostwald, d'après laquelle des phases instables apparaissent avant les phases stables, est presque toujours vérifiée et il peut arriver que la transformation s'arrête à une phase intermédiaire instable. Il se peut aussi que la phase n'ait pas changé de structure et qu'elle corresponde approximativement à la formule du composé final. C'est le cas, par exemple, pour l'oxydation de la magnétite en $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Il s'agit alors d'une phase non stœchiométrique étendue. Donc, la réaction peut se prolonger dans le temps en mettant en jeu des processus de transformation du type solide-solide pour aboutir à la phase finale thermodynamiquement stable. Ceci échappe bien entendu à la balance. On peut donc dire que, dans les réactions stœchiométriquement simples, la pesée donne bien une mesure de l'avancement à condition de ne pas définir l'état final au point de vue structural; encore, cette affirmation doit-elle être tempérée car il arrive fréquemment que des traces du constituant gazeux qui subsistent dans le solide stabilisent la phase de telle sorte que le passage de celle-ci à la phase thermodynamiquement stable soit accompagné d'une très faible variation de masse pouvant même passer inaperçue si l'organe de détection manque de sensibilité. C'est le cas pour certains hydrates. C'est également vrai pour les traces d'oxygène qui stabilisent la phase tungstène β que nous écrirons βWO_2 . C'est donc au niveau de l'interprétation que le discernement s'impose.

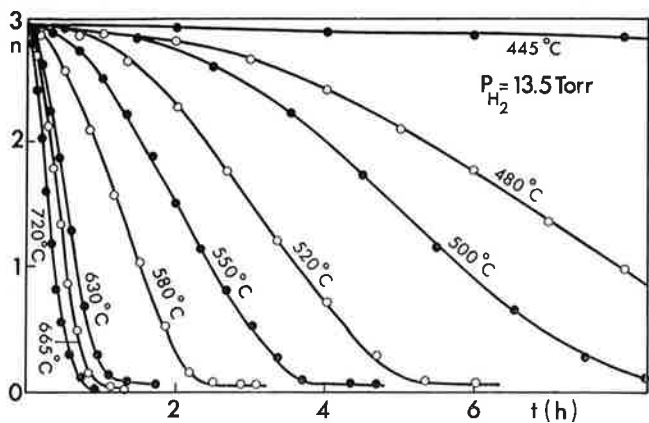


Figure 3. Réduction de l'anhydride tungstique WO_3 par l'hydrogène : courbe d'évolution globale à différentes températures.

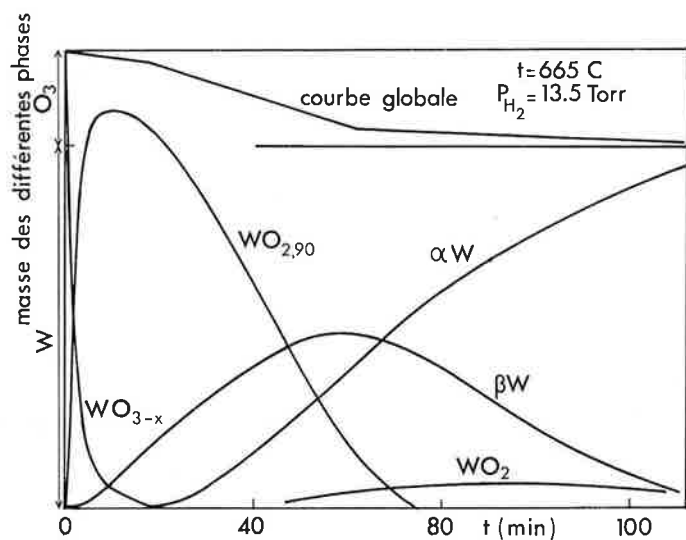


Figure 4. Phases intermédiaires en cours de réduction de WO_3 par H_2 .

Tableau I.

$\rho = (1)$	$20 WO_3 + 2 H_2 \rightarrow W_{20}O_{58} + 2 H_2O$
$\rho = (2)$	$W_{20}O_{58} + (58 - 20\varepsilon) H_2 \rightarrow 20 \beta WO_3 + (58 - 20\varepsilon) H_2O$
$\rho = (3)$	$\beta W \rightarrow \alpha W (\beta WO_3 \rightarrow \alpha W + \varepsilon/2 O_2)$
(1) et (2)	parallèles (H_2)
	successives ($W_{20}O_{58}$)
(2) et (3)	successives

Deuxième exemple : oxydation de certains sulfures métalliques.

Le grillage de sulfures métalliques comme Ni_3S_2 ou NiS (9, 10) met également en œuvre un réseau complexe de réactions avec apparition de phases solides intermédiaires dont on peut suivre l'évolution par analyse radiocristallographique comme le montre la figure 5.

Dans les deux exemples précédents, il est bien évident que la thermogravimétrie seule est incapable de fournir de plus amples renseignements, en particulier de donner le degré d'avancement propre à chacune des réactions composantes et qu'il faut pour cela mettre en œuvre d'autres méthodes simultanées, soit associées soit autonomes.

