



# Hydrates non stoechiométriques. Réactions de déshydratation du sulfate de calcium et de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau

Jean-Jacques Gardet

► **To cite this version:**

Jean-Jacques Gardet. Hydrates non stoechiométriques. Réactions de déshydratation du sulfate de calcium et de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1974. Français. <tel-00880472>

**HAL Id: tel-00880472**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00880472>**

Submitted on 6 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée  
A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
DE GRENOBLE

pour obtenir  
le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

*Jean-Jacques G A R D E T*

HYDRATES NON STOECHIOMETRIQUES :  
REACTIONS DE DESHYDRATATION DU SULFATE  
DE CALCIUM ET DE L'OXALATE DE MANGANESE  
A DEUX MOLECULES D'EAU



Soutenue le 21 mai 1974, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON

*Président*

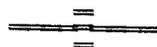
L. BONNETAIN

J. GILBERT +

M. SOUSTELLE

Mme G. WATELLE

} *Examineurs*





# THÈSE

présentée  
A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
DE GRENOBLE

pour obtenir  
le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par  
*Jean-Jacques G A R D E T*

HYDRATES NON STOECHIOMETRIQUES :  
REACTIONS DE DESHYDRATATION DU SULFATE  
DE CALCIUM ET DE L'OXALATE DE MANGANESE  
A DEUX MOLECULES D'EAU



Soutenue le 21 mai 1974, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON

*Président*

L. BONNETAIN

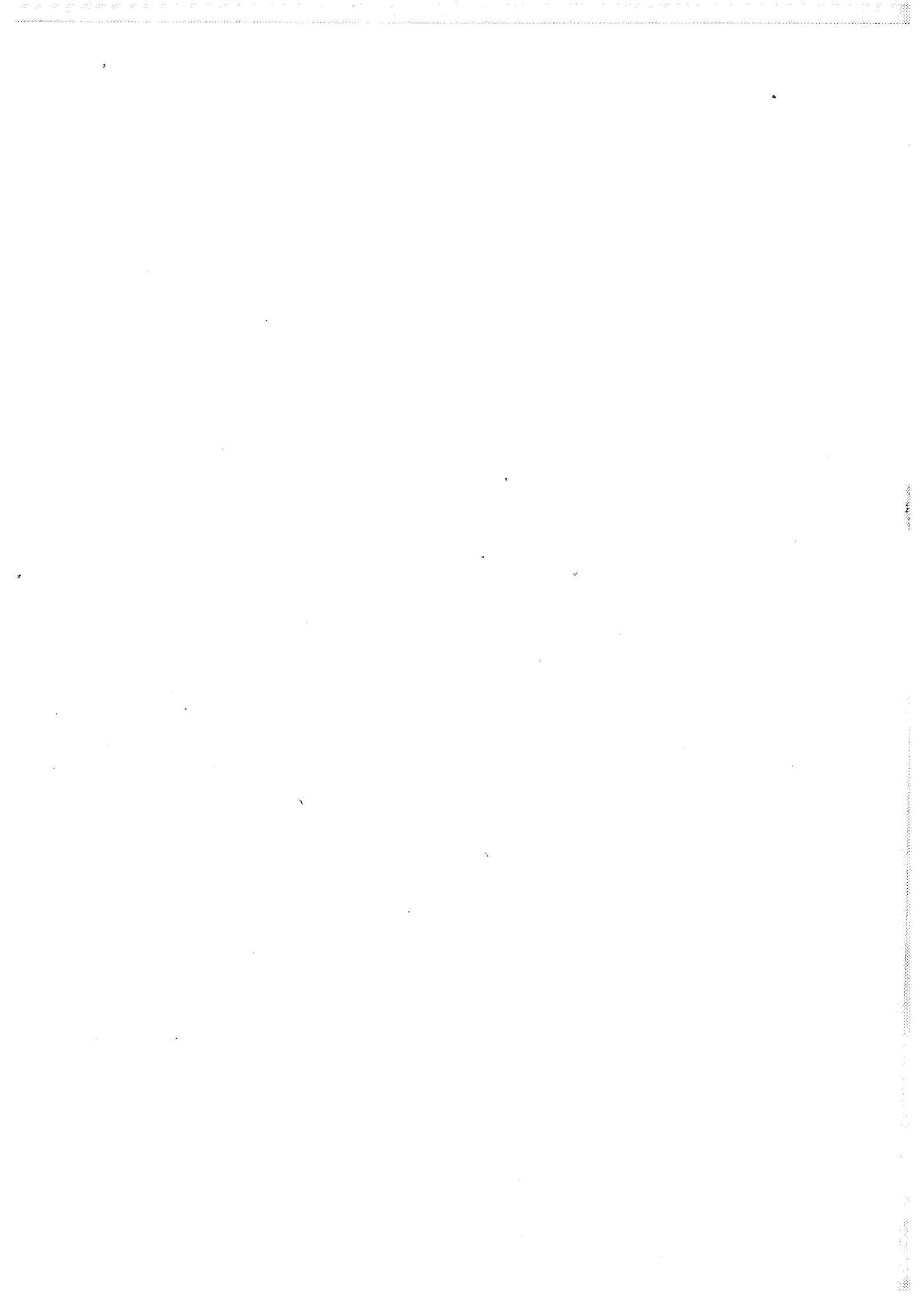
J. GILBERT †

M. SOUSTELLE

Mme G. WATELLE

} *Examineurs*

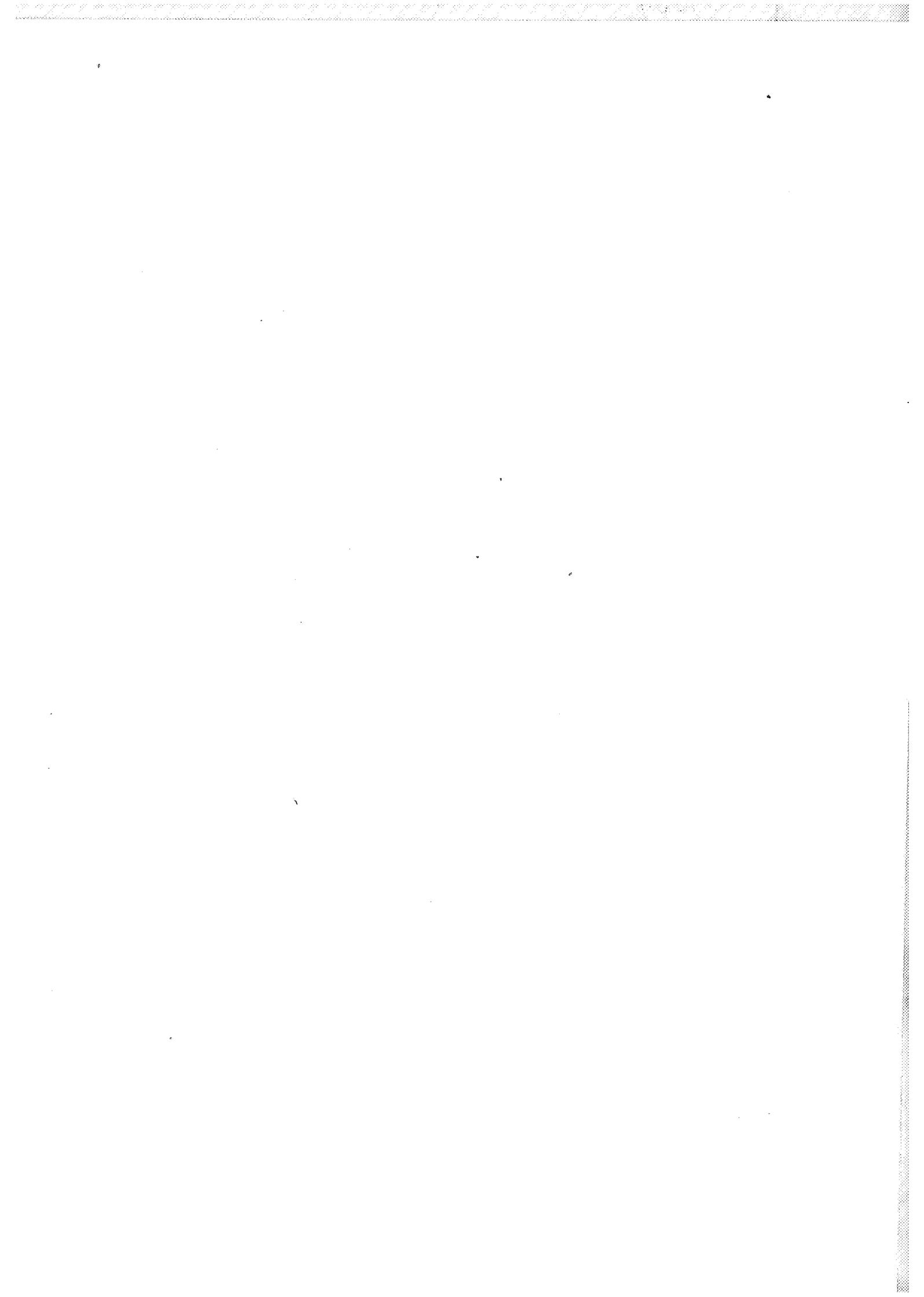




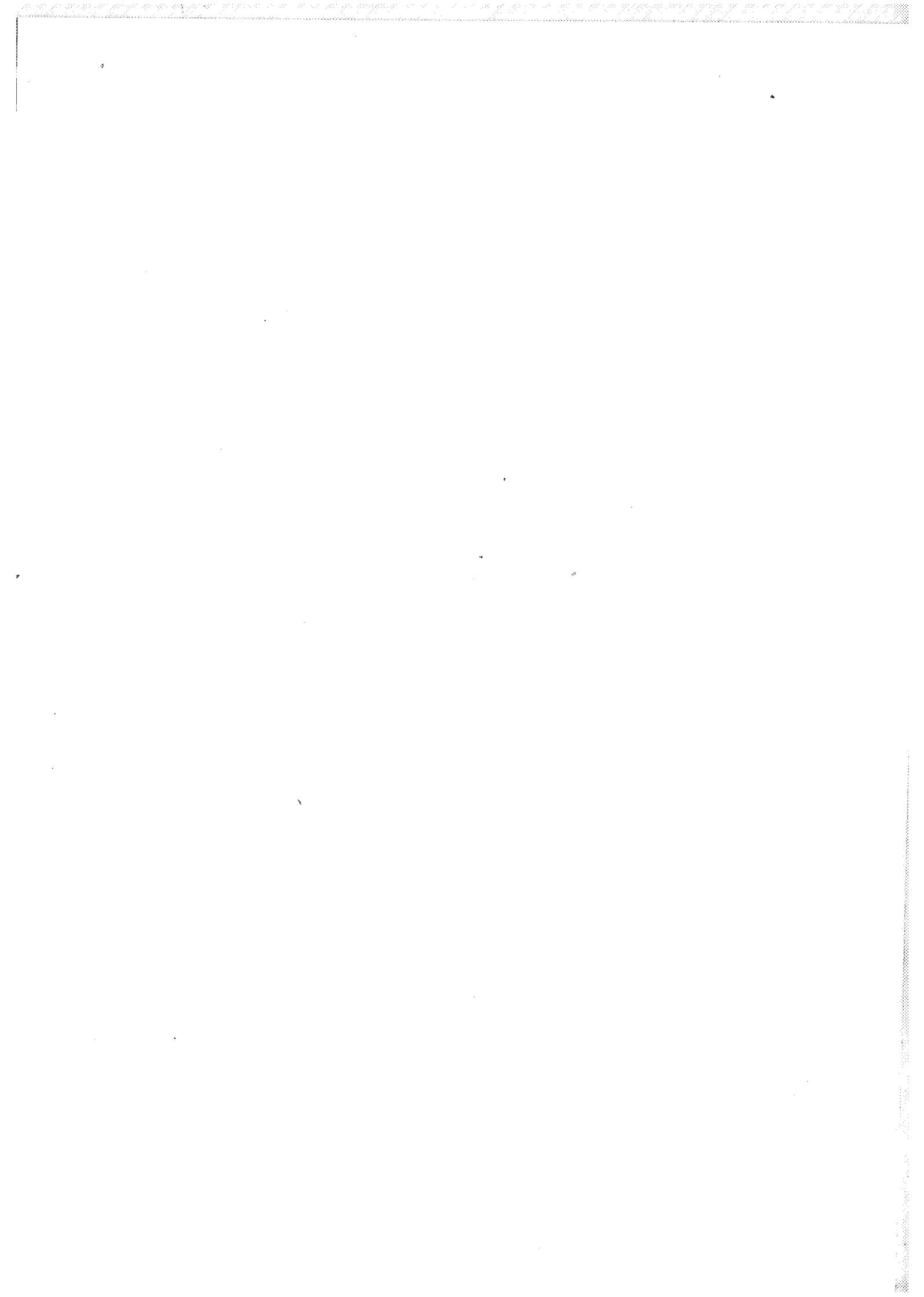
Président : Monsieur Michel SOUTIF  
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies Infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (JUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique



MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	PENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique



### PROFESSEURS ASSOCIES

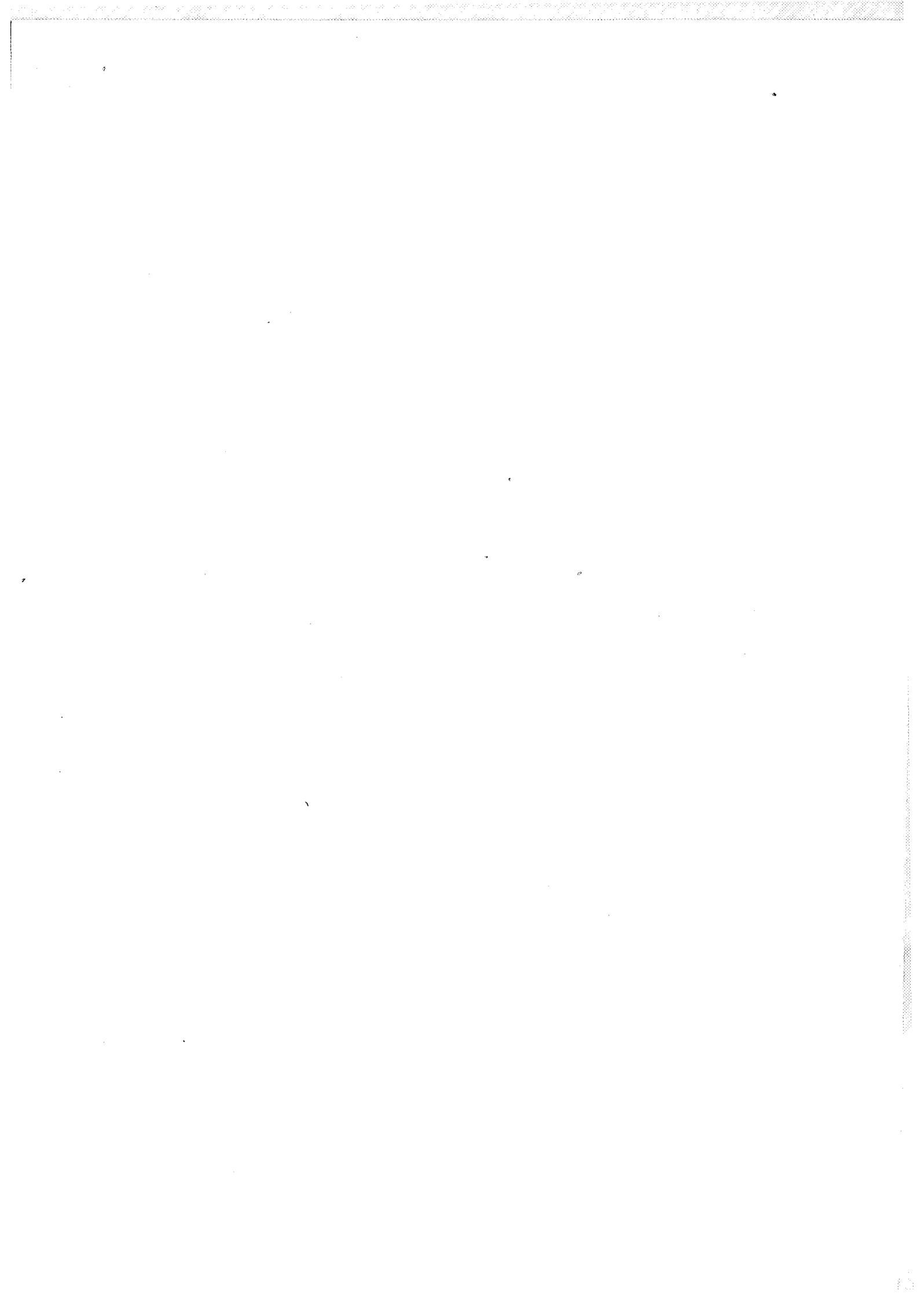
MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

### MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mie	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Eile	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides



MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies Infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale



MM.	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine Interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972



A mes parents,

A ma femme,



Ce mémoire rend partiellement compte du travail de l'équipe de Cinétique Hétérogène, animée, à partir d'octobre 1967, à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, par Monsieur M. SOUSTELLE : que le pédagogue convaincant et le chercheur enthousiaste soient assurés de mon admiration.

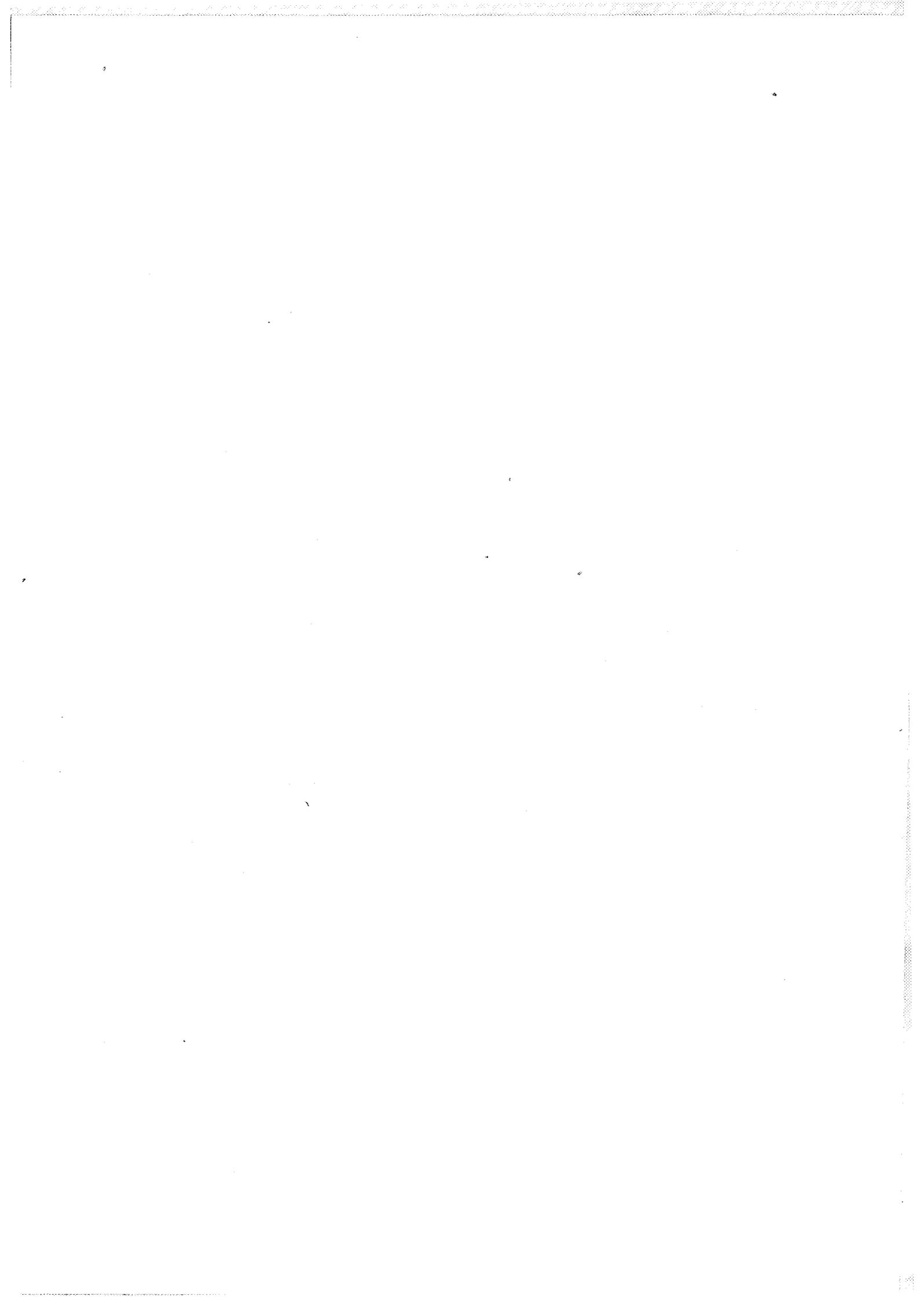
Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. GILBERT qui m'a permis de travailler dans de bonnes conditions matérielles et a su me faire partager son engouement pour les recherches "applicables".

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BESSON, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury et pour le soutien constant qu'il a bien voulu apporter à la jeune équipe stéphanoise à laquelle j'appartenais.

Que Madame G. WATELLE, professeur à l'université de Dijon, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et l'honneur qu'elle me fait en acceptant de participer à ce jury.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en participant au jury.

Que mes anciens coéquipiers : Monsieur GUILHOT d'une part, Mesdemoiselles GOUILLON et VERNAY, Mesdames BESSY, DELABRE, SANTARINI, Messieurs ADAMOWICZ, BARDEL, BESSET, GRUFFAT, LALAUZE, MARTINEZ, J. PIOT, M. PIOT, SOUCHON, THOMAS d'autre part, soient assurés de ma cordiale sympathie.



# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

Chapitre I - NON STOECHIOMETRIE ET DIAGRAMME D'ETAT. INFLUENCES, DU MODE DE MISE EN TEMPERATURE ET PRESSION ET DU SIGNE DE LA DERIVEE DES COURBES LIMITES DE DIVARIANCE, SUR LE GRAPHE VITESSE-PRESSION

- I.1 - Notion de courbe limite de divariance
- I.2 - Propriétés des courbes limites de précipitation
- I.3 - Conclusion

Chapitre II - PROCESSUS ELEMENTAIRES

- II.1 - Position du problème
- II.2 - Notations
- II.3 - Les différentes étapes du processus élémentaire
- II.4 - Degré d'avancement - Lois cinétiques
- II.5 - Extrapolation aux réactions de précipitation
- II.6 - Conclusion

Chapitre III - APPAREILLAGE

- III.1 - Analyse thermogravimétrique
- III.2 - Techniques annexes

Chapitre IV - INFLUENCE DE PRESSIONS GAZEUSES SUR LES CINETIQUES DE DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM ET DE L'OXALATE DE MANGANESE A DEUX MOLECULES D'EAU

- IV.1 - Intérêt fondamental des deux sels
- IV.2 - Cas du sulfate de calcium à deux molécules d'eau
- IV.3 - Cas de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau

Chapitre V - INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU PURE SUR LES REACTIONS  
DE PRECIPITATION DU SULFATE DE CALCIUM ANHYDRE (forme  $\beta$ ) ET DU  
MONOXYDE DE MANGANESE

V.1 - Introduction

V.2 - Moyens d'investigation expérimentale

V.3 - Résultats expérimentaux

V.4 - Conclusion

CONCLUSION

---

---

## - INTRODUCTION -

Il semble actuellement raisonnable de penser que la notion de réaction simple, conduisant à un équilibre univariant du type  $SG_n \rightleftharpoons S' + nG$  et mettant en jeu deux phases solides pures ( $SG_n$  et  $S'$ ) et le gaz  $G$ , n'est qu'une approximation, justifiable dans le cas de solides qui présentent de faibles écarts à la stoechiométrie. Si l'on se réfère aux hydrates ( $G = H_2O$ ), il n'est pas rare en effet que la composition chimique de la phase sous-hydratée issue d'une réaction de déshydratation s'écarte largement de la stoechiométrie et varie avec la température et la pression de vapeur d'eau. C'est ainsi, par exemple, que l'oxalate de calcium dihydraté, le sulfate de calcium (forme  $\gamma$ ) et l'oxalate de manganèse anhydres, dissolvent des quantités d'eau non négligeables jusqu'à apparition de formes hydratées saturées.

Le but de ce travail, consacré pour l'essentiel à l'étude des réactions de déshydratation de sels de formules brutes apparentes  $SG_n$ , est donc d'introduire la non-stoechiométrie dans le diagramme d'état puis au niveau des processus élémentaires de décomposition ; par ce biais, nous proposons une interprétation possible au caractère singulier de certaines courbes, traduisant à température constante, les variations de vitesse de décomposition en fonction de la pression du gaz  $G$ .

Tout écart à la stoechiométrie, en élément  $G$  provenant du gaz, d'un solide  $SG_n$ , se matérialise dans le diagramme d'équilibre pression-température par l'existence d'un domaine divariant ; borner ce domaine, revient à définir la notion de courbe limite de divariance, lieu des points du plan  $P_G - T$  de précipitation commençante de nouvelles phases solides.

Nous analysons donc, dans le premier chapitre, les propriétés spécifiques de ces courbes et leurs conséquences sur les lois vitesse-pression reliant à température constante, la vitesse de décomposition du solide  $SG_n$  à la pression du gaz  $G$ .

A partir d'une configuration simple de diagramme d'état, compatible avec l'existence d'un mode opératoire de mise en température et pression autorisant le franchissement d'une seule courbe d'équilibre, nous abordons, au second chapitre, le problème des processus élémentaires. L'unicité de réaction permet d'envisager, dans l'hypothèse de régimes cinétiquement purs, l'existence et le calcul de fonctions vitesse-pression.

L'appareillage mis en oeuvre pour la réalisation de la partie pratique fait l'objet du troisième chapitre.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à l'exposé de résultats expérimentaux : le quatrième a trait aux influences de pressions gazeuses sur les vitesses de déshydratation du gypse en "anhydrite soluble" et de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau en oxalate pseudo-anhydre, le cinquième, à l'influence de la pression de vapeur d'eau sur les cinétiques de formation du sulfate de calcium anhydre (variété  $\beta$ ) à partir d'"anhydrite soluble" et du monoxyde de manganèse à partir d'oxalate pseudo-anhydre.

