

**Note****ANALYSE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU BICHROMATE(VI) DE PYRIDINE JAUNE**

P. GILI et P. MARTIN ZARZA

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias (Espagne)*

J.M. ARRIETA

*Departamento de Química, Universidad del País Vasco, Bilbao (Espagne)*

(Reçu le 27 avril 1984)

Nous avons montré dans un article antérieur la cinétique de la décomposition thermique de bichromates de bases organiques dérivées de la quinoléine. On a établi l'existence d'une relation entre la stabilité thermique et la symétrie et les effets estériques des bases organiques [1].

Dans ce travail-ci nous décrivons, pour la première fois, la cinétique de la décomposition thermique du bichromate de pyridine jaune,  $(C_5H_5NH)_2Cr_2O_7$ , en le comparant aux résultats décrits dans des articles précédents. C'est dans ce but que l'étude thermogravimétrique est réalisée en régime dynamique en utilisant les équations cinétiques de la méthode de Šatava [2] comme on décrit dans les réfs. 1, 6 et 7. Nous avons complété cette étude en incluant l'équation  $1/(1 - \alpha) - 1 = kt$  utilisée par Johnson et Gallagher [3] et en utilisant aussi le modèle théorique de Abou-Shaabani et Simonelli [4].

**PARTIE EXPERIMENTALE**

Le composé a été préparé en faisant agir une dissolution aqueuse de  $CrO_3$  à 273 K sur la pyridine en accord avec la réf. 5. Le composé est très soluble en eau, légèrement en acétone et insoluble dans le benzène.

Le chrome du composé a été déterminé par absorption atomique et par thermogravimétrie. Le C, H et N par microanalyse dans un analyseur élémentaire Carlo Erba Modèle 1102. Calc. pour  $(C_5H_5NH)_2Cr_2O_7$ : Cr, 27,64; C, 31,90; N, 7,44; H, 3,21%. Tr.: Cr, 27,80; C, 31,75; N, 7,40; H, 3,10%.

Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire de  $^1H$  montrent la présence de la base organique protonée de même que l'existence de la liaison d'hydrogène intramoléculaire  $N-H \cdots O$ . Le composé est

faiblement paramagnétique, avec un moment magnétique pour mol de chrome égal à 0,59 MB à 294 K [5].

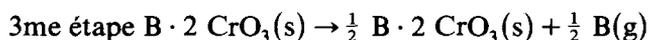
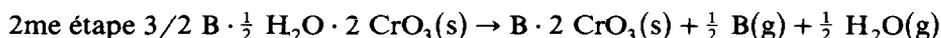
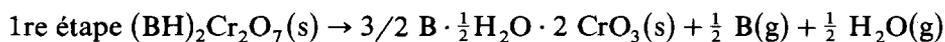
L'étude thermogravimétrique a été réalisée dans une thermobalance Perkin-Elmer et les conditions expérimentales se trouvent décrites dans la réf. 1.

Précaution: Le chauffage rapide du composé produit sa décomposition violente accompagnée de flammes.

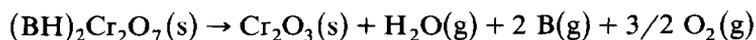
## RESULTATS ET DISCUSSION

La courbe de décomposition thermogravimétrique montre quatre étapes avec un recouvrement entre la 1re et la 2me, mais qui n'affecte qu'à une petite partie de la courbe de façon que les masses et les températures peuvent être définies et par conséquent elles permettent le calcul des paramètres cinétiques.

Suivant les pertes de masse on peut donner les équations de décomposition suivantes



Le processus global est identique à celui d'autres bichromates de bases organiques, et est le suivant



Le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été confirmé par rayons X et il permet de déterminer quantitativement le contenu total de chrome du composé, avec une grande exactitude. On a trouvé le même résultat dans la réf. 1.

Le composé  $\text{B} \cdot 2 \text{ CrO}_3$  qui apparaît dans les étapes 2me et 3me a été décrit [1]. Cependant le composé  $\text{CrO}_2$ , qui apparaissait alors, n'a pas été observé dans cette décomposition.

