

DETERMINATION THERMOGRAVIMETRIQUE DES ENERGIES D'ACTIVATION I

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX ET LEUR COMPARAISON SUR QUELQUES
RÉACTIONS DE DÉSHYDRATATION DE COMPOSÉS DU BORE
ET SUR L'OXYDATION DU NICKEL À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE

M. J. CROISSANT et G. GARNAUD

*Laboratoire de Thermodynamique chimique et Electrochimie
de l'Université, Poitiers, France*

(Reçu le 29 Mai 1972)

After a critical survey of various methods available for the determination of activation energies by thermogravimetry, certain methods are applied to the thermal dehydration of various borates and boric acids and to the oxidation of nickel at high temperature. The results are compared.

Des différentes significations prêtées à l'appellation "énergie d'activation" (par exemple par la théorie collisionnelle ou par la théorie du complexe activé en cinétique gazeuse homogène), nous ne considérerons ici que celle issue empiriquement de la loi expérimentale d'Arrhenius, liant la constante de vitesse " k " à la température absolue " T " par la relation

$$k = A \exp(-E^*/RT)$$

(R étant la constante des gaz et A un facteur pouvant éventuellement dépendre de la température), ce qui permettrait de déduire E^* de la pente d'une représentation en coordonnées $(-\log k, 1/T)$ des constantes de vitesse k obtenues dans une série d'expériences isothermes.

Ce procédé direct a cependant le double désavantage d'être long et parfois incertain, du fait de la dispersion des pointés propres à des échantillons différents.

C'est pourquoi un certain nombre d'auteurs, tels que Baur, Bridges et Fassel [1], Kofstad [2], Vallet [3] s'étaient préoccupés dès 1955 d'essayer de tirer E^* d'une seule expérience conduite en température convenablement programmée, par exemple linéairement croissante, ce que réalise aisément la thermobalance Chevenard [4], uniformément utilisée dans le présent travail, qu'a déjà esquissé une communication verbale [5].

Toute vitesse de réaction peut généralement se mettre sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = kf(x),$$

où k représente une constante isotherme, x une variable de nature analogue à un avancement réactionnel, ou encore, dans le cas considéré par Vallet [3] (k serait alors négatif), un avancement restant à accomplir et plus précisément le rapport de la quantité encore présente d'un réactif à celle initialement mise en œuvre.

Isothermiquement: on aurait alors $F(x) - F(x_0) = kt$, avec x égal à x_0 à l'instant zéro et $F(x) = \int \frac{dx}{f(x)}$.

Nous avons d'ailleurs constaté expérimentalement que les résultats ainsi obtenus étaient effectivement indépendants de la masse initiale de l'échantillon, autrement dit que, dans le domaine de masse et de température utilisé, la variation isotherme de la masse totale est proportionnelle à celle de l'échantillon initial.

En température linéairement croissante: $T = ut + T_0$, si T_0 est la température à l'instant zéro et u la vitesse de chauffe de la thermobalance.

Tenant compte de la loi d'Arrhenius, l'on a toujours:

$$F(x) - F(x_0) = \int_0^t k dt = \int_{T_0}^T \frac{k}{u} dt = \int_{T_0}^T \frac{A}{u} e^{-E^*/RT} dT \quad (1)$$

mais, même en admettant A indépendant de la température, la sommation précédente n'entre dans aucun des types de différentielles intégrables algébriquement. Il faut donc envisager la mise en œuvre de méthodes approchées de calcul numérique.

I. Partie théorique

A) Généralités

Les méthodes trouvées dans la littérature peuvent se classer en méthodes différentielles, qui reviennent plus ou moins directement à évaluer E^* au moyen de dérivées telles que

$$\frac{dF(x)}{dt} = \frac{A}{u} \exp(-E^*/RT) \quad (2)$$

et méthodes intégrales, basées sur l'évaluation du second membre de (1). On pourrait penser a priori que ces secondes sont préférables parce qu'une quadrature à partir de valeurs expérimentales implique une précision relative bien meilleure qu'une dérivation. En fait, cette insensibilité des valeurs de départ a, comme contrepartie, l'ambiguïté des pentes des courbes intégrales, pentes qui correspondent précisément à l'énergie d'activation recherchée. Nous avons donc tout d'abord essayé de déterminer E^* au moyen de certaines méthodes différentielles. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus au moyen d'une méthode intégrale, inspirée par les tables de Vallet [3].

B) Méthode de Kofstadt

Cette méthode suppose la réaction ordonnée, c'est-à-dire $f(x) = x^m$ (m pouvant d'ailleurs être positif ou négatif, entier ou fractionnaire), ce qui n'est pas toujours

le cas. On sait ainsi que pour bon nombre de réactions homogènes (*), $m = 1$ ou 2. Selon Vallet [3], on aurait aussi $m = 1$ pour la déshydratation thermique d'un sel (ou autre composé) hydraté, sa vitesse pouvant empiriquement être regardée comme proportionnelle à l'avancement restant à accomplir.

S'il s'agit, par ailleurs, de l'oxydation d'une lame de métal à température élevée, on a souvent $m = -1$, quand du moins le coefficient d'expansion (ou rapport du volume de la phase solide produite à celui de la phase solide réactive) est supérieur à 1, condition habituelle, selon Pilling et Bedworth [6], d'une diffusion solide régulatrice.

Dans de tels cas, on a donc

$$\frac{dx}{dt} = kx^m$$

soit

$$x^{-m} \frac{dx}{dt} = k = \frac{A}{u} \exp(-E^*/RT),$$

soit, en prenant les logarithmes des deux membres:

$$-m \log x + \log \frac{dx}{dt} = \log \frac{A}{u} - \frac{E^*}{RT}, \quad (3)$$

ce qui permet d'écrire en ajoutant et retranchant $\log x$

$$(-m + 1) \log x + \log \frac{d \log x}{dT} = \log \frac{A}{u} - \frac{E^*}{RT}, \quad (4)$$

de sorte qu'en portant le premier membre en fonction de $1/T$, on doit obtenir une ligne droite de pente $-E^*/R$, ce que Kofstadt a effectivement vérifié dans l'oxydation de divers métaux, pour laquelle $(1 - m) = 2$.

Toutefois, si l'on renonce à la relation empirique de Vallet [3], cette méthode de Kofstadt perd toute possibilité d'application quand la réaction n'est pas théoriquement ordonnée, cas de la déshydratation d'une poudre. D'une manière assez générale, en effet [7], les réactions hétérogènes au cours desquelles une phase solide disparaît en engendrant une autre phase solide, synchroniseraient trois actes différemment localisés: une réaction interfaciale interne à la séparation entre les deux phases solides; une diffusion dans le sein de la phase solide produite; une réaction interfaciale externe à la séparation entre celle-ci et la phase gazeuse (réactive ou produite).