## Chapitre I

### NON STOECHIMÉTRIE ET DIAGRAMME D'ÉTAT. INFLUENCES DU MODE DE MISE EN TEMPÉRATURE ET PRESSION, ET DU SIGNE DE LA DÉRIVÉE DES COURBES LIMITES DE DIVARIANCE, SUR LE GRAPHE VITESSE-PRESSION

---

---

#### I.1 - NOTION DE COURBE LIMITE DE DIVARIANCE

Toute non-stoechiométrie en élément G, provenant du gaz, d'un composé de formule brute apparente SGn se matérialise, dans le diagramme d'état pression de G - température, par un domaine divariant borné par deux courbes limites. Par opposition à certaines courbes d'équilibre classiques (lignes d'énantiotropie ou de monotropie par exemple), le franchissement de ces courbes limites, qui implique un accroissement ou un abaissement de variance égal à l'unité, s'accompagne toujours de deux phénomènes : départ ou fixation de gaz et apparition d'une nouvelle phase.

Si le nombre de molécules gazeuses mis en jeu est faible (au point, parfois, d'être indécélable en thermogravimétrie), nous parlerons de courbe limite de précipitation.

#### I.2 - PROPRIÉTÉS DES COURBES LIMITES DE PRÉCIPITATION

Le mode de raisonnement, permettant le calcul de l'équation analytique des courbes limites de précipitation, a été précisé par B. GUILHOT (1, 2). Nous traiterons le cas particulier où la non-stoechiométrie en élément G du solide SGn implique l'existence de molécules G parfaitement délocalisées et libres de se mouvoir, conformément à l'équilibre :



de constante  $K_1(T) = \frac{P}{\gamma x} = \exp \left( - \frac{\Delta G_1^\circ}{RT} \right)$  (1')

où  $P$ ,  $\gamma x$  et  $\Delta G_1^\circ$  désignent respectivement :

- la pression du gaz G
- l'activité de G en solution solide
- l'enthalpie libre standard, à la température T, de l'équilibre (1).

L'équilibre de précipitation de la phase stoechiométrique SGn s'écrit :



de constante  $K_2(T) = \frac{1}{\gamma' x'} = \exp \left( - \frac{\Delta G_2^\circ}{RT} \right)$  (2')

où  $\gamma' x'$  et  $\Delta G_2^\circ$  désignent :

- l'activité de SGn en solution solide
- l'enthalpie libre standard, à la température T, de l'équilibre (2).

Compte-tenu de la relation  $x + x' = 1$ , l'équation analytique de la courbe limite de précipitation s'obtient en éliminant  $x$  à partir des expressions (1') et (2'), soit :

$$P = \gamma \left( 1 - \frac{1}{\gamma'} \exp \left( \frac{\Delta G_2^\circ}{RT} \right) \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_1^\circ}{RT} \right) \quad (3)$$

D'une manière générale, le calcul de l'équation  $f(P, T) = 0$  d'une courbe limite de précipitation nécessite donc la superposition, à l'équilibre divariant de départ du gaz G, de l'équilibre univariant de précipitation d'une phase solide stoechiométrique.

Nous examinerons ci-dessous, les propriétés spécifiques des courbes limites de précipitation.

### I.2.1 - Transformées logarithmiques

De l'équation (3), on déduit que le logarithme de la pression du gaz G n'est pas une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue, que la solution solide soit idéale ( $\gamma = \gamma' = 1$ ) ou non. Il en résulte immédiatement que les courbes limites de précipitation ne sont pas des lignes d'isocomposition.

En un point courant quelconque, le signe de la dérivée  $\frac{d}{d(1/T)} [\text{Ln } P_G]$  peut être positif ou négatif, d'où une possibilité d'interpréter simplement l'exothermicité inhabituelle de certaines transformations du type : solide<sub>1</sub>  $\rightleftharpoons$  solide<sub>2</sub> que l'on classait dans les allotropies cristallines.

### I.2.2 - Intersection avec les courbes d'équilibre univariant

Nous entendons par courbe d'équilibre univariant toute ligne d'un diagramme d'état, délimitant les domaines de stabilité respectifs de deux phases pures. En axes de coordonnées rectangulaires ( $\frac{1}{T} - \text{Ln } P_G$ ), ces lignes se matérialisent en première approximation par des droites et il est possible (à défaut de résoudre simplement le problème mathématique sans recours à l'ordinateur), que le nombre de points d'intersection entre une courbe d'équilibre univariant et une courbe limite quelconque d'un domaine de divariance soit supérieur à un. Tout point d'intersection de coordonnées  $\frac{1}{T}$  et  $P_T$  positives se traduira par un point triple dans le diagramme d'état.

### I.2.3 - Géométrie du diagramme d'état

Nous envisageons deux types de diagrammes géométriquement simples selon que les solides SGn et S' présentent, indépendamment l'un de l'autre, des écarts à la stoechiométrie.

#### I.2.3.1 - SGn non stoechiométrique - S' stoechiométrique

La construction du diagramme d'équilibre est fondée sur les hypothèses suivantes :

- a - le solide SGn existe dans deux phases, une solution solide binaire de SGn et de G, dans laquelle nous le notons  $\ll \text{SGn} \gg_1$  et une phase pure  $\langle \text{SGn} \rangle_2$ .

- b - il n'existe pas de composé défini de formule  $SG_n-p$  tel que :  
 $0 \leq p < n$  ;
- c - le solide  $S$  issu de la réaction de décomposition est stoechiométrique : la phase pure résultante est notée  $\langle S \rangle'$  ;
- d - la courbe limite inférieure de l'espace divariant est confondue avec l'axe des pressions.

Dans ces hypothèses, la géométrie du diagramme d'état peut présenter l'allure suivante (*Figure I<sub>1</sub>*) (\*1).

Les couples  $(T_T, P_T)$ ,  $(T_E, P_E)$  et  $T_N$  désignent respectivement les coordonnées du point triple, la température et la pression expérimentales (notre exemple suppose évidemment  $T_E > T_T$ ), la température normale du laboratoire.

$P_1^0, P_2^0, P_3^0$ , représentent, à la température  $T_E$ , les pressions d'équilibre des réactions réversibles  $\langle SG_n \rangle_2 \rightleftharpoons \langle S \rangle' + n [G]$ ,  
 $\langle\langle SG_n \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons \langle S \rangle' + n [G]$  et  $\langle\langle SG_n \rangle\rangle_1 + \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons \langle SG_n \rangle_2 + [H_2O]$ .

#### I.2.3.1.1 - Modes de mise en température et pression

Deux modes opératoires simples, matérialisés sur la figure  $I_1$  (chemin 1 et chemin 2) sont envisageables pour porter le solide  $SG_n$  du point de coordonnées  $(T_N, P_G = 0)$  au point courant de coordonnées  $(T_E, P_G = P_E)$ .

Le long du premier chemin, le point  $(T_E, P_E)$  se déduit du point  $(T_N, 0)$  par le produit de deux translations de vecteurs directeurs  $\vec{OP}_G$  et  $\vec{OT}$  et de modules respectifs  $|\vec{OP}_G|$  et  $|\vec{TNTE}|$ . Tant que  $P_E \leq P_T$ , on remarque que le passage est direct de  $\langle\langle SG_n \rangle\rangle_1$  à  $\langle S \rangle'$  ; au contraire, pour  $P_E > P_T$ , il y a traversée du domaine de stabilité de la phase pure  $\langle SG_n \rangle_2$ .

Le long du second chemin, trois translations, deux de vecteurs directeurs  $\vec{OP}_G$ , et une de vecteur  $\vec{OT}$  et de modules respectifs  $|\vec{OP}|$  (avec  $P > P_1^0$ ) et  $|\vec{PP}_E|$  et  $|\vec{TNTE}|$ , font passer du point  $(T_N, 0)$  au point  $(T_E, P_E)$ . On notera qu'un temps de séjour dans le domaine de stabilité de la phase pure  $\langle SG_n \rangle_2$  est inévitable.

### I.2.3.1.2 - Conséquences cinétiques du mode de mise en température et pression

#### I.2.3.1.2.1 - Hypothèses à priori sur le processus de décomposition

Nous nous plaçons dans le cas où les deux réactions  $\ll \text{SGn} \gg_1 \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle' + n [\text{G}]$  (loi  $V_1(P)$ ) et  $\langle \text{SGn} \rangle_2 \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle' + n [\text{G}]$  (loi  $V_2(P)$ ) progressent par un processus d'avancement d'interface et nous supposons, conformément à l'approche théorique de P. BARRET (3), qu'un tel type de processus implique, pour l'expulsion des molécules G incluses dans les deux réseaux SGn, le passage préalable par l'état adsorbé. Quel que soit le mécanisme limitant, il faut donc s'attendre à une décroissance monotone de la vitesse de décomposition, mesurée à degré d'avancement constant, en fonction de la pression.

#### I.2.3.1.2.2 - Le mode opératoire de mise en température et pression correspond au chemin 1

Nous nous référons à la figure I<sub>1</sub> du paragraphe I.2.3.1.

Pour  $0 < P_E \leq P_T$ , il est clair que la loi  $V_1(P)$ , correspondant à la réaction  $\ll \text{SGn} \gg_1 \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle' + n [\text{G}]$  sera suivie.

Dans le domaine  $P_T < P_E \leq P_1^0$ , l'analyse de la vitesse est à priori plus complexe et dépend de la composition de la phase solide au point  $(T_E, P_E)$  représentatif des conditions expérimentales.

Si l'on suppose la réaction de précipitation très rapide et insensible à la différence de pression  $P_1^0 - P_T$ , la loi monotone  $V_2(P)$ , correspondant à la réaction  $\langle \text{SGn} \rangle_2 \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle' + n [\text{G}]$  peut être suivie.

Au contraire, si la réaction de précipitation est lente mais la cinétique de décomposition de la phase  $\langle \text{SGn} \rangle_2$  très grande, la phase solide au point  $(T_E, P_E)$  sera essentiellement constituée de  $\ll \text{SGn} \gg_1$  et la loi  $V_1(P)$  pourra être suivie.

Dans le cas général, la courbe globale  $V(P)$  sera d'allure complexe et pourra être considérée comme une somme pondérée de  $V_1(P)$  et  $V_2(P)$ . On conçoit donc qu'elle puisse présenter des extrémums notamment lorsque  $V_1(P)$  et  $V_2(P)$  sont sécantes (disposition de la figure I<sub>2</sub>).

I.2.3.1.2.3 - Le mode opératoire de mise en température et pression correspond au chemin 2

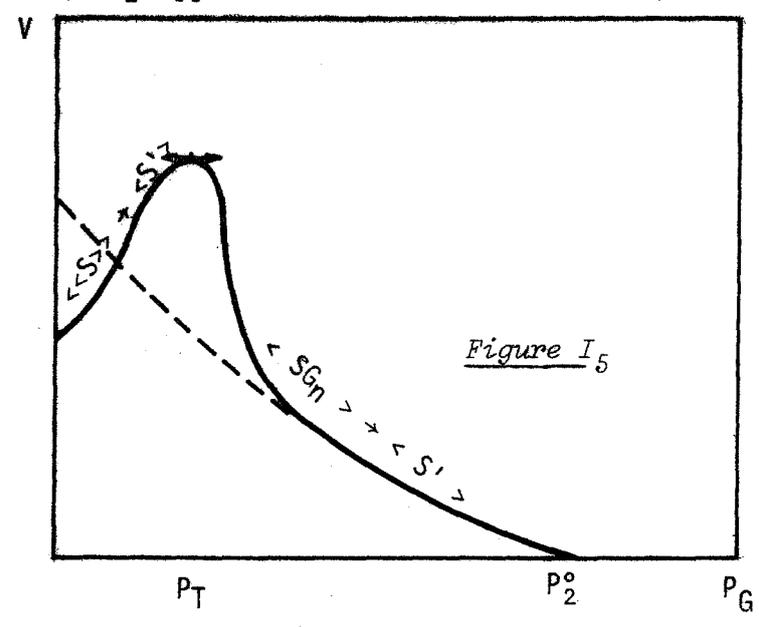
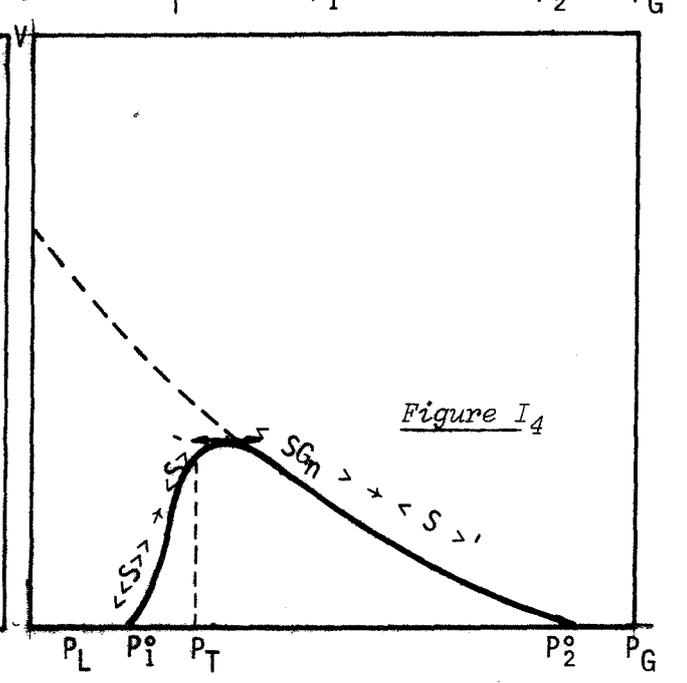
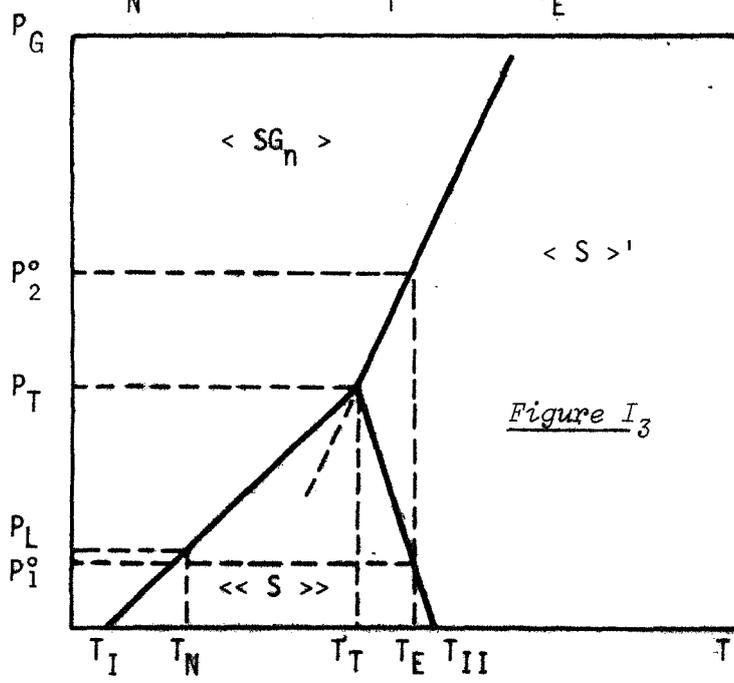
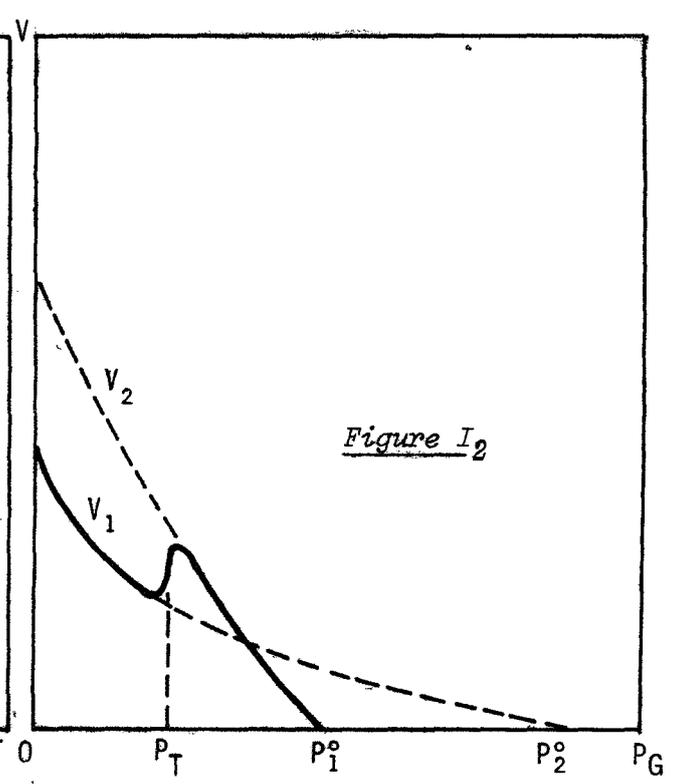
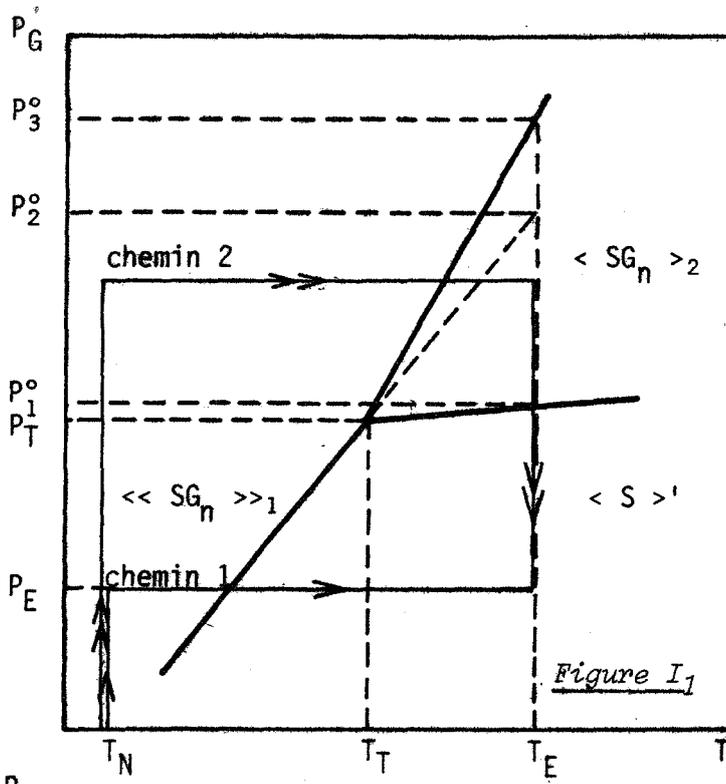
Les raisonnements sont du même type que ceux du paragraphe précédent, mais ce mode opératoire offre la possibilité de maintenir le solide suffisamment longtemps dans le domaine de stabilité de la phase pure  $\langle \text{SGn} \rangle_2$  pour que la précipitation soit complète. Le graphe  $V(P)$  résultant, peut donc être constitué d'une branche monotone décroissante, unique, représentative de la seule réaction  $\langle \text{SGn} \rangle_2 \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle + n [\text{G}]$  (loi  $V_2(P)$ ).

I.2.3.2 -  $\text{SGn}$  stoechiométrique -  $\text{S}'$  non stoechiométrique

La géométrie du diagramme d'état sera définie à partir des hypothèses suivantes :

- a - le solide  $\text{SGn}$  est un composé défini ;
- b - il n'existe pas de composé défini de formule  $\text{SGn-p}$  tel que  $0 \leq p < n$
- c - le solide  $\text{S}$  existe dans deux phases, une solution solide binaire de  $\text{S}$  et de  $\text{G}$ , dans laquelle nous le notons  $\langle\langle \text{S} \rangle\rangle$  et une phase pure  $\langle \text{S} \rangle$  ;
- d - le signe de la dérivée  $\frac{dP_G}{dT}$  de la courbe limite de précipitation ( $\langle\langle \text{S} \rangle\rangle \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle$ ), est négatif en tout point de coordonnées  $(T, P_G)$  ;
- e - la courbe limite de précipitation et la courbe représentative de l'équilibre univariant  $\langle \text{SGn} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{S} \rangle + n [\text{G}]$  sont sécantes en un point de coordonnées  $(T_T, P_T)$  ;
- f - l'espace divariant est borné inférieurement par la précipitation du composé défini  $\text{SGn}$ .

Dans ces conditions, le diagramme d'état peut présenter l'allure de la figure  $I_3$  et diverses conclusions peuvent être tirées à priori sur l'allure du graphe  $V(P)$  traduisant à température constante ( $T_E$ ) et à mode opératoire donné (chemins 1 et 2 du paragraphe I.2.3.1) l'évolution en fonction de la pression, de la vitesse de la réaction de précipitation  $\langle\langle \text{S} \rangle\rangle \rightarrow \langle \text{S} \rangle$ .



Les notations sont les suivantes :

$T_T, P_T$  : coordonnées du point triple

$T_E$  : température expérimentale

$T_I$  : intersection de l'axe des températures avec la courbe représentative de l'équilibre  $\langle S_{Gn} \rangle \rightleftharpoons \langle\langle S \rangle\rangle + n [G]$

$T_{II}$  : intersection de l'axe des températures avec la courbe représentative de l'équilibre  $\langle\langle S \rangle\rangle \rightleftharpoons \langle S \rangle$

$T_N$  : température normale du laboratoire que nous supposons comprise entre  $T_I$  et  $T_{II}$

$P_1^{\circ}$  : pression d'équilibre, à la température  $T_E$ , relative à la réaction réversible  $\langle\langle S \rangle\rangle \rightleftharpoons \langle S \rangle$

$P_2^{\circ}$  : pression d'équilibre, à la température  $T_E$ , relative à la réaction réversible  $\langle S_{Gn} \rangle \rightleftharpoons \langle S \rangle + n [G]$

$P_L$  : pression d'équilibre, à la température  $T_N$ , relative à la réaction réversible  $\langle S_{Gn} \rangle \rightleftharpoons \langle\langle S \rangle\rangle + n [G]$ .

#### I.2.3.2.1 - Considérations thermodynamiques

Pour que la réaction de précipitation soit thermodynamiquement possible, il apparaît sur la figure I<sub>3</sub> que la température d'expérience  $T_E$  doit être choisie supérieure ou égale à  $T_T$  (condition nécessaire mais non suffisante). Dans le cas contraire, la phase  $\langle\langle S \rangle\rangle$  conduit au composé défini  $S_{Gn}$ .

#### I.2.3.2.2 - Considérations cinétiques

I.2.3.2.2.1 - Le mode opératoire de mise en température et pression correspond au chemin 1.

I.2.3.2.2.1.1 -  $T_T \leq T_E < T_{II}$

On peut distinguer les séquences suivantes :

$$\begin{array}{l}
 P_E \leq P_L \quad \left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \text{ impossible} \\ \ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle' \text{ impossible si } P_E < P_i^\circ \end{array} \right. \\
 P_L < P_E \leq P_T \quad \left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \text{ possible} \\ \langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \ll S \gg \quad " \\ \ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle' \quad " \end{array} \right.
 \end{array}$$

Au point courant  $(P_E, T_E)$ , le solide peut donc renfermer les deux phases  $\langle S_{Gn} \rangle$  et  $\ll S \gg$

$$P > P_T \quad \left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \text{ possible} \\ \langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \langle S \rangle' \quad " \end{array} \right.$$

Le graphe  $V(P)$  représenté sur la figure I<sub>4</sub> rend compte du cas particulier :

$$P_L < P_i^\circ$$

$\ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle$  et  $\langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \ll S \gg$  très rapides par rapport à  $\ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle'$  et  $\langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \langle S \rangle'$

I.2.3.2.2.1.2 -  $T_E > T_{II}$

$$P \leq P_L \quad \left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \text{ impossible} \\ \ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle' \text{ possible} \end{array} \right.$$

$P_L < P \leq P_T$  : trois réactions sont à considérer

$$\left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \text{ possible} \\ \langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \ll S \gg \quad " \\ \ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle' \quad " \end{array} \right.$$

$P > P_T$  : deux réactions peuvent être prises en considération

$$\left\{ \begin{array}{l} \ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle \\ \langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \langle S \rangle' \end{array} \right.$$

La figure I<sub>5</sub> rend compte du cas particulier :  $\ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle$  et  $\langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \ll S \gg$  très rapides par rapport à  $\ll S \gg \rightarrow \langle S \rangle'$  et  $\langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \langle S \rangle'$ .

I.2.3.2.2.2 - Le mode opératoire de mise en température et pression correspond au chemin 2.

Les raisonnements du paragraphe précédent restent valables ; en maintenant le solide suffisamment longtemps dans le domaine de stabilité de la phase pure  $\langle S_{Gn} \rangle$  pour que la réaction  $\ll S \gg \rightarrow \langle S_{Gn} \rangle$  soit complète, le graphe  $V(P)$  résultant pourra être constitué d'une branche monotone décroissante, unique, représentative de la décomposition :  $\langle S_{Gn} \rangle \rightarrow \langle S \rangle'$ .

### I.3 - CONCLUSION

Il ressort de ce premier chapitre qu'une interprétation possible du caractère singulier de certaines courbes  $V(P)$  peut résider dans le franchissement successif ou incontrôlé, lors de la mise en température et pression de l'échantillon, de deux lignes d'équilibre non parallèles (\*2) du diagramme d'état. Etant donné qu'il est suffisant, pour que ces deux lignes puissent exister, que la matière première ou le produit final, s'écarte légèrement de la stoechiométrie en élément G, on conçoit tout l'intérêt d'une étude thermodynamique poussée des deux phases, initiale et finale. D'autre part, l'introduction, au niveau du diagramme d'état, des courbes limites de divariance, nous permet de donner une interprétation thermodynamique de l'existence d'extrémums présents sur certains graphes  $V(P)$ .

- \*1 - *On pourrait envisager le cas où le diagramme d'état présente deux points triples permettant de définir une boucle d'inclusion de la phase pure  $\langle S_{Gn} \rangle$ . Les raisonnements qualitatifs ci-dessous resteraient valables et permettraient de rendre compte de graphes vitesse-pression plus compliqués.*
- \*2 - *La géométrie du diagramme d'état (figure I<sub>1</sub>) et ses conséquences cinétiques ne seraient pas fondamentalement différentes si le composé  $S_{Gn}$  présentait deux variétés allotropiques. Des exemples de ce type sont d'ailleurs connus (4).*

## Chapitre II

### PROCESSUS ELEMENTAIRES

#### II.1 - POSITION DU PROBLEME

Introduire au niveau du processus élémentaire de décomposition la notion d'écart à la stoechiométrie revient à préciser la nature du défaut prédominant\*.