Les représentations de  $\alpha$  (degré de décomposition) vs.  $T(\text{K})$  montre des courbes avec une faible période d'accélération sauf pour la dernière étape de la décomposition qui présente des périodes d'accélération et de desaccélération bien définies. Ces courbes diffèrent de celles rencontrées pour d'autres bichromates organiques [1].

On a calculé les fonctions  $g(\alpha)$  et on a représenté les  $\log g(\alpha)$  vs.  $1/T(\text{K})$  suivant la méthode de Šatava [2] incluant la fonction  $g(\alpha) = 1/(1 - \alpha) - 1$  utilisée par Johnson et Gallagher [3]. On a représenté, d'autre part les  $\log$

$\left[ \frac{-d(\bar{W}_{\text{obs}}^t)/dT}{(W_{\text{obs}}^t) - (W_{\text{obs}}^0)/r} \right]$  vs.  $1/T(\text{K})$  d'accord avec Abou-Shaabane et Simonelli [4] pour une réaction (liq. ou sol.)<sub>1</sub> → (liq. ou sol.)<sub>2</sub> + gaz dans des conditions non isothermiques.

La valeur  $d(W_{\text{obs}}^t)/dT$  est obtenue de la dérivée de la courbe thermogravimétrique.

Pour choisir les fonctions qui décrivent mieux les processus cinétiques de chaque étape on a pris celle qui présente un facteur de corrélation plus grand dans l'ajustement par moindres carrés à une ligne droite. Si les facteurs sont identiques on prend la fonction qui donne les paramètres cinétiques les plus proches de ceux qui ont été obtenus suivant la réf. 4.

On a trouvé que le meilleur modèle qui décrit la cinétique de la 1re et de la 4me étapes est donné par la fonction  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]$  qui correspond à une nucléation au hasard, un noyau sur chaque particule. Pour la 2me étape le meilleur modèle a été obtenu pour  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$  qui correspond à une nucléation au hasard, équation I d'Avrami-Erofeev; et pour la 3me, la fonction  $g(\alpha) = 1/(1 - \alpha) - 1$ .

Les valeurs des énergies d'activation,  $E_a$ , facteurs pré-exponentiel,  $Z$ , températures initiale et finale qui correspondent à chaque étape se trouvent dans le Tableau 1.

La 3me étape exceptée, les mécanismes qui dirigent les étapes de décomposition du bichromate de pyridine sont semblables à ceux d'autres bichromates de bases organiques en ce qu'ils suivent des processus de nucléation au hasard, mais les fonctions  $g(\alpha)$  sont différentes. Ainsi, on a trouvé dans d'autres bichromates, de molybdates et des vanadates de bases organiques [6,7], que la fonction qui donne le meilleur modèle est la équation II d'Avrami-Erofeev:  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ .

Les valeurs des énergies d'activation sont, en général, plus basses que celles qui ont été obtenues pour le bichromates de pyridine. Tous ces composés, bien que de structures différentes, présentent des pertes de la base organique pendant la décomposition thermique.

D'autre part, la stabilité thermique de tous les bichromates étudiés sont comparables, hormis celle du bichromate de 6-méthylquinoléine qui est plus basse à cause de l'effet estérique du groupe méthyle [1].

TABLEAU 1

Températures initiale et finale, énergie d'activation ( $E_a$ ) et facteur pré-exponentiel ( $Z$ ) pour le composé étudié

Etape	$T_i(\text{K})$	$T_f(\text{K})$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$Z(\text{s}^{-1})$
1re	365	426	114,34	$4,16 \times 10^{12}$
2me	426	512	73,21	$3,41 \times 10^5$
3me	512	572	286,88	$3,42 \times 10^{25}$
4me	572	723	95,82	$8,5 \times 10^4$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Gili, C. Santiago, P. Román et L. Lorente, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 221.
- 2 V. Šatava, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 423.
- 3 D.W. Johnson et P.K. Gallagher, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1179.
- 4 R.R.A. Abou-Shaaban et A.P. Simonelli, *Thermochim. Acta*, 26 (1978) 89.
- 5 P. Gili, *Rev. Chim. Miner.*, 2 (1984) 171.
- 6 J.M. Arrieta, P. Gili, E.H. Bocanegra et M.J. Tello, *Thermochim. Acta*, 44 (1981) 231.
- 7 M.J. Tello, L. Lorente, P. Román, P. Gili et C. Santiago, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 135.