Or, les expressions $f(x)$ et $F(x)$ dépendent de la forme géométrique de l'échantillon initial. Dans le cas d'une symétrie sphérique (auquel est assimilable en première approximation celui d'une poudre, les fonctions intégrées seraient de types $F(x) = 1 - x^{1/3}$ ou bien $F(x) = 1 - x^{2/3}$, en supposant exclusivement régulières

* Voir par exemple S. W. Benson: The Foundations of chemical kinetics, McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 14 et 17.

soit la réaction interfaciale interne, soit la diffusion (x représentant encore, comme pour Vallet, l'avancement restant à accomplir et le coefficient d'expansion étant, en première approximation, supposé voisin de 1).

C) Nouvelle méthode différentielle

Pour de telles réactions n'apparaissant pas ordonnées, il convient donc de mettre en œuvre une méthode différentielle autre que celle de Kofstadt.

Reconsidérons dans ce but l'équation d'Arrhenius intégrée:

$$F(x) - F(x_0) = \frac{A}{u} \int_{T_0}^T \exp(-E^*/RT) dT = \frac{A}{u} I$$

en posant

$$\begin{aligned} I &= \int_{T_0}^T \exp(-E^*/RT) dT = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E^*}{RT_0\left(1 + \frac{T}{T_0}\right)}\right) dT = \\ &= \exp\left(\frac{-E^*}{RT_0}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E^* \Delta T}{RT_0^2}\right) dT, \end{aligned}$$

T étant supposé choisi tel que $(T - T_0)/T_0 < 1/10$.

Soit, en divisant et multipliant par E^*/RT_0^2 :

$$I = \exp(-E^*/RT_0) RT_0^2/E^* \int_{T_0}^T \exp(E^* \Delta T/RT_0^2) d(E^* \Delta T/RT_0^2),$$

ce qui intégré conduit à

$$\frac{A}{u} I = F(x) - F(x_0) = \frac{A}{u} \exp(-E^*/RT_0) - (RT_0^2/E^*) \cdot \exp(E^* \Delta T/RT_0^2) - 1,$$

ou encore, en prenant les logarithmes:

$$\log F(x) - F(x_0) = C^{te} + \log[\exp(E^* \Delta T/RT_0^2) - 1] \quad (5)$$

La représentation bilogarithmique de cette relation serait une droite confondue avec la première bissectrice, en donnant à E^* sa valeur exacte. A l'aide de valeurs approchées de l'énergie d'activation correspondant à des pentes plus ou moins voisines de l'unité, il doit donc être possible d'obtenir la vraie valeur de E^* , en s'aidant au besoin d'interpolations linéaires successives.

Or, la condition $\Delta T/T_0 < 1/10$ est généralement remplie quand ΔT n'excède pas 50°K. Si en outre $\Delta T/T_0$ était choisi suffisamment petit ($\Delta T/T_0 \ll 1/10$) pour que $\exp(-E^* \Delta T/RT_0^2)$ soit développable en série en ne considérant que le terme du premier ordre, l'expression (3) se simplifie en:

$$\frac{F(x) - F(x_0)}{T} = -A/u \cdot \exp(-E^*/RT_0) \quad (6)$$

ce qui ne serait autre que la dérivée par rapport à la température d'un avancement isotherme conforme à la loi d'Arrhenius, tout comme si l'on avait opéré à température constante. Certes, si la condition $\Delta T/T_0 \ll 1/10$ était réellement remplie, c'est-à-dire $F(x)$ très voisin de $F(x_0)$, l'erreur expérimentale sur $F(x) - F(x_0)$ serait énorme en valeur relative. Mais une valeur "raisonnable" donnée à $\Delta T/T_0$, bien qu'excluant la validité de (4) permettrait de calculer une valeur approchée de E^* suffisant à prévoir les limites de ΔT entre lesquelles la relation (3) serait convenablement vérifiée. En considérant alors un autre couple de valeurs (x' , x'_0) correspondant à (T' , T'_0) telles que $T' - T'_0 = T - T_0 = \Delta T$ l'on déduit aisément de (4)

$$\log \frac{F(x) - F(x_0)}{F(x') - F(x'_0)} = -\frac{E^*}{RT_0} - \frac{E^*}{RT'_0} \quad (7)$$

E^* représentant une valeur erronée de l'énergie d'activation, dont l'écart à la valeur exacte dépend du ΔT adopté. Pour obtenir la dite valeur exacte, on peut alors soit représenter $\log \frac{F(x) - F(x_0)}{F(x') - F(x'_0)}$ en fonction de $1/T_0$ à divers ΔT pour un même T_0 et représenter en fonction de T , que l'on fera ensuite tendre vers zéro, les valeurs approchées ainsi obtenues; soit ne considérer que $\log \frac{F(x) - F(x_0)}{\Delta T}$ et y faire tendre T vers T_0 , ce qui revient à prendre le logarithme du rapport des dérivées de la fonction $F(x)$ en divers points x'_0 .

D) Méthode intégrale issue des tables de Vallet

Nous nous bornerons ici à rappeler que Vallet [3] a défini et calculé les intégrales

$$J = \int_z^\infty z^{-2} e^{-z} dz \quad \text{avec} \quad z = E^*/RT \quad \text{et} \quad z_0 = E^*/RT_0,$$

qui apparaissent telles que si la représentation de

$$[F(x) - F(x_0), J - J_0]$$

est une droite, la valeur E^* utilisée dans le calcul de z est la valeur correcte de l'énergie d'activation. Toutefois, le discernement de la droite effective est malaisé parce que la représentation se manifeste pratiquement rectiligne dans un large éventail de valeurs attribuées a priori à E^* . Un mode d'approche relativement simple peut consister à représenter $\log(F(x) - F(x_0))$ en fonction de $\log(J - J_0)$. Parmi toutes les droites ainsi représentables, la droite correcte doit avoir la pente unité, ce qui permettra, comme précédemment, de déterminer E^* par des interpolations linéaires successives.

II. Partie expérimentale

A) Conditions opératoires

Les courbes d'évolution thermique ont été établies au moyen d'une thermobalance Chevenard-Adamel [4], aussi bien dans l'étude de la déshydratation de certains composés du bore que dans celle de l'oxydation du nickel à des températures plus élevées. La température maintenue constante ou bien programmée linéairement est enregistrée en fonction du temps, ainsi que la variation de masse. Dans tous les cas l'échantillon n'est introduit qu'après parfaite stabilisation de la température initiale T_0 .

Il est cependant à remarquer que les courbes de déshydratation paraissent manifester un léger accroissement de masse à l'origine qui, correspondant à des T_0 relativement bas, pourrait être attribué à des courants de convection rendant assez ambiguë la définition précise de l'instant zéro.

