

ETUDE CINÉTIQUE D'UNE DÉCOMPOSITION THERMIQUE PAR COUPLAGE DE LA CALORIMÉTRIE ET DE L'ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE DÉCOMPOSITION CONSTANTE

M. GANTEAUME et J. ROUQUEROL

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S., Marseille, France

(Reçu le 19 Mars 1971)

A method is described where the simultaneous measurement of a thermal flow (by means of Tian—Calvet type calorimetry) and of a gas flow (by means of constant decomposition rate thermal analysis) allows the knowledge at any time of the instantaneous enthalpy of thermal dissociation. The method is used to study the thermal decomposition of an industrial $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsite sample.

L'étude du mécanisme d'une dissociation thermique (donnant au moins naissance à deux phases, l'une condensée et l'autre gazeuse) demande de suivre l'évolution d'une ou de plusieurs propriétés physiques de l'échantillon au cours de la thermolyse.

Étant donné que parmi ces propriétés l'enthalpie ou l'énergie interne (dans le cas d'une expérimentation en cellule fermée) subissent toujours une variation significative, les méthodes calorimétriques ont dans ces études une position privilégiée. Pour conduire à des mesures exploitables elles doivent néanmoins être mises en œuvre en sorte que l'échantillon se trouve, dans ses états initial et final, à la fois bien défini et de composition homogène. Seule cette homogénéité permet en effet d'interpréter directement une mesure calorimétrique macroscopique à l'échelle du cristallite ou du grain élémentaire. Par ailleurs il est souhaitable que cette mesure, au lieu d'être globale, soit *instantanée*, pour mettre en évidence, le cas échéant, une évolution du mécanisme.

Ces besoins apparaissent particulièrement lorsque le produit de la thermolyse est un oxyde divisé dont la texture et la structure dépendent fortement des conditions adoptées pour le traitement thermique: c'est là qu'il faut chercher sans doute la raison de la dispersion des enthalpies de dissociation de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, telles qu'elles apparaissent dans la littérature. Elles s'échelonnent en effet entre 60.3 kJ [1] et 102.7 kJ par mole d'eau perdue [2].

Ceci nous a amenés à effectuer le couplage d'une technique calorimétrique (utilisant la thermopile Tian—Calvet) [3] et d'une technique d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante, ou ATVC [4], qui assure des conditions expérimentales de pression et de température bien définies et qui fournit en même temps une mesure du flux gazeux, grâce à laquelle il est possible d'associer à toute variation d'enthalpie mesurée la variation de masse correspondante.

I. Description de l'expérience

A) Principe

La figure 1 donne le principe de l'appareil. On y trouve les éléments d'un appareil d'ATVC, mais où le four de chauffage de l'échantillon se trouve remplacé par un calorimètre à thermopiles Tian—Calvet (la thermopile de référence n'étant pas ici représentée afin d'alléger la figure).