Troisième exemple : déshydratation du trimétaphosphate de lanthane trihydraté.

Cet exemple, comme les précédents, montre la nécessité d'une utilisation simultanée de la thermogravimétrie et de la diffractographie des rayons X. En outre, il illustre l'intérêt qu'il y a à utiliser la thermogravimétrie en montée linéaire de température en tant que méthode analytique

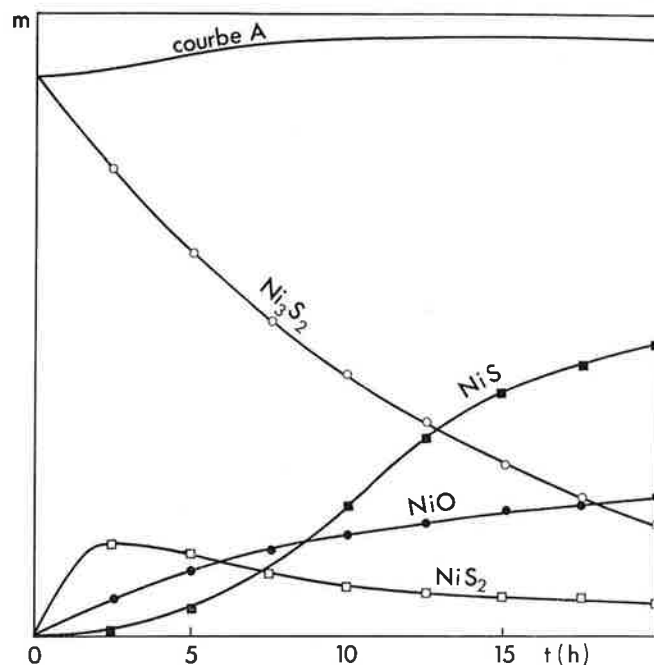


Figure 5. Exemples de phases intermédiaires suivies par diffraction des rayons X au cours de l'oxydation de Ni_3S_2 .

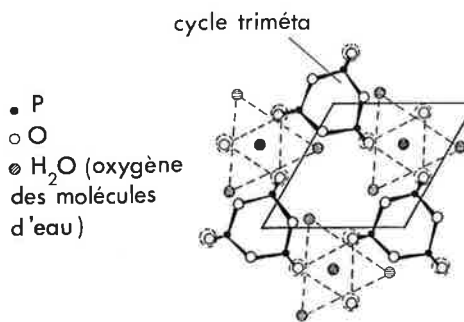


Figure 6. Canal dans la structure du trimétaphosphate de lanthane.

préliminaire à l'étude cinétique. Dans cette réaction, étudiée au laboratoire par M. H. Simonot et D. Gobled (11), on pouvait s'attendre au passage direct de l'hydrate en $3 H_2O$ au composé anhydre car les études structurales, figure 6, montraient que les trois molécules d'eau étaient logées dans un canal (12). Cela permettrait également de supposer que le système constitué par les solides et la vapeur d'eau serait divariant. La thermogravimétrie classique, isobare ($P_{(H_2O)} = 16$ torr) et en température linéairement croissante entre 25 et 400 °C, à raison de 20 °C par heure, et éventuellement de 5 °C par heure, avec une thermobalance à hélice de silice sur un montage sans graisse, avait donné le thermogramme de la figure 7. On remarque, dans la zone I, le départ de 0,5 molécule d'eau entre les degrés d'hydratation 3 et 2,5 et entre les températures de 20 et 120 °C. L'étude radiocristallographique parallèle met en évidence la conservation du spectre initial de raies et, donc, de la phase solide telle qu'elle existe.

On note à 120 °C, dans la zone II, un départ brutal de 1,5 molécules d'eau, ce qui fait passer le degré d'hydratation de 2,5 à 1. Le diffractogramme correspondant montre que cette déshydratation très rapide n'est pas accompagnée d'une transformation du réseau qui subit seulement une légère contraction lorsque le degré d'hydratation est devenu inférieur à 1 H_2O . Cette contraction se traduit par un faible déplacement des raies du spectre.

Dans la zone III, l'élévation de température jusqu'à 400 °C conduit à la perte de la dernière molécule d'eau de façon continue. Ce départ d'eau est accompagné d'une disparition progressive des pics de diffraction, mais il est nécessaire que la température s'élève jusqu'à près de 500 °C pour que le résidu déshydraté se transforme en polyphosphate $(PO_3^-)_n$. Si on utilise maintenant le montage en cinétique isotherme-isobare, on obtient les courbes d'évolution données pour différentes températures sur la figure 8. La courbe I correspond à un état d'équilibre divariant auquel le système parvient rapidement par élévation de sa température de l'ambiante à 50 °C sous une pression de vapeur d'eau de 16 torr.