Nous supposons que les réactions s'effectuent sans étapes cinétiquement interférentes, ce qui est certainement vrai pour l'oxydation du nickel à température élevée. S'il s'agit d'une déshydratation susceptible de plusieurs stades, nous admettons cependant qu'une réaction ne commence que lorsque la précédente est terminée, chaque déshydratation partielle étant ainsi isolable expérimentalement. Il convient alors, après avoir décelé les paliers en température linéairement croissante, de rechercher isothermiquement, parmi les diverses fonctions $F(x)$ a priori susceptibles de convenir, quelle est la mieux appropriée.

B) Résultats

1) Application à la déshydratation de certains composés du bore [8]

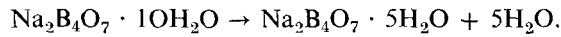
a) Déshydratation du borax

La courbe de déshydratation enregistrée en température linéairement croissante à une vitesse de $30^\circ/\text{h}$ (fig. 1) fait apparaître trois déshydratations successives: la première à 100° , la seconde à 225° , la troisième à 620° , correspondant respectivement aux sels à $5\text{H}_2\text{O}$, $1.5\text{H}_2\text{O}$ et anhydre. D'autres sels hydratés tels qu'à $2\text{H}_2\text{O}$ (Hackspill et Kieffer [9]), à $3\text{H}_2\text{O}$ (Menzel [10]) à $1\text{H}_2\text{O}$ (Hoffman [11]) et $4\text{H}_2\text{O}$ (l'état minéral de Kernite) n'apparaissent pas dans les présentes conditions d'expérience. Pour déterminer la fonction $F(x)$ la mieux adaptée, nous avons ensuite enregistré un certain nombre d'isothermes, ce qui nous a d'ailleurs incidemment permis de déterminer par le procédé discontinu quelques-unes des énergies d'activation recherchées: nous les comparerons utilement aux valeurs correspondantes obtenues par un procédé continu, c'est-à-dire à partir d'un seul enregistrement en température linéairement croissante.

Etude isotherme

Première déshydratation: Nous avons enregistré une série d'isothermes à 50, 60, 75, 80 et 100° . Toutes conduisent au sel à $5\text{H}_2\text{O}$, avec départ de 5 molécules

d'eau (fig. 2), en accord avec nos résultats obtenus en température linéairement croissante et aussi en accord avec les travaux de Murgulescu et Segal [12]



Pour cette déshydratation la fonction $F(x) = 1 - x^{1/3}$ semble le mieux convenir, bien qu'elle ne soit pas tout à fait rectiligne en début et en fin de déshydratation

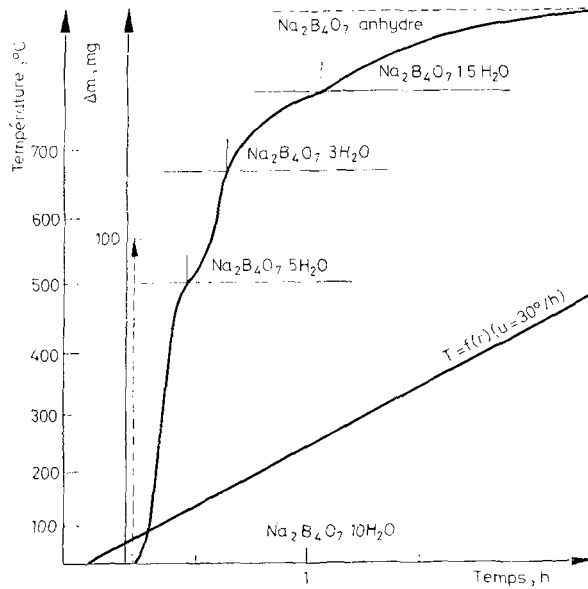


Fig. 1. Courbe de déshydratation, en température linéairement croissante du tétraborate de sodium ($m = 303$ mg)

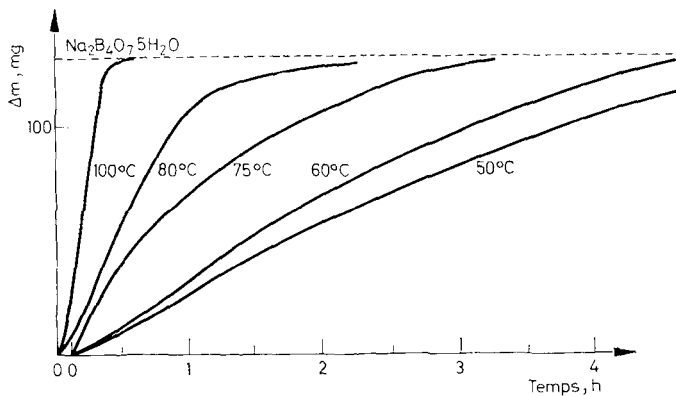


Fig. 2. Isothermes relatifs à la déshydratation du tétraborate de sodium décahydraté (masse initiale $m = 500$ mg)

(voir fig. 3). La non-linéarité du début est vraisemblablement due à un phénomène de germination [13] que traduit assez généralement la présence d'un point d'inflexion sur les courbes d'avancement isotherme (fig. 2). Par ailleurs, l'affaissement terminal pourrait être dû à la non-sphéricité des grains [14], à moins que la diffusion de la vapeur d'eau à travers la nouvelle phase solide ne devienne progressivement l'étape régulatrice. Il est néanmoins manifeste sur la fig. 3 que la forme

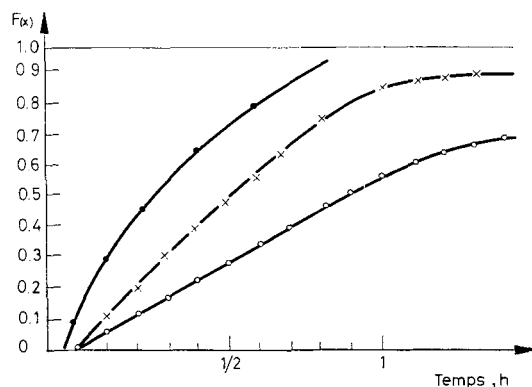


Fig. 3. Courbes relatives à l'isotherme à 80° pour le tétraborate de sodium décahydraté: ● fonction de Vallet: $F(x) = -\log x$. × diffusion régulatrice: $F(x) = 1 - x^{2/3}$. ○ réaction interfaciale interne régulatrice: $F(x) = 1 - x^{1/3}$

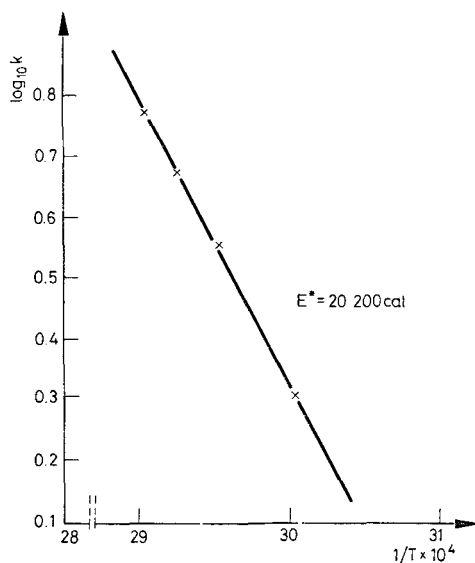


Fig. 4. Droite d'Arrhenius relative à la première déshydratation du tétraborate de sodium décahydraté, obtenue à partir des isothermes de la figure 2

empirique de Vallet, de même que l'hypothèse d'une diffusion régulatrice, conduisent à des rectifications nettement moins bonnes. D'ailleurs, le phénomène de germination semble effectivement jouer un rôle important au début de la première déshydratation, car un préchauffage un peu au-dessous du seuil (par exemple à 40°) tend à régulariser la courbe à l'origine. Toutefois les isothermes propres à la seconde déshydratation apparaissent généralement rectilignes dès l'origine (fig. 5).