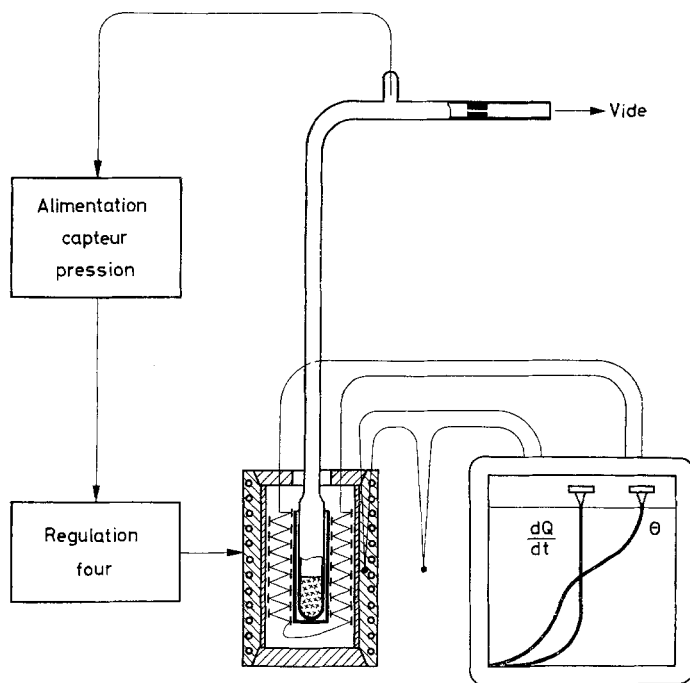


Fig. 1. Le principe de l'appareil

Les gaz produits par la décomposition sont pompés continuellement à travers un diaphragme. La pression résiduelle au-dessus de l'échantillon (réglable ici entre 10^{-3} et 20 torrs) est mesurée par un capteur du type Pirani, qui délivre une tension à laquelle est asservi le chauffage du calorimètre. De cette manière la thermolyse est automatiquement conduite non seulement sous pression constante, mais aussi à vitesse de décomposition constante (puisque, pour une composition constante du gaz, le débit à travers le diaphragme reste constant). Il en résulte que la masse de l'échantillon est connue à tout moment de l'expérience.

B) *Détails de réalisation*

La réalisation d'un tel dispositif pose des difficultés d'asservissement.* La boucle de régulation est longue: l'estimation du temps de réponse global fait intervenir à la fois les propriétés de l'échantillon en cours de décomposition, les volumes de l'ampoule qui le contient et de la canalisation qui conduit au diaphragme, la vitesse de décomposition choisie, la sensibilité du capteur de pression autour de la valeur de consigne et, bien entendu, l'inertie thermique du thermostat et de la thermopile. Or un enregistrement calorimétrique stable à mieux de 10^{-4} watt nécessite – compte tenu de la capacité calorifique de l'échantillon et de son ampoule, et compte tenu du temps de réponse de la thermopile – que les fluctuations de température du calorimètre ne dépassent pas $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ K. Ceci a pu être obtenu par deux moyens concourants:

1. Le temps de réponse du thermostat du calorimètre a été amené à une valeur très faible grâce à l'emploi d'enceintes thermostatiques cylindriques (une par thermopile) dont la paroi d'aluminium, d'une épaisseur de 10 mm seulement, porte une saignée hélicoïdale externe qui reçoit le fil chauffant du type "Thermocoax", selon une technique précédemment mise au point au laboratoire [5]. Comme le montage différentiel des éléments calorimétriques nécessite une identité de chauffage des deux enceintes, elles sont toutes deux alimentées en parallèle; un potentiomètre d'équilibrage permet d'atténuer l'influence d'un défaut éventuel de symétrie.

2. Les perturbations thermiques d'origine externe ainsi que les gradients de température à l'intérieur du calorimètre ont été considérablement atténués par l'emploi d'un écran thermique constitué d'une enceinte cylindrique contenant tout le calorimètre et maintenue à une température inférieure de 10 à 15 K à celle des thermopiles.

Signalons enfin que l'appareil actuel est utilisable entre 20 et 250°; comme l'expérience peut être effectuée sous faible pression, il est possible d'étudier la dissociation thermique d'un assez grand nombre d'hydroxydes et d'hydrates.

C) *Mode opératoire*

L'échantillon, initialement placé sous un vide de 10^{-4} torr, est tout d'abord soumis à la montée en température linéaire que l'on impose au calorimètre. Nous la choisissons habituellement voisine de $30 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$. Le début de la dissociation thermique est décelé par une élévation de la pression. A partir de cet instant le chauffage du calorimètre est asservi à la pression. On enregistre simultanément le signal de pression, le signal de température et le signal calorimétrique consistant ici en une force électromotrice habituellement inférieure à 1 mV.

La durée d'une expérience (choisie assez longue pour permettre une analyse fine du phénomène) est habituellement de 24 à 48 h.

* Les auteurs tiennent à remercier ici tout particulièrement M. Coten qui a conçu et réalisé toute la partie électronique de ce montage.

II. Application à l'étude de la thermolyse d'un échantillon de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$

A) Résultats expérimentaux

Les résultats que nous allons rapporter concernent un échantillon de gibbsite industrielle en provenance de la Société Ugine. Préparé par le procédé Bayer, cet échantillon, dont la structure cristalline est celle de l'hydrargillite, a une granulométrie comprise entre 50 et 80 μm et contient comme principales impuretés du sodium (0.2%) et de l'anhydride carbonique (0.2% également).

