

# Les réactions solide/gaz

## I. Réactions de décomposition thermique, solide A → gaz + solide B

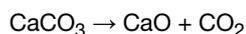
Comme nous allons le voir, deux notions s'appliquent à la transformation d'un solide A en un solide B par décomposition thermique. La *pseudomorphose* est, d'une manière générale, le phénomène de transformation d'un objet solide en un autre, tout en lui conservant la même forme extérieure et les mêmes dimensions. C'est donc un phénomène macroscopique mais dont l'explication a pour base des considérations microscopiques. La *transformation topotactique* est une notion plus fondamentale qui recouvre les relations entre les structures cristallines du solide de départ et du solide produit.

Les transformations impliquant ces caractéristiques, telles que la décomposition thermique d'un carbonate, d'un hydroxyde, d'un oxalate, etc. [1-6], ont été plus particulièrement étudiées et décrites au Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon (aujourd'hui Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303). On abordera la pseudomorphose et la transformation topotactique à travers deux exemples.

### Décomposition thermique d'un carbonate

#### Pseudomorphose

La décomposition a lieu suivant la réaction :



Lorsque l'on procède à la calcination, à 870 °C, d'un monocristal de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) de quelques  $\mu\text{m}$ , on observe que ce dernier se transforme en un empilement poreux de nombreux petits cristaux d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) (figure 1). La figure 2, qui est un agrandissement de la photo précédente, permet de mieux discerner les objets constituant cet empilement, du plus petit au plus gros : quelques monocristaux individuels de 100 nm, des mini-agrégats denses, des agrégats denses et des agglomérats poreux. C'est l'empilement de ces objets qui va constituer le grain de chaux qui aura la même taille que le monocristal de  $\text{CaCO}_3$  d'origine.

Quand on parle d'un objet formé (extrudé, bille, pastille, etc.), celui-ci a été réalisé à partir de poudre. Cette poudre est constituée, de la manière la plus générale, de l'empilement de grains, lesquels sont formés de l'empilement d'agglomérats poreux, eux-mêmes constitués d'agréments denses, lesquels sont composés de

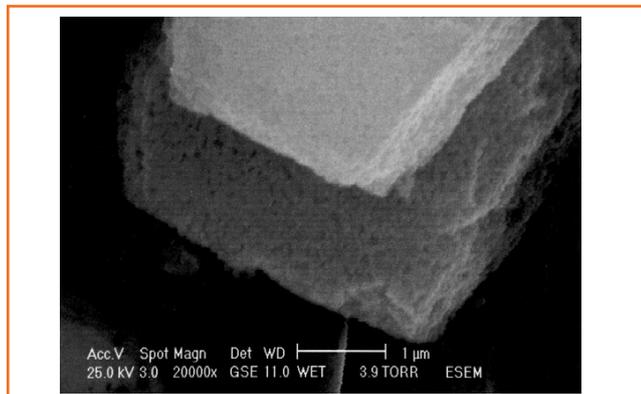


Figure 1 - Monocristal de  $\text{CaCO}_3$  calciné.

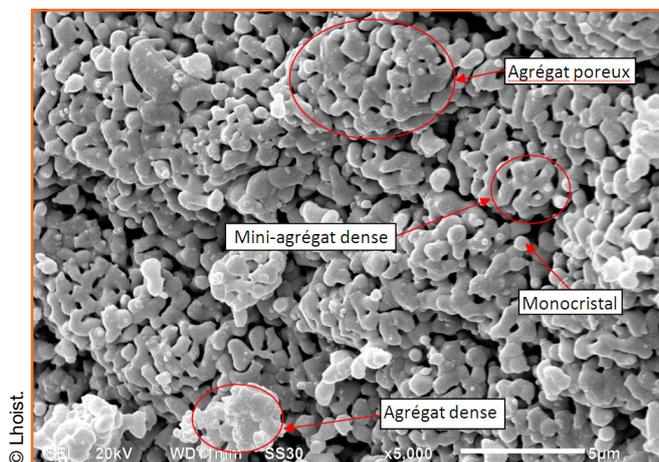


Figure 2 - Texture du grain de chaux issu du monocristal de  $\text{CaCO}_3$ .

monocristaux qui ont généralement commencé à fritter entre eux. Dans la mesure où chaque monocristal de  $\text{CaCO}_3$  conduit à un agglomérat poreux de  $\text{CaO}$  de la même taille que le monocristal d'origine, on conçoit que les grains de chaux auront une taille identique à celle des grains de  $\text{CaCO}_3$  dont ils sont issus.