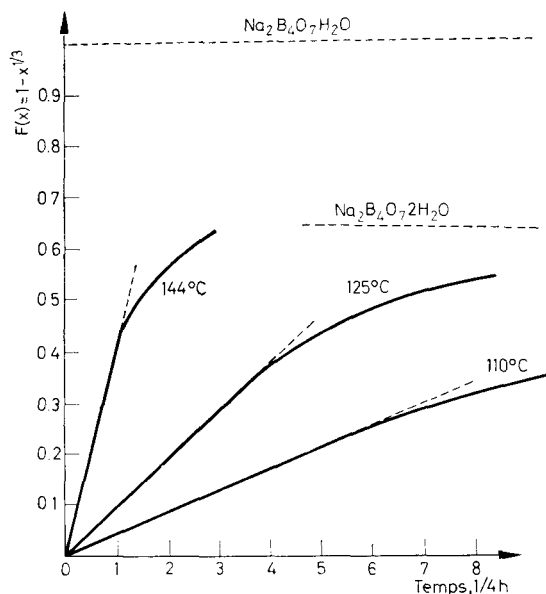
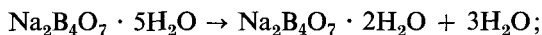


Fig. 5. Isothermes relatives à la déshydratation du tétraborate de sodium pentahydraté

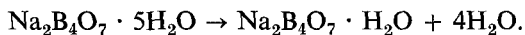
A l'aide des isothermes ainsi enregistrées nous avons donc déterminé les constantes de vitesse k qu'implique la fonction $F(x) = 1 - x^{1/3}$ pour chaque température et la représentation $(\log k, 1/T)$ nous a conduit à une énergie d'activation voisine de 20 000 cal (fig. 4).

L'imprécision de cette valeur est cependant notable; malgré les températures relativement basses auxquelles est réglé le four, nous constatons une baisse de température pendant l'introduction de l'échantillon; en particulier pour l'isotherme à 100°, la déshydratation est pratiquement terminée lorsque l'échantillon a atteint cette température.

Seconde déshydratation: Le sel à $5\text{H}_2\text{O}$ obtenu par voie isotherme a été déshydraté à chacune des températures fixes de 110, 115, 125, 135, 144 et 200°. La quantité d'eau éliminée dépend de cette température, ce qui décèle les formations corrélatives de différents sels sous-hydratés (fig. 5): à 110° l'on aboutit au sel à $2\text{H}_2\text{O}$, correspondant à la réaction



pour les températures de 115 à 135° la déshydratation "pseudo asymptotique" se poursuit lentement et durant plusieurs jours après le départ des trois premières molécules d'eau, pour aboutir, à partir de 144° et jusqu'à 200°, à l'élimination de 4 molécules d'eau au total:



A des températures plus élevées la déshydratation est complète en 6 heures environ. A l'aide des constantes de vitesse déterminées par les isothermes obtenues entre 110 et 144°, en ne considérant que la partie rectiligne de la représentation $F(x) = 1 - x^{1/3} = f(t)$, ce qui revient à ne considérer que la déshydratation initiale conduisant au sel à $2\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons une énergie d'activation de 21 000 calories.

Il nous paraîtrait hasardeux d'essayer de tirer d'autres renseignements des précédentes courbes, comme aussi d'étudier isothermiquement la dernière déshydratation, les tracés dépendant très nettement de la température à laquelle a été obtenu le sel à 1 ou à $2\text{H}_2\text{O}$.

Etude en température linéairement croissante

Première déshydratation: Pour déterminer l'énergie d'activation E^* à l'aide d'un thermogramme, il peut être commode de retracer manuellement la courbe

Tableau 1

$$(y = E^* \cdot \Delta T / RT_0^2)$$

Valeurs de l'énergie d'activation obtenues à l'aide des différentes méthodes pour la première déshydratation du borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$

Formule rappelant la méthode utilisée	Valeur de l'énergie d'activation en calories
1° $F(x) = \log 1/x$:	
$\log 1/x = f(J)$	$16\,000 \pm 2\,000$
$\log (F(x) - F(x_0)) = \log (J - J_0)$	$19\,000 \pm 1\,000$
$\log (F(x) - F(x_0)) = \log (ey - 1)$	$18\,900 \pm 1\,000$
$\log \frac{F'(x)_T}{F'(x)_{T_0}} = f(1/T)$	$16\,900 \pm 500$
2° $F(x) = 1 - x^{1/3}$	
$(1 - x^{1/3}) = f(J)$	$20\,000 \pm 2\,000$
$\log (F(x) - F(x_0)) = \log (J - J_0)$	$21\,700 \pm 1\,000$
$\log (F(x) - F(x_0)) = \log (e^y - 1)$	$21\,500 \pm 1\,000$
$\log \frac{F'(x)_T}{F'(x)_{T_0}} = f(1/T)$	$19\,800 \pm 500$
Isothermes	$20\,200 \pm 1\,000$

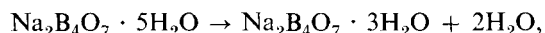
$x = f(T)$, ce qui permet d'éliminer des défauts d'origine purement mécanique. Nous avons ensuite successivement mis en œuvre les diverses méthodes de calcul précédemment décrites. Le tableau 1, où sont consignés les résultats ainsi obtenus, fait apparaître des énergies d'activation d'un même ordre de grandeur, quelle que soit la méthode de calcul, mais nettement différentes selon le type de fonction $F(x)$ utilisé.

Par ailleurs la méthode différentielle que nous proposons donne des résultats tout à fait compatibles avec ceux que fournit la méthode isotherme. La méthode différentielle de Kofstadt [2] n'a pas été essayée, la fonction $F(x)$ de Vallet (attribuant l'ordre 1 à la réaction) ne convenant manifestement pas. Par ailleurs, la méthode intégrale fournit, comme il l'était à craindre, un résultat assez peu précis, compte tenu de la difficulté de discerner, dans un faisceau relativement ouvert le tracé "le plus" rectiligne.