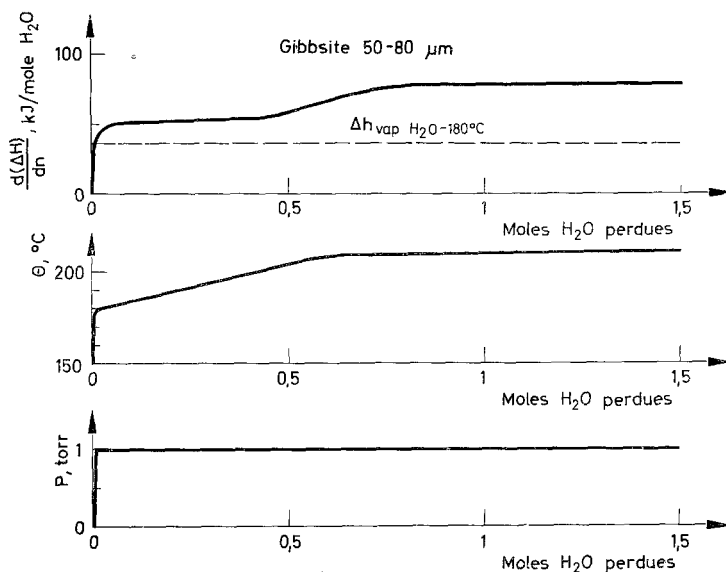


Fig. 2. Courbes enregistrées au cours de la thermolyse d'une gibbsite

La figure 2 reproduit les trois courbes enregistrées au cours d'une expérience. La courbe supérieure, qui concerne le signal calorimétrique, mérite quelques explications. En effet, en première analyse, la courbe enregistrée donne seulement un flux thermique dQ/dt en fonction du temps t . Quelques remarques permettront toutefois de préciser la signification thermodynamique de cette mesure effectuée pourtant sur un système en évolution:

a) Par suite de la faible vitesse spécifique de décomposition imposée $\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = 10^{-2} \text{h}^{-1} \right.$, c'est à dire qu'un échantillon de 1 g perd 10 mg de vapeur d'eau à l'heure) et des faibles vitesses de montée en température qui en résultent $\left(\frac{dT}{dt} = 3 \text{K} \cdot \text{h}^{-1} \right)$ on peut considérer que la plus grande partie de l'échantillon, qui

n'est pas affectée à un instant donné par la transformation (parce qu'elle a été ou n'a pas encore été atteinte par l'interface réactionnelle) se trouve dans un état très proche de l'équilibre thermodynamique.

b) L'interface réactionnelle n'intéresse qu'une fraction faible et constante de l'échantillon (en effet plusieurs observations que nous donnons ailleurs [6] concourent à montrer que cette interface conserve une étendue constante). On peut donc considérer que l'état stationnaire de cette fraction de l'échantillon n'intervient pas dans le bilan thermique instantané.

c) Seule une faible part de la phase gazeuse libérée se trouve concernée par un régime diffusionnel à l'intérieur de l'échantillon. Il n'est pas correct de parler ici de régime stationnaire (puisque la texture du solide évolue sans cesse). Néanmoins la progression de l'interface réactionnelle libère une quantité de gaz beaucoup plus grande que celle qu'elle introduit dans un régime diffusionnel. Cette dernière pourra donc être négligée.

d) Enfin, la pression au-dessus de l'échantillon est maintenue constante (ici $P = 1$ torr pendant toute l'expérience).

Il résulte des remarques précédentes qu'il n'est pas déraisonnable de considérer qu'au cours de cette expérience on mesure une variation *d'enthalpie* instantanée.

Il faut par ailleurs remarquer qu'il s'agit d'une expérience où la vitesse de décomposition est maintenue constante:

$\frac{dn}{dt} = K$ (n : nombre de moles d'eau dégagées). Ceci permet d'exprimer finalement le signal calorimétrique enregistré sous la forme:

$$\frac{dQ}{dt} = k \frac{dQ}{dn} = k \frac{d(\Delta H)}{dn} .$$

Au facteur de proportionnalité k près (mesuré par pesées) on enregistre donc directement l'*enthalpie différentielle* de déshydratation de l'échantillon.

Puisque l'enregistrement calorimétrique de la figure 2 présente deux paliers successifs (à 50 ± 2 et à 77 ± 3.5 kJ par mole d'eau perdue) séparés par une étape de transition, on peut y voir l'indication de deux mécanismes de dissociation différents. Précisons que la marge d'erreur indiquée ne concerne pas la reproductibilité des mesures (qui est meilleure) mais leur exactitude.