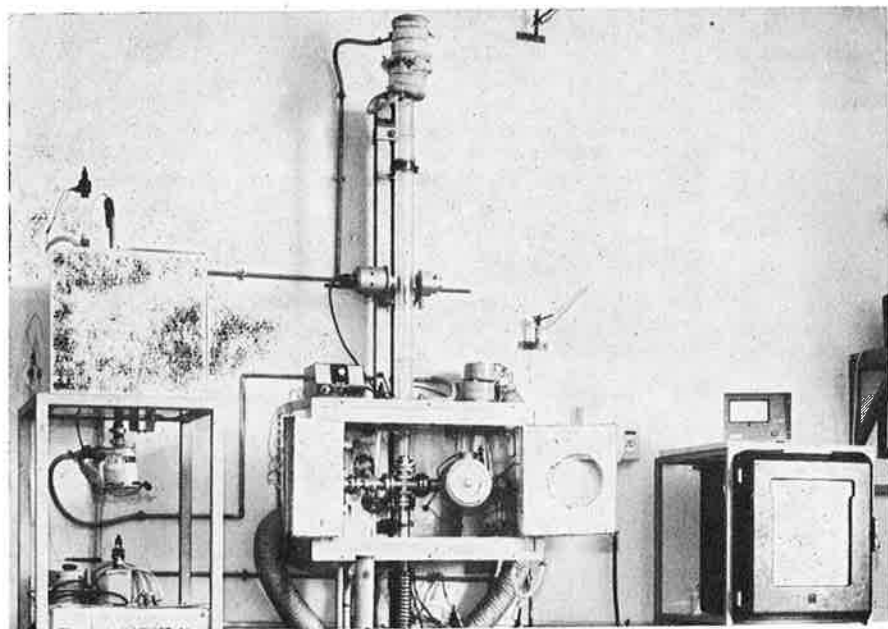


Photo 2 : Microthermobalance à hélice de silice (Type Mac Bain) montée sans graisse (joints métalliques) avec le système d'enregistrement optique mis au point par l'auteur. Le tube de la balance est à double paroi avec circulation d'eau de thermorégulation. La jonction avec le four et les canalisations de mesure de pression et d'introduction des gaz (le croisillon) est dans un thermostat.

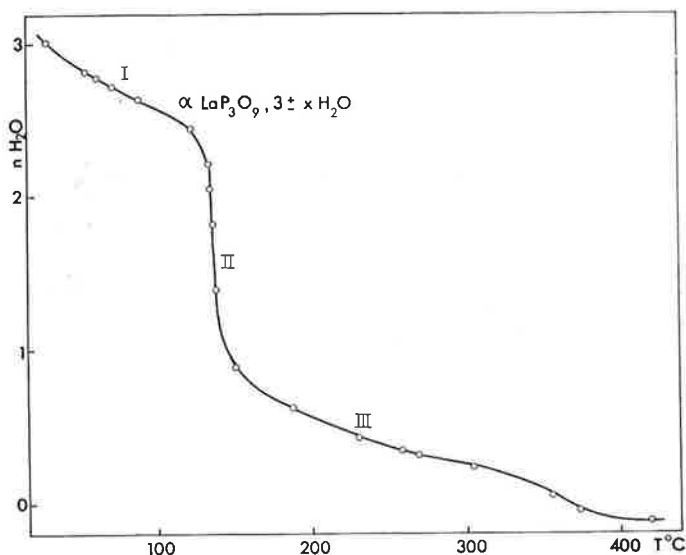


Figure 7. Thermogramme en température linéaire croissante de la déshydratation du trimétaphosphate de lanthane.

Si, par contre, le produit initial, c'est-à-dire le trimétaphosphate appelé également tricyclophosphate en $3 \text{ H}_2\text{O}$, est brusquement porté de l'ambiante à 130°C , sous la même pression de vapeur d'eau (16 torr), on observe une déshydratation très rapide correspondant à la branche descendante de la courbe II (marquée A), puis un palier dans la région marquée B; mais ce palier est de courte durée et le fait nouveau inattendu, c'est la reprise spontanée de masse (branche ascendante de la courbe II, marquée C); au bout de 28 h environ, la courbe II se termine par un palier (marqué D). Les données apportées par le diffractogramme sont les suivantes :

Le long de la branche descendante jusqu'au point B, la structure se conserve. Le long du palier au-delà du point B, les pics de diffraction disparaissent progressivement et, à l'instant où s'amorce une reprise de masse, des pics de diffraction du monophosphate de lanthane LaPO_3 anhydre et monoclinique apparaissent.