Seconde déshydratation: L'étude en température linéairement croissante semblerait mettre en évidence un sel à $1.5\text{H}_2\text{O}$. Mais comme ce sel n'est jamais obtenu par voie isotherme nous avons situé sur la courbe thermogravimétrique les paliers théoriques propres aux sels hydratés à 3 et $2\text{H}_2\text{O}$, le second pouvant être considéré comme le point de départ de la dernière des déshydratations, engendrant le sel anhydre. Dans l'hypothèse d'une déshydratation prédominante selon



on obtiendrait $E^* = 22\,000$ cal, tandis que dans l'hypothèse



on obtiendrait $E^* = 50\,000$ cal, ce qui paraît trop élevé pour être vraisemblable. Au-delà de l'accident de tracé marquant la composition analytique $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, l'on aurait alors la déshydratation prédominante: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, correspondant à l'énergie d'activation $E^* = 2\,500$ cal.

b) Déshydratations d'autres composés oxygénés du bore

Des études analogues à celle effectuée sur le borax ont été effectuées sur divers autres composés oxygénés du bore. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau 2.

En principe, les énergies d'activation qui y sont indiquées ont été déduites au moyen de la méthode différentielle nouvelle. L'accord d'un certain nombre d'entre elles avec les valeurs fournies par au moins une autre méthode (méthode basée sur les isothermes, méthodes issues des Tables de Vallet) a cependant été vérifiée à ± 0.5 kcal près environ, leurs écarts étant attribuables aux erreurs systématiques qu'introduisent différentes hypothèses facilitant le calcul numérique. Il n'en demeure pas moins intéressant de comparer les ordres de grandeur des énergies d'activation obtenues, selon les types de déshydratation auxquels elles se rapportent. Il apparaît en règle générale que l'élimination de molécules d'eau de cristallisation, c'est-à-dire faiblement liées à une structure cristalline dont la symétrie se maintiendrait après

Tableau 2

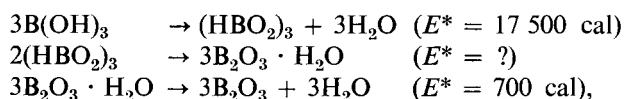
Energie d'activation de déshydratation de quelques composés oxygénés du bore
(masse initiale 0.5 g environ. Température initiale 20°. Vitesse de chauffe 2.5°/mn)

Composé de départ	Réactions successives	Température de seuil, °C	Température de palier, °C	Energie d'activation calculée, exprimée en cal/unité d'avancement	
tétraborate de potassium tétrahydraté	$\left\{ \begin{array}{l} K_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O \rightarrow K_2B_4O_5(OH)_4 + 2H_2O \\ K_2B_4O_5(OH)_4 \rightarrow K_2B_4O_6(OH)_2 + H_2O \\ K_2B_4O_6(OH)_2 \rightarrow K_2B_4O_7 + H_2O \end{array} \right\}$	121 160 235	160 235 >450	(32 000) 5 000 2 500	
	tétraborate de cobalt pentahydraté	$\left\{ \begin{array}{l} CoB_4O_7 \cdot 5H_2O \rightarrow CoB_4O_7 \cdot 4H_2O + H_2O \\ CoB_4O_7 \cdot 4H_2O \rightarrow CoB_4O_7 \cdot 3H_2O + H_2O \\ CoB_4O_7 \cdot 3H_2O \rightarrow CoB_4O_7 \cdot H_2O + 2H_2O \\ CoB_4O_7 \cdot H_2O \rightarrow CoB_4O_7 + H_2O \end{array} \right\}$	20 105 185 238	105 185 238 900	12 500 7 000 4 400 500
		acide métaborique hydraté	$\left\{ \begin{array}{l} (HBO_2)_3 \cdot H_2O \rightarrow (HBO_2)_3 + H_2O \\ 2(HBO_2)_3 \rightarrow 3B_2O_3 + 3H_2O (1) \end{array} \right\}$	20 192	192 ≈500
acide orthoborique			$\left\{ \begin{array}{l} B(OH)_3 \rightarrow (HBO_2)_3 + 3H_2O \\ 2(HBO_2)_3 \rightarrow 3B_2O_3 + 3H_2O (2) \end{array} \right\}$	121 197	197 ≈500
		métaborate de calcium hexahydraté	$\left\{ \begin{array}{l} CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O \rightarrow CaB_3O_3(OH)_5 + 4H_2O \\ CaB_3O_3(OH)_5 \rightarrow CaB_3O_4(OH)_3 + H_2O \\ 2CaB_3O_3(OH)_3 \rightarrow Ca_2B_6O_9 + 3H_2O \end{array} \right\}$	64 118 191	118 191 ≈700
métaborate de plomb hydraté	$Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O \rightarrow Pb(BO_2)_2 + H_2O$		60	450	3 200
métaborate de sodium hydraté	$\left\{ \begin{array}{l} 2(NaBO_2)_3 \cdot 7H_2O \rightarrow 2(NaBO_2)_3 \cdot 3H_2O + 4H_2O \\ 2(NaBO_2)_3 \cdot 3H_2O \rightarrow 2(NaBO_2)_3 + 3H_2O \end{array} \right\}$		103 200	200 700	6 400 17 000

leur départ, correspond à une énergie d'activation n'excédant pas 7 kcal. Si, par contre, cette élimination est corrélative d'un remaniement profond du réseau, elle serait plutôt de 20 ± 10 kcal environ. Certaines anomalies sont cependant notées sur le tableau 2, au moyen de parenthèses.

D'une part, la valeur la plus élevée ici obtenue, soit 32 000 cal, semblerait se rapporter à une réaction d'élimination de deux molécules d'eau de cristallisation: en fait, le tétraborate de potassium déshydraté correspond selon Zachariasen [15] à une ossature cyclique à laquelle se greffent les OH de deux molécules d'eau et dont la structure cristalline est encore mal définie, tandis que celle du tétrahydrate, d'un type a priori différent, est nettement orthorhombique [16].

D'autre part, le passage de l'acide métaborique à l'anhydride borique révèle des énergies d'activation très différentes selon que le composé de départ est l'acide métaborique hydraté (réaction notée 1) ou l'acide orthoborique (réaction notée 2): dans le premier cas, l'eau éliminée serait effectivement de l'eau de constitution, mais dans le second elle paraît jouer le même rôle qu'une eau de cristallisation. Sous toutes réserves, l'on peut se demander si les réactions qui correspondent au second cas ne seraient pas plutôt successivement:



l'énergie d'activation de la seconde échappant alors à la méthode thermogravimétrique.