B) Comparaison avec les résultats précédemment publiés et discussion

Nous avons fait allusion plus haut à la dispersion des valeurs publiées pour l'enthalpie de dissociation thermique de la gibbsite. Nous ne voudrions pas ajouter à la confusion en rapportant, sans toutes les explications nécessaires, l'ensemble de ces valeurs. En effet, la provenance de l'échantillon, sa granulométrie, la vitesse de chauffage, la structure cristalline et la texture du produit final, sa teneur en eau, la pression pendant l'expérience, sont parmi les paramètres qui ne de-

vraient pas être séparés du résultat de la mesure calorimétrique. Nous nous en tiendrons donc seulement aux expériences les plus directement comparables à la nôtre. Ceci nous amène à donner d'abord les résultats de mesures effectuées sous vide: 64 kJ par mole d'eau perdue à une température moyenne de 224° (Michel [7]) et 73.1 kJ.mole⁻¹ à une température moyenne de 210° (Mukaibo et Takahashi [8]). Il s'agit dans les deux cas d'échantillons de gibbsite fine (granulométrie respectivement voisine de 1 µm et de 10 µm) pour lesquels la première étape de la dissociation (formation d'une phase boehmitique AlO(OH)) peut être considérée, en première approximation comme inexistante. Les enthalpies de dissociation données doivent être plutôt comparées à celles que nous mesurons sur le deuxième palier (77 kJ.mole⁻¹). La pression effective au voisinage des grains de gibbsite pendant la dissociation thermique n'est pas précisée par les auteurs précédents. Sans doute pouvons-nous remarquer que la température de dissociation moyenne donnée par Mukaibo et Takahashi correspond à celle que nous observons sous une pression de vapeur d'eau de 1 torr; il faut cependant noter que cette température est à la fois une fonction de la pression et une fonction de la vitesse de dissociation, que nous ignorons dans le cas de l'expérience mentionnée. Signalons enfin que les deux mesures citées sont des mesures globales qui, pour cette raison, n'apportent pas de renseignement sur la cinétique de la thermolyse et sur son mécanisme.

Cette lacune est comblée dans l'expérience rapportée par Eyraud et al. [9] où la mesure calorimétrique (faite au moyen d'un calorimètre à compensation de puissance [10]) est accompagnée d'une mesure de la quantité d'eau dégagée (par enregistrement de la prise de poids d'un desséchant suspendu à une balance automatique). Ces auteurs peuvent donc enregistrer l'"énergie spécifique" (énergie absorbée par gramme d'eau partie) mise en jeu à tout moment de la réaction. En exprimant leurs résultats dans les unités que nous avons adoptées pour la figure 2 (kJ par mole d'eau perdue) nous obtenons les valeurs suivantes:

- entre 0 et 0.2 mole d'eau perdue, $Q = 263 \text{ kJ.mole}^{-1}$,
- entre 0.2 et 0.3 mole d'eau perdue, Q passe par un minimum voisin de 68 kJ.mole⁻¹,
- enfin entre 0.3 et 2.5 moles d'eau perdue, Q a une valeur constante de 82.7 kJ.mole⁻¹.

Il semble que l'échantillon utilisé soit une gibbsite industrielle de même provenance que le nôtre (Ugine) [2] et que la thermolyse ait été effectuée sous une faible pression de vapeur d'eau (dont la valeur ne peut toutefois être précisée à l'intérieur de l'échantillon légèrement comprimé). Dans ces conditions on peut être surpris de la différence entre la première valeur donnée par Eyraud et al. (263 kJ) et la valeur correspondante dans notre expérience (50 kJ). Cet écart peut toutefois à notre avis s'expliquer:

- soit parce que la présence de graphite (auquel la gibbsite est mélangée pour rendre l'ensemble conducteur) et le chauffage électrique direct modifient la cinétique de la thermolyse,
- soit parce que la mesure de la masse d'eau perdue est en retard sur la mesure

calorimétrique. Cette hypothèse rendrait bien compte d'une valeur apparente très élevée au début de l'expérience.

Elle expliquerait également qu'après l'établissement d'un régime dynamique, les énergies indiquées (82.7 kJ) ne soient plus très éloignées de celles que nous mesurons (77 kJ).