Sur le monocristal de calcaire calciné, on a mesuré une fraction volumique de solide proche de 50 %. Le volume molaire [7] de la calcite est de  $36,9 \text{ cm}^3$  et celui de l'oxyde de calcium de  $16,8 \text{ cm}^3$ . Si le produit calciné, à savoir l'agglomérat poreux de  $\text{CaO}$ , a la même taille que le précurseur, à savoir le monocristal de calcite, la fraction volumique de solide (FVS) de la chaux est égale au rapport du volume molaire de  $\text{CaO}$  sur le volume molaire du  $\text{CaCO}_3$ . Par ce calcul, on obtient une FVS de 46 % (proche des 50 % mesurés) [8].

Ce processus à taille constante est créateur de porosité et sera donc générateur de surface spécifique. Dans cette expérience, si on considère que des cristaux cubiques de  $\text{CaO}$  ont une arête ( $a$ ) égale à  $0,1 \mu\text{m}$ , on calcule une surface spécifique (SS) de  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume poreux ( $V_p$ ) de  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$  [9]. Mais d'une manière générale, si on sait prévoir la porosité, on ne peut pas préjuger de la taille des monocristaux formés et de leur surface spécifique, qui dépendront de la nature des sels décomposés et des oxydes obtenus.

#### Transformation topotactique

La transformation topotactique est le processus qui permet d'obtenir un produit à partir d'un précurseur (sans destruction de ce dernier) sur la base de relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Du fait de sa structure,  $\text{CaCO}_3$  sera plutôt sous forme de plaquettes ou de scalénoèdres perpendiculaires à l'axe z (ceci explique les dépôts formés par le calcaire dans les conduites !). Sur la figure 3, une vue parallèle à l'axe z montre clairement une structure lamellaire avec des couches successives de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.

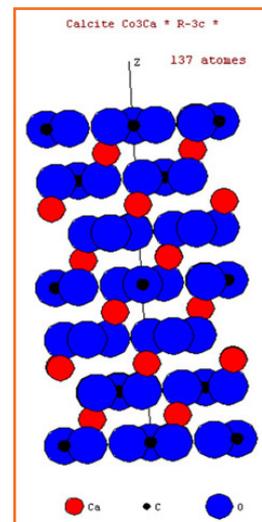


Figure 3 - Empilement lamellaire du  $\text{CaCO}_3$ .

© ICPM Strasbourg.

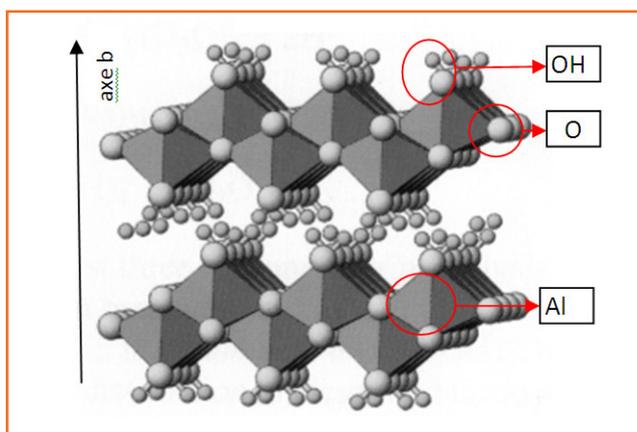


Figure 4 - Structure de la boehmite, empilement selon l'axe b [11].

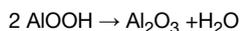
Au cours de la décomposition thermique, on obtient du CaO. Les atomes de calcium et d'oxygène vont s'organiser selon une structure cubique faces centrées type NaCl. Lors de la transformation, les plans des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont conservés, alors que dans les plans des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , ces derniers se transforment en ions  $\text{O}^{2-}$ , beaucoup moins volumineux. Une contraction importante de la structure intervient dans ces plans.

## L'alumine

De nombreuses études ont abordé le cas de la décomposition thermique des hydroxydes lamellaires [4], et plus précisément de la boehmite en alumine de transition, dès 1961 [10], du fait de l'importance essentielle de cet oxyde comme support de catalyseurs.

## Pseudomorphose

La réaction de décomposition s'écrit :



On passe d'un volume molaire de  $40 \text{ cm}^3$  à  $30 \text{ cm}^3$ . On observe que les dimensions et la forme des monocristaux du précurseur sont conservées, l'alumine ayant une FVS de 75 %.

Comme le montre la figure 4, la boehmite correspond aussi à une structure lamellaire, mais avec des empilements de motifs AlOOH qui se développent selon le plan (010) perpendiculairement à l'axe b.