Soit la réaction chimique :  $SG_n \rightarrow S' + nG$  ; si l'on suppose les éléments  $G$  du solide  $SG_n$  non associés, le défaut peut être un site cristallographique vacant du réseau noté  $\langle \rangle_G$  ; en écriture quasi-chimique, la sous-stoechiométrie se traduit alors par l'équilibre :



Pour ce qui est de la phase solide  $S'$  issue de la réaction de décomposition (phase prime), nous admettons qu'elle peut être surstoechiométrique en éléments  $G$ .

Si ces éléments sont localisés, l'écriture quasi-chimique conduit à la relation (2) :



Dans le cas contraire, on ne peut définir un défaut ponctuel ; le raisonnement en termes de solution solide s'impose et l'écart à la stoechiométrie se formule par l'équilibre (3) :



\* Nous faisons abstraction des défauts du squelette cristallin  $S$  dont la nature et le nombre peuvent être supposés invariants à température constante.

Nous ferons donc, au niveau du processus élémentaire de décomposition, une distinction, selon la localisation ou la délocalisation des éléments G dissous dans la phase finale.

Dans ce qui suit, nous proposons un modèle de processus d'avancement d'interface, ce qui implique :

- un contact direct et permanent entre la phase gazeuse et le solide SGn ;
- une couche de produit formé suffisamment poreuse et peu couvrante pour que la diffusion des éléments G y soit instantanée.

## II.2 - NOTATIONS

Nous utiliserons le symbolisme suivant, inspiré de J. BESSON (5).

- < S > : espèce chimique S en position normale dans la phase < SGn >
- < G > : molécule G en position normale dans la phase < SGn >
- < ><sub>G</sub> : lacune de G dans la phase < SGn >
- < S >' : espèce chimique S en position normale dans la phase < S >'
- ( )'<sub>G</sub> : lacune de G dans la phase < S >'
- σ : site d'adsorption superficiel de la phase < SGn >

L'indice s affectera toute espèce quasi-chimique en position superficielle ;

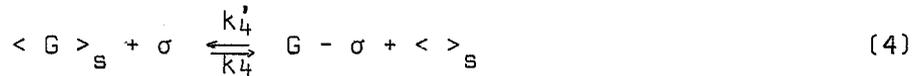
L'indice s-1 fera référence à l'avant-dernière couche ; les coefficients de remplissage  $|< G >_s|$ ,  $|< G >'_s|$ ,  $|Gn-σ|$ , seront notés respectivement φ, φ' et θ<sub>n</sub>.

K<sub>i</sub>, constante relative à l'équilibre i, sera le rapport des constantes de vitesse  $\frac{k_i}{k_i}$  des deux réactions opposées.

## II.3 - LES DIFFERENTES ETAPES DU PROCESSUS ELEMENTAIRE

### II.3.1 - Cas où les molécules G dissoutes dans le produit final sont localisées

#### II.3.1.1 - Etape de passage en phase adsorbée



En admettant l'existence d'une couche adsorbée conforme aux hypothèses de LANGMUIR, la vitesse s'écrit :

$$V_4 = k_4 \phi \left(1 - \sum_{n=1}^n \theta_n\right) - k_4' \theta_1 (1 - \phi)$$

#### II.3.1.2 - Etape de désorption

##### II.3.1.2.1 - Désorption d'ordre 1



$$V_5 = k_5 \theta_1 - k_5' P \left(1 - \sum_{n=1}^n \theta_n\right)$$

##### II.3.1.2.2 - Désorption d'ordre 2



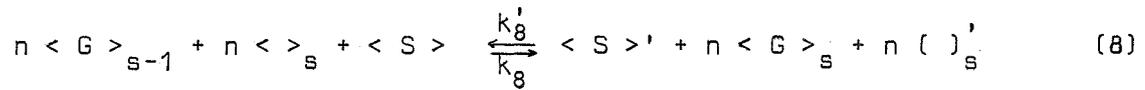
$$V_6 = k_6 \theta_1 P - k_6' \theta_2$$



$$V_7 = k_7 \theta_2 - k_7' P^2 \left(1 - \sum_{n=1}^n \theta_n\right)$$

Les mécanismes élémentaires (6) et (7) supposent l'existence en phase adsorbée du dimère  $G_2 - \sigma$  ; dans le cas de l'eau, des données physiques rendent vraisemblable cette hypothèse (6).

II.3.1.3 - Etape de changement de phase



$$V_8 = k_8 (1 - \phi)^n - k_8' \phi^n (1 - \phi')^n$$

La molécularité élevée de ce mécanisme plaide évidemment contre son élémentarité. Faute de données expérimentales suffisantes sur les processus de transformations polymorphiques, il faut le considérer comme un bilan susceptible d'être décomposé en étapes élémentaires. Nous admettons donc qu'il obéit à une loi cinétique simple.

II.3.1.4 - Etape de dissolution de G



$$V_9 = k_9 (1 - \phi') P - k_9' \phi'$$

II.3.1.5 - Formulation globale du processus

A priori, deux processus  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  peuvent rendre compte de l'avancement d'interface :  $\Pi_1$  est la succession des étapes (4), (5), (8) et (9),  $\Pi_2$  comporte les mécanismes décrits par les équations (4), (6), (7), (8) et (9).

Il est clair que le processus  $\Pi_2$ , envisagé seul, conduit, du fait de la désorption d'ordre 2, à une vitesse de décomposition nulle sous vide poussé. Cette conséquence étant en contradiction évidente avec l'expérience, nous excluons cette possibilité. Restent donc à envisager deux cas, selon que  $\Pi_1$  régule à lui seul ou en commun avec  $\Pi_2$ , l'avancement de la réaction.

II.3.1.5.1 - Expression des vitesses dans le cas de régimes cinétiquement purs

II.3.1.5.1.1 -  $\Pi_1$  régule à lui seul l'avancement de la réaction

En adoptant, pour définir un cas cinétiquement pur, les propositions de J. BESSON (5), on remarque que l'écriture des conditions de stationnarité sur les espèces intermédiaires  $(\frac{d\langle \rangle_s}{dt} = \frac{d[G-\sigma]}{dt} = 0)$  n'est pas suffisante pour pouvoir expliciter les vitesses lorsque les mécanismes (4), (5) ou (8) sont successivement

limitants ; il faut donc admettre que les constantes  $k_9$  et  $k_9'$  sont infiniment grandes et du même ordre d'infinitude. Dans cette hypothèse, la constante d'équilibre  $K_9$  prend une valeur finie et la concentration superficielle en espèce  $( )_S'$  se trouve déterminée ; l'expression de la vitesse, dans le cas de régimes cinétiquement purs décrits par les mécanismes (4), (5) ou (8) devient alors analytiquement calculable.

II.3.1.5.1.1.1. - Mécanisme (4) limitant.

Le calcul conduit à l'expression :

$$V = \frac{d}{dt} [G] = V_4 = \frac{k_4' (1 - K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9)}{(K_5 + P)(1 + K_8^{1/n}(1 + K_9 P))} (P^\circ - P)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$V = \frac{\alpha (P^\circ - P)}{\beta + \gamma P + \delta P^2}$$

$P^\circ$ , pression d'équilibre à la température  $T$ , s'obtient en faisant  $V_4 = V_5 = V_8 = 0$  et le calcul conduit à la relation :

$$P^\circ = \frac{K_4 K_5 K_8^{1/n}}{1 - K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9}$$

II.3.1.5.1.1.2 - Mécanisme (5) limitant.

$$V_5 = \frac{k_5' (1 - K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9)}{1 + K_4 K_8^{1/n} (1 + K_9 P)} (P^\circ - P)$$

$V_5$  peut se mettre sous la forme  $\frac{\alpha (P^\circ - P)}{\beta + \gamma P}$  (loi homographe) et on remarque la variation linéaire en fonction de  $P$  du rapport  $\frac{P^\circ - P}{V_5}$

II.3.1.5.1.1.3 - Mécanisme (8) limitant.

$$V_8 = \frac{k_8' (1 - K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9)^n}{(K_4 K_5 + P)^n (1 + K_9 P)^n} (P^{\circ n} - P^n)$$

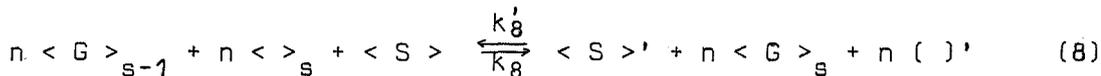
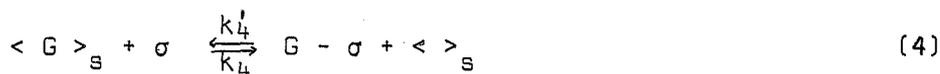
Cette relation, complexe, ne peut se mettre sous forme simple.

II.3.1.5.1.1.4 - Allure des courbes  $V(P)$

L'étude du signe des dérivées premières  $\frac{dV_i}{dP}$  ( $i = 4, 5, 8$ ) et des dérivées secondes  $\frac{d^2V_i}{dP^2}$ , montre que dans l'intervalle  $0 - P^{\circ}$ , les trois fonctions  $V_i(P)$  sont monotones décroissantes et de concavités tournées vers les pressions élevées.

II.3.1.5.1.2 -  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  régulent en commun l'avancement de la réaction

Les mécanismes (5) d'une part, (6) et (7) d'autre part sont disposés parallèlement tandis que les étapes d'initiation (4) et de terminaison (8) et (9), placées en série sont communes aux deux chaînes.



II.3.1.5.1.2.1 - Exemple de cas cinétiquement pur.

Nous supposons limitant le couple de mécanismes décrit par les étapes (5) et (6) (dans ce cas, et pour des réactions simples conduisant à un équilibre

univariant du type  $SGn \rightleftharpoons S' + nG$ , le calcul (7) permet de rendre compte d'un maximum sur les courbes vitesse-pression).

Les constantes  $k_i$  et  $k'_i$  ( $i \neq 5$  et  $6$ ) sont infinies mais du même ordre d'infinitude ; les constantes d'équilibre  $K_i$  prennent des valeurs finies et la vitesse globale  $\frac{d[G]}{dt}$  a pour expression :

$$\frac{d[G]}{dt} = V_5 + V_6 = k'_5 [K_5 \theta_1 - P (1 - \theta_1 - \theta_2)] + k'_6 [K_6 \theta_1 P - \theta_2]$$

Le calcul conduit à la relation :

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{[k'_5 K_7 (1 - K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9) + k'_6 P (1 - K_4 K_6 K_7 K_8^{1/n} K_9)] [P^\circ - P]}{K_7 + K_4 K_7 K_8^{1/n} (1 + K_9 P) + P^2}$$

dans laquelle  $P^\circ = K_4 K_5 K_8^{1/n} K_9 = K_4 K_6 K_7 K_8^{1/n} K_9$

En regroupant les constantes, on aboutit finalement à une expression du type :

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{(\alpha + \beta P)}{\gamma + \delta P + P^2} (P^\circ - P)$$

et l'étude du signe de la dérivée première montre que deux types de courbes  $V(P)$  sont possibles :

Si  $\frac{\gamma\beta - \delta\alpha}{\gamma\alpha} > \frac{1}{P^\circ}$ , la courbe présente un maximum dans l'intervalle  $0 - P^\circ$ .

Si  $\frac{\gamma\beta - \delta\alpha}{\gamma\alpha} < \frac{1}{P^\circ}$ , la courbe est monotone décroissante dans l'intervalle  $0 - P^\circ$ .

### II.3.2 - Cas où les molécules G dissoutes dans le produit final ne sont pas localisées

La délocalisation étant incompatible avec la notion de défaut ponctuel, l'écriture quasi-chimique ne peut traduire l'écart à la stoechiométrie et il faut raisonner en termes de solution solide.

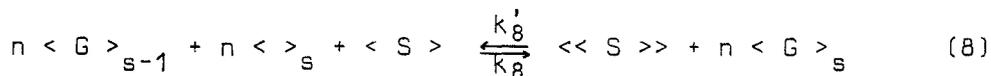
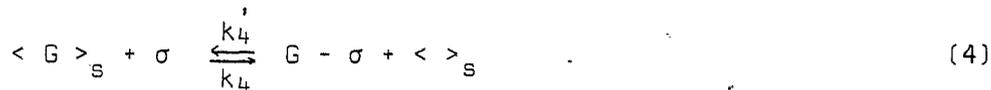
De ce fait, une distinction fondamentale apparaît au niveau des mécanismes de changement de phase et de dissolution.

II.3.2.1 - Expression des vitesses dans le cas de régimes cinétiquement purs

Comme au paragraphe II.3.1.5, nous envisagerons deux cas selon que  $\Pi_1$  régle à lui seul ou en commun avec  $\Pi_2$ , l'avancement de la réaction.

II.3.2.1.1 -  $\Pi_1$  régle à lui seul l'avancement de la réaction.

La chaîne s'écrit :



Deux remarques peuvent d'ores et déjà être faites.

- l'étape (9) qui traduit l'écart à la stoechiométrie de la phase solide finale est totalement indépendante des trois étapes qui la précèdent ;

- un site précis, ne pouvant être attribué aux molécules dissoutes, la concentration superficielle en espèce chimique  $\langle\langle S \rangle\rangle_s$  est une constante ne dépendant que du réseau cristallographique ;

- à la variation près du bilan massique de réaction en fonction de la pression, il n'existe pas de différence fondamentale avec une réaction de décomposition simple conduisant à un équilibre univariant du type  $SG_n \rightleftharpoons S' + nG$  (en particulier, on peut définir une pseudo-pression d'équilibre par la relation :

$$P^\circ = K_4 K_5 K_8^{1/n}$$

II.3.2.1.1.1 - Mécanisme (4) limitant.

Le calcul conduit à la relation :

$$V = \frac{d[G]}{dt} = V_4 = \frac{k_4' (P^\circ - P)}{(K_5 + P)(1 + K_8^{1/n})}$$

qui peut se mettre sous la forme  $V = \frac{\alpha (P^\circ - P)}{\beta + \gamma P}$  (loi homographique et variation linéaire en fonction de P du rapport  $\frac{P^\circ - P}{V}$ ).

II.3.2.1.1.2 - Mécanisme (5) limitant.

$$V = \frac{d[G]}{dt} = V_5 = \frac{k_5' (P^\circ - P)}{1 + K_4 K_8^{1/n}} \quad (\text{loi linéaire})$$

II.3.2.1.1.3 - Mécanisme (8) limitant.

$$V = \frac{d[G]}{dt} = V_8 = \frac{k_8' (P^{\circ n} - P^n)}{(K_4 K_5 + P)^n}$$

II.3.2.1.1.4 - Allure des courbes V(P).

L'étude du signe des dérivées premières  $\frac{dV_i}{dP}$  (i = 4, 5, 8) et secondes  $\frac{d^2V_i}{dP^2}$  montre que dans l'intervalle 0 - P°, les trois fonctions sont monotones décroissantes et de concavités tournées vers les pressions élevées.

II.3.2.1.2 -  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  régulent en commun l'avancement de la réaction.

L'étude théorique complète, effectuée dans le cas de réactions simples conduisant à un équilibre univariant, a été détaillée par G. THOMAS (7). Suivant le couple de mécanismes limitants choisi, il est montré que dans l'intervalle 0 - P°, les fonctions V(P) décroissent de façon monotone ou passent par un maximum.

### II.3.3 - Vitesse réelle et vitesse corrigée

Les vitesses se comparent généralement à variation de masse constante, mais lorsque les phases solide, initiale et finale, ne sont pas stoechiométriques, cette pratique devient délicate puisqu'à température donnée le bilan massique de la réaction est fonction de la pression. D'où la nécessité de choisir une réaction de référence mettant en jeu des phases stoechiométriques et par rapport à laquelle une vitesse corrigée puisse être définie. Dans ce qui suit, nous nous ramènerons donc à la réaction de décomposition :  $SG_n \rightleftharpoons S + nG$ .

En principe, une double correction s'impose : toutefois, si l'on se réfère aux hydrates, l'expérience montre que les deux écarts à la stoechiométrie ne sont généralement pas du même ordre de grandeur, et qu'il est toujours possible de négliger l'un par rapport à l'autre.

#### II.3.3.1 - Molécules G localisées

Au paragraphe II.3.1.5.1.1, nous admettons qu'en solution idéale, la concentration superficielle  $|< >'_s|$  en positions interstitielles vacantes est fixée par l'équilibre (9) de constante  $K_g$  telle que :

$$K_g = \frac{1 - |< >'_s|}{P |< >'_s|} \Rightarrow |< >'_s| = \frac{1}{1 + K_g P}$$

En négligeant l'écart à la stoechiométrie de la phase solide initiale, il est possible de se ramener à la vitesse corrigée de la réaction de référence en multipliant le terme  $|< >'_s|$  par le facteur  $f$  défini par la relation :

$$1 = f \frac{1}{1 + K_g P} \Rightarrow f = (1 + K_g P)$$

Si  $\epsilon$  désigne, dans les conditions expérimentales de température et pression, et à l'équilibre, le nombre de molécules G dissoutes par molécule de solide S', le facteur  $f$  a pour expression :  $f = \frac{n}{n - \epsilon}$ .

La vitesse corrigée  $V_{ic}$  se déduit donc simplement de la vitesse réelle  $V_{ir}$  par la relation :  $V_{ic} = V_{ir} \cdot \frac{n}{n - \epsilon}$ .

### II.3.3.2 - Molécules G non localisées

En fonction des hypothèses faites au paragraphe II.3.2.1.4, les vitesses calculées correspondent exactement aux vitesses corrigées.

## II.4 - DEGRE D'AVANCEMENT - LOIS CINETIQUES

La connaissance du processus permet de définir  $\lambda$ , degré d'avancement de la réaction et au temps  $t$ , la valeur  $\lambda_t$  correspondante de  $\lambda$  s'exprime par le rapport :

$$\lambda_t = \frac{\text{volume initial} - \text{volume non décomposé}}{\text{volume initial}} = \frac{V_0 - V_t}{V_0}$$

Référence étant faite au volume non décomposé, le degré d'avancement correspond donc formellement à la variation de masse corrigée définie au paragraphe II.3.3. Nous supposerons, dans ce qui suit, l'interface réactionnel de surface constante (plan infini) ou variable (symétrie sphérique).

### II.4.1 - Symétrie plane

Si  $M_G$  désigne la masse molaire du gaz émanant G, toute loi  $V_i(P)$  envisagée dans ce chapitre conduit à la relation :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G V_i(P)$$

D'où  $\Delta m = M_G V_i(P) t$  et  $\lambda = kt$

### II.4.2 - Symétrie sphérique

Si  $\frac{dr}{dt} = -kr_0$ ,  $r_0$  et  $r_t$  désignent respectivement la vitesse radiale et les rayons du grain sphérique aux temps  $t = 0$  et  $t = t$ , le calcul conduit à l'expression :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{1}{V_0} \frac{dV_t}{dt} = 3k(1 - kt)^2$$

D'où par intégration :

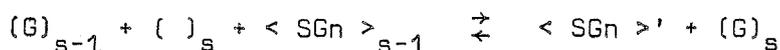
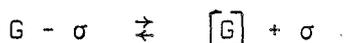
$$(1 - \lambda)^{1/3} = 1 - kt$$

## II.5 - EXTRAPOLATION AUX REACTIONS DE PRECIPITATION

Considérons un solide  $SG_n$  surstoéchiométrique en éléments  $G$  par l'intermédiaire de positions interstitielles accessibles au gaz ; le défaut ponctuel correspondant se formule par l'équilibre :



On peut penser que l'élimination du gaz dissous se fait par un processus d'avancement d'interface, formellement analogue à celui que nous avons décrit dans les paragraphes précédents. Dans cette hypothèse, et dans le cas d'une désorption d'ordre 1, les différentes étapes, conduisant à la précipitation de la phase solide stoechiométrique  $SG_n$ , se formulent de la manière suivante :



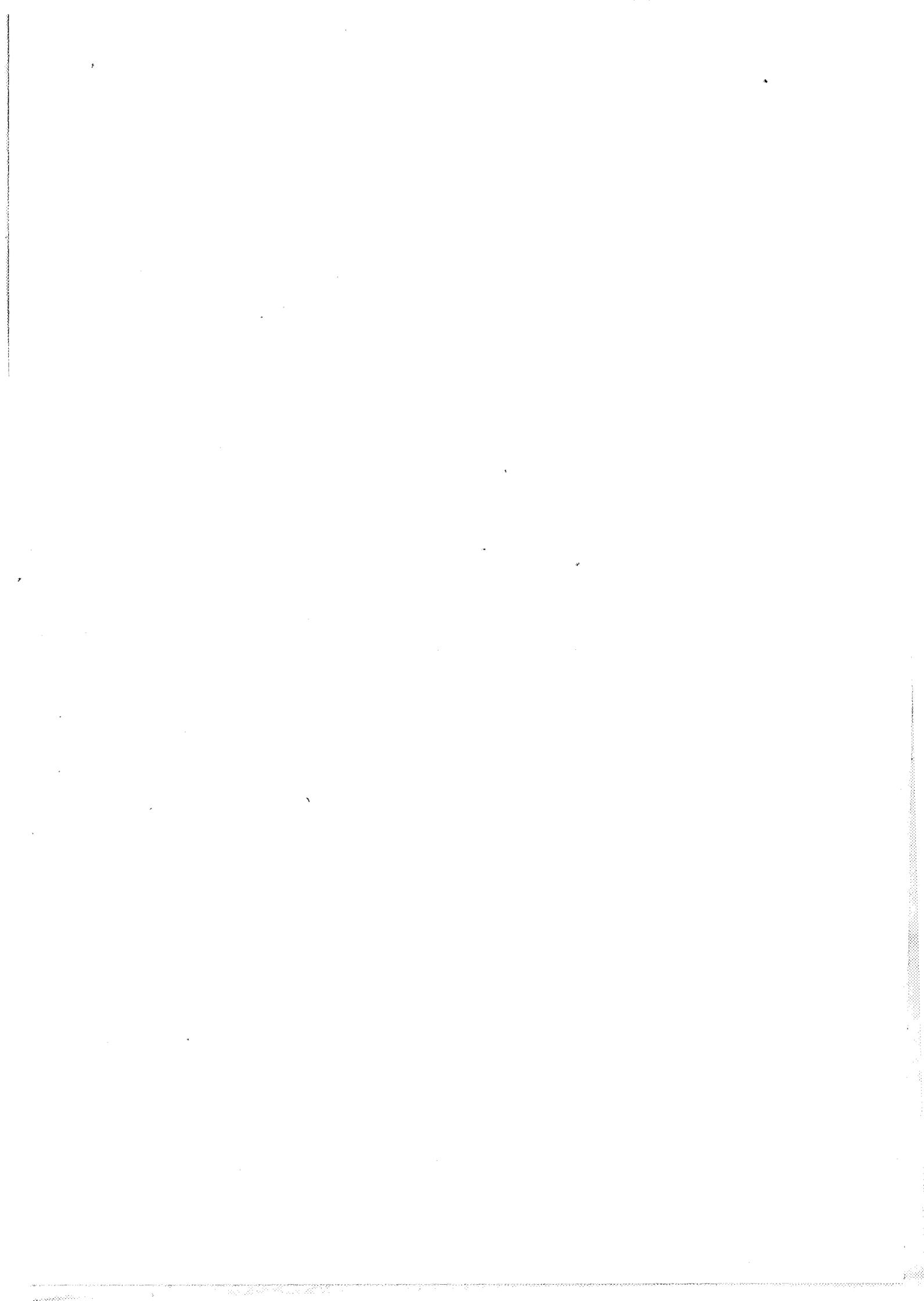
Les expressions  $V_i(P)$ , calculées dans les paragraphes précédents, restent donc valables\*.

\* On pourrait envisager le cas où les éléments  $G$  dissous ne sont pas localisés. Toutefois, si l'on se réfère aux hydrates et plus particulièrement au sulfate de calcium  $\gamma$ , on conçoit mal que des molécules d'eau parfaitement délocalisées puissent stabiliser le réseau cristallin jusqu'à une température voisine de  $300^\circ C$  (la silhouette des courbes isothermes  $\epsilon(P_{H_2O})$  (figure II.1), traduit manifestement une localisation des dernières molécules).

## II.6 - CONCLUSION

Pour une réaction chimique de décomposition ou de précipitation, l'introduction, au niveau du processus élémentaire d'avancement d'interface, de la non stoechiométrie de la phase solide formée, ne permet pas de rendre compte quantitativement d'une loi vitesse-pression présentant plus d'un extremum.

Il nous semble que l'explication de ce résultat, à priori très surprenant dans le cas des deux mécanismes couplés, est à rechercher dans les conséquences qu'impliquent les conditions de stationnarité.



## Chapitre III

### APPAREILLAGE

Les résultats expérimentaux quantitatifs, commentés dans ce mémoire, découlent de manipulations d'analyse thermogravimétrique. Toutefois, de nombreux essais complémentaires ont été conduits à l'aide de techniques annexes, passées en revue à la fin du chapitre.

#### III.1 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'ensemble de l'appareillage est représenté sur la figure III.1. Le dispositif de pesée est une balance à ressort du type MAC-BAIN ; à 60°C, l'hélice de quartz, de charge maximale 3 g, a un coefficient d'allongement de 18 cm par g de surcharge ; le suiveur automatique, construit par SETARAM (8), décelant un déplacement minimal de  $10^{-3}$  cm, la balance est sensible à une variation de masse de  $5,5 \cdot 10^{-5}$  g.

L'hélice de quartz est thermorégulée à 60°C par circulation d'eau le long de la jaquette à double paroi J : le coefficient d'élasticité est ainsi maintenu constant. Elle comporte, à son extrémité inférieure, un équipage mobile, constitué, de haut en bas, d'un noyau de fer doux N et d'un aimant A, filiformes, enrobés de quartz, solidaires l'un de l'autre et de masses très faibles ; la nacelle, porte-échantillon, en quartz, est accrochée à cet équipage.