Quels sont les processus réactionnels? Sur le pseudopalier, dans la région du point B, il existe un état d'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau dans le cristal :



Au début de la reprise de masse, les cycles du tricyclophosphate s'ouvrent en libérant l'anhydride phosphorique suivant la réaction

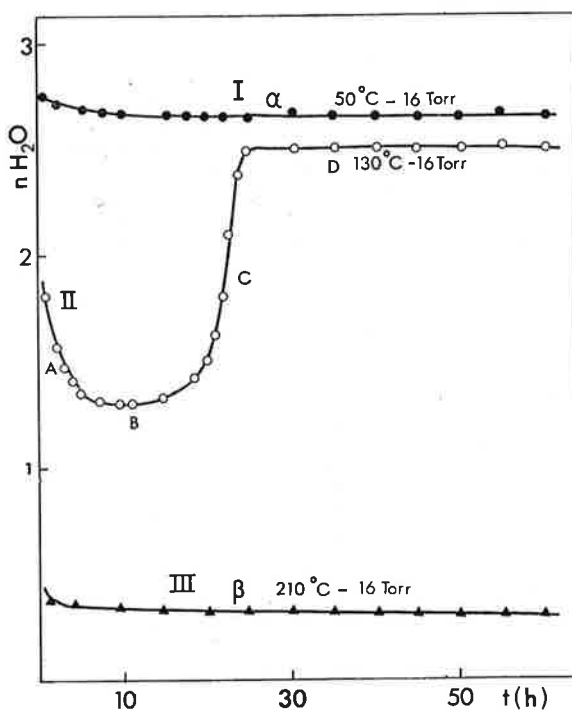
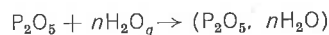
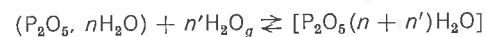


Figure 8. Isotherme-isobare d'avancement de la décomposition thermique du trimétaphosphate de lanthane.

Le produit obtenu est donc du monophosphate monosodique et la réhydratation de P_2O_5 est très rapide



La parenthèse rappelle qu'il s'agit certainement d'un mélange d'acides méta, pyro, etc... mais le produit, s'il correspond à la formule brute indiquée, se présente comme amorphe aux rayons X. Étant donnée la rapidité de la réhydratation de P_2O_5 , on peut dire que la courbe enregistrée traduit la cinétique d'ouverture des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Une fois atteint le palier D de la courbe II, on peut vérifier, en changeant un peu les conditions dans un sens et dans l'autre, qu'il existe un état d'équilibre entre les différentes formes d'acides phosphoriques et la vapeur d'eau, ce que nous noterons



Enfin, si l'on porte l'échantillon initial à une température nettement plus élevée telle que 210°C , sous 16 torr (courbe III), on obtient, à

nouveau un palier d'équilibre correspondant au domaine $0,3 \text{ H}_2\text{O}$ — sel anhydre.

La forme anhydre donne toujours le spectre du trimétaphosphate avec un léger déplacement des raies dû à la contraction, comme nous l'avons expliqué plus haut. Le produit n'est donc pas reconstruit en polyphosphate $(\text{PO}_3^-)_n$ en chaîne. Pratiquement, le système est divariant comme c'était déjà le cas sur le palier de la courbe I.

Ainsi, dans ce cas, il n'y a pas d'ouverture des cycles.

La brusque montée à 210° à l'action d'une trempe. La coupure des cycles n'a pas le temps de se faire car c'est une réaction dont les constantes de vitesse sont certainement très faibles par rapport à celles de la déshydratation.

En résumé, lorsqu'on étudie le système en thermogravimétrie classique, avec une montée de température même réduite à 5° par heure, on observe seulement la déshydratation du trimétaphosphate trihydraté en trimétaphosphate presque anhydre avec conservation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, c'est-à-dire les ions tricyclophosphates non coupés. En revanche, dans une expérience de cinétique de déshydratation isotherme-isobare dans laquelle l'échantillon est brusquement porté à une température donnée, sous pression de vapeur d'eau constante (16 torr), a) dans des conditions moyennement éloignées de l'équilibre, par exemple 130° , on provoque l'ouverture des cycles. On constate que l'état d'équilibre qu'on avait signalé au point B, sur la courbe II, se situe dans le prolongement des isostères du domaine divariant $3 \text{ H}_2\text{O}$, $2,5 \text{ H}_2\text{O}$; mais du fait que la réaction d'ouverture des cycles se produit, on ne peut plus parler d'un véritable palier d'équilibre. b) Si la température est trop élevée, l'ouverture des cycles n'a plus le temps d'intervenir. En conclusion, cet exemple nous paraît extrêmement intéressant car il s'agit d'une transformation complexe et l'on voit apparaître des réponses nettement différentes par la thermogravimétrie en montée de températures isobares et par ce que nous appellerons la thermogravimétrie isotherme-isobare où on laisse évoluer le système en fonction du temps après lui avoir imposé des contraintes qui l'écartent brusquement de l'équilibre. Ces deux modes d'utilisation de la thermogravimétrie paraissent donc tout à fait complémentaires. Il est certain qu'une troisième méthode analytique structurale, la diffractographie des rayons X, a permis de comprendre les phénomènes. Notons que, dans cette étude, l'analyse thermique différentielle simultanée n'a pas apporté de renseignements complémentaires très intéressants. Dans d'autres cas, l'analyse thermique différentielle se montre au contraire très utile comme méthode associée.

2. Réactions isolées

a. Réactions avec un seul constituant gazeux.