Une telle hypothèse qui pourrait être étayée sur une analyse thermique, n'est pas non plus contrôlable par voie röntgenographique, du fait de l'état vitreux que manifeste, dans un cas comme dans l'autre, l'anhydride borique engendré. Une interprétation analogue expliquerait, par ailleurs, la faible énergie d'activation que manifeste aussi le dernier stade de déshydratation du métaborate de calcium hexahydraté.

2) Application à l'oxydation du nickel [17]

Les expériences ont été effectuées entre 800 et 1100° environ, à l'air sous l'atmosphère, sur des fils de nickel Weber 99.9 de 0.7 mm de diamètre, soit bruts, soit après leur recuit à 800° durant plusieurs heures dans le vide d'une trompe à mercure. Pour maintenir une sensibilité uniforme, la masse initiale a varié entre 2 et 10 g, selon la température étudiée (ou la région explorée en température linéairement croissante); la masse d'oxygène fixée a cependant été ramenée dans tous les cas à 1 cm² de surface métallique (Fig. 6). Les conditions sont en effet telles que cette surface (localisée à l'interface nickel-oxyde) ne varie encore que d'une manière négligeable, en valeur relative, même après plusieurs jours, ce qui conférerait à la réaction l'ordre cinétique correspondant à la "loi parabolique ordinaire" [5, 7] et permettrait donc d'obtenir son énergie d'activation par la méthode de Kofstadt [2], avec $m = -1$.

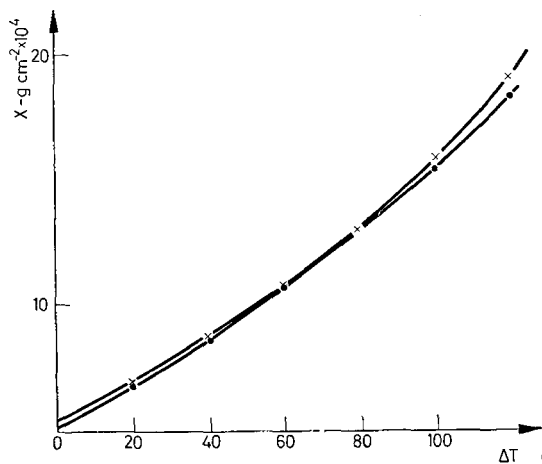


Fig. 6. Variation du degré d'avancement en fonction de la température pour les 2 types de fils de nickel étudiés

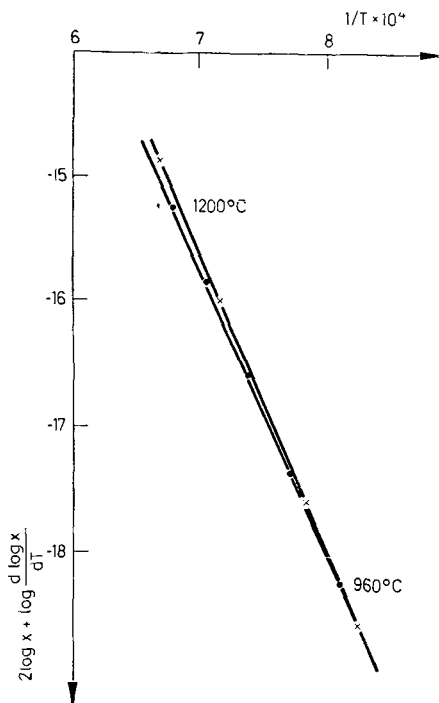


Fig. 7. Application de la méthode de Kofstad: ● fils commerciaux bruts, × fils recuits sous vide

Toutefois et notamment aux températures modérées, les débuts des isothermes sembleraient plutôt conformes à une "loi parabolique complète", c'est-à-dire de type $x^2 + 2k_2x = 2k_1t$, le terme du premier degré en x , qui reflète l'interférence d'une des réactions interfaciales, devenant pratiquement nul dès que le revêtement est suffisamment épais pour que la diffusion à travers lui soit effectivement régulatrice. L'utilisation des enregistrements obtenus en température linéairement croissante n'a dès lors fait état que d'un domaine nettement au-dessus du seuil d'oxydation (700° environ), tandis que, tirant parti d'un mode de calcul proposé

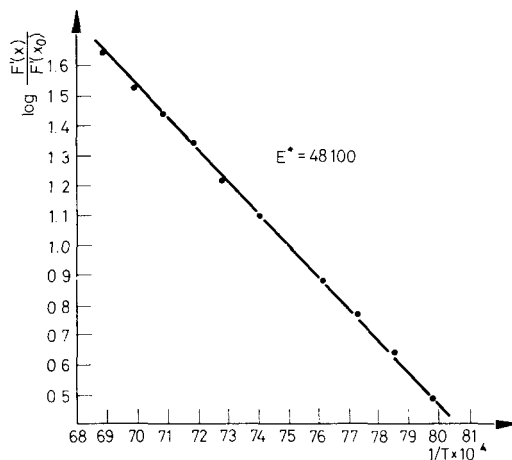


Fig. 8. Fils recuits sous vide. Energie d'activation donnée par notre méthode différentielle

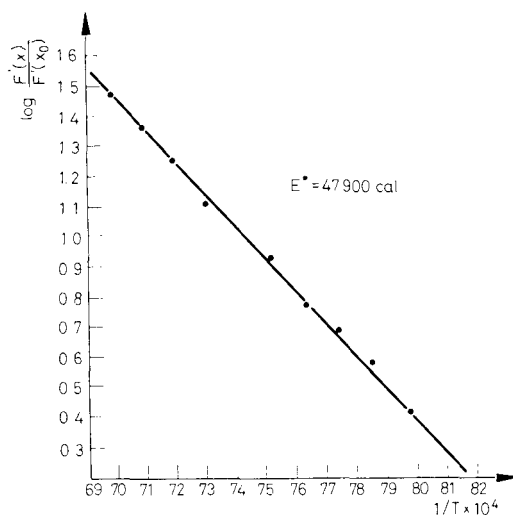


Fig. 9. Fils commerciaux bruts. Energie d'activation donnée par notre méthode différentielle

par Belin [18], la constante k , caractérisant la vitesse de diffusion pure a été préalablement déduite des isothermes, chaque fois qu'il s'est agi d'une détermination discontinue (c'est-à-dire à partir d'isothermes) de l'énergie d'activation.

La figure 6 consigne un certain nombre de relevés sur des enregistrements réalisés en température linéairement croissante, en partant, d'une part d'un fil commercial brut, d'autre part d'un fil préalablement recuit dans le vide.