A l'extérieur du tube enveloppe, et au niveau de l'équipage, sont disposés un transformateur différentiel T et un solénoïde S ; l'un des pôles de l'aimant A se situe au centre de symétrie de S, le noyau de fer doux N sur l'axe de symétrie vertical de T ; le signal électrique, donné par T est proportionnel à la distance séparant son centre de symétrie de celui du noyau de fer doux : amplifié et redressé, il donne un courant continu qui parcourt le solénoïde et y crée un champ d'induction magnétique ; l'action de ce champ magnétique

sur l'aimant inhibe tout déplacement du noyau. L'enregistrement du courant continu, proportionnel à la variation de masse de l'échantillon se fait sur un appareil potentiométrique SEFRAM. Ce système électromagnétique a le mérite de conférer à la nacelle une position fixe et cette propriété est importante puisque le porte-échantillon plonge dans la zone homogène d'un four de faible inertie thermique.

L'extrémité du tube laboratoire est raccordée à un ballon contenant de l'eau distillée : la température de la phase liquide fixe la pression de vapeur d'eau dans l'ensemble de la thermobalance (méthode classique du "point froid", nécessitant une enceinte extérieure thermorégulée par l'intermédiaire d'un thermomètre à contact et d'un radiateur soufflant).

La température du four est réglée par un programmeur-régulateur SETARAM P.R.T. 3 000, à actions proportionnelle, intégrale et dérivée.

Au-dessous de la nacelle porte-échantillon, est disposé un creuset en verre Pyrex, solidaire du tube laboratoire et rempli du solide à analyser : y plonge la soudure chaude d'un thermocouple Fer-Constantan qui permet de repérer la température (à noter que l'enregistrement de cette température constitue à lui seul une courbe d'analyse thermique directe).

## III.2 - TECHNIQUES ANNEXES

### III.2.1 - Thermoradiocristallographie

L'appareil est un diffractomètre C.G.R. "Thêta 60" équipé d'un compteur proportionnel et d'un monochromateur à cristal courbe. Solidaire du goniomètre, un four à résistance de kanthal (Licence C.N.R.S., invention BARRET-GERARD) permet d'atteindre 900°C.

Un groupe de pompage, comportant une pompe à palettes et une pompe à diffusion de vapeur d'huile, et un ballon renfermant de l'eau distillée permettent d'instaurer le vide et la pression de vapeur d'eau au niveau du porte-échantillon.

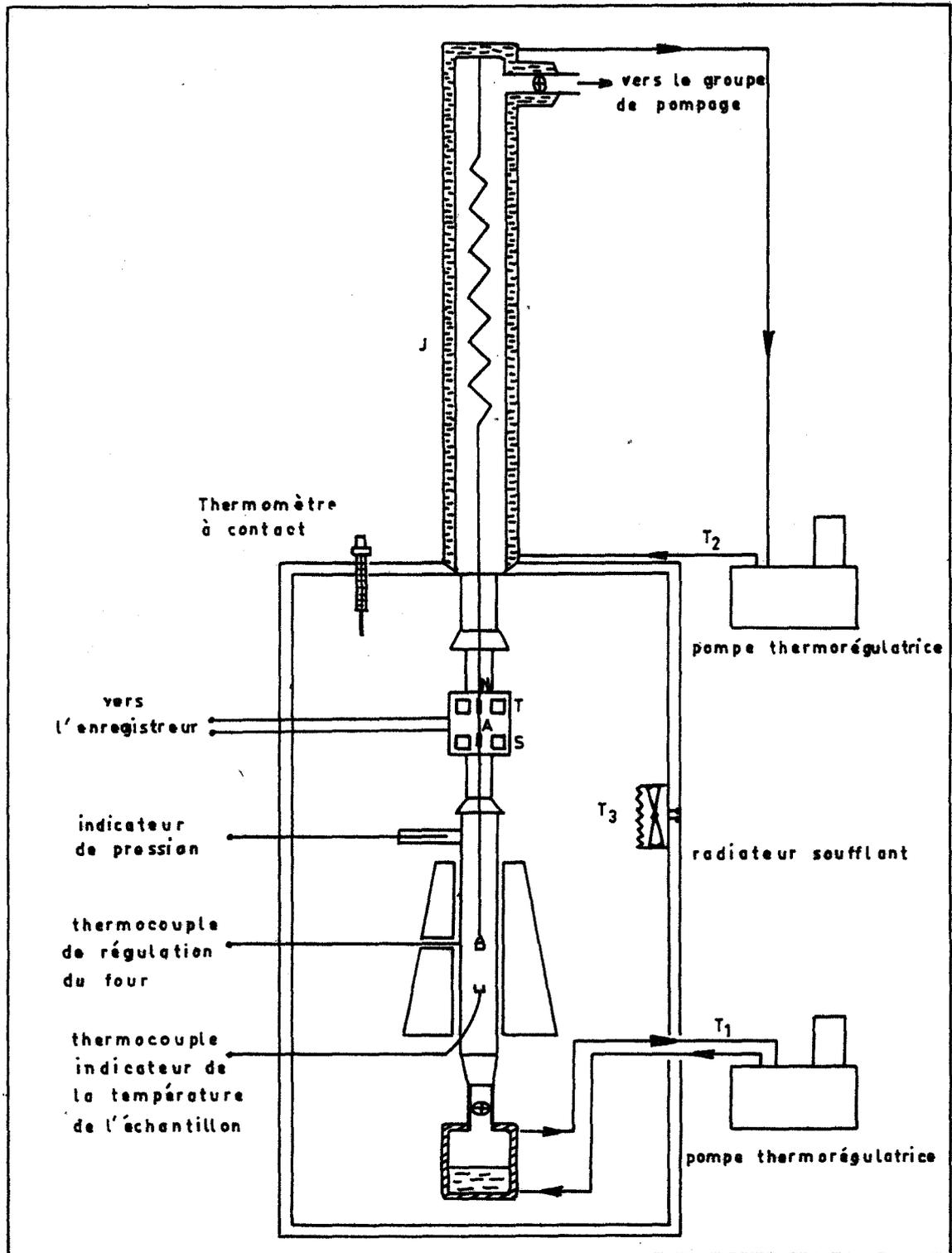


Fig. III: Thermobalance Mac Bain

### III.2.2 - Analyse thermique différentielle

L'analyseur, de marque SETARAM ("version 1 000°C séparée") comporte une tête à trois microcreusets hémisphériques constituant eux-mêmes les soudures chaudes ; les essais ne nécessitent qu'une petite quantité de matière (2 mg environ) qui peut être étalée en couche très mince.

### III.2.3 - Conductivité

Quelques essais, conduits sous air et à température linéairement croissante en fonction du temps, nous ont permis de suivre les variations de conductivité accompagnant la déshydratation de plaquettes comprimées de sulfate de calcium et d'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau.

L'appareillage a été conçu et réalisé par ADAMOWICZ (9) à l'aide d'un pont haute fréquence "WAYNE-KERR".

### III.2.4 - Dilatométrie - Spectrographie infra-rouge

Nous avons manipulé sur les appareils monoblocs du commerce : dilatomètre NETZSCH (température maximale : 1 100°C) et spectrographe PERKIN-ELMER "451" (domaine des nombres d'onde accessibles : 250 - 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Chapitre IV

### INFLUENCE DE PRESSIONS GAZEUSES SUR LES CINÉTIQUES DE DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM ET DE L'OXALATE DE MANGANESE A DEUX MOLECULES D'EAU

---

---

#### IV.1 - INTERET FONDAMENTAL DES DEUX SELS

Le sulfate de calcium et l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau peuvent conduire par chauffage sous atmosphère contrôlée à des phases solides sous-hydratées dont la composition chimique dépend à la fois des variables température et pression de vapeur d'eau. Ils permettent donc, l'un et l'autre, de sortir du cadre classique des réactions de décomposition simples conduisant à des équilibres univariants.

Dans les deux cas, nous envisagerons l'influence de la pression de vapeur d'eau pure sur la vitesse de déshydratation ; pour le sulfate de calcium, nous décrirons en outre quelques essais qui nous ont permis de mettre en évidence les répercussions cinétiques de la présence de gaz thermodynamiquement inertes vis-à-vis du bilan massique global de la réaction.

#### IV.2 - CAS DU SULFATE DE CALCIUM A DEUX MOLECULES D'EAU

##### IV.2.1 - Etude bibliographique

Un souci d'application immédiate a fait que les différents auteurs (10 à 19), se sont surtout attachés à étudier l'influence de la température, paramètre assez aisément contrôlable dans l'industrie du plâtre, sur la vitesse de cuisson du gypse. A notre connaissance, trois auteurs ont invoqué le rôle de la pression. RIDGE et MOLONY (20), opérant à 85°C et sous vide dynamique, concluent à une loi cinétique, régie dans ces conditions par un avancement d'interface.

TAYLOR et BAINES (21) opèrent sous air à 100°C et balayent le domaine de pression : 10<sup>-5</sup>.760 torrs ; ils constatent que la vitesse de déshydratation du gypse passe par un maximum aux alentours d'une pression de 1 torr.

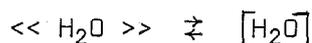
Les travaux de MAC ADIE (22) méritent un développement particulier : cet auteur prépare un sulfate de calcium à deux molécules d'eau de haute pureté (par précipitation en phase aqueuse, à partir de solutions d'acide sulfurique et de nitrate de calcium) et étudie, à température constante (124°C), l'influence de la pression de vapeur d'eau pure dans le domaine 0-760 torrs ; il constate que la vitesse de déshydratation passe par un maximum aux alentours de 20 torrs et que l'énergie d'activation est une fonction linéairement croissante de la pression de vapeur d'eau.

#### IV.2.2 - Rappels thermodynamiques : équilibre entre la vapeur d'eau et la forme $\gamma$ "anhydrite soluble" du sulfate de calcium

Nous rappelons ici (23), les caractéristiques essentielles de l'équilibre :

- divariance, réversibilité parfaite et absence d'hystérèse : d'où la possibilité de tracer des courbes d'équilibre isothermes, isobares et isostériques (à teneur en eau constante, de la phase solide) ;
- instantanéité : énergie d'activation nulle et par conséquent, analogie avec un équilibre physique.

L'ensemble de ces propriétés, corroboré par des études de spectrographie infra-rouge (24) et de résonance magnétique nucléaire (25), conduit à admettre, pour des teneurs comprises entre 0,1 et 0,5, la délocalisation parfaite des molécules d'eau dans la maille de sulfate de calcium anhydre ; conformément au paragraphe II.1, cette proposition se traduit par l'équation :



$$\text{de constante } K_{(T)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_x}$$

avec  $P_{H_2O}$  = pression de vapeur d'eau ;

$x$  = fraction molaire de l'eau dissoute =  $\frac{\epsilon}{1 + \epsilon}$  si  $\epsilon$  désigne le nombre de moles d'eau (directement accessible à l'expérience) par mole de sulfate de calcium anhydre ;

$\gamma_x$  = activité de l'eau dissoute.

En adoptant un modèle de solution strictement régulière, on constate qu'il est possible de décrire convenablement la courbe isotherme  $\epsilon (P_{H_2O})$  (Figure IV-1) dans le domaine  $0,1 \leq \epsilon \leq 0,5$  ; de la droite obtenue en portant le logarithme népérien du rapport  $\frac{P_{H_2O}}{x}$  en fonction de  $(1 - x)^2$  (Figure IV-2), on déduit la valeur des constantes B et K (à 85°C,  $B = + 2,16^*$  et  $K = 24$  torrs). A partir de cette valeur de K, nous avons calculé  $\gamma$  par la formule  $\gamma = \frac{P_{H_2O}}{Kx}$  où  $P_{H_2O}$  et  $x$  désignent les coordonnées expérimentales du point courant de la courbe isotherme, puis porté (Figure IV-3) les variations de  $\gamma$  en fonction de  $x$  : la présence de deux extremums suggère de compliquer l'expression analytique du coefficient d'activité. A ce propos, il faut noter qu'un développement de Margulès (26) d'ordre 4  $\ln \gamma = (1 - x)^2 [B + C(1 - x) + D(1 - x)^2]$  peut théoriquement suffire puisque la dérivée  $\frac{d \ln \gamma}{dx}$  peut présenter, outre la racine évidente  $x = 1$ , deux zéros situés dans le domaine  $0 < x \leq 0,33$  : on constate (Figure IV-3) que les coefficients B, C et D calculés, ne permettent pas de retrouver les données expérimentales. En raison des complications analytiques, nous n'avons pas poussé au-delà de 4 l'ordre du développement de Margulès.

### IV.2.3 - Résultats expérimentaux

#### IV-2.3.1 - Obtention d'un sulfate de calcium à deux molécules d'eau

Nous avons préparé au laboratoire un sulfate de calcium dihydraté de synthèse en suivant le mode opératoire indiqué par PASCAL (27) : action à 20°C et en milieu aqueux d'ions sulfate (provenant de sulfate de potassium) sur les ions calcium issus du chlorure correspondant.

\* Cette valeur de B, supérieure à 2, traduit manifestement, à la température de 85°C, une tendance à la démixtion compatible avec la quasi-verticalité de la courbe isotherme  $\epsilon (P_{H_2O})$  entre  $\epsilon = 0,2$  et  $\epsilon = 0,5$ .

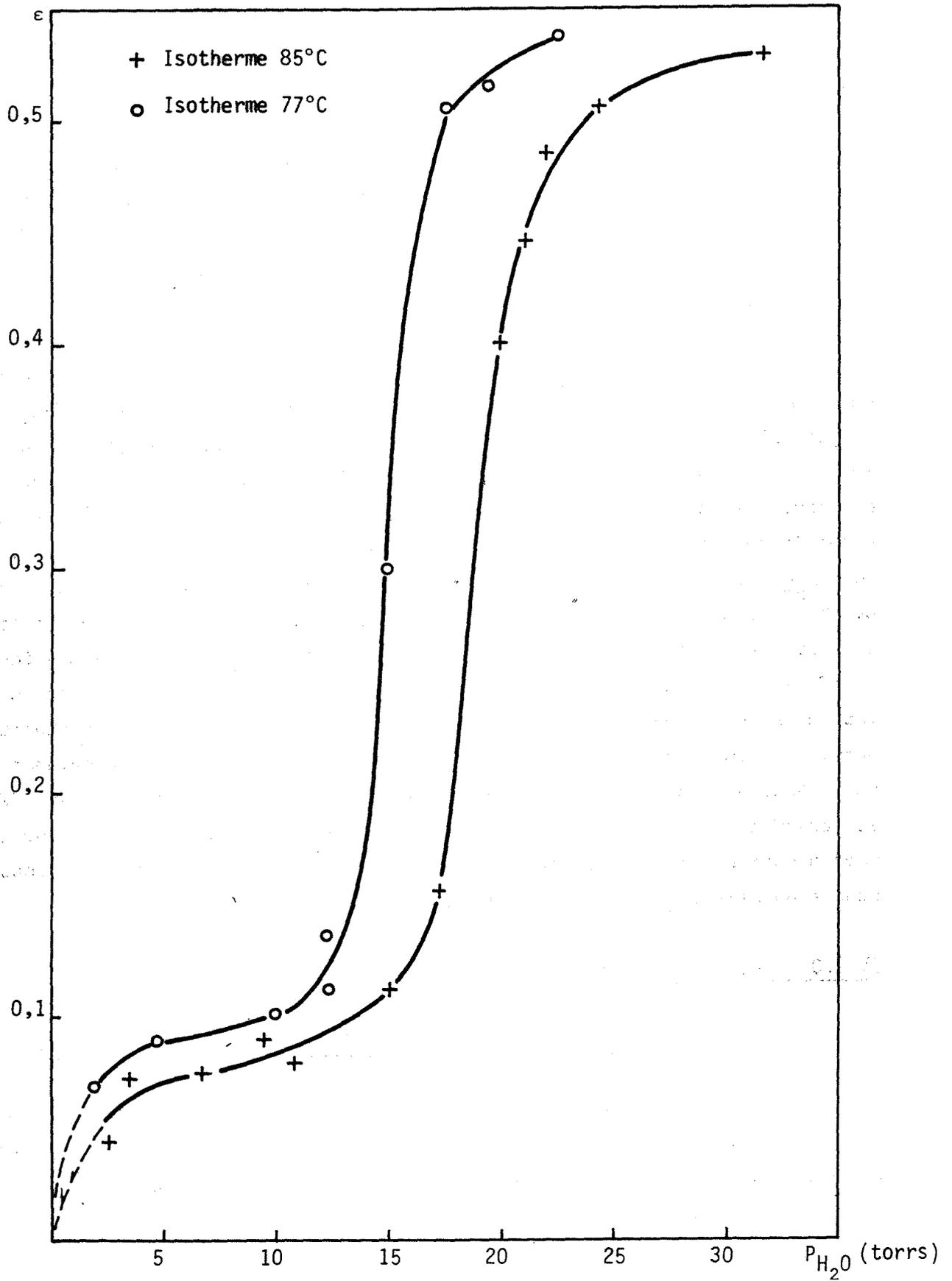


Figure IV-1 - Courbes d'équilibre isothermes entre la vapeur d'eau et la forme  $\gamma$  "anhydrite soluble" du sulfate de calcium.

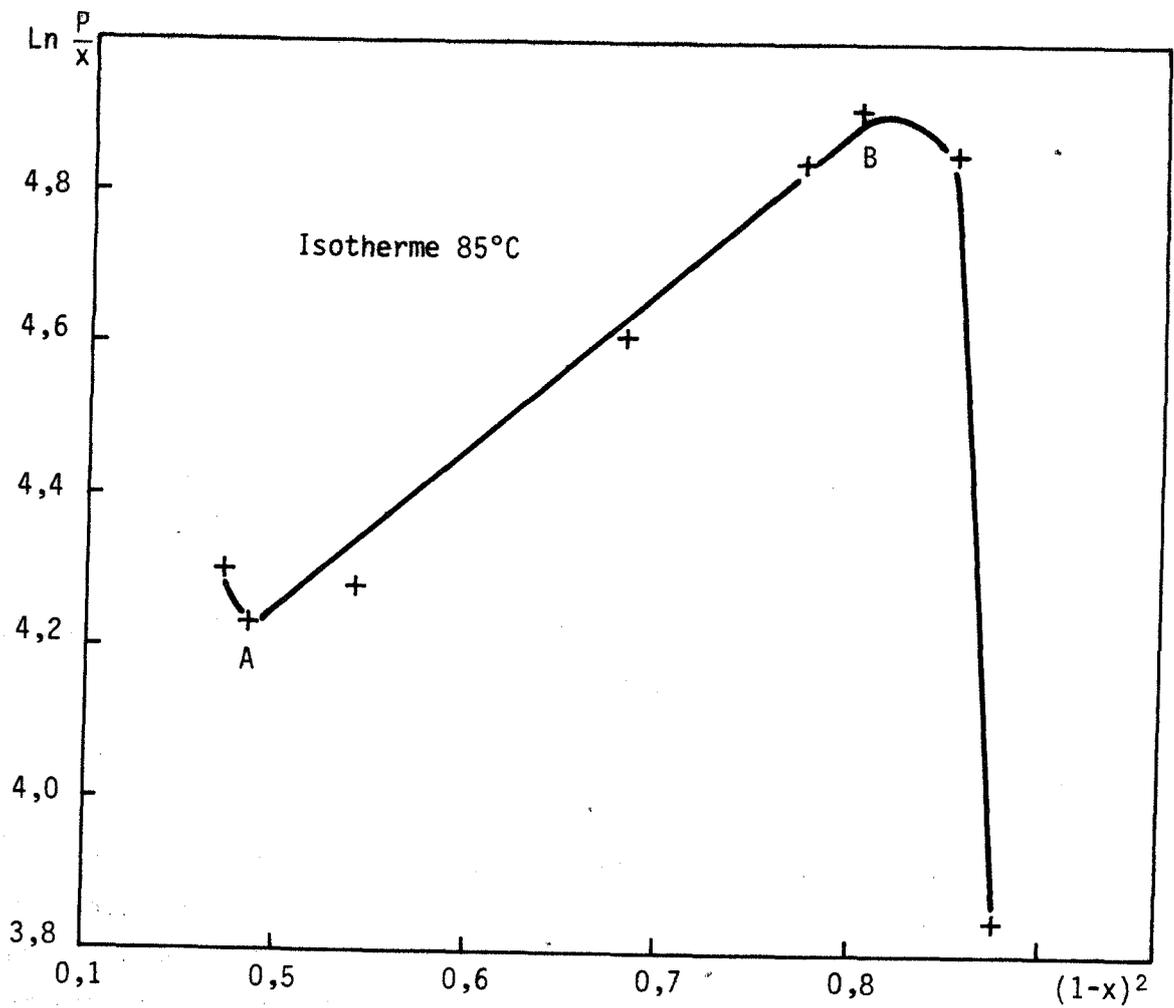


Figure IV-2 - Courbe d'équilibre isotherme entre la vapeur d'eau et la forme  $\gamma$  "anhydrite soluble" du sulfate de calcium. Confrontation avec un modèle de solution régulière.

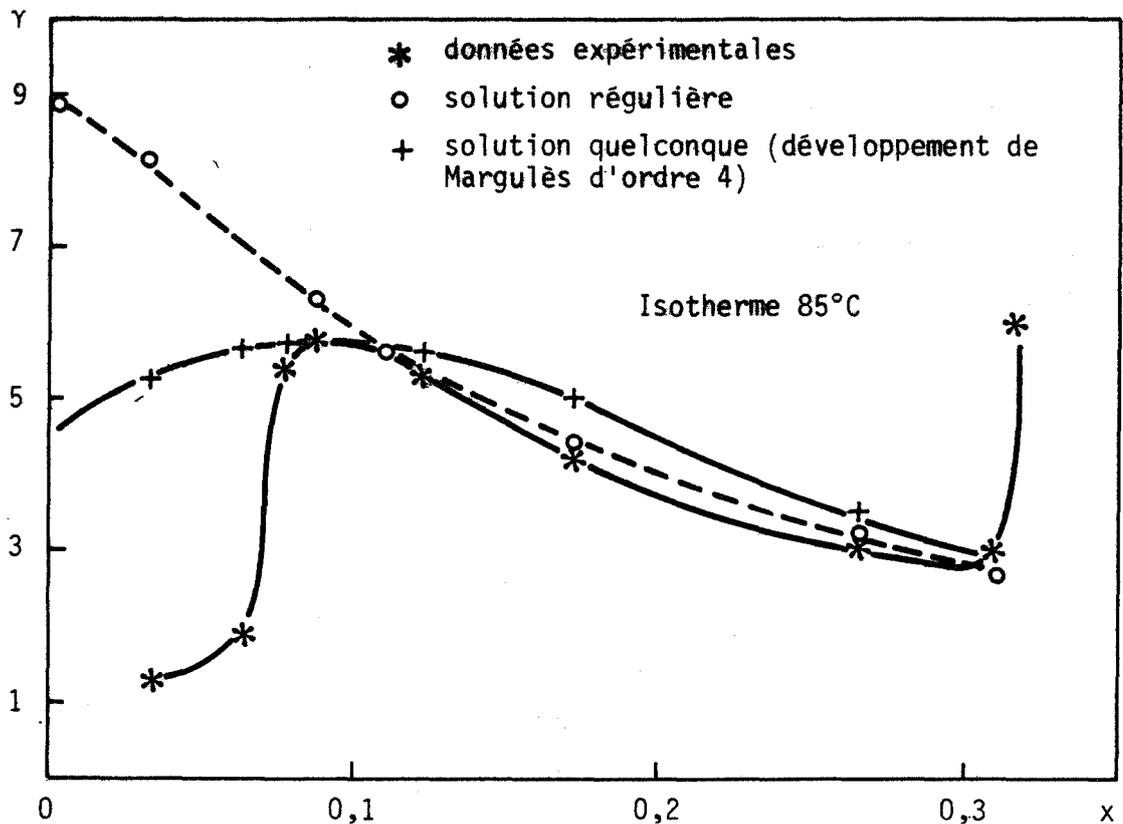


Figure IV-3 - Equilibre isotherme entre la vapeur d'eau et la forme  $\gamma$  "anhydrite soluble" du sulfate de calcium. Essais de caractérisation du type de solution solide.

L'étude par diffraction X du solide obtenu montre une concordance parfaite avec la fiche A.S.T.M. de référence.

Tous nos résultats expérimentaux ont trait à ce solide, tamisé entre 0 et 35 microns.

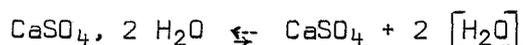
IV.2.3.2 - Influence, à température constante, d'une pression contrôlée de vapeur d'eau pure

IV.2.3.2.1 - Mode opératoire

L'expérience montre une extrême sensibilité de la vitesse de déshydratation au mode de mise en température et pression de l'échantillon ; nous avons donc toujours opéré comme suit : une masse, constante tout au long des essais, de sulfate de calcium à deux molécules d'eau est disposée en couche très mince dans la nacelle de la thermobalance ; les pompes, primaire et secondaire, sont mises en fonctionnement jusqu'à obtention d'une pression résiduelle avoisinant  $10^{-2}$  torr ; la vapeur d'eau est alors admise dans le tube laboratoire et le programme de température enclenché.

IV.2.3.2.2 - Correction de la courbe cinétique

L'instantanéité de l'équilibre entre la vapeur d'eau et la forme  $\gamma$  "anhydrite soluble" du sulfate de calcium, nous a permis de corriger en chaque point la courbe cinétique enregistrée et de nous ramener, dans tous les cas, à la réaction :



Cette correction se justifie théoriquement si l'on admet (outre l'instantanéité de l'équilibre d'absorption de vapeur d'eau) que les deux molécules d'eau du gypse, cristallographiquement équivalentes (22), sont toujours expulsées quelles que soient les conditions de température et de pression. Pratiquement, nous définissons le degré d'avancement par rapport au gypse qui est stoechiométrique et non par rapport au solide formé.

#### IV.2.3.2.3 - Caractérisation du régime cinétique

D'une manière générale, les courbes cinétiques  $\lambda = f(t)$  (*Figure IV.4*) présentent toujours une allure sigmoïdale, mais l'on note une décroissance progressive de l'ordonnée  $\lambda_1$  du point d'inflexion au fur et à mesure que l'on s'écarte des conditions d'équilibre. Cette évolution suggère qu'en deçà du point d'inflexion les phénomènes de nucléation puissent être prépondérants et qu'au delà, la croissance régule la cinétique.