Il n'est pas possible, dans le cadre de cet exposé, de passer en revue les très nombreux exemples de réactions stœchiométriquement simples où la variation de masse permet de suivre correctement le degré d'avancement de la transformation. Naturellement, il est sous-entendu que des précautions élémentaires ont été prises comme celle de s'assurer des risques de sublimation de l'une des phases solides lorsque la température est assez élevée, par exemple, avec des oxydes volatils ou des halogénures ou des risques de condensation et de dépôt sur la nacelle, les fils de suspension et les organes mobiles de la balance. Si l'on prend l'exemple classique de l'oxydation d'un métal comme le nickel, la réaction se traduit par l'équation simple ne comportant qu'un seul constituant gazeux $\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$. En supposant le système ouvert isotherme et isobare, c'est l'apport d'oxygène extérieur qui maintient la pression constante de telle sorte que

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 0$$

Il en résulte que la vitesse de réaction est mesurée par la vitesse d'apport des moles d'oxygène de l'extérieur pour équilibrer la vitesse de consommation de ce gaz par le nickel.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{O}_2}} \frac{d_e n_{\text{O}_2}}{dt} = 2 \frac{d_e n_{\text{O}_2}}{dt}$$

Le résultat obtenu serait le même si, au lieu de se combiner au métal, l'oxygène subissait une simple dissolution comme cela peut arriver pour certains métaux dans un domaine thermodynamique défini. Une dissolution peut aussi se superposer à une oxydation. C'est en particulier le cas pour l'oxydation du zirconium (13).

Cette remarque permet de comprendre la nuance entre l'expression de la vitesse tirée directement de la variation de masse et celle que l'on obtiendrait en se référant directement à la consommation du nickel dont l'apport extérieur est nul. En ce cas,

$$\frac{d_e n_i}{dt} = 0$$

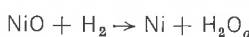
et l'on obtient la même relation que dans un système fermé :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{Ni}}} \frac{dn_{\text{Ni}}}{dt} = - \frac{dn_{\text{Ni}}}{dt}$$

Pour pouvoir admettre que le nickel est bien consommé dans une réaction stœchiométriquement simple conforme à l'équation chimique écrite ci-dessus, il a donc fallu disposer d'autres moyens d'investigation que la seule pesée continue.

b. Réactions avec deux constituants gazeux

Prenons maintenant l'exemple de la réduction par l'hydrogène d'un oxyde métallique comme l'oxyde de nickel en admettant qu'il s'agit d'une réaction stœchiométriquement simple,



Supposons que l'expérience soit faite de telle manière que la pression partielle de l'hydrogène et celle de la vapeur d'eau restent constantes par l'apport du premier gaz et l'élimination du second.

Ces conditions se traduisent par

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = 0$$

En l'absence d'autres moyens appropriés aptes à vérifier que l'hydrogène consommé et la vapeur d'eau éliminée ne servent à rien d'autre qu'à satisfaire l'équation stœchiométrique précédente, on peut tout juste écrire que la pesée continue donne une vitesse

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d_e m_{\text{H}_2}}{dt} - \frac{d_e m_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$$

qui est la différence des vitesses d'échange de l'un et l'autre des constituants gazeux avec l'extérieur. Il se pourrait, par exemple, que de la vapeur d'eau reste piégée dans le solide soit par effet capillaire, s'il est poreux, soit pour donner un hydrate et nous n'aurions plus une réaction stœchiométriquement simple, nous retrouverions un réseau de transformations simultanées.

Si rien d'autre ne se passe que la réaction supposée, on peut alors définir son avancement ξ et écrire que la vitesse de la réaction est égale aux vitesses d'échange de l'un et de l'autre des constituants gazeux avec l'extérieur, vitesses qui sont alors égales entre elles et qui s'écriront

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\nu_{\text{H}_2}} \frac{d_e n_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{d_e n_{\text{H}_2}}{dt}$$

et

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\nu_{\text{H}_2\text{O}_g}} \frac{d_e n_{\text{H}_2\text{O}_g}}{dt} = - \frac{d_e n_{\text{H}_2\text{O}_g}}{dt}$$

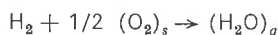
La variation de masse du système dans le temps dt sera

$$dm = \sum_i d_e m_i = M_{\text{H}_2} d_e n_{\text{H}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} d_e n_{\text{H}_2\text{O}_g} = d_e m$$

En combinant les relations précédentes, on obtient

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{(M_{\text{H}_2} - M_{\text{H}_2\text{O}})} \frac{dm}{dt}$$

Nous avons vu que l'avancement mesuré par la balance doit être compris en l'absence de toute hypothèse sur l'état structural des phases solides produites. D'une façon imagée, cela revient à dire que l'on peut considérer le solide formé comme un résidu du solide initial après l'extraction du constituant gazeux (ici l'oxygène). En d'autres termes, la seule réaction chimique qui se passe vraiment vis-à-vis de la pesée continue est la réaction



Si l'on écrit le principe de conservation de la masse pour cette réaction, c'est-à-dire

$$0 = \sum_i \nu_i M_i$$

on obtient

$$M_{\text{H}_2} - M_{\text{H}_2\text{O}} = - \frac{1}{2} M_{\text{O}_2}$$

de sorte que la vitesse de la réaction s'écrit aussi

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{2}{M_{O_2}} \cdot \frac{dm}{dt}$$

et nous pourrions énoncer : la vitesse de la réaction est liée à la variation de masse consécutive à l'extraction de l'oxygène de l'oxyde métallique. Comme autre exemple de réaction stœchiométriquement simple mettant en jeu deux gaz, nous prendrions celui de l'oxydation du disulfure de nickel NiS_2 cubique de type pyrite. Nous avons vu que l'oxydation d'autres sulfures du même métal, comme NiS ou Ni_3S_2 , mettent en œuvre un réseau complexe de réactions. Une étude par thermogravimétrie en montée de température montre que la réaction



se produit sans décomposition du disulfure en-dessous de 300 °C (la limite exacte dépendant de l'état de cristallisation). Les lois d'avancement obtenues (figure 9) obéissent à la loi souvent dénommée improprement « d'ordre deux tiers » par rapport à la masse et que l'on appelle également « de contraction uniforme d'une sphère ». Les isothermes, comme les isobares, se transforment par affinité $\alpha(t) \rightarrow \alpha(kt)$; dans le domaine de pression compris entre 0,25 torr et 12 torr, la vitesse est proportionnelle à $P_{O_2}^{1/2}$. Au-dessus de 15 torr, elle est indépendante de la pression d'oxygène. L'anhydride sulfureux produit subit une adsorption compétitive qui est à l'origine de son influence inhibitrice (14). Cet exemple met en évidence que, quand plusieurs gaz interviennent dans une réaction, le problème de la diffusion mutuelle et de l'uniformisation de composition n'est pas la

seule difficulté à surmonter. Cependant, le problème de l'adsorption et des adsorptions compétitives, en particulier, touche déjà au mécanisme.

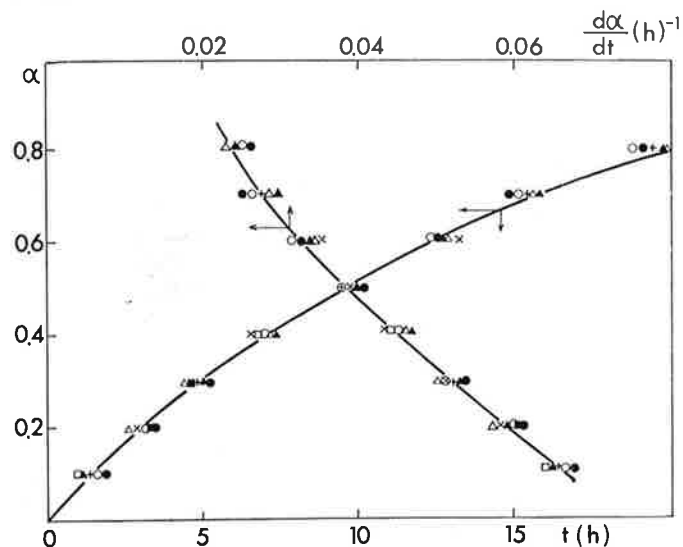


Figure 9. Loi de cinétique de contraction d'une sphère dans l'oxydation de NiS_2 .

Forme des courbes d'avancement et mécanisme

Du fait que la pesée continue, dans le cas d'une réaction solide-gaz stœchiométriquement simple, enregistre seulement la cinétique du dégagement ou de la fixation d'un gaz, est-ce à dire que les courbes d'avancement ne sont pas révélatrices du mécanisme de la transformation dans son ensemble?

Pour qu'il en soit ainsi, il faudrait que l'évolution du « résidu solide » soit sans influence sur la cinétique de l'échange gazeux proprement dit. Il en est rarement ainsi. Même si l'évolution du résidu solide ne constitue pas une étape déterminante et qu'elle ne change en aucune façon la nature de celle-ci ni les conditions thermodynamiques du milieu, elle peut modifier l'aire de l'interface solide-gaz.

Si l'étape déterminante est précisément localisée sur cet interface, sa vitesse par unité de surface demeurera inchangée mais la vitesse globale sera modifiée dans les mêmes proportions que l'aire de l'interface. Or, on peut dire que la plupart des courbes d'avancement obtenues sur un système solide-gaz en régime établi traduisent l'évolution d'une aire d'interface, de l'interface où se trouvent localisées la ou les étapes déterminantes. On peut naturellement rencontrer des cas complexes où deux étapes localisées sur deux interfaces distincts d'extension différente se combinent pour régler l'avancement du système.

A ce dernier cas, se rattache la régulation par la diffusion concernant simultanément toute une famille de surfaces équipotentielles comprises entre deux interfaces.

Nous n'avons pas la place pour développer et illustrer par des exemples toutes ces idées. Rappelons seulement quelques cas très simples : La décomposition d'un grain sphérique solide dont on suit l'avancement par le départ du gaz en pesée continue se traduit souvent par une courbe interprétable par la contraction régulière d'une sphère, c'est-à-dire que la vitesse demeure proportionnelle à l'aire du solide restant, soit à la puissance 2/3 de sa masse. Si, au lieu de grains sphériques, on a des grains plats de faible épaisseur, l'aire restant constante, la vitesse demeure constante. On peut dire que le processus régulateur est localisé à la périphérie de la partie non transformée du solide.

Mais quelle est la nature de ce processus? La difficulté d'identification ne doit pas être sous-estimée. Le départ du gaz est en avance sur la transformation du résidu solide car un grand nombre d'édifices minéraux peuvent résister à une variation de plus ou moins grande amplitude de leur composition; l'écart à la stœchiométrie correspondant peut

dépasser la valeur d'équilibre sans qu'il ne s'y produise de transformation. C'est un état sursaturé. Nous avons construit un modèle dans lequel ces domaines sursaturés constituent la matrice où précipite la phase solide finale (ou une phase intermédiaire) à partir d'un certain degré de sursaturation (15). Un état de régime est susceptible de s'établir lorsque cette précipitation est amorcée et libère de nouvelles portions de surface fraîche où le processus peut recommencer.

Ainsi, dans ce cas, bien que la courbe d'avancement traduise une réaction d'interface, on a le choix comme étape déterminante entre l'adsorption, le transfert interfacial du constituant gazeux, la diffusion qui amène l'écart à la stœchiométrie à une valeur critique de sursaturation où la séparation des germes des somaines sursaturés pour renouveler l'interface.

Bien sûr, des données pour éclaircir ce problème peuvent être acquises à partir de l'interprétation des lois de vitesse, en fonction de la pression notamment, mais elles sont souvent fragmentaires.

Une séparation très rapide de germes de petite taille permettra un renouvellement quasi instantané de l'interface et conduira vraisemblablement à une vitesse constante (loi linéaire ou contraction d'une sphère). Si, au contraire, le réarrangement structural des domaines sursaturés est très échelonné dans le temps, le renouvellement de la surface se fait par les alvéoles que laissent les germes en se séparant de la matrice et l'on peut prévoir que le dégagement gazeux commencera par une bouffée initiale donnée par la surface primitive suivie d'un temps de latence, puis d'une expansion lorsque les germes et donc les alvéoles dont ils se séparent en raison de la diminution de volume se multiplient et, enfin, d'un ralentissement lié à la consommation du solide primitif. Mais, en dehors des processus chimiques, des processus de transfert ou d'écoulement de gaz ou de chaleur peuvent être déterminants.

On peut dire que, quand un système hétérogène est mis hors d'équilibre, après un temps d'accommodation nécessaire pour que les nouvelles conditions s'établissent, il se crée un régime dans lequel certains des facteurs d'action [de la nature d'un potentiel (potentiel chimique, électrique, température, pression, etc...)] qui commandent des étapes de transfert prennent des valeurs uniformes correspondant à des états d'équilibre alors que pour d'autres, des gradients plus ou moins importants s'installent. Ce sont les étapes correspondant à ces derniers qui sont déterminantes.

Écoulement des gaz et transfert de chaleur

Ainsi, lorsque la constante de perméabilité B d'un lit de solide pulvérulent est très grande par rapport aux constantes de vitesse des autres processus et son aire spécifique très petite, la pression dans le lit est pratiquement constante et égale à la pression affichée P_0 .

Les conditions de pression sont les mêmes pour tous les grains du lit

et, s'ils sont de même taille, en admettant en outre la température uniforme, on peut légitimement penser que la décomposition thermique qu'ils subissent est au même taux d'avancement pour tous les grains. La courbe d'avancement obtenue pour l'ensemble des grains est donc un agrandissement fidèle de ce qui se passe pour un grain.

Inversement, si c'est la constante de perméabilité qui doit être considérée comme très petite, un profil de pression s'établit (figure 10), tel que :

$$P = \frac{P_0 + P^e(ch\lambda E - 1)}{ch\lambda E} \quad (16)$$

où

$$\lambda = \left[\frac{v_4 \sigma \rho k_T}{l v_l B} \right]^{1/2}$$

v_4 : coefficient stoechiométrique du gaz produit,
 v_l : coefficient stoechiométrique du solide initial,
 σ : aire spécifique,
 ρ : masse volumique,
 B : perméabilité du lit,
 k_T : constante de vitesse de la réaction chimique
 et la vitesse de décomposition, de la forme $v = k_T (P^e - P)$ (P^e : pression d'équilibre), diminue suivant le niveau des grains dans le lit,

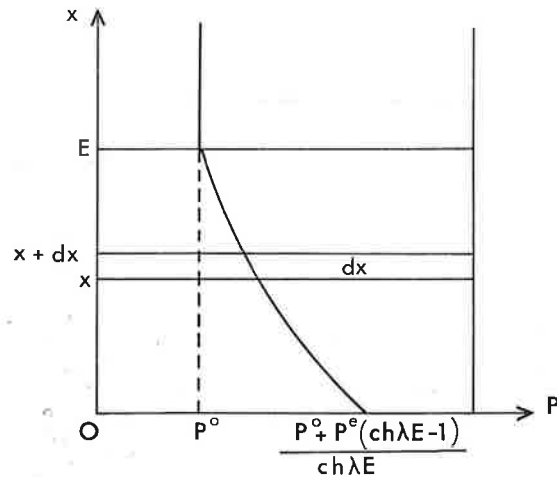


Figure 10. Variation de pression dans un lit de poudre inconsolidé.