Il est bien évident qu'un mécanisme de décomposition aussi complexe que celui de la gibbsite ne saurait s'expliquer par les seules mesures calorimétriques et gravimétriques. Toutefois, en nous référant aux études de texture et de structure que nous rapportons par ailleurs [6], nous donnerons au moins une interprétation sommaire de la courbe calorimétrique de la figure 2. Le premier palier, comme nous l'avons dit, correspond à la transformation de la gibbsite en boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ au cœur de chaque cristal du grain.

Le deuxième palier correspond à la transformation de la gibbsite en une alumine comparable à l'alumine "ρ" de D. Papée et R. Tertian (alumine microporeuse très faiblement cristallisée et partiellement hydratée) [11]. Le degré de désorganisation et de division de l'alumine permet de comprendre qu'à cette deuxième étape corresponde une variation d'enthalpie plus élevée. Nous montrons ailleurs [6] comment cette étape est régie par la progression d'une interface réactionnelle parallèlement à la face 001, de l'extérieur vers l'intérieur du cristal.

Conclusion

L'intérêt d'une étude cinétique de la thermolyse par calorimétrie n'est semble-t-il contesté par personne. Toutefois, aux difficultés propres à une mesure calorimétrique globale (et qui sont assez grandes pour conduire déjà à des résultats fort dispersés) s'ajoutent celles qui résultent de la nécessité d'être en présence d'un système à tout moment aussi bien défini que possible. Ceci demande que les mesures de flux gazeux et de flux thermique soient affectées d'une constante de temps du même ordre de grandeur et en tout cas négligeable devant la durée de l'expérience. Celle-ci doit par ailleurs être conduite avec assez de lenteur pour que les éléments d'échantillon qui ne sont pas, à un instant donné, affectés par la transformation, se trouvent dans un état aussi proche que possible de l'équilibre.

Ce sont ces exigences auxquelles le dispositif que nous avons présenté cherche à répondre.

Bibliographie

1. G. SABATIER, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., 77 (1954) 1077.
2. TRAN HUU THE, Thèse doct., Lyon, 1955, p. 57.
3. E. CALVET, Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.
4. J. ROUQUEROL, J. Thermal Anal., 2 (1970) 123.
5. F. M. CAMIA, M. LAFFITTE et M. COTEN, 3^e Congrès CHISA, 15—20 Sept. 1969. Marianske Lazne, Tchécoslovaquie.

6. J. ROUQUEROL, F. ROUQUEROL et M. GANTEAUME, A paraître dans J. Catalysis.
7. M. MICHEL, Thèse ing. doct., Marseille, 1958, p. 55.
8. F. MUKAIBO, Y. TAKAHASHI et K. YAMADA, Proceedings Ist International Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Varsovie, 1969.
9. C. EYRAUD, R. GOTON et M. PRETTRE, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 240 (1955) 1082.
10. C. EYRAUD, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 177 (1954) 2.
11. D. PAPEE et R. TERTIAN, Bull. Soc. Chim. France, (1956) 983.

RÉSUMÉ — On effectue la mesure simultanée d'un flux thermique (par calorimétrie) et d'un flux gazeux (par analyse thermique à vitesse de décomposition constante) pour connaître à tout moment l'enthalpie instantanée de dissociation thermique. On applique cette méthode à l'étude de la dissociation thermique d'un échantillon de gibbsite industrielle $Al(OH)_3$.

ZUSAMMENFASSUNG — Man berichtet über eine Methode mit gleichzeitiger Messung der thermischen Strömung (kalorimetrisch) und der Gasströmung (durch thermische Analyse bei konstanter Zersetzungsgeschwindigkeit), wodurch sich die jeweilige momentane Enthalpie der thermischen Zersetzung ermitteln läßt. Das Verfahren wurde zum Studium der thermischen Zersetzung einer industriellen Gibbsiteprobe $Al(OH)_3$ herangezogen.

Резюме — Описан метод одновременного измерения потока тепла (с помощью калориметра типа TIAN—CALVET) и потока газа (с помощью термического анализа при постоянной скорости распада). Этот метод дает возможность измерять в любое время мгновенную энтальпию термодиссоциации. Метод был использован для изучения термораспада промышленного образца $Al(OH)_3$, гипсита.