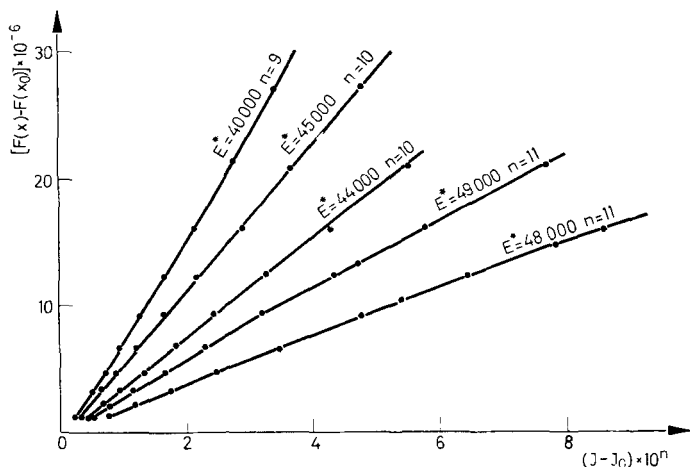


Fig. 10. Fils recuits sous vide. Application de la méthode de Vallet

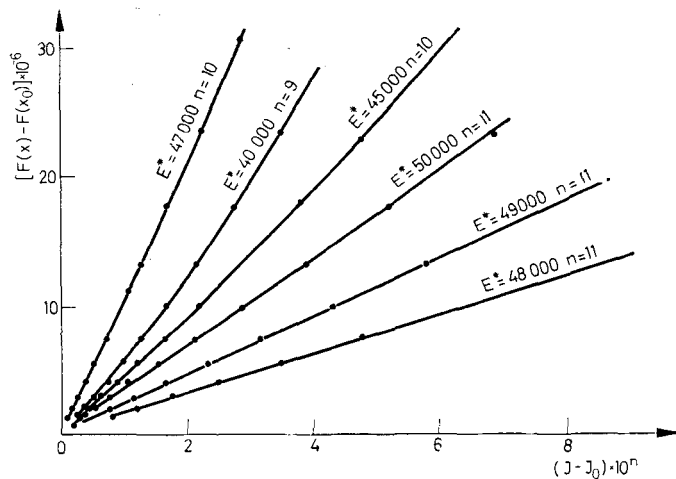
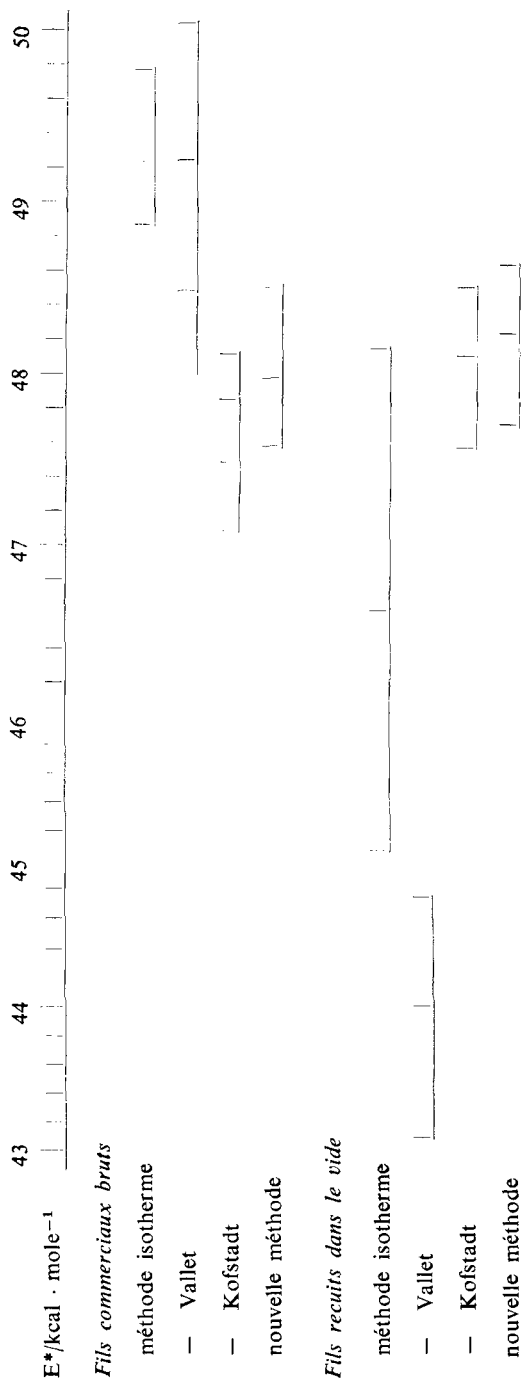


Fig. 11. Fils commerciaux bruts. Application de la méthode de Vallet

Tableau 3
 Domaines des valeurs possibles de l'énergie d'activation obtenues par les différentes méthodes pour les deux types de fils étudiés



La fig. 7 illustre dans les deux cas l'application de la méthode de Kofstadt [2], en vérifiant les linéarités des représentations $\left(2 \log x + \log \frac{d \log x}{dT}, 1/T\right)$, conformément à la formule (4) où $m = -1$.

Les figures 8 et 9 illustrent, par ailleurs, l'application de notre méthode différentielle en considérant dans la formule (5), l'expression $\log \frac{F(x)}{T}$ à partir d'avancements tels que x_0 soit devenu négligeable en regard de x c'est-à-dire $F(x_0)$ négligeable en regard de $F(x)$, puis en y faisant tendre ΔT vers zéro, ce qui revient à évaluer la dérivée $\frac{dF(x)}{dT} = \frac{d(x^2)}{dT}$, dont le logarithme apparaît effectivement fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

Remarquons incidemment que, quelle que soit la méthode différentielle adoptée, les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation sont toujours un peu plus grandes pour les fils recuits dans le vide que pour les fils commerciaux bruts.

Enfin, les figures 10 et 11 rendent compte de nos essais d'application de la méthode déduite des tables de Vallet [3]: on voit que les valeurs de E pouvant être retenues comme les meilleures sont assez indécisées.

Pour résumer, le tableau 3 compare l'ensemble des résultats ainsi trouvés et situe l'intervalle d'incertitude propre à chacun d'entre eux.

III. Conclusion

Sans doute, l'ordre de grandeur d'une énergie expérimentale d'activation (ou énergie d'activation selon Arrhenius) peut toujours renseigner sur la nature des liaisons dont la rupture permet à une réaction chimique globale de s'accomplir. Contrastant avec l'exothermicité, pouvant être prépondérante, de l'établissement de liaisons nouvelles caractérisant le produit engendré, cette rupture est ordinairement endothermique, ce qui détermine une énergie d'activation généralement très différente de l'enthalpie réactionnelle. Nous avons vu ainsi que pour l'oxydation du nickel par l'oxygène, l'énergie d'activation représente environ $E^* = 48\,000$ cal·mole⁻¹, tandis que, selon les tables thermochimiques [19], son enthalpie n'est que $\Delta H = -58\,400$ cal·mole⁻¹ à 25°. Dans le cas de la déshydratation pyrolytique d'un composé où à la fois ΔH et E^* sont ordinairement positifs, il y aurait donc là un moyen plus significatif qu'une mesure thermochimique, de discrimination entre les molécules d'eau de cristallisation, dont l'élimination mettrait en jeu une énergie d'activation relativement peu élevée et molécules d'eau de constitution, dont l'élimination mettrait en jeu une énergie d'activation nettement plus élevée.