##### IV.2.3.2.3.1 - Cinétique formelle

Nous avons recherché, de part et d'autre du point d'inflexion, des lois de vitesse  $v = k f(\lambda)$  qui rendent compte des données expérimentales.

En deçà du point d'inflexion, la vitesse suit la loi de PROUT et TOMPKINS (29) ( $v = k_1 \lambda (1 - \lambda)$ ) tandis qu'au delà, la formule  $v = k_2 (1 - \lambda)^n$  où  $\frac{2}{3} \leq n \leq 1$  (*Figure IV.5*) décrit bien la réalité des faits ; les énergies d'activation correspondantes  $E_1$  et  $E_2$  sont notablement différentes ( $E_1 \sim 2 E_2$ ) mais les constantes  $k_1$  et  $k_2$  sont influencées de façon très comparable par la pression de vapeur d'eau.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux vitesses mesurées au delà de l'ordonnée du point d'inflexion, dans le domaine où l'on peut raisonnablement admettre que la cinétique est régie par un processus d'avancement d'interface.

##### IV.2.3.2.3.2 - Evolution des vitesses en fonction de la pression de vapeur d'eau

Quatre courbes isothermes ont été tracées (*Figure IV.6 et IV.7*). A 77 et 85°C, et dans le domaine de pression  $0 \leq P_{H_2O} \leq 5$  torrs, la réaction de déshydratation s'amorce bien avant que la température n'ait atteint la valeur de consigne et les vitesses ne sont pas mesurables : pour préciser le signe de la pente à l'origine  $\left(\frac{dV}{dP}\right)_{P=0}^*$ , nous avons donc opéré à des températures plus basses

\* Les très faibles pressions de vapeur d'eau ont été obtenues en thermorégulant la glace du point froid de la thermobalance par une circulation d'alcool éthylique refroidi à l'azote liquide. L'appareillage est commercialisé par la Société Air-Liquide sous le nom de BRT 12.

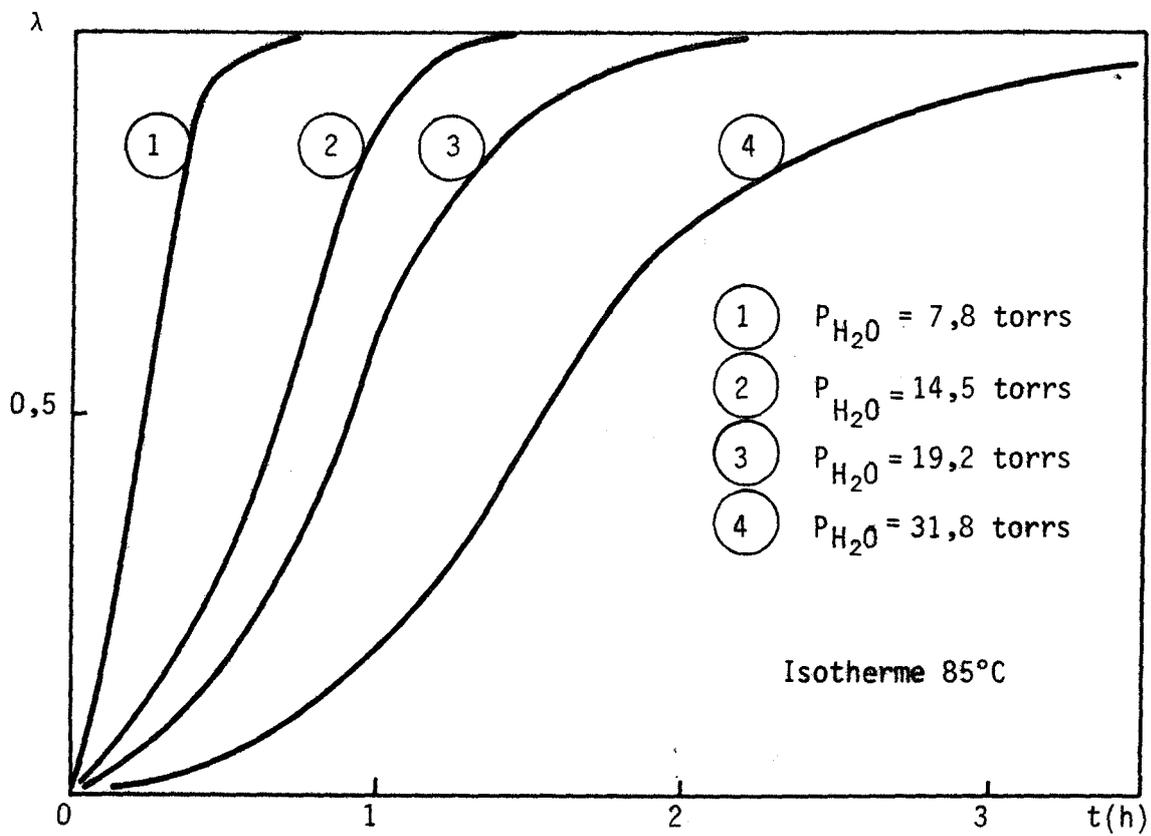


Figure IV-4 - Réaction de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau. Courbes cinétiques.

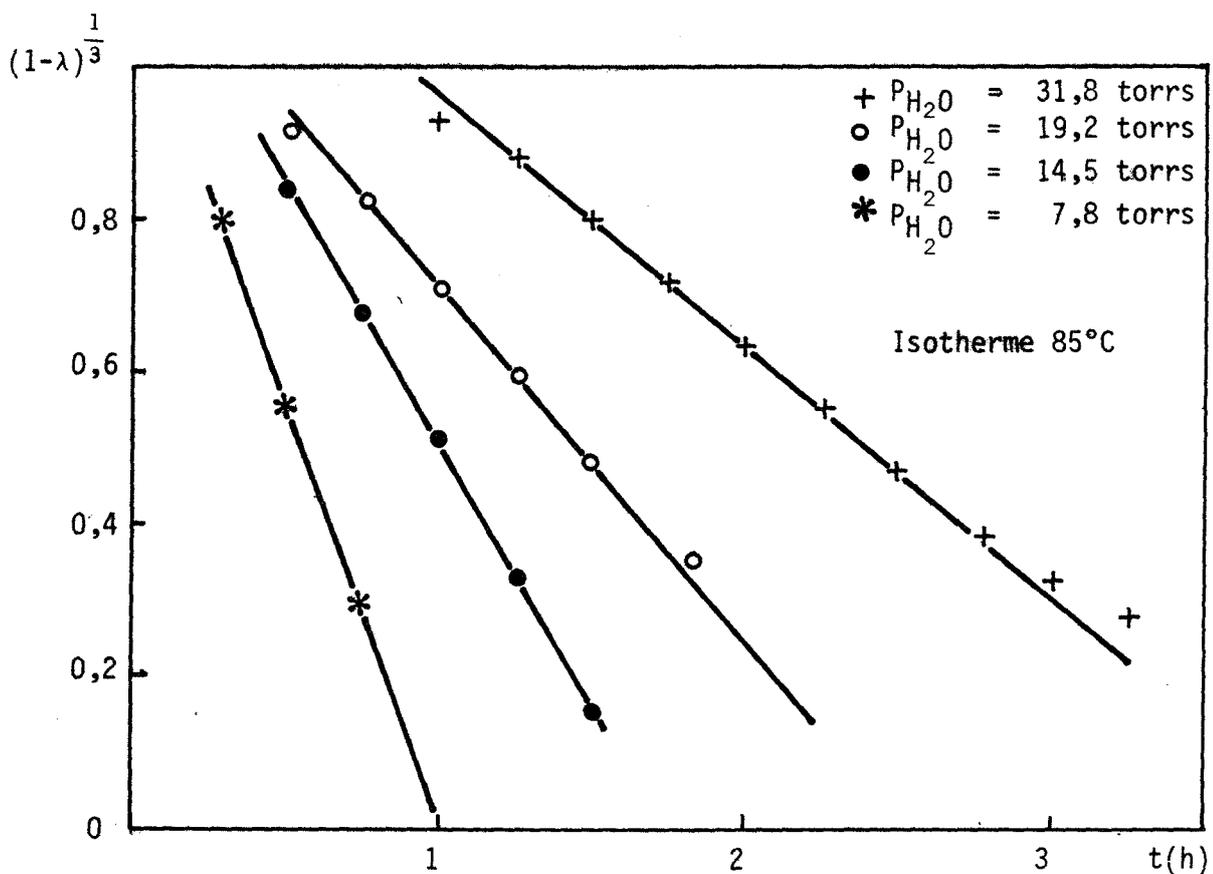


Figure IV-5 - Réaction de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau. Essais de caractérisation du régime cinétique.

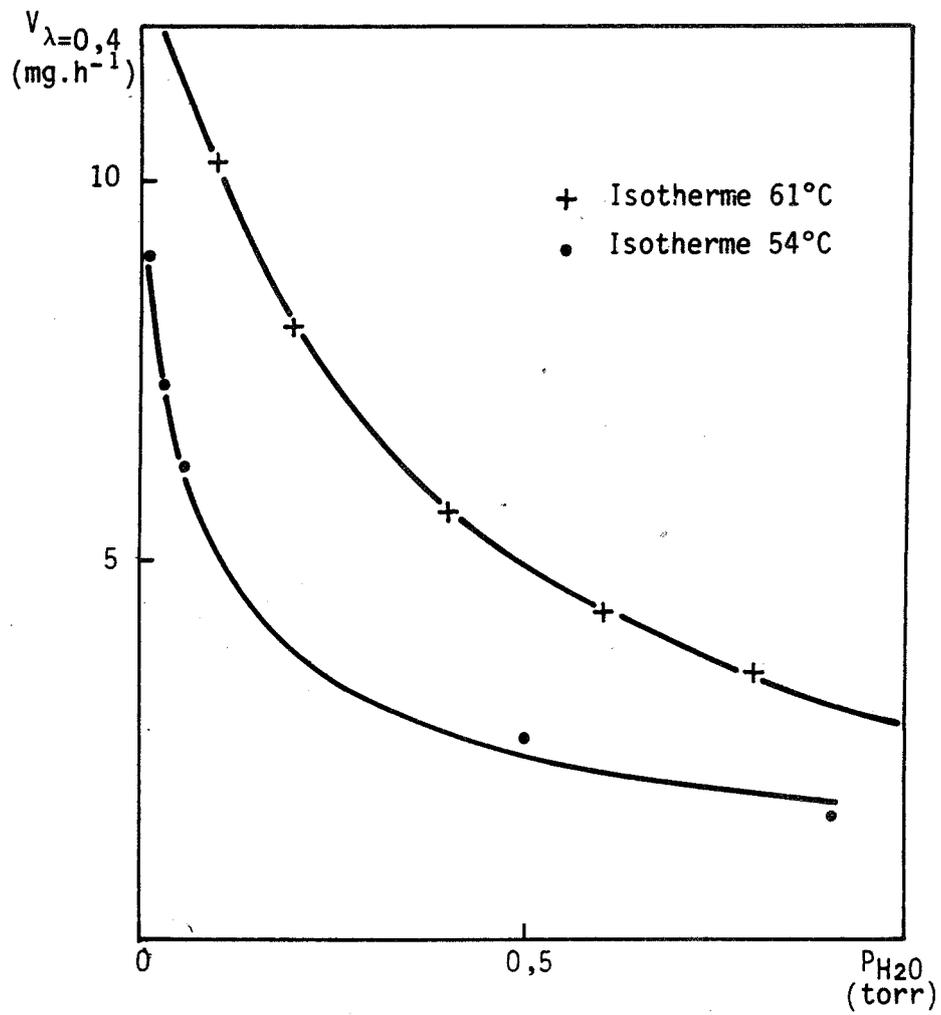
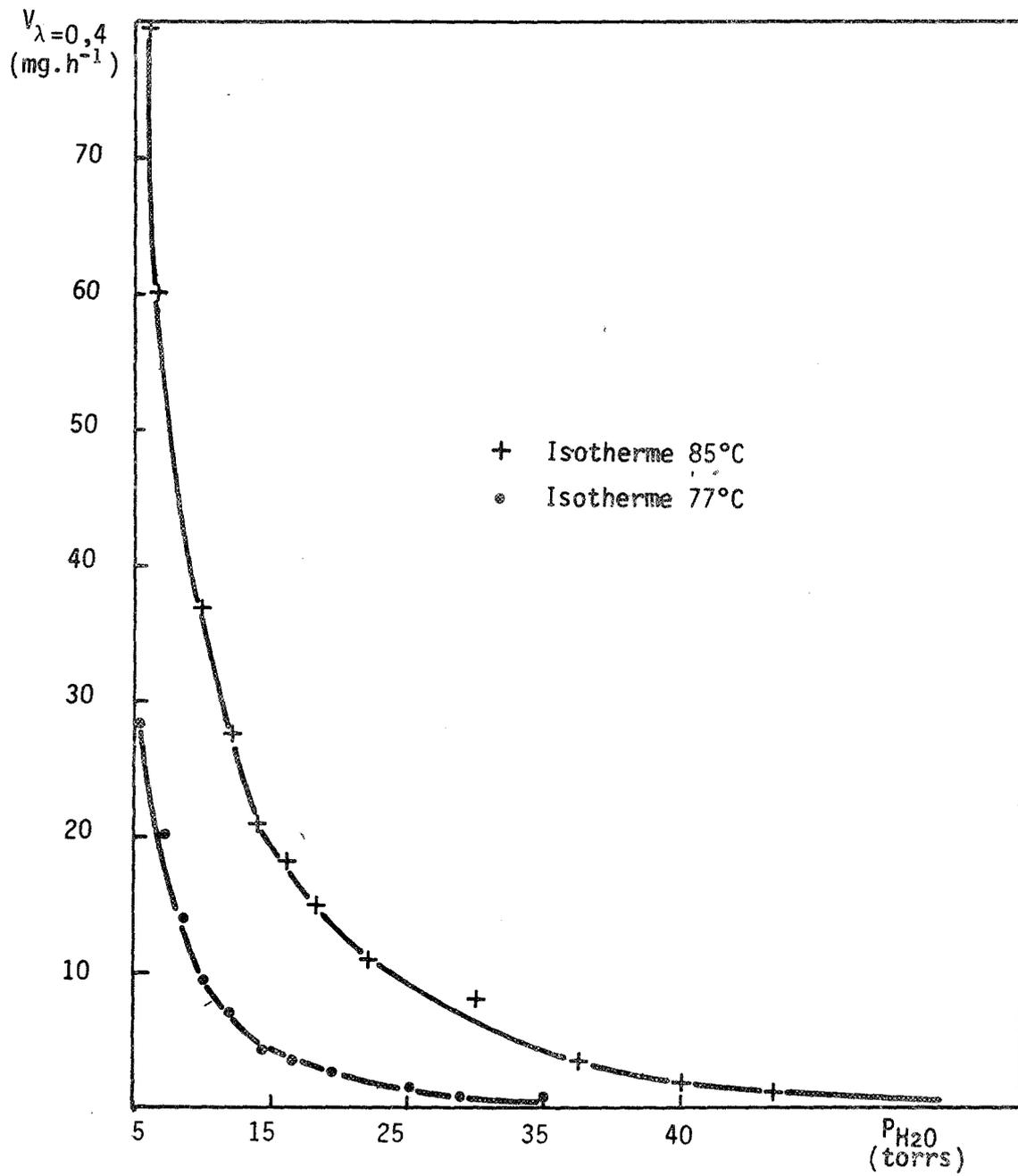


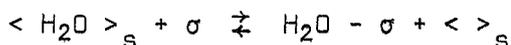
Figure IV-6 - Influence de la vapeur d'eau pure sur la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.



*Figure IV-7 - Influence de la vapeur d'eau pure sur la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.*

(51 et 64°C). Ces derniers essais nous ont permis de noter une décroissance monotone de la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau. Nos résultats sont donc en contradiction avec ceux de TAYLOR, BAINES et MAC-ADIE et nous ne voyons pas d'interprétation logique à ce fait ; peut-être s'agit-il de sulfate de calcium d'origine différente.

Par ailleurs\*, si l'on porte les variations du rapport  $\frac{P^0 - P_{H_2O}}{V}$  en fonction de  $P_{H_2O}$  (Figures IV.8 et IV.9), on peut tracer des droites, caractéristiques d'une décroissance homographique de la vitesse avec la pression. Si l'on se réfère à l'étude théorique (§ II.3.2.1.1.1), on peut donc supposer que le mécanisme limitant du processus d'avancement d'interface est le passage à l'état adsorbé des molécules d'eau superficielles du solide :



IV.2.3.2.3.3 - Influence, à température constante, de gaz thermodynamiquement inertes

IV.2.3.2.3.3.1 - But de l'étude

La décroissance homographique de la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau pure implique que l'expulsion des molécules d'eau ne se fait pas sans passage préalable par l'état adsorbé ; nous avons donc pensé que l'introduction, dans la phase gazeuse, d'une molécule polaire, facilement chimisorbable, pouvait permettre de confirmer cette hypothèse.

Par ailleurs, il nous a paru important de nous assurer que des phénomènes de diffusion en phase gazeuse (effet mécanique de la pression) n'intervenaient pas dans le déroulement du processus cinétique : d'où l'introduction d'argon, vapeur mono-atomique, beaucoup plus difficilement chimisorbable que la vapeur d'eau.

\* Les pressions d'équilibre ont été déterminées expérimentalement de la manière suivante : aux températures choisies (51, 64, 77, 85°C), nous avons fixé au-dessus de l'échantillon de sulfate de calcium dihydraté, des pressions de vapeur d'eau pure progressivement croissantes jusqu'à ce que la courbe cinétique présente un temps de latence supérieur ou égal à 14 heures.

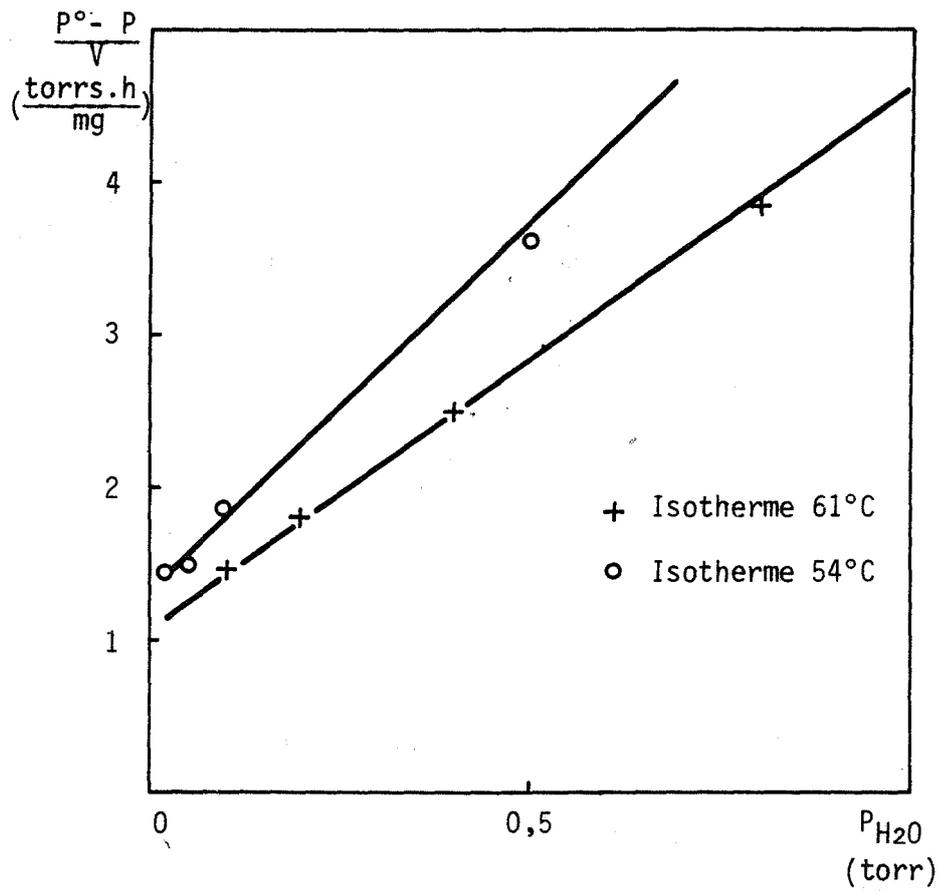


Figure IV-8 - *Décroissance homographique de la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau en fonction de la pression.*

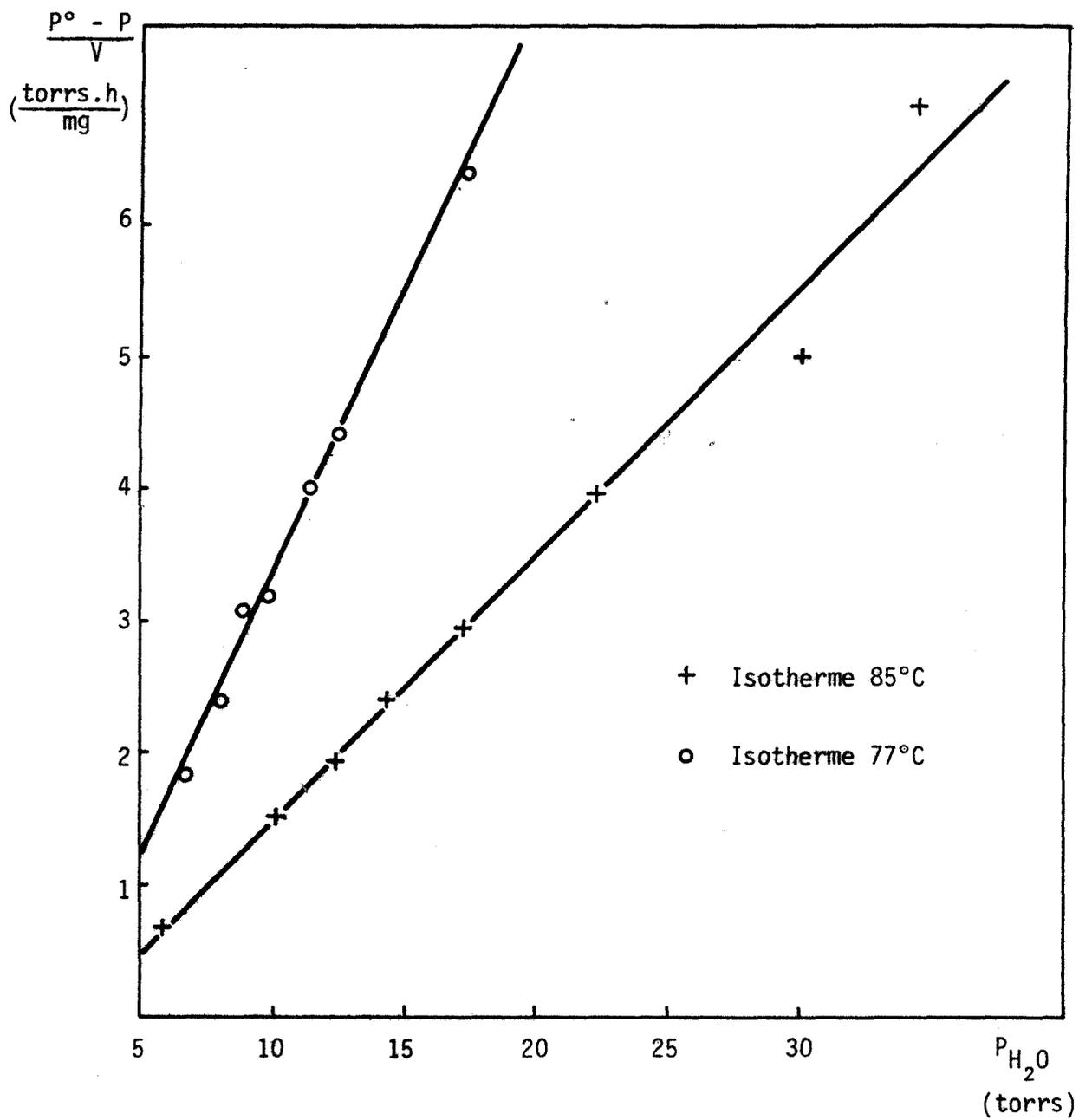


Figure IV-9 - Décroissance homographique de la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau en fonction de la pression.

Tous nos essais ont été conduits en maintenant constantes la température (89°C) et la pression partielle de vapeur d'eau (39 torrs) de manière à ce que la teneur en eau de la phase sous-hydratée finale soit déterminée.

#### IV.2.3.2.3.3.2 - Influence de la vapeur de méthanol

Le point froid de l'installation thermogravimétrique est un mélange liquide renfermant 41 cm<sup>3</sup> de méthanol et 72 cm<sup>3</sup> d'eau distillée ; le calcul, effectué à partir de tables de constantes thermodynamiques (30), conduit à  $P_{H_2O} = 39$  torrs et  $P_{CH_3OH} = 81$  torrs.