Conclusion

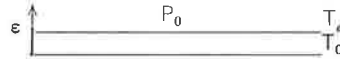
Si la pesée continue constitue un moyen expérimental commode pour suivre la cinétique d'une réaction dans un système solide-gaz, il ne faut pas perdre de vue qu'elle entre dans la catégorie des réacteurs à lit fixe et qu'elle présente les inconvénients de tels réacteurs. Il est donc indispensable de savoir ce que l'on est en mesure d'en obtenir et ne pas vouloir en tirer davantage qu'elle ne peut donner dans les interprétations.

En particulier, il importe, quand on entreprend l'étude cinétique d'un système nouveau, de s'assurer de son degré de complexité, d'en

Le calcul montre que la réaction n'est plus proportionnelle, comme dans le premier cas, à la surface totale des grains (en admettant que l'étape chimique déterminante soit localisée à leur surface), mais tend à devenir proportionnelle à la section droite du lit poreux.

L'utilisation judicieuse d'une balance, qui est nécessairement un réacteur à lit fixe, exige donc que l'épaisseur du lit soit suffisamment petite, cela afin d'éviter que l'écoulement du gaz n'y crée un gradient de pression notable.

Ce qui est vrai pour la perméabilité d'un lit et la pression est vrai pour la conductivité thermique de l'échantillon et la température, mais le problème est moins facile à mettre en équation parce que la chaleur peut être transmise par plusieurs modes simultanés : conduction, rayonnement, convection.



Soit le domaine superficiel de surface A et de faible épaisseur ϵ où la réaction se produit, comme dans le cas de la vaporisation d'un liquide, et soit ΔH l'enthalpie libre molaire de la réaction à la température considérée T_0 .

Supposons que le système ait atteint un régime stationnaire où la température soit maintenue à la cote 0 par contact avec une paroi. Quelle est la température T_ϵ à la cote ϵ coïncidant avec l'interface si la vitesse de la réaction est de la forme

$$v = Aeh \exp\left(-\frac{E}{RT_\epsilon}\right) \left[\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_\epsilon}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) - P_0 \right]$$

En écrivant l'équation du régime permanent avec source, on obtient

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{h}{a} \exp\left(-\frac{E}{RT_\epsilon}\right) \left[\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_\epsilon}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) - P_0 \right] \Delta H$$

où a est la diffusivité thermique de la pellicule.

Malheureusement, même dans ce modèle simplifié à l'extrême, on n'obtient pas, par intégration, une expression analytique de T_ϵ que l'on puisse reporter dans la vitesse et qui donnerait ainsi la loi de vitesse en fonction de la pression.

Il a été cependant établi au laboratoire par M. Lallemand (17) que l'effet Smith Topley existait dans un cas aussi simple que la vaporisation d'un liquide et une interprétation basée sur la thermodynamique des processus irréversibles permet bien d'attribuer la forme particulière de la loi de pression au transfert de chaleur (18).

Bibliographie

- (1) P. Barret, *C. R. Acad. Sci.*, 1966, 263, 769.
- (2) N. Gérard, *Journal of Physics E, Scientific Instrument*, 1974, 7, 509.
- (3) P. Barret et N. Gérard, Brevet C.N.R.S. N° PV 921010.
- (4) P. Barret, N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 8, 3172.
- (5) E. L. Simmons and W.W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta*, 1966, 35, 461.
- (6) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Desoer, Liège, 1950, 18.
- (7) P. Barret et L. C. Dufour, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 3682.
- (8) L. C. Dufour, Thèse de doctorat d'État, Dijon, 1965.
- (9) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 3210 et 3685.
- (10) G. Pannetier, J. L. Abegg et J. Guenot, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2126; 1962, p. 1143.

- (11) M. H. Simonot-Grange et D. Gobled, *Less-Common Metals* 1974, Vol. 38, N° 2-3, 167-176.
- (12) M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman et A. Durif, *Rev. Chimie Minérale*, 1971, 8, 753.
- (13) J. Debuigne, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 1967, 499, 89; 1967, 501, 186 et 1967, 502, 235.
- (14) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 687.
- (15) P. Barret, *Ann. Chim.*, 1974, 9, 243.
- (16) P. Barret, *Cinétique Hétérogène*, Gauthier-Villars, 1973, p. 57.
- (17) M. Lallemand, Thèse de doctorat d'État, Dijon, 1974.
- (18) G. Bertrand, M. Lallemand, R. Prud'homme et J. Watelle-Marion. 4^e Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier, 26-30 août 1975.