Ainsi, tandis que les ΔH propres à la déshydratation de l'acide orthoborique sont du même ordre de grandeur pour les éliminations successives:

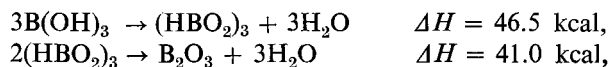


Tableau 4
 Comparaison d'énergies d'activation relatives à l'oxydation du nickel
 (intervalles 700–1100° environ)

Auteurs	Réf.	Pureté, %	Prétraitement	Méthode de calcul	Energie d'activation trouvée, E^*
Pilling et Bedworth	[6]	{ 99.67 98.88	brut	ensemble d'isothermes	45 700
					34 300
Utida et Saito	[20]	98.5	brut	isothermes	54 000
Krupkowski et Jaszur- rowski	[21]	99.8	brut	isothermes	43 440
Valensi	[22]	{ 99.6 98.7	recuit vide recuit vide	isothermes isothermes	44 840
					44 840
Terem	[23]	électro- lytique	brut	isothermes	55 260
Kofstadt	[2]	non précisé	brut	méthode de Kofstadt	41 000
présent travail	[17]	{ 99.9	brut	{ isothermes Kofstadt différentielle	49 200
					47 700
					48 000
		{ 99.9	recuit vide	{ isothermes Kofstadt différentielle intégrale	49 000
					46 500
					47 900
				48 300	
				44 000	

les énergies d'activation respectives sont environ 17.5 kcal et 0.7 kcal, ordres de grandeur nettement différents que pourraient expliquer, d'une part, l'ouverture de liaisons fortes telles que B–O, d'autre part, le départ de certaines molécules d'eau faiblement attachées à des constituants nodaux.

Il résulte toutefois de la présente étude qu'aucune des méthodes habituelles de calcul des énergies d'activation n'est susceptible de conduire à des valeurs vraiment précises, qu'il s'agisse de la méthode discontinue (utilisant les isothermes) ou bien d'une méthode continue (n'utilisant qu'une seule courbe, soit par dérivation, soit par intégration). En particulier aucune de ces méthodes ne rendrait compte de l'éventuelle variation avec la température d'une énergie d'activation de type Arrhenius, qui décèlerait, en fait, si le facteur préexponentiel A dépend ou non de la température, selon les implications d'un modèle théorique a priori admis comme hypothèse de départ.

Il serait non moins intéressant de reconnaître si des échantillons différemment prétraités manifestent des écarts d'énergie d'activation effectivement attribuables

à leurs états respectifs de surface et de pureté, ou bien ne reflétant que les imprécisions des méthodes de mesure et de calcul.

A titre d'exemple le tableau 4 compare les énergies d'activation relatives à l'oxydation du nickel qui ont été déduites d'un certain nombre de travaux expérimentaux [2, 6, 20, 22, 24] au moyen de procédés variés.

Ces constatations nous ont dès lors conduits à l'élaboration d'une méthode de programmation permettant de soumettre aux ordinateurs l'ensemble des données expérimentales directement relevables sur un même thermogramme, en vue d'un calcul satisfaisant de l'énergie d'activation, au moyen d'un procédé très précis d'intégration numérique. Cette méthode fera l'objet de notre second mémoire.

Bibliographie

1. P. BAUR, D. W. BRIDGES et W. M. FASSEL, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 490.
2. P. KOFSTADT, *Nature*, 179 (1957) 1362, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 701.
3. P. VALLET, "Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la Température", Gauthier-Villars, Paris, 1961, p. 13.
4. P. CHEVENARD, X. WACHE et R. DE LA TULLAYE, *Métaux Corrosion-Ind.* 18 (1943) 121. *Bull. Soc. Chim.* 11 (1944) 41.
5. M. J. CROISSANT, G. GARNAUD, G. VALENSI, Communication verbale, *Bull. Soc. Chim.*, (1966) 2151.
6. N. PILLING et R. BEDWORTH, *J. Inst. Metals.*, 29 (1923) 529.
7. G. VALENSI, "L'oxydation des métaux" par J. Benard, Tome 1, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 242.
8. G. GARNAUD, Thèse, Poitiers 1970, C. N. R. S. N° AO4899.
9. L. HACKSPILL et A. KIEFFER, *Ann. Chim.*, 1 (1921) 119.
10. H. MENZEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 63 (1927), 166.
11. J. HOFFMAN, *Chem. Ind.*, 39 (1916) 411.
12. I. MURGULESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 10 (1965) 393.
13. V. W. WEBB, J. T. NORTON, C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 107.
14. G. VALENSI, *Compt. Rend.* 202 (1936) 309.
15. W. H. ZACHARIASEN et coll., *Acta. Cryst.*, 16 (1963) 975.
16. P. TOLEDANO, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1966) 2302.
17. M. J. CROISSANT, D. E. S. Poitiers, 1966.
18. P. BELIN, *Corrosion Anti-Corrosion*, 7 (1959) 384. 8 (1960) 96 et 140.
19. *Handbook of Chemistry* — 46th Édition p. D. 38.
20. Y. UTIDA et M. SAITO, *Sc. Kep. Tohoku, Tohoku Imp. Univ.*, 13 (1925) 391.
21. A. KRUPPKOWSKI et J. JASCURROWSKI, *Rev. Mét. Paris*, 33 (1936) 646.
22. G. VALENSI, *Compt. Rend.* 201 1935, 523 et 602. *Bull. Soc. Chim.*, 4 1937, 405.
23. H. N. TEREM, *Bull. Soc. Chim.*, 12 1938, 667.

RÉSUMÉ — Après une revue critique de divers procédés d'obtention thermogravimétrique des énergies d'activation, on sélectionne certains d'entre eux en vue de les appliquer d'une part à la déshydratation thermique de divers borates et acides boriques, d'autre part à l'oxydation du nickel à température élevée. On compare les résultats qu'ils fournissent respectivement.

ZUSAMMENFASSUNG — Nach einer kritischen Übersicht verschiedener Verfahren zur Bestimmung von Aktivierungsenergien mittels Thermogravimetrie werden einige Ausgewählte auf die thermische Dehydratierung verschiedener Borate und Borsäuren, so wie auf die Oxydation des Nickels bei erhöhter Temperatur angewendet. Die verschiedenen Ergebnisse wurden verglichen.

Резюме — После критического обзора различных методов определения энергии активации термогравиметрией, некоторые методы были использованы при термодегидратации различных боратов и борной кислоты и для реакции окисления никеля при высокой температуре. Результаты сравнены.