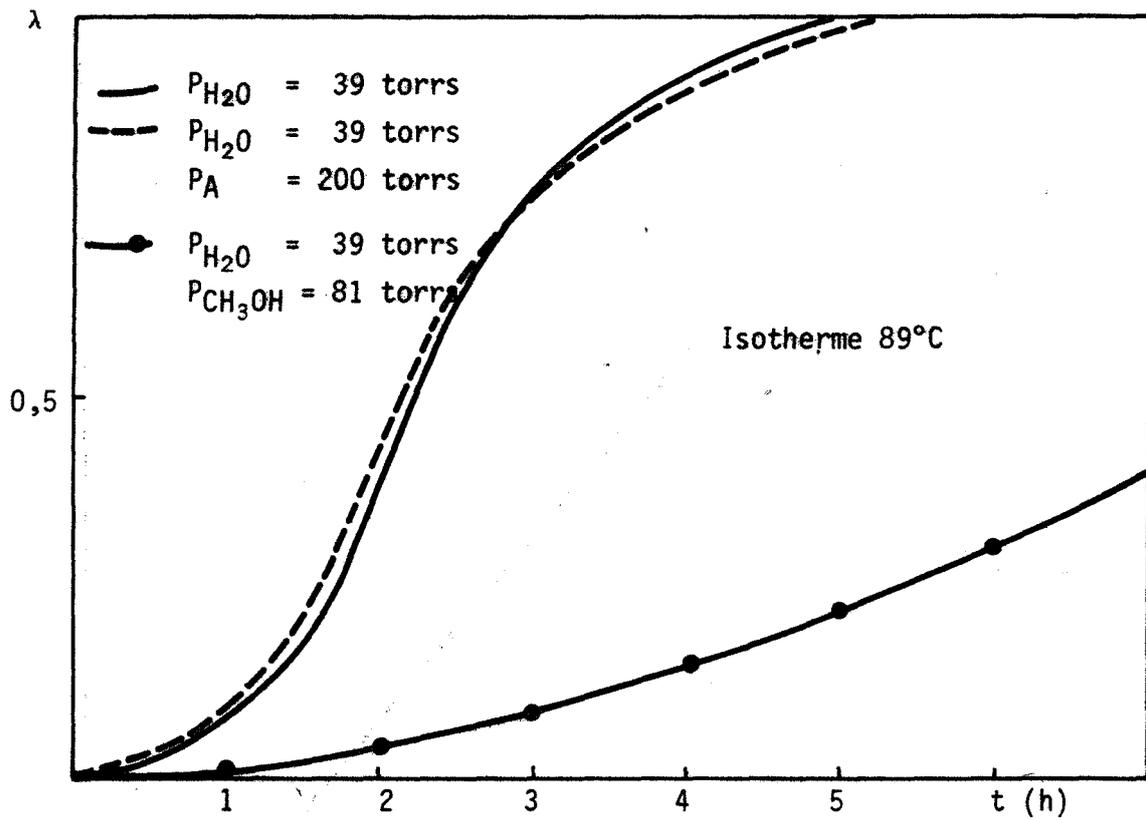
On constate (*Figure IV.10*) que la vapeur de méthanol inhibe considérablement la déshydratation et influe tout au long de la courbe cinétique. Il faut donc admettre, au delà du point d'inflexion tout au moins, un blocage partiel des sites d'adsorption du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.

#### IV.2.3.2.3.3.3 - Influence de l'argon

Que l'argon soit introduit avant ou après la vapeur d'eau, on ne note pas d'influence notable sur la vitesse de déshydratation (*Figure IV.10*).

#### IV.2.3.3 - Influence de la température à pression constante de vapeur d'eau pure

Dans l'hypothèse d'un processus d'avancement d'interface, on peut calculer des lois vitesse-pression où les variables température et pression ne sont pas séparables. En toute rigueur, la loi d'Arrhénius, que l'expérience ne permet généralement pas de mettre en défaut, ne devrait pas être suivie ; elle reste toutefois une bonne approximation, et en opérant sous vide dynamique (de manière à linéariser les variations de  $\ln(P^e - P)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ ), nous avons obtenu des points alignés en portant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue ( $E = 37$  Kcal.mole<sup>-1</sup> - *Figure IV.11*). Par contre, nous avons noté une croissance monotone de l'énergie d'activation apparente en fonction de la pression de vapeur d'eau (*Figure IV.12*), ce qui n'implique pas forcément un changement de processus ou de mécanisme limitant.



**Figure IV-10** - Influences, à température et pression partielle de vapeur d'eau constantes, de l'argon et de la vapeur de méthanol sur la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.

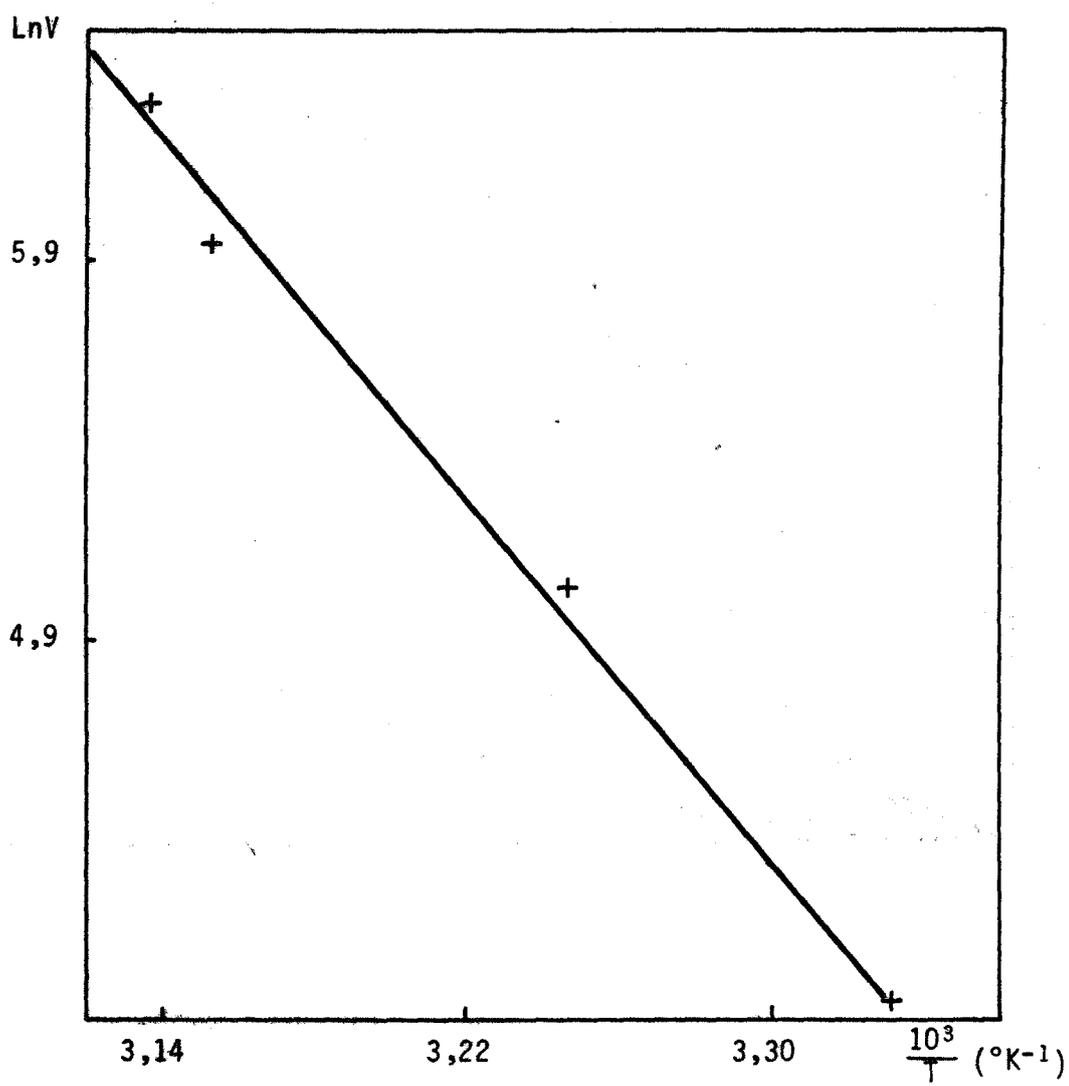


Figure IV-11 - Déshydratation sous vide dynamique du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.

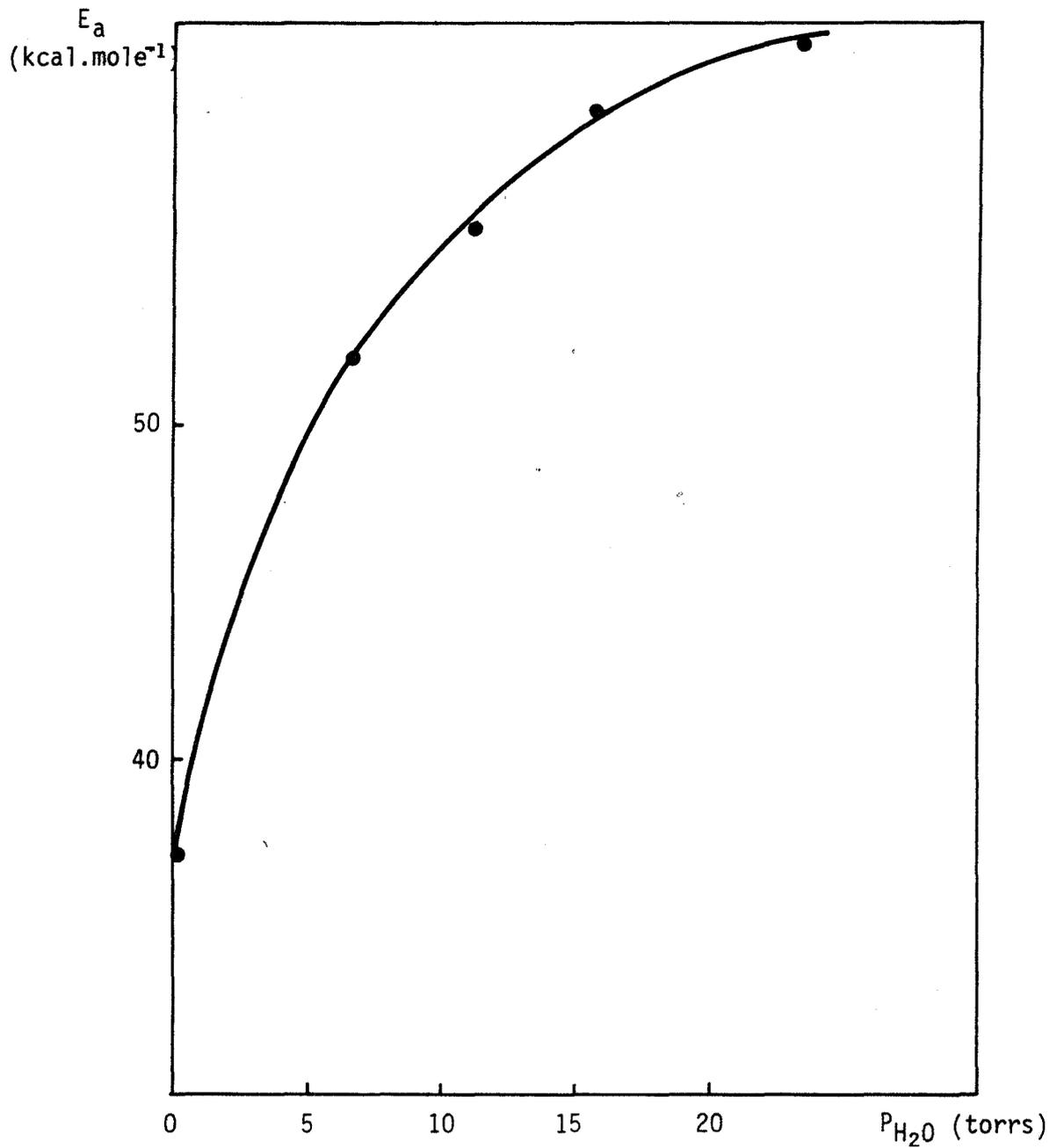


Figure IV-12 - Déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau. Evolution, en fonction de la pression, de l'énergie d'activation apparente.

#### IV.2.4 - Conclusion

Bien que la composition de la phase solide issue de la réaction de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau dépende à la fois des paramètres pression et température, les variations de la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau sont monotones.

La courbe cinétique, d'allure sigmoïdale, peut être décrite au delà du point d'inflexion par un processus d'avancement d'interface. L'influence de la vapeur de méthanol et de l'argon sur la vitesse de déshydratation confirme la nécessité d'envisager un passage préalable des molécules d'eau par l'état adsorbé.

### IV.3 - CAS DE L'OXALATE DE MANGANESE A DEUX MOLECULES D'EAU

#### IV.3.1 - Introduction

Les oxalates hydratés des métaux de transition conduisent généralement par chauffage sous air à des oxydes présentant des propriétés catalytiques intéressantes, ce qui explique l'abondance de la littérature à leur sujet (31 à 36).

Dans le cas particulier de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, il semble toutefois que ce soient les particularités de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur sa vitesse de déshydratation, connues sous le nom d'effet SMITH-TOPLEY, qui aient suscité l'intérêt des chercheurs. A notre tour, nous nous sommes penchés sur le problème, en envisageant préalablement son aspect thermodynamique qui, à notre connaissance, n'a jamais fait l'objet d'une étude approfondie.

#### IV.3.2 - Etude bibliographique

##### IV.3.2.1 - Travaux de SMITH et TOPLEY (37)

En étudiant à 76°C, par gravimétrie discontinue, la réaction de déshydratation d'un échantillon pulvérulent d'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau synthétique (50 mg, diamètre moyen des cristaux : 44  $\mu$ ), préparé par action en solution chaude d'acide oxalique et de permanganate de potassium, SMITH et TOPLEY

mettent en évidence, sur la courbe vitesse-pression de vapeur d'eau, un minimum et un maximum, situés respectivement à 0,11 et 0,955 torr. Avant introduction de la pression de vapeur d'eau dans le réacteur, les petits cristaux de l'échantillon étaient nucléés par chauffage à 95°C sous vide dynamique secondaire ; pour  $P_{H_2O} \leq 0,2$  torr, l'hydrogène était utilisé en tant que gaz vecteur. Les auteurs concluent à un effet catalytique de la vapeur d'eau par apparition, à l'interface solide initial - solide formé, de nouveaux sites d'adsorption accessibles aux molécules d'eau issues du cristal de dihydrate : ces sites résulteraient d'un réarrangement des dipôles adsorbés.

Par ailleurs, SMITH et TOPLEY, constatent à température plus basse (68°C) un déplacement très net des extrémums vers les faibles valeurs de la pression.

#### IV.3.2.2 - Travaux de VOLMER et SEYDEL (38)

VOLMER et SEYDEL font à 60°C des essais comparables à ceux de SMITH et TOPLEY. Toutefois, ils opèrent, sans gaz vecteur et sans traitement préalable des cristaux, sur un oxalate de manganèse à deux molécules d'eau commercial recristallisé par évaporation de la solution chlorhydrique. Ils confirment la présence de deux extrémums sur la courbe vitesse-pression et notent une évolution de l'état de cristallisation de la phase anhydre : amorphe sous vide poussé, l'oxalate de manganèse anhydre est d'autant mieux cristallisé que la pression est plus forte.

#### IV.3.2.3 - Travaux de LAGIER

Dans des publications récentes (39 à 41), LAGIER montre que les oxalates dihydratés de magnésium, fer, cobalt, nickel, manganèse et zinc s'obtiennent fréquemment dans un état cristallin susceptible d'être décrit à partir de la structure de la humboldtine (oxalate de fer dihydraté naturel) affectés de fautes de cristallisation. L'imperfection structurale, très largement dépendante du mode de préparation, n'est pas définitive et peut être guérie par divers traitements (notamment par élévation de température et augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau).

Nous pensons que ces résultats importants sont à rapprocher de ceux de SCHMITTLER (42) qui conclut, au terme d'une étude radiocristallographique, à l'existence de transformations ordre-désordre, pour tous les oxalates dihydratés des métaux de la première série de transition.

### IV.3.3 - Caractéristiques de l'équilibre entre la vapeur d'eau et le produit de la réaction de déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau

L'analogie avec le sulfate de calcium est grande puisque divariance, réversibilité sans hystérèse, délocalisation des molécules d'eau, caractérisent encore l'équilibre entre la vapeur d'eau et le produit de la réaction de déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau. Seule différence notable, d'ordre cinétique, la non-instantanéité (1).

Le coefficient d'activité de l'eau dissoute suit la loi des solutions strictement régulières dans un large domaine de fractions molaires. D'où une équation analytique simple de la courbe isotherme  $\epsilon (P_{H_2O})$ .

### IV.3.4 - Influence, à température constante, de la pression de vapeur d'eau pure

#### IV.3.4.1 - Solide de départ

Lors de nos essais, nous n'avions pas connaissance des travaux de LAGIER, et comme la comparaison des résultats de SMITH et TOPLEY d'une part, VOLMER et SEYDEL d'autre part ne permettait pas de relier la présence de deux extremums sur la courbe vitesse - pression à l'origine et l'état de fraîcheur de la matière première, nous nous sommes contentés d'oxalate de manganèse Prolabo.

Toutefois, et après coup, nous n'avons pas détecté par absorption atomique de traces métalliques susceptibles d'être associées au manganèse (Fer, Cobalt, Nickel, Magnésium, Cuivre et Zinc) ; par ailleurs, nous avons constaté que toutes les raies du diffractogramme de ce solide s'indexaient en adoptant le groupe d'espace  $C2/c$  et les valeurs de paramètres proposées par LAGIER ( $a = 11,98 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,97 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128^\circ 20'$ ) ; l'analyse thermogravimétrique atteste précisément, quant à elle, le départ de deux molécules d'eau sous vide secondaire.

#### IV.3.4.2 - Mode opératoire

Les essais, qui ont toujours porté sur la même masse d'échantillon tamisé

entre 0 et 35 microns (50 mg) ont été conduits à la température de 76°C\* (isotherme de SMITH et TOPLEY) et sous pression totale de vapeur d'eau pure (sans gaz vecteur). Le mode de mise en température et pression est identique à celui qui avait été retenu pour l'étude de la vitesse de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau (paragraphe II.2.3.2.1).

#### IV.3.4.3 - Courbes vitesse-pression de vapeur d'eau

Les résultats de deux séries d'expériences, conduites à trois semaines d'intervalle sont consignés sur la figure IV.13 (les vitesses ont été mesurées et comparées au delà du point d'inflexion, à degré d'avancement 0,4). On constate un bouleversement fondamental de la silhouette des courbes  $V(P_{H_2O})$ . La dérivée à l'origine change de signe et le minimum déduit de la première série de manipulations disparaît.

#### IV.3.4.4 - Essais complémentaires

##### IV.3.4.4.1 - Tentatives de rajeunissement du solide vieilli

Pour tenter d'interpréter les phénomènes, nous ne disposons que de quelques essais réalisés fortuitement dans l'intervalle de temps 0 - 3 semaines et sur lesquels nous reviendrons au paragraphe suivant ; il était donc essentiel de pouvoir rajeunir le solide vieilli. Tous nos efforts en ce sens ont été vains et nous n'avons noté qu'une extrême sensibilité de la courbe cinétique de déshydratation aux conditions de préchauffage (*Figure IV.14*) : mais la disparition totale de la période de latence, que l'on observe, peut s'interpréter simplement par une modification du processus de germination, d'autant plus que le même type de traitement, effectué dans le four de l'installation de radiocristallographie n'entraîne aucune perturbation significative de la position et de l'intensité des raies du diffractogramme.

En fonction de ces résultats, il semble logique d'admettre que le solide vieilli a subi une transformation irréversible.

\* A 76°C et dans le domaine de pressions exploré ( $0 < P_{H_2O} < 2$  torrs), l'analyse de la perte de masse ne permet pas de mettre en évidence la divariance de l'équilibre entre l'oxalate de manganèse anhydre et la vapeur d'eau ; ce résultat se trouve d'ailleurs confirmé par l'étude thermodynamique (1).

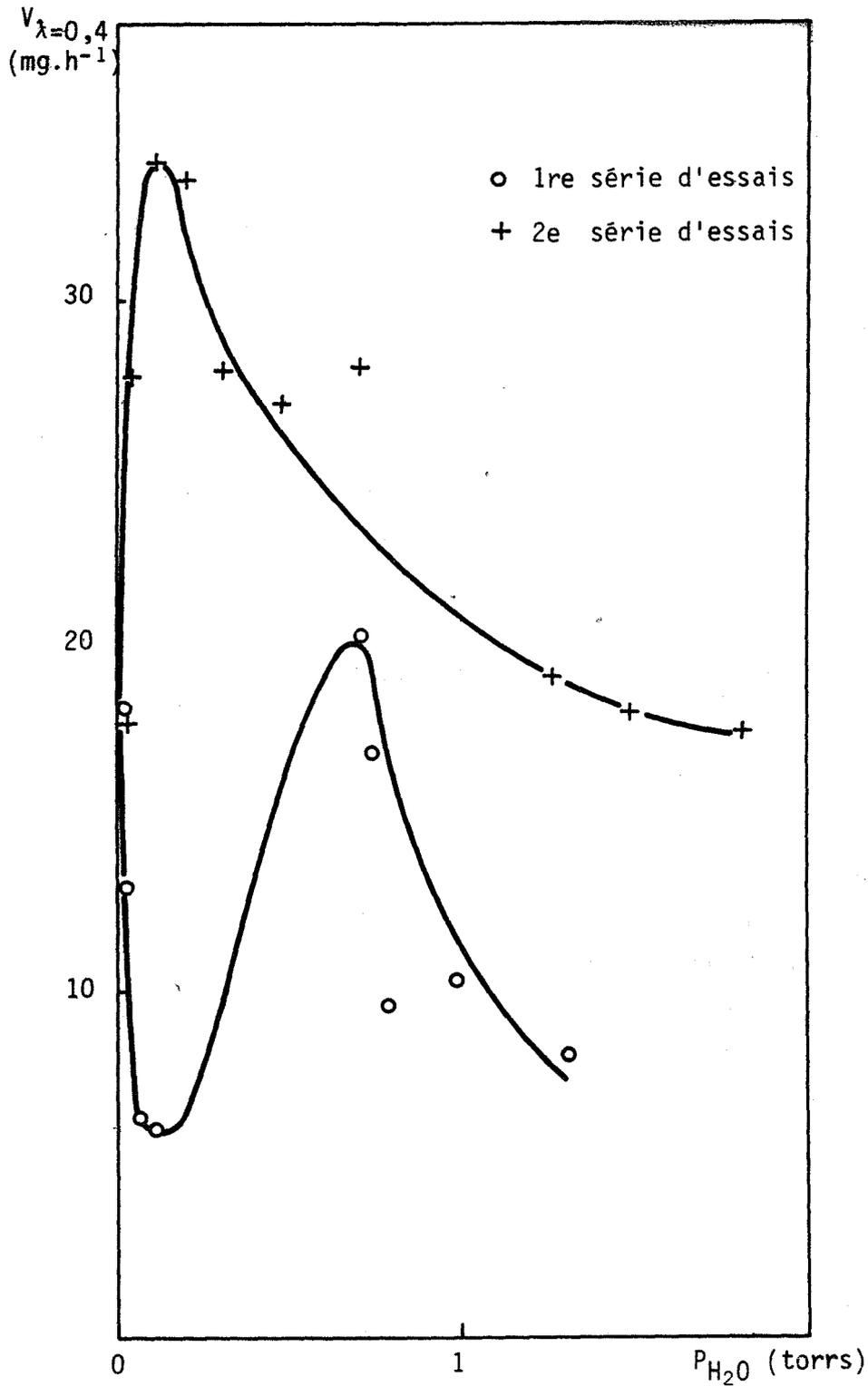


Figure IV-13 - Influence de la vapeur d'eau pure sur la vitesse de déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau.

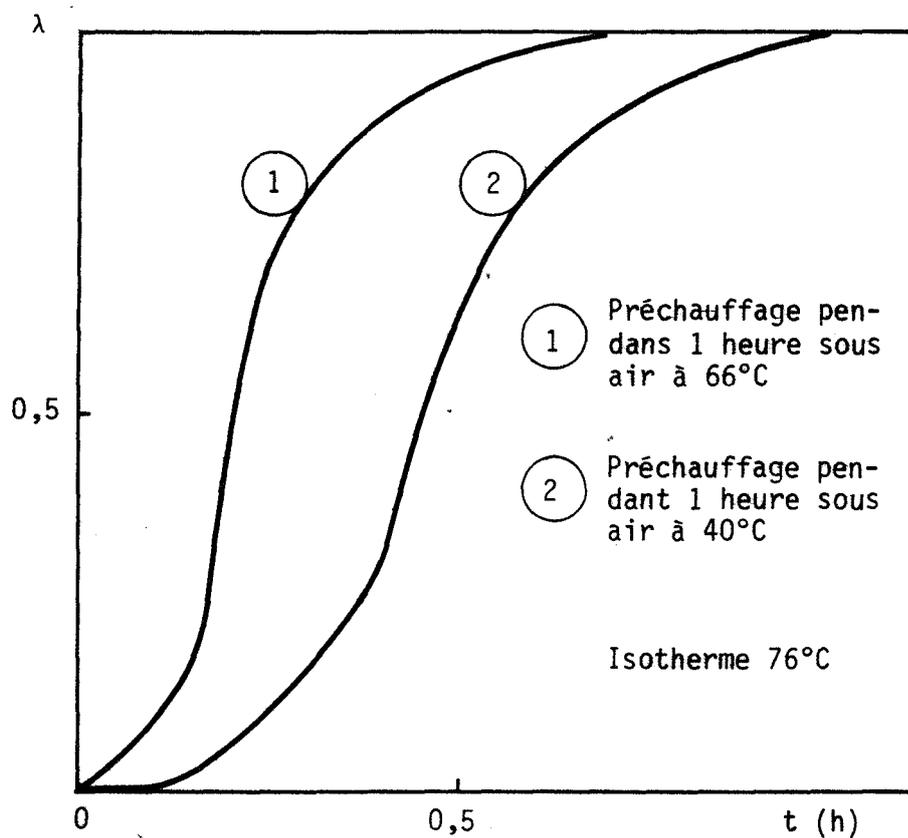


Figure IV-14 - Réaction de déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau. Sensibilité de la courbe cinétique au préchauffage.

#### IV.3.4.4.2 - Expériences de conductivité électrique

Les essais de conductivité, effectués avec l'appareillage conçu et réalisé par ADAMOWICZ (9) permettent de différencier nettement le solide vieilli du solide initial : on constate (*Figure IV.15*) que la conductivité de l'échantillon de solide initial présente aux alentours de 65°C une anomalie que l'on ne retrouve pas sur l'enregistrement correspondant au solide vieilli.

#### IV.3.5 - Essai d'interprétation et conclusion

Par analogie avec le phénomène de supraconductivité métallique, les résultats des essais de conductivité vont dans le sens d'une transformation du second ordre. Dans cette hypothèse, trois grandeurs thermodynamiques peuvent subir une variation brusque ; ce sont : la capacité calorifique molaire à pression constante ( $C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$ ), le coefficient de dilatation thermique isobare ( $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ), le coefficient de compressibilité isotherme ( $\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ). Il nous semble donc, dans ce cas, que l'effet SMITH-TOPLEY doit être considéré plutôt comme une singularité thermodynamique (du type de celles que nous avons analysées dans le premier chapitre), amplifiée et mise en évidence par des mesures cinétiques : nous ne pensons pas qu'il puisse traduire une particularité du mécanisme propre d'une réaction chimique unique.