Au cours de la décomposition thermique, il y a départ d'eau et formation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui a en fait une structure spinelle cubique type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (les cations aluminium se distribuent entre les sites octaédriques et tétraédriques). Un cristal de AlOOH se transforme en un empilement poreux de monocristaux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Transformation topotactique

Ces monocristaux se forment par une contraction de 30 % dans la direction b de la boehmite, se développent parallèlement au plan basal de la boehmite et créent un réseau de pores lamellaires perpendiculaires à l'axe b. La forme la plus commune de la boehmite est un rhomboèdre avec un plan de base (010) perpendiculaire à l'axe b et des plans de clivages sur les faces (100), (001) et (101) (figure 5).

Lors de la calcination, les cristaux d'alumine formés conservent la forme de la boehmite (voir figure 5, qui montre par ailleurs la

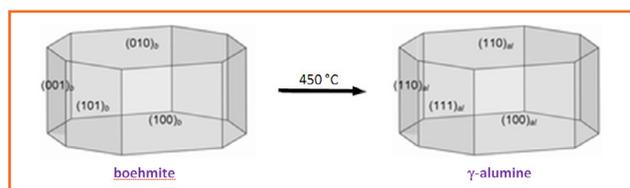


Figure 5 - Texture de la boehmite et transformation topotactique.

transformation topotactique des plans en passant de la boehmite à l'oxyde). Pour des boehmites à gros grains de faible surface spécifique, on aura un empilement poreux de cristaux d'alumine [12]. Pour des boehmites à grain très fins et de surface spécifique élevée, on aura une transformation de monocristal à monocristal. En l'occurrence, la taille des monocristaux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la figure 5 est de l'ordre de  $500 \text{ nm}^3$  pour une épaisseur de 5 nm, ce qui correspond à une SS de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , une FVS de 77 % ou un volume poreux de  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  [13].

## Conclusion

Ces exemples illustrent les principes de pseudomorphose, où le produit B issu de la décomposition thermique du produit A garde le souvenir de la forme et de la taille de ce dernier, et de transformation topotactique où l'orientation des particules formées est en rapport avec celle du précurseur.

Au-dessus d'une taille critique, le monocristal de A se transforme en un empilement poreux de cristaux de B, et en deçà, le monocristal de A se transforme en un monocristal de B.

## Notes et références

- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Étude de la transformation de cristaux d'hydroxyde de cadmium en oxyde : considérations morphologiques, *C.R. Acad. Sci., Série C*, **1970**, 270, p. 298.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Réarrangement cristallin dans la réaction  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$ , *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, **1977**, 14, p. 173.
- Floquet N., Niepcé J.C., The topotactic decomposition of calcite group carbonates, *J. Mat. Sci.*, **1977**, 12, p. 1052.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Shear transformation in solid1  $\rightarrow$  solid2 + gas endothermic decompositions, *J. Phys.*, **1977**, 38, p. 365.
- Niepcé J.C., Watelle G., Transformation structurale associée à la réaction de décomposition des hydroxydes de type brucite, *J. Chim. Phys.*, **1990**, 87, p. 1285.
- Niepcé J.C., Watelle-Marion G., Critical size and shape of CdO ex-Cd(OH)<sub>2</sub> crystallites, *J. Mat. Sc.*, **1978**, 13, p. 149.
- Volume molaire (en  $\text{cm}^3/\text{mole}$ ) = masse molaire/masse volumique.
- Dans ce cas, les monocristaux de CaO remplissent la moitié de l'espace et leur distance d'approche est égale à leur taille. L'arête (a) de ces monocristaux cubiques est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Le volume du cristal de  $\text{CaCO}_3$  est égal à  $18 \mu\text{m}^3$  et celui des monocristaux de CaO à  $0,001 \mu\text{m}^3$ . Il va donc se former 9 000 monocristaux de CaO ! Ce processus de formation de la chaux va se dérouler de la surface vers le cœur et cette réaction sur quelques  $\mu\text{m}^3$  va être très rapide.
- On sait passer de la taille des cristaux à la surface spécifique par l'équation  $\text{SS} = 6/(a \cdot d_{\text{CaO}})$  et de la fraction volumique de solide (FVS) au volume poreux (Vp) selon l'équation  $\text{Vp} = (1 - \text{FVS})/(\text{FVS} \cdot d_{\text{CaO}})$ .  $d_{\text{CaO}}$  est la masse volumique absolue de CaO (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
- Lippens B.C., *Structure and texture of aluminas*, thèse de l'Université de Delft, **1961**.
- <http://wgharris.ifas.ufl.edu/SEED/6464/Text%20Images/Chapter%208/gibbsite%20boehmite%20structure.htm>
- Wilson S.J., The development of porous microstructures during the dehydration of boehmite, *Mineral Magazine*, **1979**, 43, p. 301.
- Digne M. et al., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, 226, p. 54.

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).