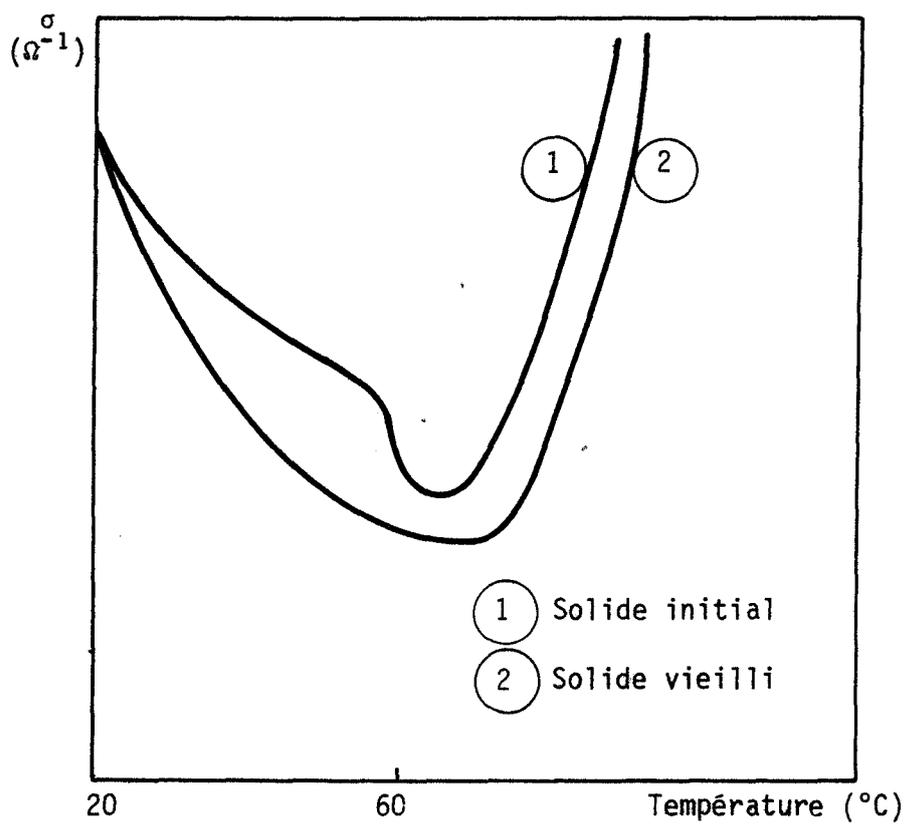
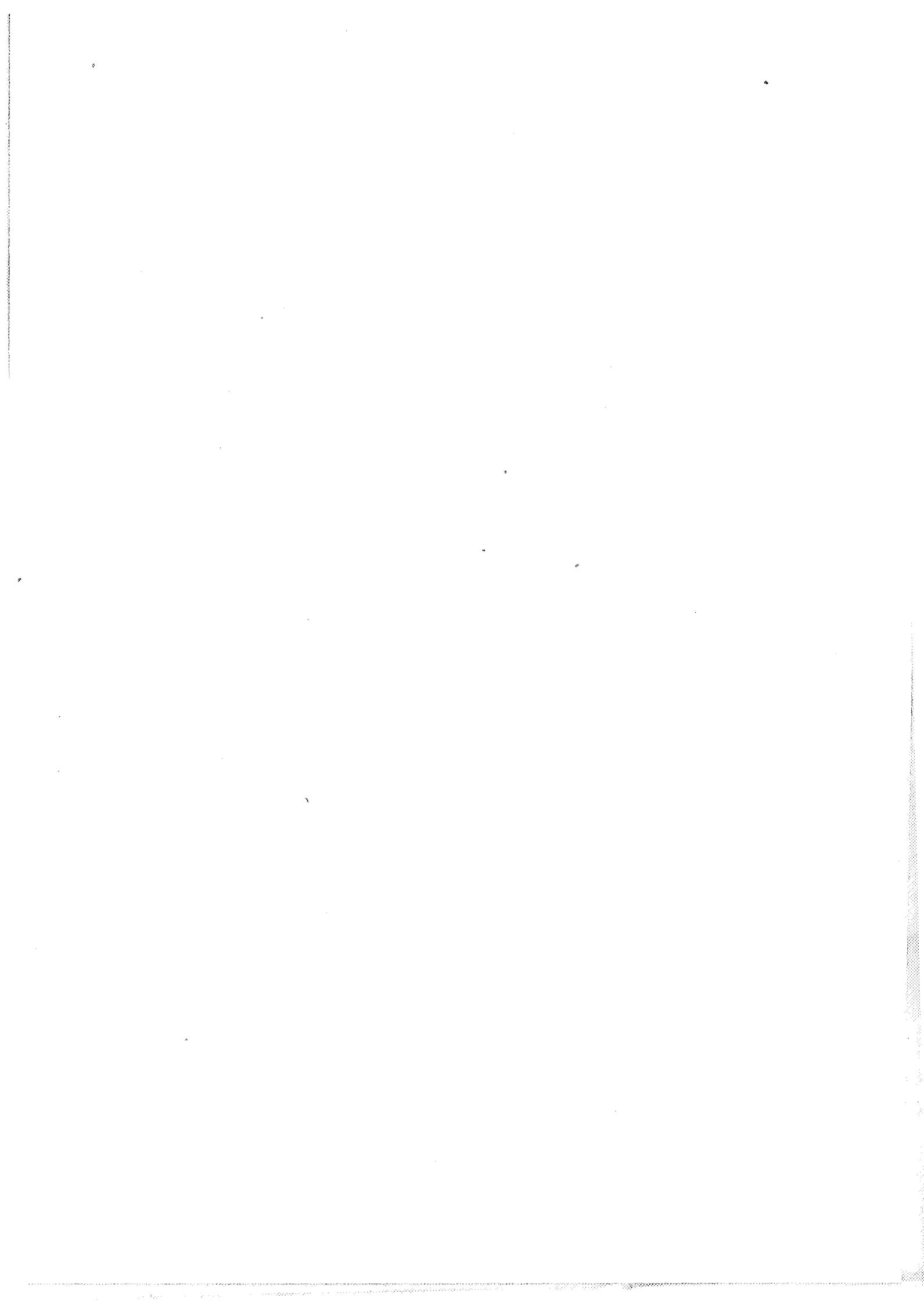


Figure IV-15 - Réaction de déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau. Mise en évidence du vieillissement par conductivité.



## Chapitre V

### INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU PURE SUR LES REACTIONS DE PRECIPITATION DU SULFATE DE CALCIUM ANHYDRE (FORME $\beta$ ) ET DU MONOXYDE DE MANGANESE

---

---

#### V.1 - INTRODUCTION

Chauffés sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure, le sulfate de calcium et l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau conduisent l'un et l'autre à des phases solides sous-hydratées dont la teneur en eau est fonction des deux variables : température et pression. Dans le plan P-T, ces phases se matérialisent par des domaines divariants bornés par leurs deux courbes limites ; le franchissement de la courbe limite inférieure s'accompagne, dans les cas qui nous intéressent, de la précipitation de phases anhydres ( $\text{CaSO}_4$ , forme  $\beta$  et  $\text{MnO}$  par décomposition de l'oxalate).

De l'étude théorique générale (2) de l'équation analytique des courbes limites, il ressort qu'une courbure non nulle, positive ou négative, peut leur être attribuée dans tous les cas. Que la précipitation de la phase anhydre se fasse avec ou sans décomposition ( $\text{MnC}_2\text{O}_4$  ou  $\text{CaSO}_4$ , forme  $\gamma$ ), il existe donc, à température constante, une pression d'équilibre et une loi vitesse-pression peut relier la cinétique de transformation à la pression de vapeur d'eau.

#### V.2 - MOYENS D'INVESTIGATION EXPERIMENTALE

De manière générale, une réaction de précipitation s'accompagne toujours d'un départ (ou d'une fixation) de gaz et d'un changement de structure. De nombreuses techniques peuvent donc permettre d'atteindre la courbe cinétique. L'intérêt d'opérer sur une petite quantité d'échantillon non tassé et de contrôler aisément la pression de vapeur d'eau, nous a encore conduits à faire choix de la thermogravimétrie, le protocole opératoire étant toutefois différent de celui que nous avons décrit au paragraphe IV.2.3.2.1.

### V.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### V.3.1 - Sulfate de calcium

##### V.3.1.1 - Courbe cinétique : obtention et propriétés

L'échantillon de sulfate de calcium à deux molécules d'eau (masse : 50 mg, diamètre des grains inférieur à 35 microns) est suspendu au ressort de quartz de la thermobalance, dans laquelle, la pression de vapeur d'eau, régulée par la méthode classique du "point froid" est maintenue à une valeur constante P. Porté en un point de coordonnées  $(P, T_1)$  inclus dans le domaine divariant du plan P,T qui matérialise la zone de stabilité de la forme  $\gamma$ , le sulfate de calcium dihydraté se transforme en "anhydrite soluble". Le solide est alors ramené à une température  $T_2 < T_1$  telle que le point de coordonnées  $(P, T_2)$  appartienne à la courbe isothermique  $\epsilon = 0,5$ , lieu des points du domaine de divariation où la composition chimique de la solution solide d'insertion répond à la formule brute  $\text{CaSO}_4, 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . A cette opération, correspond une élévation  $l_0$  lue sur le papier enregistreur.

Le solide est ensuite porté à la température d'expérience  $T_3 > T_1$  et y est maintenu pendant le temps t. Par envoi d'air comprimé froid le long de l'axe vertical du four de la thermobalance, le solide est trempé et sa température ramenée à  $T_2$ . A cette opération correspond une élévation  $l_t$  et le degré d'avancement de la réaction s'exprime au temps t par la relation :  $\lambda = 1 - \frac{l_t}{l_0}$ . Le dosage, au temps t, du mélange des deux variétés  $\gamma$  et  $\beta$  est donc possible, mais la courbe cinétique ne peut être tracée que de façon discontinue.

Différentes courbes cinétiques, obtenues à 280°C et sous différentes pressions de vapeur d'eau, sont représentées sur la figure V.1. Toutes sont d'allure sigmoïdale, mais du fait de la précision réduite obtenue du tracé point par point, l'ordonnée  $\lambda_1$  du point d'inflexion est approximative ( $0,25 \leq \lambda_1 \leq 0,4$ ).

##### V.3.1.2 - Influence, à température constante, de la pression de vapeur d'eau

Deux courbes isothermes (266 et 280°C) ont été tracées (Figure V.2). On remarque la présence d'un maximum dont l'abscisse diminue lorsque la température décroît.

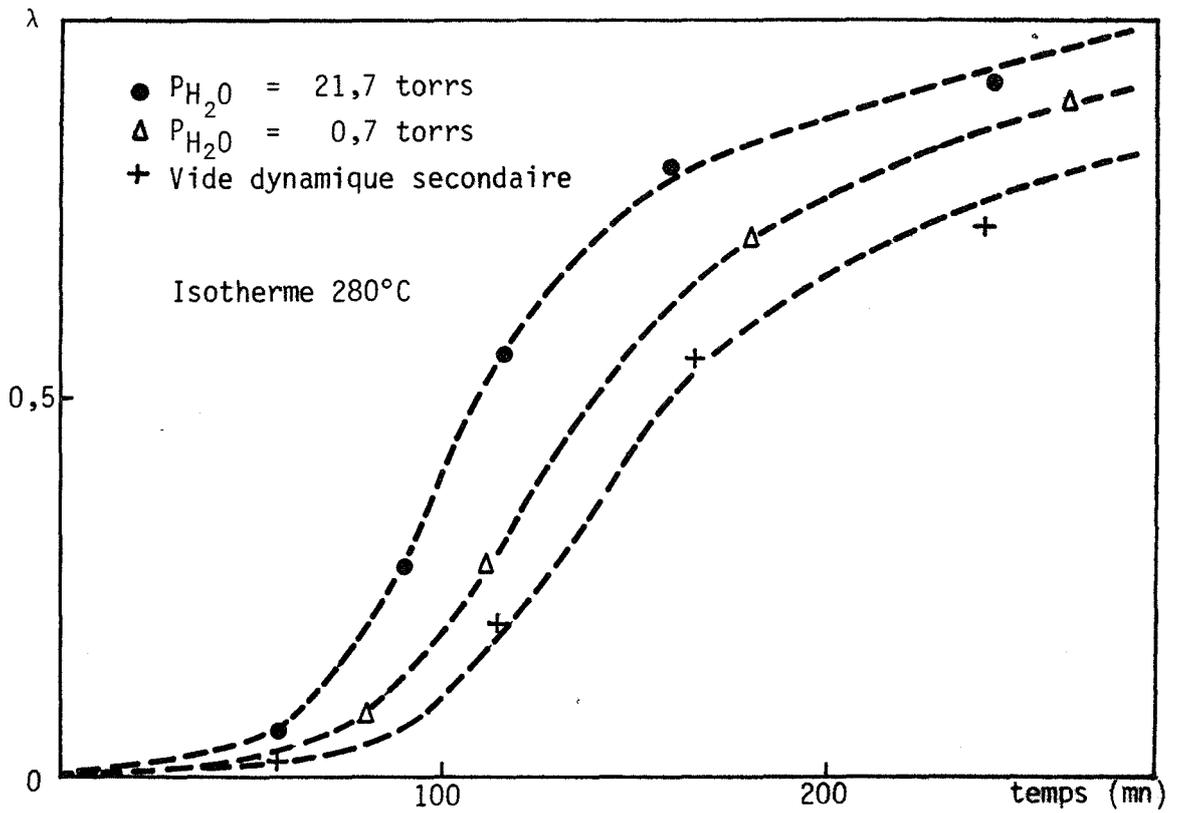


Figure V-1 - Réaction de précipitation du sulfate de calcium  $\beta$  anhydre. Courbes cinétiques.

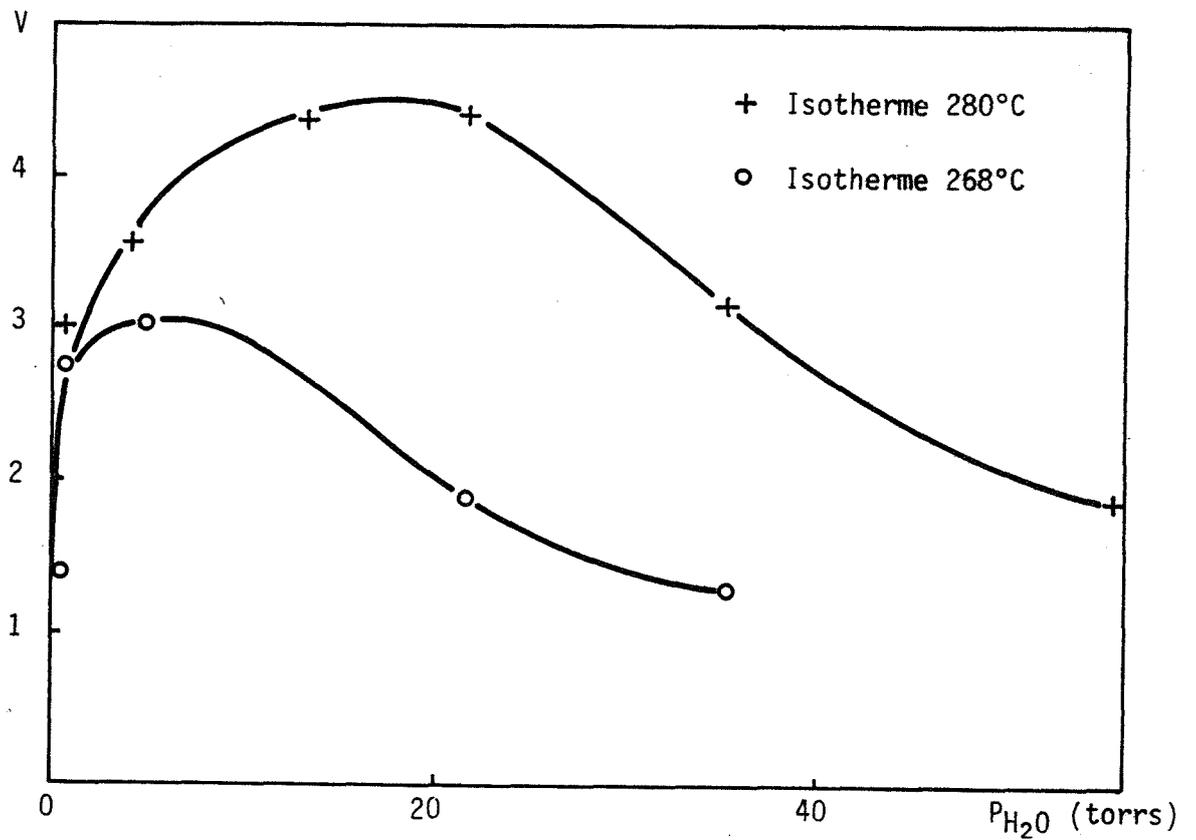


Figure V-2 - Influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de précipitation du sulfate de calcium  $\beta$  anhydre.

V.3.1.3 - Interprétation des résultats

Depuis les travaux de KELLEY, SOUTHARD et ANDERSON (43), il est généralement admis que la transformation irréversible "anhydrite soluble" → "anhydrite insoluble" est polymorphique ; de ce fait, la vapeur d'eau n'intervient pas dans l'écriture de la réaction ( $\text{CaSO}_4_\gamma \rightarrow \text{CaSO}_4_\beta$ ) et l'accroissement de vitesse qu'elle entraîne, constaté par CHASSEVENT (44), ne peut s'interpréter qu'en termes d'action purement catalytique.

L'introduction de la notion de courbe limite de divariance modifie ces données en faisant apparaître la vapeur d'eau dans l'écriture de la réaction :



A propos du signe de la pente de la transformée logarithmique de la courbe limite (paragraphe I.2), deux courants de pensée (45,46) existent actuellement ; ils conduisent à deux géométries distinctes du diagramme, pression de vapeur d'eau - température, des formes hydratées du sulfate de calcium : nous les envisageons successivement car nos expériences ne nous ont pas permis de conclure.

$$\text{V.3.1.3.1} - \frac{d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} < 0$$

Sur la figure V.3, T désigne le point d'intersection des deux courbes limites de divariance  $L_{II}$  et  $L_I$  ( $L_I$  correspond à l'apparition d'une forme hydratée stériquement saturée de formule brute  $\text{CaSO}_4, \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ ,  $L_{II}$  à la précipitation du sulfate de calcium anhydre).

Pour que la réaction  $\ll \text{CaSO}_4 \gg_\gamma + \ll \text{H}_2\text{O} \gg \rightleftharpoons \ll \text{CaSO}_4 \gg_\beta + [\text{H}_2\text{O}]$  soit possible, la température d'expérience T doit être choisie plus grande que  $T_V$ , température de début de précipitation sous pression nulle de vapeur d'eau (condition nécessaire mais non suffisante, puisque, si  $T > T_V$ , la réaction n'est possible que si  $P < P_0$ ).

Si l'on admet que l'intersection de deux courbes limites de divariance peut définir un point triple, et que les essais sont conduits en adoptant le chemin 1, décrit au premier chapitre, l'analyse de la vitesse en fonction de la pression, à la température T, se fait de la manière suivante :

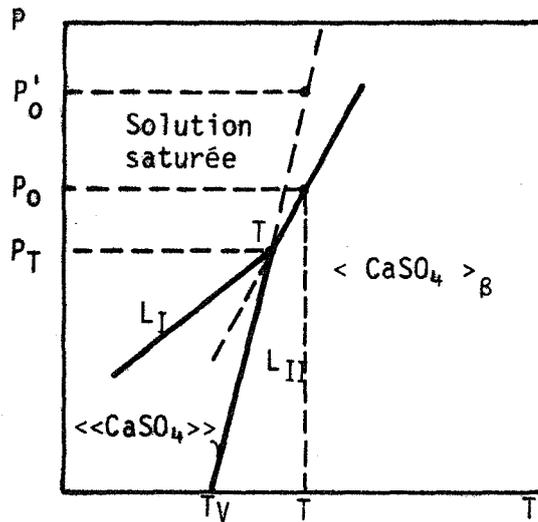


Figure V-3

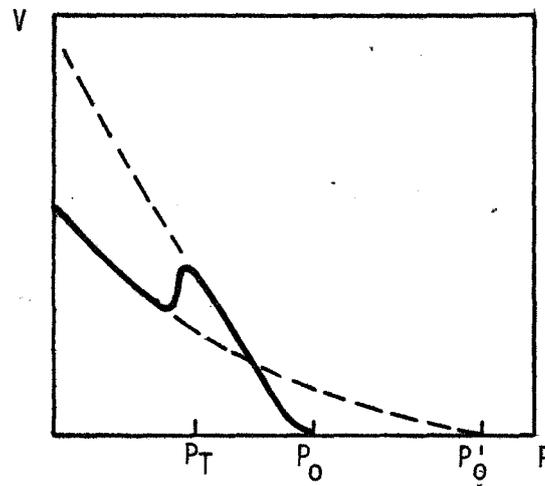


Figure V-4

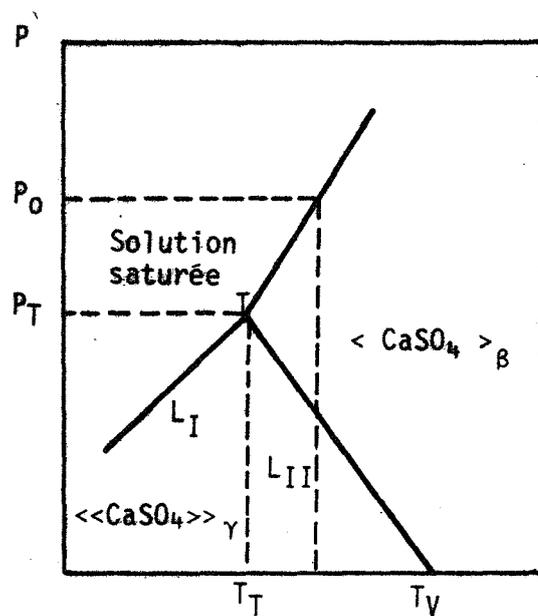


Figure V-5

$P < P_T$  : loi  $V(P)$ , correspondant à la réaction  
 $\ll \text{CaSO} \gg_\gamma \rightarrow \langle \text{CaSO}_4 \rangle_\beta$  de pression d'équilibre  $P'_0$

$P > P_T$  : loi  $V'(P)$ , correspondant à la réaction  
 $\ll \text{CaSO}_4 \gg_{\text{saturée}} \rightarrow \langle \text{CaSO}_4 \rangle_\beta$  de pression d'équilibre  $P_0$ .

Le graphe  $V(P)$  représenté sur la figure V.4, rend compte du cas particulier :  $V$  et  $V'$  sécantes, réaction  $\ll \text{CaSO}_4 \gg \rightarrow \ll \text{CaSO}_4 \gg_{\text{saturée}}$  très rapide.

$$V.3.1.3.2 - \frac{d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} > 0$$

Le diagramme pression de vapeur d'eau - température peut présenter l'allure de la figure V.5. L'on se ramène formellement au cas du paragraphe I.2.3.2 et les conclusions qui y ont été dégagées restent valables. On constate notamment, à la condition que la température d'expérience soit choisie plus grande que  $T_T$ , que la présence d'un maximum peut être prévue, sans l'intervention du mécanisme de désorption catalytique.

### V.3.2 - Oxalate de manganèse

La réaction de précipitation, de bilan global (commun à tous les oxalates des métaux de transition (35)) :  $\text{MnC}_2\text{O}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \epsilon \text{H}_2\text{O}$ , s'accompagne, outre du départ de vapeur d'eau, d'une expulsion de monoxyde et de dioxyde de carbone. Cette propriété (variation de masse importante) la rend aisément étudiable par analyse thermogravimétrique.

#### V.3.2.1 - Courbe limite de divariance : obtention et propriétés

L'échantillon d'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau est chauffé en thermobalance, sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure jusqu'à obtention d'une forme quasiment anhydre de formule brute  $\text{MnC}_2\text{O}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$  ; à ce propos, l'étude thermodynamique (1) montre que la disposition des courbes isostériques du domaine de divariance est telle que l'on obtient à 120°C et quelle que soit la valeur de la pression de vapeur d'eau comprise entre 0 et 50 torrs, une phase solide exempte d'oxyde, et de teneur en eau sensiblement constante ( $\epsilon$  compris entre 0,01 et 0,1).

La température de l'échantillon est ensuite programmée linéairement en fonction du temps, à vitesse réduite ( $\leq 10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et il suffit de repérer le début de décomposition. Notons tout de suite que dans le cas de réactions irréversibles, la température ainsi définie peut être extrêmement sensible à toute action catalytique de la phase gazeuse.

Pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 0 et 1 torr, on remarque, sur l'enregistrement de la masse de l'échantillon en fonction de la température (*Figure V.6*), l'existence d'un pseudo-palier, au niveau duquel l'analyse de la perte de masse permet de conclure à la présence de carbonate de manganèse : ce fait, confirmé par diffraction X, et observé lors de la thermolyse de l'oxalate de calcium à une molécule d'eau (47, 48) ne semble pas être commun à tous les oxalates des métaux de transition.

Pour des pressions de vapeur d'eau plus élevées ( $P_{\text{H}_2\text{O}} > 3$  torrs), le pseudo-palier disparaît.

Les variations de la température de début de décomposition en fonction de la pression (*Figure V.7*) ne sont pas monotones : on remarque la présence d'un minimum situé aux alentours de 1,5 torrs. Il nous paraît difficile d'admettre qu'une telle courbe représente effectivement une limite de divariance. Elle doit être fortement influencée par des paramètres cinétiques.

#### V.3.2.2 - Courbes cinétiques

Les courbes cinétiques présentent une allure sigmoïdale (*Figure V.8*) et l'ordonnée  $\lambda_i$  du point d'inflexion, voisine de 0,3, est sensiblement indépendante de la pression de vapeur d'eau dans le domaine étudié.

#### V.3.2.3 - Influence à température constante de la pression de vapeur d'eau

A  $268^\circ\text{C}$ , on note la présence de deux extremums (un minimum à 1 torr et un maximum aux alentours de 4 torrs) et cette disposition ne dépend pas de l'ordonnée  $\lambda$  à laquelle sont comparées les vitesses sur la courbe cinétique (*Figure V.9*).

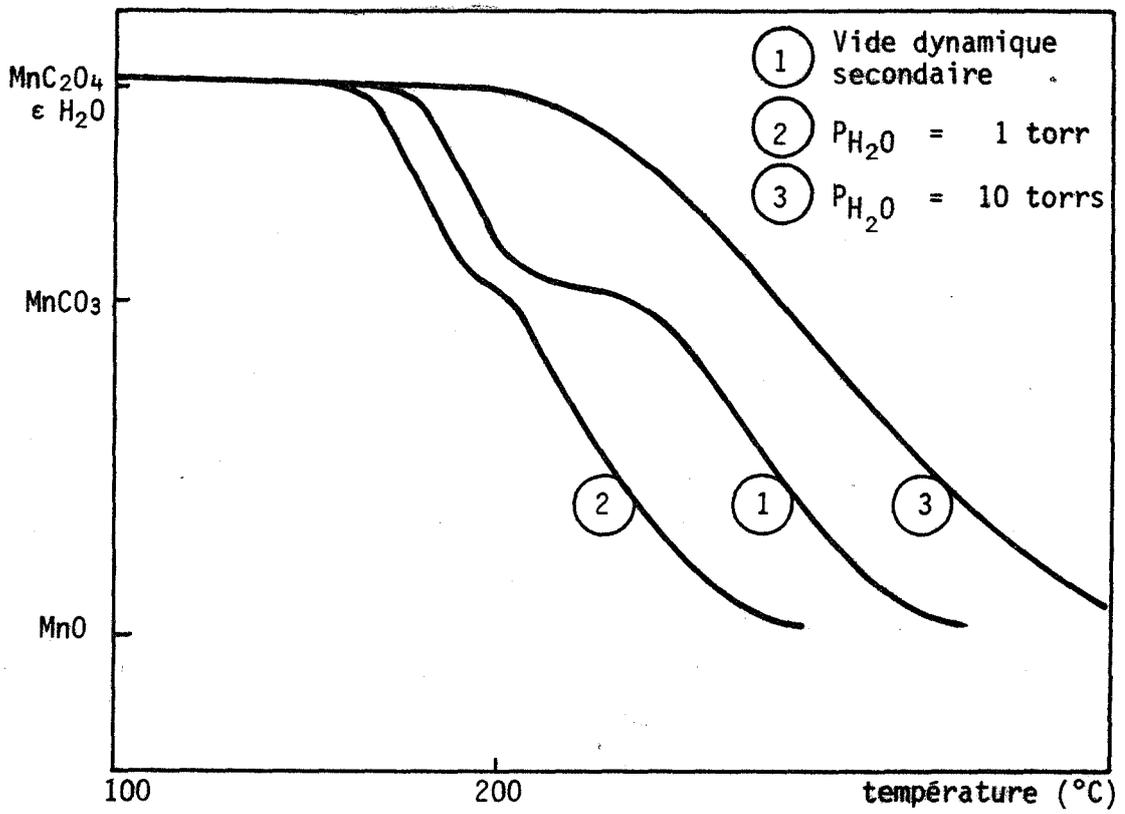


Figure V-6 - Réaction de précipitation de l'oxyde de manganèse. Evolution, en fonction de la température, de la composition de la phase solide.

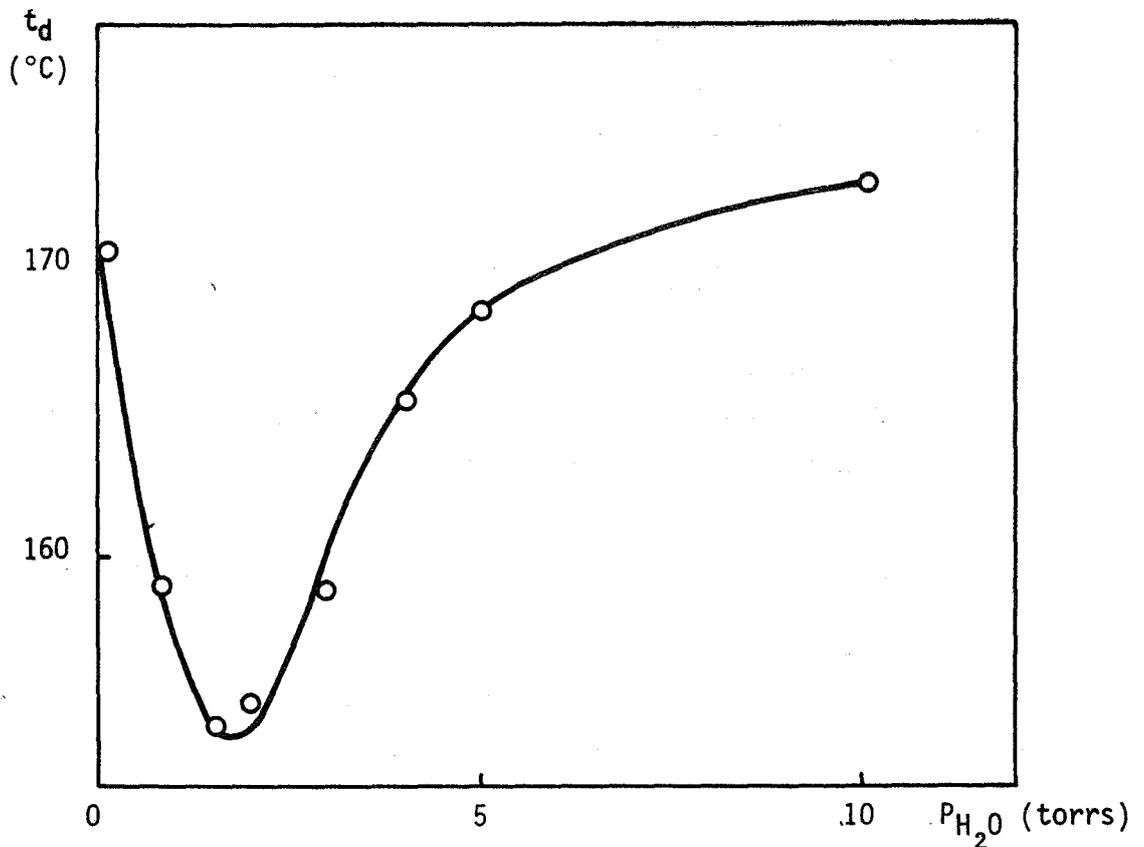


Figure V-7 - Evolution, en fonction de la pression, de la température de début de précipitation, de l'oxyde de manganèse.

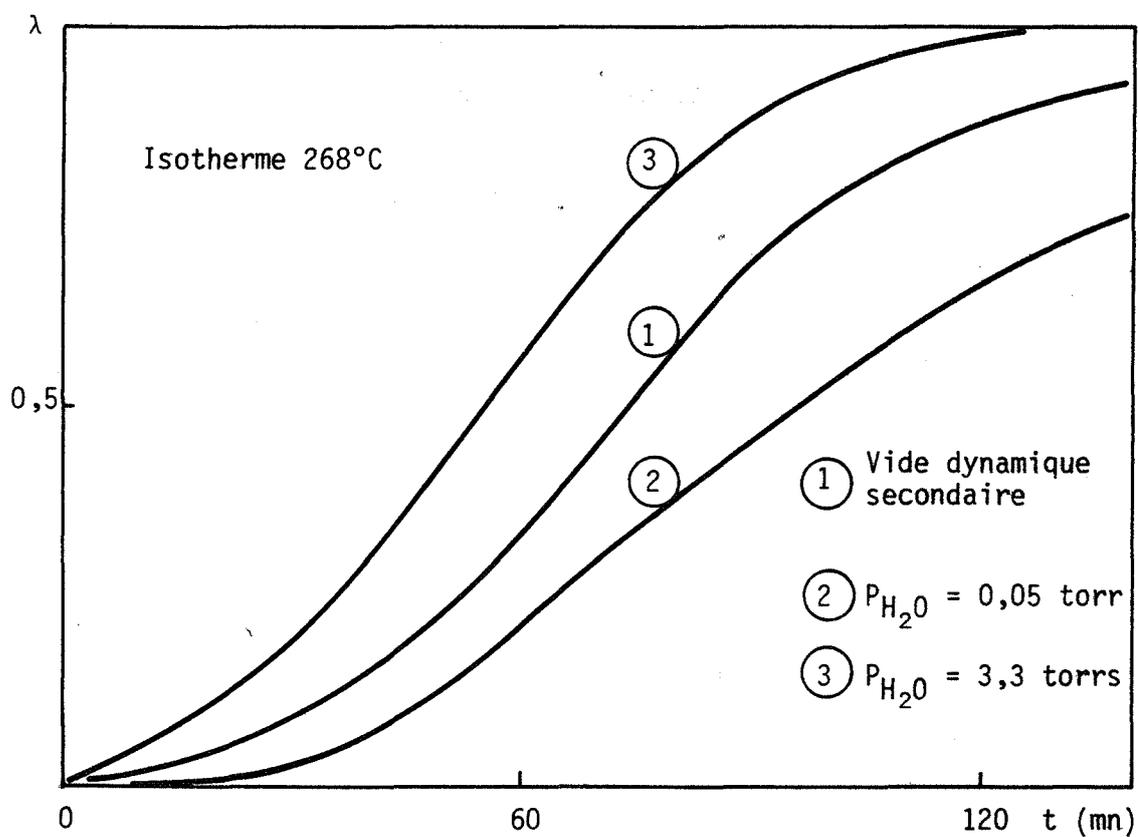


Figure V-8 - Réaction de précipitation de l'oxyde de manganèse.  
Courbes cinétiques.

#### V.3.2.4 - Interprétation des résultats

Les thermogrammes enregistrés sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure et à température linéairement croissante en fonction du temps, font apparaître une phase intermédiaire identifiable :  $\text{MnCO}_3$ . Ce fait suggère qu'au niveau du diagramme P-T (*Figure V.10*), un point triple peut exister où trois phases solides seraient à l'équilibre :  $\langle\langle \text{MnC}_2\text{O}_4 \rangle\rangle$ ,  $\langle \text{MnCO}_3 \rangle$  et  $\langle \text{MnO} \rangle$ . A température constante, deux pressions d'équilibre, l'une virtuelle  $P'_0$  et l'autre réelle  $P_0$ , peuvent donc être envisagées ; dans cette hypothèse, la présence de deux extremums sur la courbe  $V(P)$ , s'interprète en admettant que l'on passe de façon quasiment discontinue, au niveau de l'ordonnée du point triple, de la pression d'équilibre virtuelle  $P'_0$  à la pression d'équilibre réelle  $P_0$ .

Pour ce qui est du mécanisme de la précipitation, nous pensons, par analogie avec le sulfate de calcium, que l'eau stabilise le réseau cristallographique de l'oxalate de manganèse pseudo-anhydre et que son départ peut précéder l'expulsion de monoxyde et dioxyde de carbone.

#### V.4 - CONCLUSION

Les courbes isothermes  $V(P)$ , reliant à la pression de vapeur d'eau, les vitesses de précipitation du sulfate de calcium et de l'oxyde de manganèse anhydres, présentent toutes deux des singularités qui peuvent s'interpréter à partir de considérations thermodynamiques simples, déduites de l'existence des courbes limites de divariation.

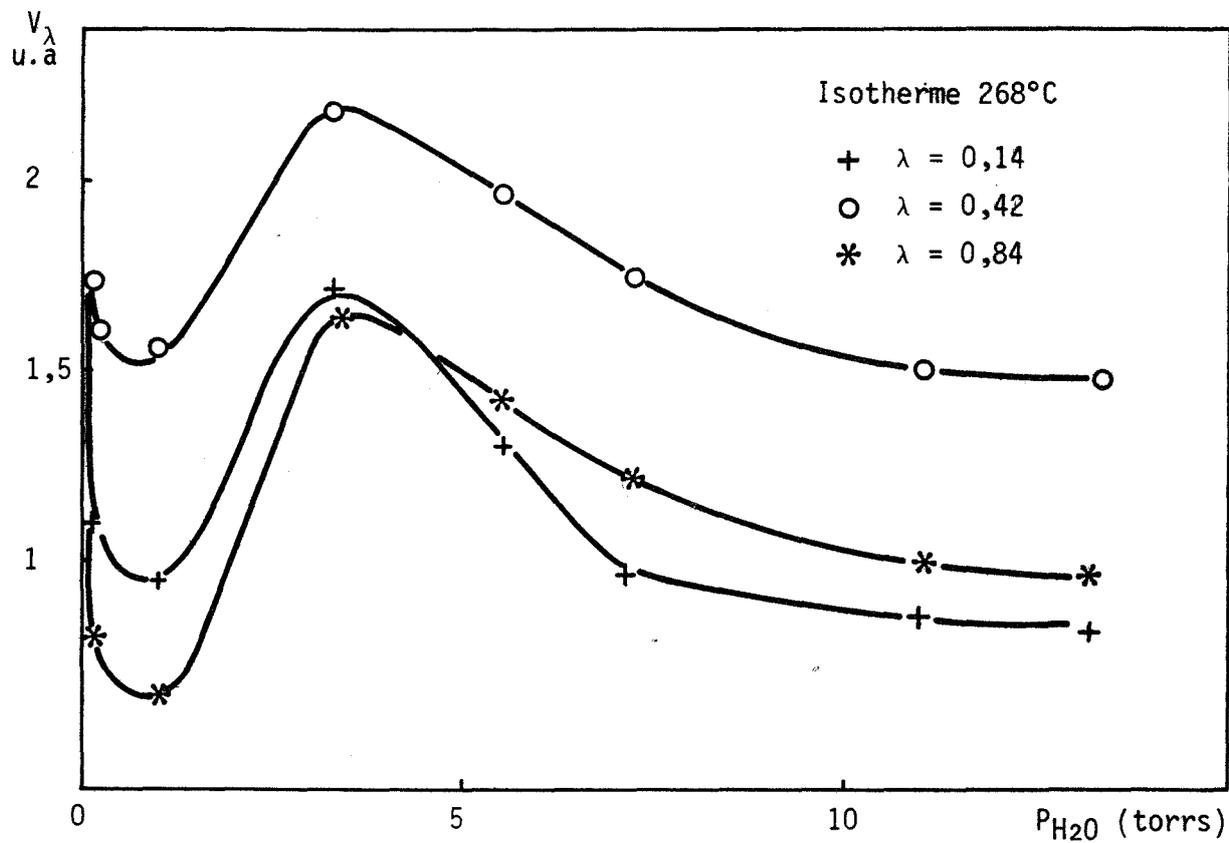


Figure V-9 - Influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de précipitation de l'oxyde de manganèse.

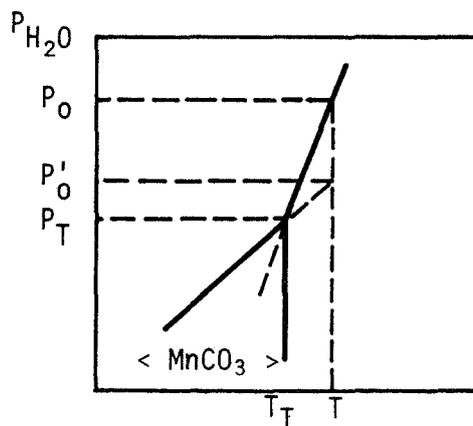
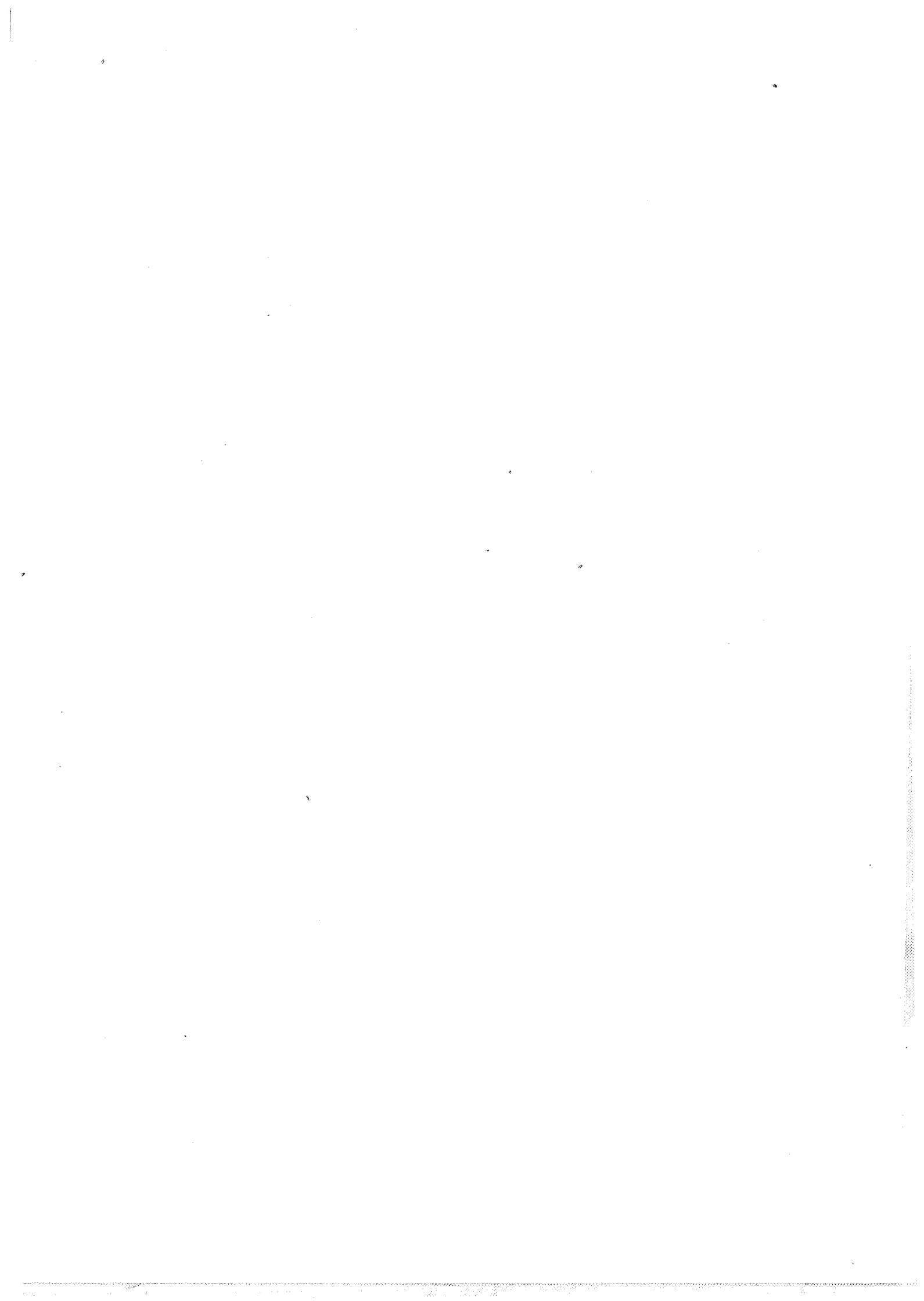


Figure V-10



## - CONCLUSION -

L'étude expérimentale des réactions de déshydratation du sulfate de calcium et de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau montre que les phases solides qui en sont issues peuvent s'écarter largement de la stoechiométrie.

En théorie, nous nous sommes efforcés de rendre compte de ce fait, dans la géométrie du diagramme d'équilibre des formes hydratées et dans l'écriture des mécanismes composant le processus d'avancement d'interface ; les conclusions suivantes peuvent être tirées de l'étude :

- la non-stoechiométrie, qui implique divariance et courbe limite de divariance, permet de retrouver qualitativement, à partir de configurations simples de diagrammes d'équilibre, des courbes  $V(P)$  d'allure complexe : on peut notamment rendre compte de l'existence d'un maximum sans l'intervention d'un mécanisme de désorption catalytique ;

- dans les conditions de stationnarité, les calculs ne permettent pas de mettre en évidence, la possibilité d'existence de deux extremums sur les courbes vitesse - pression.

En pratique, nous avons analysé, à température constante, l'influence de la pression de vapeur d'eau sur les vitesses de déshydratation du sulfate de calcium et de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, puis sur les vitesses de précipitation de l'"anhydrite insoluble" et de l'oxyde de manganèse ; nous tirons les conclusions suivantes :

- la vapeur d'eau ne catalyse pas la réaction de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau ;

- la non-reproductibilité des essais conduits sur l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, nous suggère que ce solide, dans les conditions normales de température et de pression, est le siège d'une transformation irréversible sans doute du second ordre ;

- la vapeur d'eau accroît la vitesse de la réaction de précipitation : "anhydrite soluble" → "anhydrite insoluble". Il nous semble que ce résultat découle du signe positif de la dérivée de la transformée logarithmique de la courbe limite de divariance et non pas d'un simple effet catalytique ;

- la courbe  $V(P)$  reliant à la pression la vitesse de précipitation de l'oxyde de manganèse à partir d'oxalate pseudo-anhydre, présente deux extremums ; l'étude thermodynamique montre dans ce cas l'existence, aux faibles valeurs de la pression, de la phase intermédiaire : carbonate de manganèse ; ce résultat semble corroborer l'une des conclusions de la partie théorique du mémoire : impossibilité de rendre quantitativement compte d'une courbe  $V(P)$  présentant plus d'un extremum.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. GUILHOT : Thèse, Lyon, 1972.
- (2) M. SOUSTELLE, B. GUILHOT, J.J. GARDET, G. WATELLE-MARION et J.C. MUTIN : Bull. Soc. chim., 1972, 12, 4 509.
- (3) P. BARRET : C. R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 856.
- (4) D. BIDARD-VIGOUROUX, C. CAREL, P. VALLET : C. R. Acad. Sci., 1969, 268 C, 951.
- (5) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 1964, 61, 1 018.
- (6) J.S. ROWLINSON : Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 974.
- (7) G. THOMAS : Thèse, Grenoble, 1972.
- (8) M. COIGNAT : Mesures, 1966, 31, 77.
- (9) M. ADAMOWICZ : Thèse, Grenoble (à paraître).
- (10) R. PIECE : Helv. chim. Acta., 1956, 34 (5), 1 427.
- (11) P. BARRIAC : Thèse, Lyon, 1968.
- (12) R.E. GRIM et R.A. ROWLAND : J. amer. chem. Soc., 1944, 27, 65.
- (13) R.R. WEST et W.J. SUTTON : J. amer. Ceram. Soc., 1954, 37, 221.
- (14) D.A. HOLDRIGE et E.C. WALKER : Trans. Brit. Ceram. Soc., 1967, 66 (10), 485.
- (15) T. WIEDMAN : Zement Kalk. Gips. Otsch., n° 17, 1960, 293-302.
- (16) M. SEKIYA, K. SETOYAMA : Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, 69 (9), 1833-5.
- (17) P.A.D. GARN : Thermoanalytical Methods of Investigation, Academic Press, New-York, 1965, p. 58.
- (18) N.L. DILAKTORSKII, L.S. ARKHANGEL SKAJA : C. R. Acad. Sci., U.S.S.R., 1958, Moscou, p. 88-96.
- (19) M. HIDETOSCHI : Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, 70 (3), 261-263.
- (20) M.J. RIDGE, B. MOLONY : Austral. J. Chem., 1968, 21, 1 063-5.
- (21) J.B. TAYLOR et J.E. BAINES : J. appl. Chem., 1970, 20, 121.
- (22) H.G. MAC ADIE : Canad. J. Chem., 1964, 42, 792.
- (23) J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. chim., 1970, 10, 3 377.

- (24) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT : C. R. Acad. Sci., 1972, 274, 853-6.
- (25) TATSUO SAITO : Bull. chem. Soc. Japan, 1961, 34, 1 454-7.
- (26) M. MARGULES : Sitzungsber Wien Akad, 1895, (2), 104, 1 243.
- (27) P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie Minérale, 2e édition, Masson, Paris, 1956, T. IV, p. 421.
- (28) Ö.W. FLÖRKE : N, Jb. Mineral. Abb., 1952, 84 (5), 189-240.
- (29) E.G. PROUT, F.G. TOMPKINS : Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 488.
- (30) D'après E. HÁLA, I. WICHTERLE, J. POLÁK, T. BOUBLIK : Vapour-liquid equilibrium data at normal pressures, Pergamon Press., 1<sup>st</sup> edition, 1968.
- (31) J. ROBIN : Bull. Soc. chim., 1953, 1 078.
- (32) R. DAVID : Bull. Soc. chim., 1960, 719.
- (33) A. BOULLE, J.L. DOREMIEUX : C. R. Acad. Sci., 1960, 250, 3 184.
- (34) D. DOLLIMORE, D. NICHOLSON : J. chem. Soc., 1964, 908.
- (35) G. PANNETIER, G. DJEGA-MARIADASSOU : Bull. Soc. chim., 1965, 2 089.
- (36) B. VISWANATHAN, J. GAPALAKRISHNAN, V. SRINIVASAN, M.V.C. SASTRI : J. thermal Anal., 1971, 3, 429.
- (37) B. TOPLEY, M.L. SMITH : J. chem. Soc., 1935, 321.
- (38) M. VOLMER, B. SEYDEL : Z. physik. Chem., 1937, 179, 153.
- (39) G. AVOND, H. PEZERAT, J.P. LAGIER, J. DUBERNAT : Revue de Chimie minérale, 1969, 6, 1 081.
- (40) J.P. LAGIER, H. PEZERAT, J. DUBERNAT : Revue de Chimie minérale, 1969, 6, 1 081.
- (41) H. PEZERAT, J. DUBERNAT, J.P. LAGIER : C. R. Acad. Sci., 1968, 266, 1 357.
- (42) H. SCHMITTLER : Monatsber Deut. Akad. Wiss Berlin, 1967, 9, 6-7, 445-62.
- (43) K.K. KELLEY, J.C. SOUTHARD, T. ANDERSON : Technical Papers, 1941, 625, 1-73.
- (44) L. CHASSEVENT : Ann. Chim., 1926, 6, 324-30.
- (45) H. LEHMANN : Tonind Ztg. Keram. Rundsch, 1967, 91, (1), 6-12.
- (46) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT : C. R. Acad. Sci., 1970, 271, 834-6.
- (47) M. BERENYI, G. LIPTAY : J. thermal. Anal., 1971, 3, 437.
- (48) E. SIMONS, A. NEWKIRK : Talanta, 1964, 11, 549.

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale

