



**HAL**  
open science

**Expérimentation et modélisation des réactions de  
décomposition isotherme et isobare des solides.  
Application au sulfate de lithium monohydrate et au  
carbonate de calcium**

Vincent Bouineau

► **To cite this version:**

Vincent Bouineau. Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme et isobare des solides. Application au sulfate de lithium monohydrate et au carbonate de calcium. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : 1998INPG4203 . tel-00841842

**HAL Id: tel-00841842**

**<https://theses.hal.science/tel-00841842>**

Submitted on 5 Jul 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.

**THESE**

Présentée par

**Vincent BOUINEAU**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**EXPERIMENTATION ET MODELISATION DES REACTIONS DE  
DECOMPOSITION ISOTHERME ET ISOBARE DES SOLIDES.  
APPLICATION AU SULFATE DE LITHIUM MONOHYDRATE ET AU  
CARBONATE DE CALCIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 30 janvier 1998

*COMPOSITION du JURY*

<b>Madame</b>	<b>F. ROUQUEROL</b>	<b>Présidente</b>
<b>Messieurs</b>	<b>G. BERTRAND P. LEFORT</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Madame Messieurs</b>	<b>M. PIJOLAT A. GALERIE M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>



**THESE**

Présentée par

**Vincent BOUINEAU**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**EXPERIMENTATION ET MODELISATION DES REACTIONS DE  
DECOMPOSITION ISOTHERME ET ISOBARE DES SOLIDES.  
APPLICATION AU SULFATE DE LITHIUM MONOHYDRATE ET AU  
CARBONATE DE CALCIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 30 janvier 1998

***COMPOSITION du JURY***

<b>Madame</b>	<b>F. ROUQUEROL</b>	<b>Présidente</b>
<b>Messieurs</b>	<b>G. BERTRAND P. LEFORT</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Madame Messieurs</b>	<b>M. PIJOLAT A. GALERIE M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>

Thèse préparée au Centre " Sciences des Processus Industriels et Naturels "





*J'ai réalisé cette thèse au sein du département "Sciences des Processus Industriels et Naturels" de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et je tiens à remercier son Directeur Monsieur Lalauze de m'y avoir accueilli.*

*Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Madame Pijolat pour l'encadrement de cette étude et Monsieur Soustelle pour son suivi scientifique et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Je voudrais remercier aussi les membres du jury et plus particulièrement Messieurs Bertrand et Lefort, qui ont bien voulu être rapporteur de cette thèse, et Madame Rouquerol, présidente du jury.*

*Je n'oublierais pas non plus l'ensemble du personnel du département SPIN dont l'aide m'a permis de résoudre les problèmes techniques apparus pendant ma thèse. Plus particulièrement, je voudrais citer : Cathy, Catherine, Laurent, Philippe, Jean-Pierre, Karine et Jean-Paul pour leur soutien et les nombreuses discussions qui ont fait progresser ce travail.*



# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I</b>	
<b>Etude bibliographique sur la décomposition des solides</b>	5
<b><u>I.1 - Les modélisations géométriques des décompositions des solides</u></b>	5
<b>I.1.1 - La modélisation de la germination</b>	7
<b>I.1.2 - La modélisation de la croissance</b>	9
<b>I.1.3 - Les modèles géométriques</b>	10
I.1.3.1 - Germination dans le volume	11
I.1.3.2 - Germination en surface	11
<b>I.1.4 - Conclusion sur les modèles géométriques de la littérature</b>	14
<b><u>I.2 - Les méthodes expérimentales d'études de la cinétique de décomposition des solides</u></b>	15
<b>I.2.1 - Les méthodes cinétiques</b>	15
I.2.1.1 - Influence de la température sur la cinétique	15
a) Les méthodes non-isothermes	15
b) Les méthodes isothermes	16
I.2.1.2 - Etudes du rôle de la pression	17
a) Les méthodes à pression évolutive	18
b) Les mesures isobares	18
I.2.1.3 - La méthode des décrochements	19
I.2.1.4 - La méthode à vitesse de transformation constante	20
<b>I.2.2 - Les observations en cours de décomposition des solides</b>	20
I.2.2.1 - Observation de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté	21
I.2.2.2 - Comparaison avec d'autres hydrates	23
I.2.2.3 - Observation de la décomposition du carbonate de calcium	24
I.2.2.4 - Topologie de l'interface entre les solides	26
<b>I.2.3 - Les résultats expérimentaux de la décomposition des solides</b>	27
<b><u>I.3 - Influence de la pression : l'effet Smith-Topley</u></b>	31
<b>I.3.1 - La première description de ce phénomène</b>	32

<b>I.3.2 - L'effet Smith-Topley : un artefact expérimental ?</b>	32
<b>I.3.3 - Le mode d'adsorption ou de désorption de l'eau</b>	34
I.3.3.1 - Le mode de désorption de l'eau	34
I.3.3.2 - Le mode d'adsorption de l'eau	35
<b>I.3.4 - Etat d'organisation du solide</b>	37
<b><u>I.4 - Conclusion des données bibliographiques</u></b>	39

## **Chapitre II**

<b>Résultats expérimentaux : étude cinétique de la décomposition de deux solides</b>	41
<b><u>II.A - Caractérisation des solides étudiés</u></b>	41
<b><u>II.A.1 - Données physiques sur les solides étudiés</u></b>	42
<b><u>II.A.2 - Identification des phases cristallographiques des solides étudiés</u></b>	43
<b><u>II.A.3 - Caractérisation texturale des solides étudiés</u></b>	47
<b>II.A.3.1 - Aspects morphologiques : observations au microscope électronique à balayage</b>	47
<b>II.A.3.2 - Granularité</b>	50
II.A.3.2.1 - Répartition granulométrique des poudres	50
II.A.3.2.2 - L'analyse d'image : mesure de deux dimensions caractéristiques de cylindres	54
<b>II.A.3.3 - Surfaces spécifiques</b>	56
<b><u>II.A.4 - Récapitulation sur la caractérisation des solides étudiés</u></b>	57
<b><u>II.B - Etude cinétique de décomposition des solides</u></b>	59
<b><u>II.B.1 - Obtention des courbes cinétiques et de vitesse</u></b>	59
<b>II.B.1.1 - Analyse thermogravimétrique</b>	59
II.B.1.1.1 - Choix des conditions opératoires	60
a) Etude thermodynamique	60
b) Définition du mode opératoire	61
II.B.1.1.2 - Courbes de perte de masse : bilans massiques	62
a) Bilans massiques	62
b) Définition de l'instant zéro de la réaction	64
<b>II.B.1.2 - Vérification des hypothèses expérimentales</b>	65
II.B.1.2.1 - Stabilité de la température de l'échantillon	65



II.B.1.2.2 - Influence de la pression totale	67
II.B.1.3 - Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues	68
<b><u>II.B.2 - Observations des produits obtenus</u></b>	69
II.B.2.1 - Identification de la phase des produits obtenus	69
II.B.2.2 - Aspects morphologiques des transformations	70
<b><u>II.B.3 - Evolution des vitesses absolues obtenues pour la décomposition des solides</u></b>	75
II.B.3.1 - Reproductibilité des courbes cinétiques	75
II.B.3.2 - Variations des vitesses absolues avec les contraintes physico-chimiques	78
<b><u>II.B.4 - Conclusion sur l'étude cinétique de décompositions de deux solides</u></b>	80

### Chapitre III

<b>Modélisations géométrique et physico-chimique de la décomposition des solides</b>	83
--------------------------------------------------------------------------------------	----

#### **III.A - Les hypothèses de la modélisation des processus de germination et de croissance**

<b><u>III.A.1 - Construction qualitative du modèle géométrique</u></b>	84
------------------------------------------------------------------------	----

III.A.1.1 - Définition des zones réactionnelles	84
-------------------------------------------------	----

III.A.1.2 - La fréquence surfacique de germination et la réactivité de croissance	86
-----------------------------------------------------------------------------------	----

<b><u>III.A.2 - Vérification expérimentale des hypothèses</u></b>	88
-------------------------------------------------------------------	----

III.A.2.1 - Vérification de l'unicité de la zone réactionnelle de la croissance	89
---------------------------------------------------------------------------------	----

III.A.2.1.1 - Application de la méthode des décrochements au test d'unicité de la zone réactionnelle de la croissance	89
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

III.A.2.1.2 - Vérification expérimentale de l'unicité de la zone réactionnelle de croissance	90
----------------------------------------------------------------------------------------------	----

III.A.2.2 - Vérification de la pseudo-stationnarité	91
-----------------------------------------------------	----

<b><u>III.A.3 - Variations expérimentales de la réactivité de croissance</u></b>	93
----------------------------------------------------------------------------------	----

III.A.3.1 - Utilisation de la méthode des décrochements	94
---------------------------------------------------------	----

III.A.3.2 - Variations expérimentales de la réactivité de croissance lors de la décomposition du carbonate de calcium	95
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b><u>III.A.4 - Conclusion sur les bases de la modélisation géométrique</u></b>	97
---------------------------------------------------------------------------------	----

#### **III.B - Modélisation géométrique des processus de germination et de croissance**

<b><u>III.B.1 - Construction de la loi avancement-temps</u></b>	99
-----------------------------------------------------------------	----

III.B.1.1 - Cas limites	100
-------------------------	-----

III.B.1.1.1 - La germination instantanée	100
------------------------------------------	-----

III.B.1.1.2 - La croissance instantanée	102
<b>III.B.1.2 - Cas complexes de germination-croissance</b>	102
<b>III.B.1.3 - Détermination de la réactivité de croissance <math>\phi</math> et de la fréquence surfacique de germination <math>\gamma</math></b>	104
<b><u>III.B.2 - Hypothèses générales, choix du modèle géométrique</u></b>	104
<b>III.B.2.1 - Choix du modèle géométrique</b>	104
III.B.2.1.1 - Résultats de l'observation des produits	104
III.B.2.1.2 - Test du cas limite	106
<b>III.B.2.2 - Modèles de germination-croissance anisotrope</b>	107
III.B.2.2.1 - Principe du calcul en germination-croissance anisotrope	107
III.B.2.2.2 - Application à la géométrie cylindro-sphérique	108
III.B.2.2.3 - Grandeurs caractéristiques du modèle	109
<b>III.B.2.3 - Modèles à vitesse de croissance isotrope</b>	109
III.B.2.3.1 - Rappels sur le modèle de Mampel	109
a) Principe du calcul en géométrie sphérique	110
b) Grandeurs caractéristiques du modèle	111
III.B.2.3.2 - Le modèle de Mampel généralisé	112
<b><u>III.B.3 - Application des modèles de germination-croissance</u></b>	113
<b>III.B.3.1 - Détermination du paramètre A</b>	113
<b>III.B.3.2 - Calcul de <math>\phi</math> et <math>\gamma</math></b>	118
<b>III.B.3.3 - Précision des valeurs de <math>\gamma</math> et <math>\phi</math></b>	121
III.B.3.3.1 - Incertitude sur l'instant $t_0$	122
III.B.3.3.2 - L'erreur sur la détermination de A	123
III.B.3.3.3 - L'écart global sur les valeurs de $\phi$ et $\gamma$	125
<b><u>III.B.4 - Variations de <math>\phi</math> et <math>\gamma</math> en fonction de la pression</u></b>	127
<b>III.B.4.1 - Variations de la réactivité de croissance <math>\phi</math></b>	128
<b>III.B.4.2 - Variations de la fréquence surfacique de germination <math>\gamma</math></b>	129
<b>III.B.4.3 - Comparaison des variations de <math>\phi</math> et <math>\gamma</math></b>	130
<b><u>III.B.5 - Validation du modèle géométrique</u></b>	130
<b>III.B.5.1 - Validation des résultats de la décarbonatation : utilisation de la méthode des décrochements</b>	131
<b>III.B.5.2 - Validation des résultats de la déshydratation : cas d'un grain unique de sulfate de lithium monohydraté</b>	132

III.B.5.2.1 - Simulation de la cinétique de déshydratation d'un grain unique de sulfate de lithium monohydraté	132
III.B.5.2.2 - Obtention des courbes cinétiques expérimentales	133
III.B.5.2.3 - Confrontation du modèle géométrique prévu aux résultats expérimentaux	135
<b><u>III.B.6 - Conclusion sur la modélisation géométrique de la décomposition du sulfate de lithium monohydraté et du carbonate de calcium</u></b>	138
<b><u>III.C - Modélisations physico-chimiques de la croissance et de la germination</u></b>	140
<b><u>III.C.1 - Elaboration des mécanismes réactionnels pour la croissance et la germination</u></b>	140
<b>III.C.1.1 - Proposition d'un mécanisme réactionnel de croissance</b>	140
III.C.1.1.1 - Hypothèses du mécanisme réactionnel de croissance	140
a) Hypothèses de la modélisation géométrique	141
b) Hypothèses spécifiques au mécanisme réactionnel	141
III.C.1.1.2 - Formulation d'un mécanisme réactionnel de croissance	142
III.C.1.1.3 - Calcul des lois théoriques de la réactivité de croissance	143
<b>III.C.1.2 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la germination</b>	144
III.C.1.2.1 - Hypothèses du mécanisme réactionnel de germination	144
III.C.1.2.2 - Formulation d'un mécanisme réactionnel de germination	144
III.C.1.2.3 - Calcul des lois théoriques de la vitesse de germination	145
<b><u>III.C.2 - Confrontation des lois théoriques de germination et de croissance aux résultats expérimentaux</u></b>	146
<b>III.C.2.1 - Confrontation des lois théoriques de germination à l'expérience</b>	147
III.C.2.1.1 - Représentation des variations expérimentales de $\gamma$	147
III.C.2.1.2 - Interprétation thermodynamique des variations de $\gamma$ avec la pression	154
a) Modèle thermodynamique de la germination	154
b) Evolution de la taille du germe avec la pression	155
III.C.2.1.3 - Exploitation du modèle thermodynamique	157
III.C.2.1.4 - Conclusion sur la modélisation physico-chimique de la germination	158
<b>III.C.2.2 - Confrontation des lois théoriques de croissance à l'expérience</b>	159
<b><u>III.C.3 - Conclusion sur la modélisation physico-chimique</u></b>	164

<b>Chapitre IV</b>	
<b>Application à la caractérisation de la “réactivité intrinsèque” de divers carbonates de calcium</b>	167
<b><u>IV.1 - Obtention des courbes cinétiques et de vitesse</u></b>	168
<b>IV.1.1 - Analyse thermogravimétrique</b>	168
<b>IV.1.2 - Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues et réduites</b>	169
<b><u>IV.2 - Choix d'un modèle géométrique</u></b>	172
<b><u>IV.3 - Influence des impuretés sur les variations de <math>\phi</math> et <math>\gamma</math> suivant la pression</u></b>	175
<b><u>IV.4 - Conclusion sur la réactivité intrinsèque de différents carbonates de calcium</u></b>	180
<b>Conclusion générale</b>	183
<b>Références bibliographiques</b>	187
<b>Annexe A</b>	
<b>Données physico-chimiques des solides étudiés</b>	191
<b>Annexe B</b>	
<b>La méthode thermogravimétrique utilisée</b>	195
<b>Annexe C</b>	
<b>Traitements des données expérimentales</b>	201
<b>Annexe D</b>	
<b>Calculs détaillés des modèles géométriques et physico-chimiques</b>	211

## Introduction générale

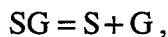
Les décompositions thermiques des solides sont des réactions chimiques que l'on trouve souvent dans l'industrie, comme la calcination du calcaire en chaux. L'étude de la cinétique de ces transformations présente principalement deux intérêts : l'un, à caractère fondamental, de détermination des mécanismes réactionnels et le deuxième est l'application au procédé industriel avec la modélisation des réacteurs.

D'un point de vue fondamental, de nombreuses études cinétiques de décompositions ont été réalisées sur divers solides, qui nous permettent de dégager différents points à approfondir. Ces études aboutissent principalement aux lois de vitesse des décompositions en fonction du temps et parfois des contraintes physico-chimiques (pression, température) imposées au système. L'obtention de ces lois de vitesse nécessite des modélisations, basées sur des hypothèses cinétiques et géométriques, qui apparaissent dans certains cas insuffisantes à décrire l'évolution de la transformation. Dans le cas de déshydratations, les lois de vitesse laissent souvent apparaître un effet Smith-Topley, c'est-à-dire que la pression de vapeur d'eau, à de faibles valeurs, a un effet ralentisseur sur la vitesse absolue de la transformation, puis à une certaine pression un effet accélérateur et pour finir quand la pression augmente encore un effet ralentisseur. Plusieurs interprétations controversées de cet effet ont été proposées dans la littérature.

D'un point de vue industriel, les décompositions des solides font intervenir des transferts de chaleur et de matière entre les différentes phases dans les fours. Les solides ne réagissent souvent pas tous de la même manière suivant la morphologie et la taille de leurs particules ou les impuretés qu'ils contiennent. La modélisation des fours nécessite la connaissance des termes sources qui entrent dans les bilans de matière et de chaleur. Généralement ce sont des lois de vitesse très simples qui sont introduites comme termes sources, mais elles apparaissent insuffisantes quand il s'agit d'obtenir des solides de propriétés physico-chimiques précises.



Pour progresser dans la compréhension de la cinétique de décomposition thermique des solides, notre étude porte sur les réactions du type :



qui à partir d'un solide initial SG donnent un solide final S et un gaz G, à travers deux exemples :

- la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, qui est une réaction très étudiée fondamentalement et pour laquelle existe un effet Smith-Topley.
- la décarbonation de divers carbonates de calcium, qui est le procédé industriel de fabrication de la chaux, en collaboration avec la société "Lhoist".

Les transformations d'un solide en une autre phase solide se déroulent suivant deux processus distincts : la germination et la croissance. La germination est l'apparition de petits domaines thermodynamiquement stables de la nouvelle phase appelés germes. La croissance est le développement de ces germes aux dépens de la phase initiale. Le nombre de germes qui apparaissent dépend de la fréquence spécifique de germination, grandeur intrinsèque du solide initial liée à sa structure cristalline, l'état de sa surface et la présence de défauts ponctuels comme les impuretés, et de l'étendue du domaine où ce processus peut se dérouler, qui est une caractéristique géométrique dépendant de la forme et de la taille des particules. La croissance dépend de la réactivité de croissance, grandeur intrinsèque du solide liée à sa structure et aux défauts ponctuels qu'il contient, et de la surface interfaciale entre les deux phases solides créée par l'apparition des germes et dépendant de la géométrie des grains.

Nous aurons pour but de déterminer ces deux grandeurs intrinsèques et leurs variations avec les contraintes physico-chimiques, à partir de l'évolution dans le temps des transformations. Bien souvent les études cinétiques de ce type de réaction se limitent à une interprétation de l'évolution dans le temps du système. Peu d'informations, à ce jour, existent sur les mécanismes réactionnels de germination et de croissance, c'est-à-dire comment varient quantitativement la fréquence de germination et la réactivité de croissance avec les contraintes physico-chimiques.

Ceci nous conduit à élaborer deux modélisations : une modélisation géométrique, qui prendra en compte l'évolution des zones réactionnelles où se déroulent les étapes limitantes des processus de germination et de croissance afin de décrire l'allure de la courbe cinétique expérimentale en fonction du temps, et une modélisation physico-chimique, qui rendra compte de l'évolution de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance

avec les contraintes physico-chimiques imposées au système. Nous établirons en fait deux types de mécanismes : un pour la germination et un pour la croissance, qui par une confrontation à l'expérience préciseront, si cela est possible, l'étape limitante de chacun de ces deux processus.

Les mécanismes de germination et de croissance mettent en jeu les éléments de structure de la phase solide et ses défauts ponctuels. De manière générale, des solides constitués de la même phase mais d'origines différentes se distinguent par la nature de leurs défauts extrinsèques et leur concentration. Par conséquent, la fréquence spécifique de germination et la réactivité de croissance pourraient dépendre fortement de l'origine du solide : l'étude de divers calcaires naturels et carbonates de calcium synthétiques devrait permettre de quantifier cet effet.

Afin d'atteindre ces objectifs, notre étude se développera selon les parties suivantes :

- Dans un premier chapitre, nous décrivons les différentes modélisations géométriques proposées dans la littérature. Nous rappelons ensuite les méthodes couramment utilisées pour les études cinétiques ainsi que les résultats obtenus antérieurement sur les deux transformations envisagées.
- Le deuxième chapitre expose les résultats expérimentaux lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et de la décarbonatation d'un carbonate de calcium synthétique. Il s'agit de la caractérisation géométrique des particules des poudres et de l'obtention des courbes cinétiques des deux transformations.
- Au cours du troisième chapitre, nous décrivons les modèles géométriques de germination-croissance utilisés, qui nous permettent de déterminer les caractéristiques intrinsèques des solides vis-à-vis de leur décomposition : la fréquence spécifique de germination et la réactivité de croissance. Ces résultats sont ensuite validés par l'utilisation de la méthode des décrochements pour la décarbonatation et l'étude sur un grain unique de grandes dimensions pour la

déshydratation. Ceci nous conduit à établir un mécanisme pour chacun des processus de germination et de croissance pour expliquer les variations des grandeurs intrinsèques avec la pression du gaz dégagé par la réaction.

- Le dernier chapitre expose l'influence de l'origine des solides sur la fréquence spécifique de germination et la réactivité de croissance, déterminées pour divers calcaires naturels et carbonates de calcium synthétiques.







## Chapitre I

### Etude bibliographique sur la décomposition des solides

Les décompositions thermiques des solides, du type :  $SG = S + G$  qui, d'un solide initial SG, donnent un solide final S et un gaz G, ont été fréquemment étudiées du fait de leur intérêt industriel, comme la transformation du calcaire en chaux. Malgré cela, leur mécanisme est encore mal maîtrisé en raison de l'hétérogénéité de ces systèmes. En effet, les transferts de chaleur et de matière entre les différentes phases dans les fours provoquent souvent des disparités du taux de transformation des solides, ceux-ci ne réagissant pas tous de la même manière suivant la morphologie et la taille de leurs particules ou les impuretés qu'ils contiennent.

Notre étude porte sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et la décarbonatation du carbonate de calcium. Ce sont deux réactions simples sans existence de phase intermédiaire stable. Nous nous attacherons à décrire les transformations chimiques de ces solides.

Dans un premier temps, nous rappelons les différents modèles géométriques et les hypothèses qui leur sont associées, tels qu'ils sont envisagés dans la littérature pour décrire les cinétiques de ces réactions. Nous présentons ensuite les différentes techniques expérimentales employées. Plus particulièrement, nous présentons les résultats d'observations des solides en cours de décomposition. Nous rassemblons de même les résultats des modélisations géométriques appliquées aux transformations que nous considérons. Nous finissons par la description d'un phénomène particulier rencontré pour des déshydratations et les explications qu'en donnent les différents auteurs.

#### I.1 - Les modélisations géométriques des décompositions des solides

Il est admis que la décomposition d'un solide en un autre solide et un gaz, suivant la réaction :  $SG = S + G$ , passe par deux processus : la germination et la croissance.

La germination est la fabrication, à partir de la phase initiale, de petits domaines de la phase finale. Ces germes peuvent naître à la surface du solide ou dans le volume. La formation des germes crée une interface entre les deux phases. Une réaction de croissance fait progresser cette interface, en consommant progressivement la phase initiale.

Pour un même solide, dans les mêmes conditions de pression et de température, il est nécessaire alors de modéliser l'évolution de la géométrie du système dans le temps. En effet, les solides peuvent se présenter sous la forme d'une ou plusieurs particules, qui peuvent être des monocristaux. Suivant la localisation des germes et leur nombre, ainsi que le nombre de particules du solide initial considérées, l'interface entre les deux solides présente alors une géométrie complexe. La figure I.1 montre, dans le cas d'une germination en surface, suivant la localisation de celle-ci, des interfaces entre les deux solides différentes. Dans le cas d'un solide sous forme d'une poudre, il est alors possible que tous les grains ne soient pas dans le même état à un instant donné, ce qui augmente encore la complexité de la géométrie du système.

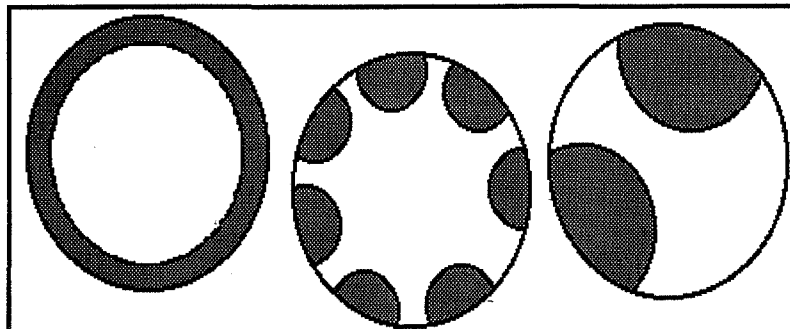
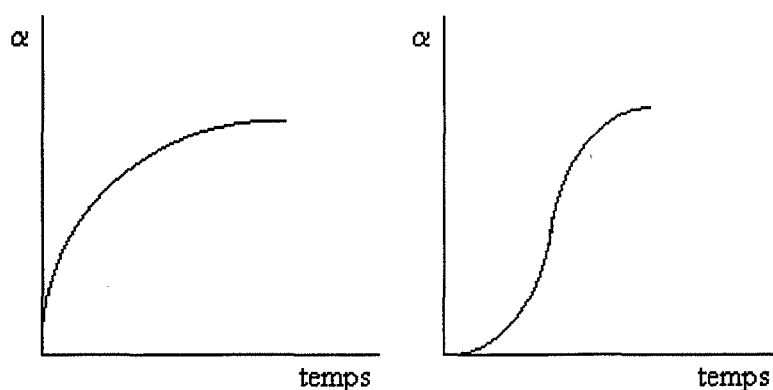


Figure I.1 : Géométrie de l'interface entre les deux solides suivant la localisation de la germination (exemples)

La géométrie du système est modélisée à partir des courbes cinétiques, degré d'avancement de la réaction  $\alpha$  en fonction du temps. La littérature les regroupe en deux grandes familles (figure I.2) : les courbes à vitesses continûment décroissantes et les courbes sigmoïdes qui présentent un point d'inflexion.

Les modélisations des différentes lois géométriques rapportées par la suite ont été exposées dans les ouvrages de B. Delmon [1] et de M.E. Brown, D. Dollimore et A.K. Galwey [2] (qui, eux-mêmes, font référence à d'autres auteurs [3 à 6]).



**Figure I.2** : Allures des courbes cinétiques obtenues lors de la décomposition des solides

### **I.1.1 - La modélisation de la germination**

La germination est envisagée [2] comme la succession de deux processus distincts. D'une part, une réaction fournit des espèces M en concentration croissante, localisées en surface ou dans le volume du réactif, tout en restant mobiles, qui peuvent être des défauts cristallins du solide initial. Dès que cette concentration dépasse une valeur critique, il y a association de ces espèces M pour former un germe.

M.E. Brown et coll. [2] définissent G le nombre total de germes présents à un instant donné. La vitesse de germination  $dG/dt$  dépend de la nature du solide, de la pression, de la température, du temps et de l'étendue du domaine que le phénomène peut affecter, c'est-à-dire la surface ou le volume du solide. Il est possible aussi que la germination se produise sur des sites potentiels, c'est-à-dire des défauts du solide qui existent préalablement à la transformation.

Pour s'affranchir des dimensions du solide, monocristal (c'est-à-dire une particule monocristalline de grandes dimensions) ou poudre, B. Delmon [1] préfère exprimer le nombre de germes par unité de surface ou de volume  $\gamma$  et de même la densité de germes potentiels  $\nu_0$ .

Les diverses lois formelles citées dans la littérature pour décrire l'apparition des germes sont ainsi récapitulées dans le tableau I.1 en gardant la dénomination des auteurs. Il faut distinguer les lois de germination de probabilité uniforme et celles relatives à l'activation

de germes potentiels. Les premières ne sont pas traitées par M.E. Brown et coll. [2] et, pour plus de clarté, nous gardons le formalisme de B. Delmon [1] pour l'ensemble de ces lois.

Mode de germination	Loi correspondante
<i>Sans présence de germe potentiel</i>	
Germination instantanée	$\gamma = \gamma_0$ (I.1)
Germination à vitesse constante	$d\gamma/dt = k_{g0}$ (I.2)
Germination selon une loi puissance	$d\gamma/dt = k_g \cdot t^q$ (I.3)
Germination répondant à un ordre	$\frac{d\gamma}{dt} = k_g (\gamma_0 - \gamma)^n$ (I.4)
<i>Présence de germes potentiels</i>	
Germination instantanée	$\gamma = v_0$ (I.5)
Germination suivant une loi puissance	$\frac{d\gamma}{dt} = k_g v_0 t^q \exp\left(\frac{-k_g}{q+1} t^{q+1}\right)$ (I.6)
Germination d'ordre un	$\frac{d\gamma}{dt} = k_g v_0 e^{-k_g t}$ (I.7)

**Tableau I.1** : Lois de germination décrites dans la littérature d'après [1 et 2]

Les auteurs transposent ces lois en nombre de germes par unité de temps sans tenir compte de la modification de l'étendue du domaine où se déroule la germination, quand des germes apparaissent ; à l'exception des modèles de Mampel [5] et d'Avrami [7]. En effet, dans le cas d'une germination à vitesse constante (équation I.2), des germes vont naître à des endroits précis, ce qui va réduire le domaine considéré. Or les auteurs [1] ne précisent pas si un nouveau germe peut apparaître à l'emplacement d'un germe né précédemment. Même si le nombre de germes est exprimé par unité de surface ou de volume, il serait alors nécessaire de décrire les lois de modification du domaine où peut se dérouler la germination. De même dans le cas des lois faisant intervenir des exponentielles (équations I.6 et I.7), les auteurs [1]

expriment des probabilités d'apparition de germes. Le nombre de germes qui apparaissent sur un intervalle de temps diminue continuellement. Cela pourrait en fait correspondre implicitement à la diminution de l'étendue du domaine considéré.

Ces lois nécessitent ainsi d'être complétées par la fonction géométrique du domaine considéré pour la germination. Elles ne permettent pas de représenter le nombre total de germes qui apparaissent, sauf si on leur demande de n'être que des outils mathématiques représentatifs d'observations du phénomène de germination.

### I.1.2 - La modélisation de la croissance

Lorsqu'un germe apparaît sur le solide initial, il va ensuite croître au dépens de ce solide pour former la nouvelle phase. La croissance a lieu à l'interface entre les deux solides et ce processus entraîne une progression de cette interface. Il est possible d'envisager une croissance instantanée de la nouvelle phase, comparativement à la germination. Si ce n'est pas le cas, la figure I.3 montre deux types de croissance possibles : soit la vitesse de croissance est identique en tout point de la surface interfaciale (figure I.3.a), soit elle est différente (figure I.3.b). La croissance est alors soit isotrope (figure I.3.a), soit anisotrope (figure I.3.b).

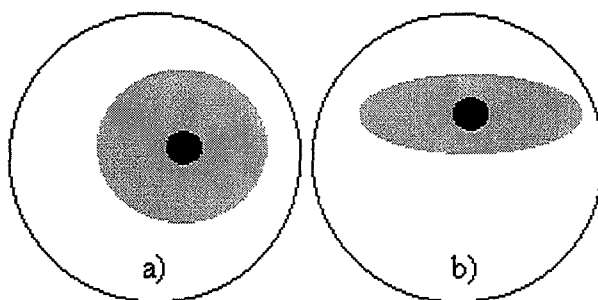


Figure I.3 : Schématisation de la croissance a) isotrope b) anisotrope

Dans le cas d'une croissance isotrope limitée par une étape interfaciale interne, la vitesse de croissance d'un germe (d'après B. Delmon [1]), définie comme la quantité totale de réactif transformé par unité de temps, est donc proportionnelle à la surface  $s_i$  de l'interface interne :

$$v_c = k_c \cdot s_i \quad (I.8)$$



Le coefficient de proportionnalité  $k_c$  est défini comme la vitesse spécifique de croissance et, d'une manière générale, celle-ci est considérée comme constante du début à la fin de la transformation et la même en chaque point de l'interface.

Généralement tous les auteurs utilisent la loi I.8 que nous venons de définir pour la modélisation de la croissance. Mais l'équation I.8 ne considère que la croissance d'un seul germe sur une particule. Dans le cas d'une poudre, il faut pouvoir généraliser cette modélisation à un ensemble de grains, qui ne sont pas forcément tous dans le même état de transformation.

Dans le cas d'une germination en surface du solide initial, il est souvent envisagé une croissance tangentielle à la surface instantanée [1 à 3]. Ceci entraîne une anisotropie de la croissance avec une vitesse de croissance tangentielle infinie et une vitesse radiale de valeur finie.

### **I.1.3 - Les modèles géométriques**

Les deux processus de germination et de croissance peuvent intervenir consécutivement ou simultanément. La plupart des modèles de la littérature supposent alors une loi pour la germination  $\gamma(\tau)$ , qui représente le nombre de germes apparus à l'instant  $\tau$ , et une pour la croissance d'un germe  $v_c(t, \tau)$ . Les modèles sont exprimés par les lois du degré d'avancement de la transformation, noté  $\alpha$ , en fonction du temps, tous les autres paramètres (solide, pression, température) étant fixés. D'une manière générale, ces lois  $\alpha(t)$  sont le résultat de l'intégrale sur le temps du volume occupé par un germe entre son instant d'apparition  $\tau$  et l'instant  $t$  multiplié par le nombre de germes  $\gamma(\tau)$  apparus en même temps, ce

$$\text{qui conduit à des lois du type : } \alpha \equiv \int_0^t \left[ \sigma \int_{\tau}^t v_c(t, x) dx \right] \gamma(\tau) d\tau \quad (\text{I.9})$$

où le volume d'un germe est calculé comme l'intégrale entre  $\tau$  et  $t$  de la vitesse de croissance multipliée par un facteur de forme du germe, noté  $\sigma$ .

Nous reprenons ici les modèles les plus couramment utilisés en essayant de les classer suivant les lois de ces deux processus. Une difficulté réside dans le fait que les auteurs ne précisent pas toujours le type de solides qu'ils considèrent : monocristal ou poudre. Nous distinguons les modèles géométriques avec une germination dans le volume et ceux avec une germination en surface.

### I.1.3.1 - Germination dans le volume

C'est principalement le modèle de M. Avrami [7]. La germination dans le volume d'une particule est décrite par une loi qui considère la coalescence des germes, ceux-ci pouvant ingérer des germes potentiels. Elle est exprimée en fonction du nombre absolu de germes apparus  $G$  :

$$\frac{dG}{dt} = k_g N_0 (1 - \alpha) e^{-k_g t}$$

avec  $N_0$  le nombre initial de germes potentiels.

Pour des sphères, on obtient :

$$-\ln(1 - \alpha) = k(k_g t)^3 \quad (I.10)$$

pour  $\alpha$  et  $t$  grand.

B.V. Erofe'ev [8] généralise l'équation I.10 et donne pour un nombre important de germes  $G$  :

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (I.11)$$

appelé  $(A_n)$ ,  $n$  étant le degré de symétrie des particules (soit 3 pour une sphère, 2 pour un cylindre et 1 pour une plaquette), celles-ci étant toutes dans le même état de transformation.

### I.1.3.2 - Germination en surface

Ces modèles sont ceux les plus utilisés dans la littérature pour décrire les expériences. Ils corroborent des observations de la surface des solides étudiés.

#### *\* Germination instantanée*

Dans le cas d'une poudre, toutes les particules présentent le même comportement, les germes apparaissent rapidement et avec une forte densité et

recouvre toute la surface initiale des grains. La germination est suivie d'une croissance radiale. Le degré d'avancement est donné par :

$$1 - (1 - \alpha)^n = k_c t \quad (\text{I.12-a})$$

appelée ( $R_n$ ) suivant le degré de symétrie des particules.

L'apparition d'un germe à la surface des grains peut être suivie d'une croissance tangentielle à la surface instantanée puis d'une croissance radiale. Nous retrouvons alors la même loi I.12-a.

Dans le cas de l'apparition d'un seul germe à la surface du solide, suivie d'une croissance isotrope de ce germe [3], on obtient par exemple pour des grains sphériques de rayon initial  $r_0$  :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{k_c t}{r_0} \right)^3 - \frac{3}{16} \left( \frac{k_c t}{r_0} \right)^4 \quad (\text{I.12-b})$$

*\* Germination à vitesse constante*

Si l'on considère une poudre où toutes les particules ne germent pas en même temps, une vitesse spécifique de germination constante apparaît comme une loi exponentielle [3] lorsque l'on prend en compte la diminution de la surface liée à l'apparition des germes. Cette loi représente l'expression d'un processus de germination aléatoire. Ensuite, il peut être envisagé une croissance tangentielle à la surface instantanée suivie d'une croissance radiale, modèle développé par P.W.M. Jacobs et F.C. Tompkins [3], ou une croissance isotrope des germes, modèle développé par K.L. Mampel [5].

Ces modèles permettent d'obtenir des courbes sigmoïdales proches des courbes expérimentales. Mais ils nécessitent de longs calculs et ceux-ci, ne donnant pas des fonctions explicites du degré d'avancement, sont peu souvent utilisés. Si toutes les particules d'une poudre ne germent pas en même temps, nous pouvons parler d'une germination lente. Alors rien n'indique que la germination et la croissance ne se déroulent pas en même temps. Ce fait nous incite à développer par ailleurs (§ III.B) les modèles qui semblent les plus réalistes pour la décomposition des solides dans le cadre de notre étude.

*\* Germination selon une loi puissance*

Dans le cas d'une germination qui suit une loi puissance (équation I.3) et d'une croissance isotrope, le degré d'avancement est donné par :

$$\alpha = k_g t^{n+q} \quad (\text{I.13})$$

avec  $n$  le nombre de dimensions pour la croissance et  $q$  le nombre des espèces  $M$  composant le germe (§ I.1.1).

Ce type de loi I.13 est retrouvé par certains auteurs [9] mais ils l'expliquent par une formation linéaire des germes, c'est-à-dire que ceux-ci se propageraient linéairement le long d'imperfections du solide initial. Il est rajouté aussi des termes d'interférence entre ces germes linéaires [10] afin de terminer leur formation. Mais comme il s'agit de propagation, cette germination linéaire représente déjà de la croissance, même si elle se déroule suivant des directions privilégiées.

*\* Germination répondant à un ordre*

On retrouve là trois modèles fréquemment cités dans la littérature [2]. Ils utilisent les lois de germination répondant à un ordre (équation I.4). Ils sont appelés suivant le degré de symétrie des particules :

$$(F_1) \quad -\ln(1-\alpha) = k_c t \quad (\text{I.14-a})$$

$$(F_2) \quad (1-\alpha)^{-1} = k_c t \quad (\text{I.14-b})$$

$$(F_3) \quad (1-\alpha)^{-2} = k_c t \quad (\text{I.14-c})$$

*\* Réaction limitée par la diffusion*

Dans le cas d'une germination instantanée, la réaction peut être limitée par la diffusion d'intermédiaires réactionnels à travers la couche de produit formé [2], soit suivant la géométrie de l'échantillon :

$$\text{pour une plaquette (D}_1\text{)} \quad \alpha = k_c t^{1/2} \quad (\text{I.15-a})$$

$$\text{pour un disque (D}_2\text{)} \quad (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = k_c t \quad (\text{I.15-b})$$

$$\text{pour une sphère (D}_3\text{)} \quad \left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = k_c t \quad (\text{I.15-c})$$

#### **I.1.4 - Conclusion sur les modèles géométriques de la littérature**

Ces lois cinétiques représentent souvent des fonctions mathématiques en concordance avec les données expérimentales, notamment des observations microscopiques pour expliquer des germes linéaires (équation I.13). Dans certains cas, les auteurs [10] pour ajuster les modèles aux courbes cinétiques expérimentales expriment par des termes de “branchement” ou de “terminaison” la coalescence des germes suite à leur croissance.

Pour les décompositions des solides sous forme de poudre, les courbes cinétiques sont souvent des sigmoïdes. C'est-à-dire que la transformation subissant d'abord une accélération, la vitesse passe par un maximum au point d'inflexion puis décroît jusqu'à la fin de la transformation.

Or les modèles couramment utilisés, comme  $(A_n)$ ,  $(R_n)$ ,  $(F_n)$  ou  $(D_n)$ , ne permettent pas d'obtenir des courbes cinétiques sigmoïdales, que l'on rencontre dans la littérature. En effet, ces modèles supposent qu'un des deux processus, de germination ou de croissance, est instantané. Nous parlerons alors de modèles limites quand ces deux processus se succèdent et de modèles complexes quand ces deux processus se déroulent simultanément.

Bien souvent, les auteurs négligent la phase d'accélération caractéristique de la germination. Dans le cas d'un monocristal, cette germination est souvent provoquée par abrasion de la surface et on retrouve un modèle  $(R_n)$ . H. Tanaka et coll. [11] supposent que la germination et la croissance sont deux processus strictement consécutifs, ce qui est peu vraisemblable, et ils les modélisent séparément.

La modélisation géométrique d'une transformation permet de déterminer les vitesses des processus de germination et de croissance. C'est surtout la vitesse de croissance qui est obtenue avec les modèles géométriques de la littérature. Mais bien souvent les auteurs ne font pas la distinction entre la vitesse absolue de la transformation (exprimée par  $d\alpha/dt$ ), la vitesse de croissance  $v_c$  ou la vitesse spécifique de croissance  $k_c$ . Ils ne séparent pas alors la modélisation géométrique de la modélisation physico-chimique de la transformation. De plus, il est souvent admis une germination instantanée pour tout le domaine considéré, surface ou volume, du solide initial.

En conclusion de ce paragraphe, nous devons bien vérifier le sens physique de nos hypothèses pour la modélisation géométrique des deux processus de germination et de croissance, notamment le mode de germination. De même, nous devons définir si ces deux processus sont consécutifs ou simultanés. Il apparaît nécessaire aussi de définir l'évolution du domaine pour la germination et de connaître l'expression de la surface de l'interface entre les deux solides et avoir une bonne représentation de la géométrie du système. Il est important d'utiliser des vitesses spécifiques de germination et de croissance pour séparer les étapes géométrique et physico-chimique de la modélisation.

## **I.2 - Les méthodes expérimentales d'études de la cinétique de décomposition des solides**

### **I.2.1 - Les méthodes cinétiques**

De nombreuses études cinétiques ont été réalisées à propos de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [12 à 19] et de la décarbonatation du carbonate de calcium [20 à 29] par des méthodes thermogravimétriques. Afin de déterminer l'influence des contraintes physico-chimiques sur la réaction, les auteurs ont souvent fait varier les deux paramètres : température et pression.

#### **I.2.1.1 - Influence de la température sur la cinétique**

Nous devons d'abord différencier les analyses non-isothermes de celles isothermes ou en programmation de température.

##### **a) Les méthodes non-isothermes**

Les mesures avec des méthodes non-isothermes supposent que la relation d'Arrhénius est valable pour la décomposition de solides. On note que ceci est très restrictif car c'est vrai seulement s'il n'y a qu'une seule étape élémentaire limitante loin de l'équilibre.

A l'aide d'une programmation linéaire de la température, les auteurs [2] retrouvent l'énergie d'activation  $E_a$  et le terme préexponentiel  $v$  en supposant que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = v f(\alpha) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I.16)$$
$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Or, la fonction  $f(\alpha)$  n'existe que si on a un modèle limite, ce qui définit le choix d'un modèle géométrique pour la transformation et rien n'indique qu'il soit correct.

D'autres méthodes [30 et 31], comme celle d'Ozawa [32], préconisent des essais à différentes vitesses de montées en température, pour ainsi revenir aux vitesses isothermes et retrouver l'énergie d'activation. Mais, on constate alors un certain retard de montée en température de l'échantillon [31], qui nécessite une compensation mathématique pour obtenir  $E_a$  et  $v$ .

Ces méthodes, jugées intéressantes pour leur rapidité [33], font varier simultanément deux paramètres : la température et l'avancement de la réaction (souvent la pression aussi est évolutive). Or, la relation d'Arrhénius n'est vraie que si les grandeurs avancement et temps sont séparables. De plus, rien ne permet d'affirmer a priori que l'évolution de la température ne fasse pas changer d'étape limitante pour les processus de germination et de croissance. Cela expliquerait la difficulté des auteurs à définir un régime cinétique identique pour toute la réaction [13, 14 et 33].

#### b) Les méthodes isothermes

Plus intéressantes sont les études réalisées avec des méthodes isothermes. Cela nécessite plus d'expériences mais permet d'obtenir directement les vitesses isothermes réelles de la décomposition, donc de retrouver l'énergie d'activation, si la vitesse suit la loi d'Arrhénius.

L'étude cinétique de V.B. Okhotnikov et coll. [15] apparaît comme la plus complète par rapport à la température et apporte une explication à l'énergie d'activation apparente de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Les auteurs s'appuient sur le modèle de Polyani-Wigner [34] pour décrire un mécanisme réactionnel de la croissance à partir de la dynamique du réseau cristallin :

$$k_c(T) = \frac{j(T)}{\rho_0} = \delta v \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I.17)$$

avec :  $k_c$  la vitesse de propagation de l'interface suivant la direction cristallographique  $[\bar{1} 0 1]$ ,  $j$  le flux massique de la vapeur d'eau,  $\rho_0$  la densité de l'eau dans le sulfate de lithium monohydraté,  $\delta$  la distance entre deux molécules d'eau suivant la direction  $[\bar{1} 0 1]$  (soit 3,88 Å [35]) et  $v$  la fréquence de vibration de la molécule d'eau. Ils obtiennent les valeurs expérimentales de fréquence et d'énergie [15] :

$$v = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad E_a = (87,1 \pm 0,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

qui correspondent aux valeurs souhaitables pour respecter le modèle de Polyani-Wigner.

En comparaison, pour le sulfate de lithium monohydraté, les différents auteurs [12, 13, 14, 16 et 17] trouvent des énergies d'activation de l'ordre de 80 à 120 kJ.mol<sup>-1</sup> (bien que ces valeurs soient souvent obtenues avec des expériences en programmation de température).

De même, Shannon [36] et M. Mulokozi montrent [25] aussi que le carbonate de calcium suit le modèle de Polyani-Wigner lors de sa décomposition. Pour celle-ci, il a été répertorié par ailleurs des valeurs de l'énergie d'activation de 147 à 220 kJ.mol<sup>-1</sup> [25].

### I.2.1.2 - Etudes du rôle de la pression

Nous considérons les réactions de décomposition des solides du type :  $SG = S + G$ . L'influence de la pression  $P$  du gaz émis par la réaction sur la vitesse a été étudiée par de nombreux auteurs. Les hydrates salins [37 à 40], les carbonates [41 et 42] ou les ammoniacates [43 à 45] sont les plus fréquemment traités.

Suivant les méthodes expérimentales, les auteurs obtiennent diverses formes des courbes  $k_c(P)$ , représentant les variations de la vitesse spécifique de croissance  $k_c$  de la nouvelle phase, en fonction de la pression  $P$  du produit gazeux.



### a) Les méthodes à pression évolutive

Cette méthode consiste à laisser évoluer le système à une température donnée dans une enceinte vide de gaz. Ainsi, dans la réaction, la pression du gaz G au temps t est celle qui est donnée par le nombre de molécules de G qui se sont dégagées depuis le début de la réaction. La pression évolue ainsi au cours du temps. La vitesse peut alors être calculée en mesurant la variation de pression ou la perte de masse par unité de temps.

Cette méthode a été utilisée par divers auteurs [37 à 39] qui l'ont jugée intéressante pour sa rapidité. Mais là encore, on fait varier simultanément deux paramètres : la pression P et le degré d'avancement de la réaction  $\alpha$ . Comme pour les méthodes non-isothermes, on ne peut pas affirmer que ces deux paramètres soient séparés et rien n'interdit un possible changement de régime cinétique quand la pression varie.

De plus, il est possible [46 et 47] de changer de domaine de stabilité de phase selon la pression. Ce peut donc ne plus être la même réaction qui est suivie au cours du temps.

### b) Les mesures isobares

Une autre méthode consiste à effectuer des mesures de la perte de masse dans des conditions isothermes et isobares. Le tracé de la courbe  $k_c(P)$  nécessite plusieurs expériences et apparaît donc discontinu. Mais seul le degré d'avancement  $\alpha$  varie au cours du temps.

Les courbes  $k_c(P)$  obtenues peuvent être alors soit monotones avec une vitesse de croissance diminuant quand la pression augmente (figure I.4), soit présenter des extrema (figure I.5).

Barret [48] propose des mécanismes réactionnels en plusieurs étapes conduisant à des lois de la vitesse de croissance linéaire (figure I.4.a) ou homographiques (figure I.4.b) en fonction de  $(P-P_e)$ ,  $P_e$  étant la pression d'équilibre du système, en adoptant l'isotherme d'adsorption de Langmuir [49].

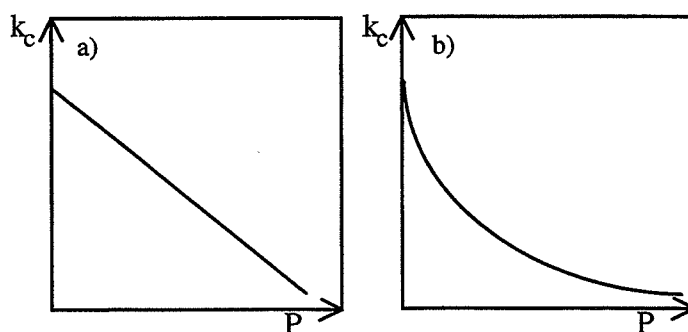


Figure I.4 : Courbes  $k_c(P)$  monotones

Les courbes  $k_c(P)$  présentant plusieurs extrema (figure I.5.b) sont représentatives d'un effet Smith-Topley [37], d'après le nom des auteurs qui ont pour la première fois décrit ce phénomène pour la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté. Cette dénomination est conservée pour les courbes  $k_c(P)$  présentant un maximum (figure I.5.a). Les explications de ce phénomène restent très qualitatives. Nous les abordons au paragraphe I.3.

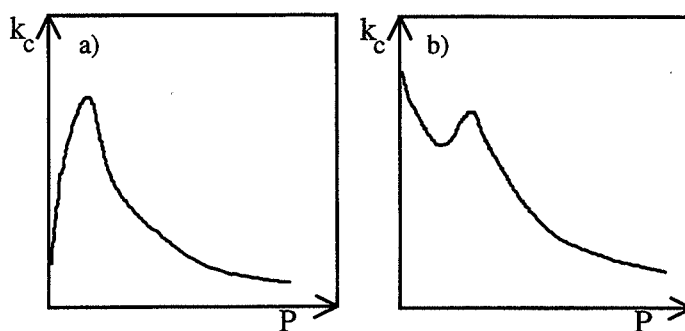


Figure I.5 : Courbes  $k_c(P)$  à extremum(s)

### I.2.1.3 - La méthode des décrochements

Cette méthode est décrite par B. Delmon [1] sous le nom de la "méthode d'isolement". L'auteur suppose qu'à un degré d'avancement relativement élevé, de l'ordre de 0,2 à 0,3, la germination est finie. La transformation ne se réalise à partir de là que par le processus de croissance et la vitesse absolue de la transformation  $d\alpha/dt$  est égale à la vitesse de croissance  $v_c$ .

Des expériences sont réalisées au cours desquelles les échantillons sont soumis aux mêmes contraintes physico-chimiques jusqu'à un instant donné  $t_d$  ou un même degré d'avancement  $\alpha_d$ . Puis la transformation est poursuivie avec des conditions expérimentales différentes pour chaque expérience en faisant varier la valeur d'une contrainte physico-chimique, c'est-à-dire en réalisant un décrochement. La germination étant identique pour chaque expérience, le total des aires des interfaces pour tous les grains d'une poudre est la même à l'instant du décrochement  $t_d$ . Les variations de la vitesse absolue après le décrochement représentent alors les variations de la vitesse de croissance pour un modèle limite en fonction de la contrainte physico-chimique.

Dans le cas d'une germination lente, celle-ci peut se réaliser tout au long de la transformation, c'est-à-dire même à des degrés d'avancement élevés comme 0,8 ou 0,9. Il est

préférable alors de prendre la vitesse absolue instantanée après le décrochement, ce qui permet d'avoir plus sûrement l'aire totale des interfaces constante [50]. Dans le cas d'une croissance limitée par une étape interfaciale, les variations de la vitesse absolue instantanée après le décrochement avec la contrainte physico-chimique sont les mêmes que celles de la vitesse spécifique de croissance  $k_c$  à une constante près qui est l'aire totale des interfaces.

Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion d'intermédiaires réactionnels, la mesure de la vitesse absolue instantanée, après le décrochement, permet de fixer la fonction géométrique représentative de l'évolution de la zone où a lieu la diffusion [51].

#### I.2.1.4 - La méthode à vitesse de transformation constante

Cette méthode a été mise au point par J. Rouquerol en 1964 [52]. Elle consiste à asservir la température pour fixer la vitesse de la transformation à une valeur constante. Cela permet de maintenir la vitesse de la transformation à des valeurs suffisamment faibles pour rendre négligeables les gradients de température et de pression à l'intérieur du solide étudié, de séparer les réactions qui se succèdent pendant la transformation et définir les phases intermédiaires qui apparaissent. Le contrôle de la vitesse permet ainsi d'obtenir des produits de phases cristallographiques précises.

Criado et coll. [53] ont montré que les modèles limites de germination et de croissance (§ I.1.3) pouvaient être adaptés aux résultats obtenus par cette méthode. Chacun de ceux-ci possède une courbe degré d'avancement-température caractéristique et peut être ainsi aisément confronté aux courbes expérimentales.

#### I.2.2 - Les observations en cours de décomposition des solides

D'après le paragraphe I.1, les observations microscopiques sont déterminantes pour le choix d'un modèle géométrique lors d'une décomposition de solide. Il apparaît important de connaître la géométrie de la formation de la phase finale et du même coup celle de la consommation de la phase initiale, ainsi que leurs évolutions dans le temps. Nous rappelons les observations citées dans la littérature pour la déshydratation du sulfate de

lithium monohydraté, la décomposition du carbonate de calcium et d'autres transformations de solides.

#### I.2.2.1 - Observation de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

A.K. Galwey et coll. [12] ont étudié la décomposition du sulfate de lithium monohydraté par thermogravimétrie associée avec une étude au microscope électronique. Ce travail a été réalisé en isotherme avec des températures entre 77 et 127 °C, en laissant évoluer la pression de vapeur d'eau au cours du temps après un vide initial de  $10^{-2}$  Pa, sur des monocristaux de 3 mm de côté (20 - 40 mg).

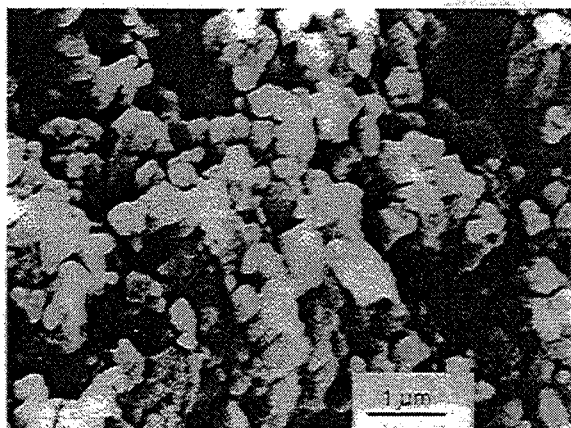


Figure I.6 : Sulfate de lithium déshydraté sous vide [12]

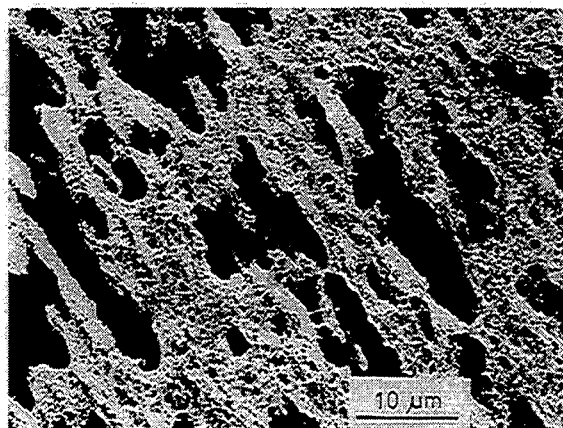


Figure I.7 : Réplique au "formvar" du cristal et des pores après une déshydratation à  $\alpha=0,005$  du sulfate de lithium monohydraté [12]

Les auteurs ont pris comme référence le degré d'avancement de la réaction  $\alpha = 1$  à une température de 80 °C, le produit obtenu est représenté sur la figure I.6. La photo montrerait des fissures radiales dans le cristal formées à partir de certains points et probablement dû à une germination initiale en surface. La phase du produit final est formée de petits grains de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ .

L'observation à  $\alpha = 0,005$  pour une température de 77 °C de la réplique du solide (figure I.7) montre la formation de nombreux germes, par la présence d'espaces vides, qui ont grossi et il s'est formé des liaisons entre eux. La germination apparaît comme rapide, voire instantanée, dense et avec une certaine coalescence.

A  $\alpha = 0,104$  pour  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la figure I.8 montre la réplique de l'interface. Au centre se trouve le réactif non encore transformé, qui est entouré par des grains du solide final. Les auteurs montrent ainsi une croissance du produit avec fracture du cristal et création de pores. L'interface est approximativement plane mais la déshydratation provoque des fissures, des pores en avant de l'interface, ainsi que des liaisons entre les germes.

H. Tanaka et coll. [13 et 54] retrouvent ces phénomènes de fines fissures en avant de l'interface pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.

A. K. Galwey et coll. [12] concluent à la présence des deux phénomènes de germination et de croissance, avec une germination rapide, facile et dense. Cela provoque rapidement la coalescence des germes et la propagation de l'interface vers l'intérieur du cristal. Les pores se développeraient le long d'imperfections du cristal, celui-ci étant fragilisé par des contraintes mécaniques (coefficient d'expansion volumique  $\alpha = 0,78$  d'après [55]). Ces pores représenteraient des voies d'évacuation de l'eau, ce qui rendrait sa diffusion plus facile [56].

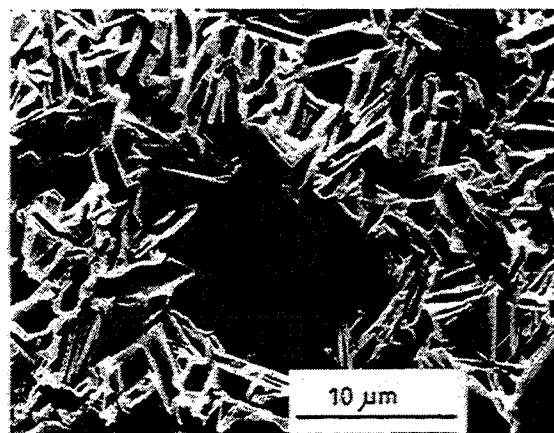


Figure I.8 : Réplique au "formvar" du cristal et des pores après une déshydratation à  $\alpha=0,104$  du sulfate de lithium monohydraté [12]

Plus récemment, une étude [57] en couplage thermogravimétrique et diffraction des rayons X pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté montre un décalage entre la perte de masse et l'état de cristallisation de la phase finale. Lors d'expériences avec des vitesses de montée en température de l'ordre de  $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la perte de masse se produit avant l'apparition des raies de la phase anhydre entre  $70$  et  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  et inversement au-delà de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figure I.9).

Mais ce type d'étude en couplage thermogravimétrie et diffraction des rayons X ne fournit pas des données très fiables sur l'état de cristallisation de la phase finale. En effet, la limite de détection de la diffraction des rayons X ne permet pas de déceler une phase cristalline à faibles teneurs dans un mélange, ce qui induit une erreur sur l'instant d'apparition d'une phase lors de transformations de solide.

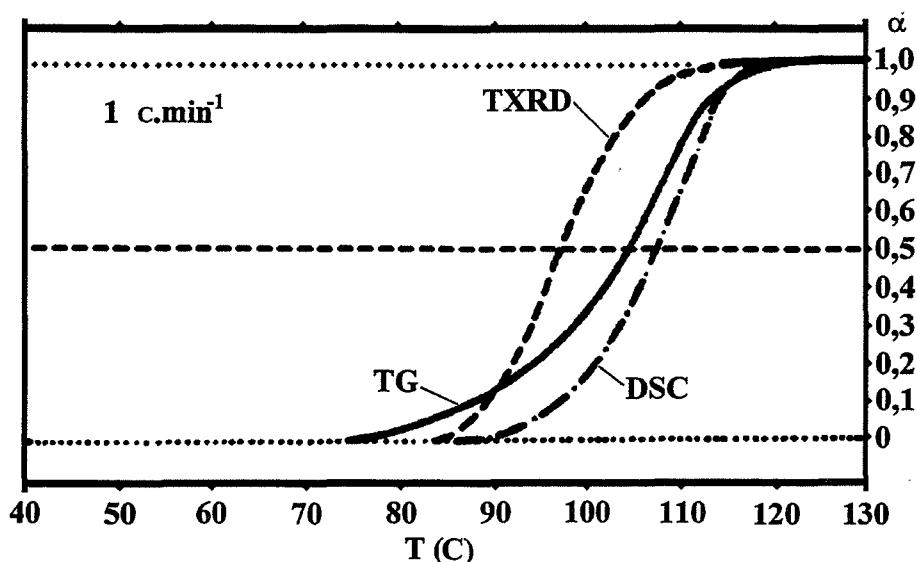


Figure I.9 : Cinétique de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [57] observé par thermogravimétrie (TG), diffraction des rayons X (TXRD) et calorimétrie (ACD)

#### I.2.2.2 - Comparaison avec d'autres hydrates

En comparaison, V.B. Okhotnikov et coll. [58] ont montré, pour la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté, la possibilité d'une surface métastable à l'interface réactif-produit due au départ de l'eau. Pour cela, ils ont décrit la transformation avec la réaction de déshydratation suivie d'une possible diffusion de l'eau à travers la couche formée ou de la réaction inverse de réhydratation à l'interface.

Comme l'eau joue un rôle dans la stabilité du réseau cristallin, elle provoque des contraintes lors de son départ. En effet, l'eau étant empilée par couches parallèles à la direction cristallographique  $[010]$  dans le sulfate de calcium dihydraté, il apparaît une certaine anisotropie du cristal, qui influence fortement la vitesse de croissance. Ainsi, selon la direction  $[010]$ , la vitesse serait contrôlée par la diffusion de la vapeur d'eau, tandis que selon la direction  $[001]$  la vitesse serait régie par la réaction interfaciale.

A.K. Galwey et coll. ont étudié [59 et 60] plus précisément ce phénomène d'une zone métastable pour des aluns. Leurs observations au microscope électronique montrent que le germe apparaît sur une déformation structurale. Le produit déshydraté aurait une structure spéciale qui, temporairement, retiendrait l'eau afin de permettre (ou catalyser) la cristallisation de l'anhydre.

La germination se poursuit jusqu'à la formation sur toute la surface d'une couche de produit de 3 à 6  $\mu\text{m}$  ( $\alpha = 0,004$  à 0,01). On a alors une accélération de la vitesse de "croissance", jusqu'à ce que la concentration de vapeur d'eau soit élevée à l'interface (atmosphère interne). On aurait ainsi une rétention d'eau à l'interface et dans les pores jusqu'à 50% de la quantité dégagée par la réaction, qui permettrait d'aider à la cristallisation du produit. Le départ de l'eau se ferait après la cristallisation et non après l'étape chimique. De plus, dans cette zone d'interface (ou de réorganisation du réseau), les contraintes sont suffisantes pour causer des fissures, ce qui génère de nouvelles surfaces.

### I.2.2.3 - Observation de la décomposition du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallines : la calcite (thermodynamiquement la plus stable), l'aragonite et la vatérite (variété bio-minérale). M. Maciejewski et coll. [21] ont montré que l'aragonite et la vatérite se transforment préalablement en calcite avant la décomposition en oxyde de calcium.



Figure I.10 : Calcite initiale [61]

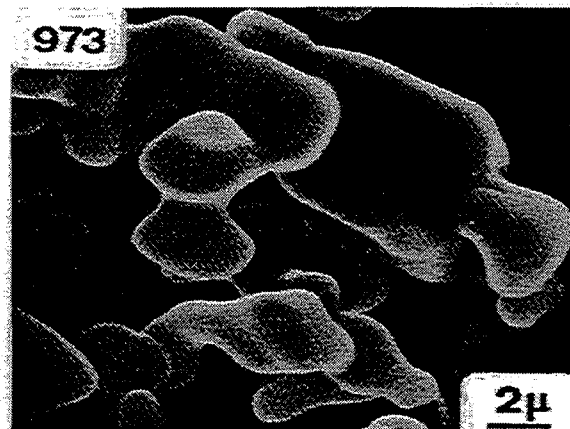


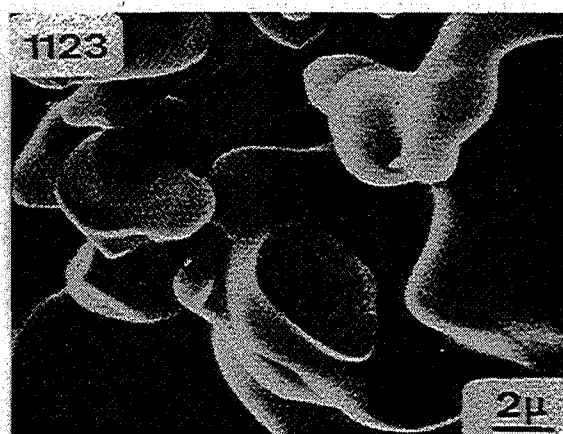
Figure I.11 : Grossissement des grains de calcite chauffée jusqu'à 700 °C [61]

D'autre part, M. Maciejewski et coll. [61] ont observé le grossissement de grains de calcite avec une montée linéaire de la température (3,5 °C/min) sous une pression de dioxyde de carbone supérieure à la pression d'équilibre de la décarbonatation à la température finale de l'expérience, pour éviter toute décomposition. Par rapport au solide initial (figure I.10) sous forme de grains cubiques, il apparaît clairement un grossissement des grains de carbonate de calcium, avec la formation de ponts entre ceux-ci, pour les températures finales

de 700, 800 et 850 °C sous des pressions de dioxyde de carbone, respectivement, de 3, 24 et 55 kPa (respectivement figures I.11 à I.13).



**Figure I.12** : Grossissement des grains de calcite chauffée jusqu'à 800 °C [61]



**Figure I.13** : Grossissement des grains de calcite chauffée jusqu'à 850 °C [61]

Au cours de la même étude [61], des échantillons décomposés à 50 % ont été observés. La transformation a été réalisée à 780 °C sous différentes pressions de dioxyde de carbone respectivement 20, 50, 80 et 1000 Pa, inférieures à la pression d'équilibre de 16 kPa, pour les figures I.14 à I.17.



**Figure I.14** : Décomposition de calcite à 780 °C sous 20 Pa de dioxyde de carbone jusqu'à  $\alpha=0,5$  [61]



**Figure I.15** : Décomposition de calcite à 780 °C sous 50 Pa de dioxyde de carbone jusqu'à  $\alpha=0,5$  [61]

Il est visible qu'il se forme de petits grains de la phase oxyde en surface (figures I.14 à I.17), les grains de calcite ne grossissant pas en préalable à leur décomposition, qui est le processus le plus rapide dans ces conditions de pression. La taille de ces particules d'oxyde de calcium augmente avec la pression de dioxyde de carbone imposée. Les auteurs relient ce



fait à une diminution de la cinétique de recarbonatation des oxydes de calcium ainsi obtenus par rapport à ceux obtenus sous vide. Ils expliquent ce phénomène par une diminution de la vitesse de formation des germes.

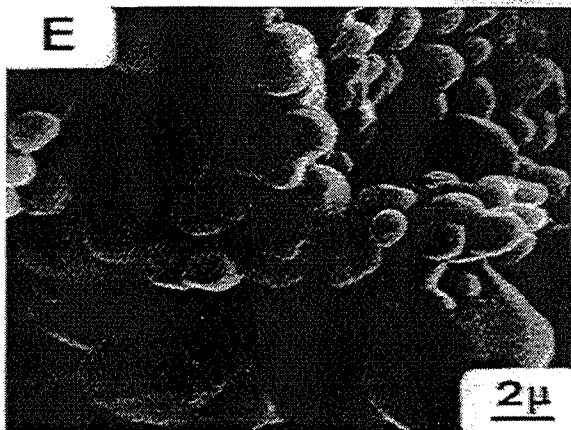


Figure I.16 : Décomposition de calcite à 780 °C sous 80 Pa de dioxyde de carbone jusqu'à  $\alpha=0,5$  [61]

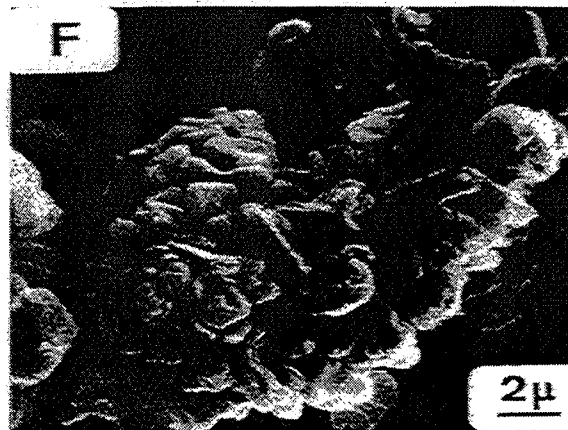


Figure I.17 : Décomposition de calcite à 780 °C sous 1000 Pa de dioxyde de carbone jusqu'à  $\alpha=0,5$  [61]

Par ailleurs, Searcy et Beruto [20 et 41] et Hüttig [42] mettent en évidence la possibilité de former la phase oxyde de calcium dans un état désorganisé avec un excès d'énergie par rapport à la phase stable. On retrouve là les observations qui ont été faites pour les différents hydrates. La décomposition ne produit pas instantanément une phase complètement cristallisée.

#### I.2.2.4 - Topologie de l'interface entre les solides

On pourrait ainsi avoir une structure métastable à l'interface (d'épaisseur de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ) due au départ partiel du gaz produit. Il y aurait alors deux zones d'interface permettant l'une, l'élimination du gaz suite à des contraintes et l'autre, la formation irrégulière de la nouvelle phase sous forme de petites cristallites.

Les différents auteurs semblent être d'accord pour décomposer l'épaisseur de l'interface en trois zones, comme l'a proposé V.V. Boldyrev [62] :

- une zone de réaction chimique où l'on aurait un départ de gaz et la formation de lacunes.
- une diffusion du gaz à travers une couche partiellement décomposée.
- une zone de cristallisation de la nouvelle phase, aidée (catalysée) par le gaz adsorbé.

### I.2.3 - Les résultats expérimentaux de la décomposition des solides

Les auteurs proposent différents modèles géométriques suivant leurs résultats expérimentaux pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et la décarbonatation du carbonate de calcium. Ils utilisent les modèles géométriques ( $A_n$ ), ( $R_n$ ), ( $F_n$ ) ou ( $D_n$ ) qui correspondent aux différents cas limites de germination ou de croissance (§ I.1.3).

Ces modèles géométriques permettent de déterminer la vitesse spécifique de croissance  $k_c$  de la transformation. Pour obtenir la valeur de  $k_c$ , les auteurs font abstraction des premiers temps de la transformation qui représentent le processus de germination. En effet, les différents auteurs montrent en général des courbes sigmoïdes, notamment dans des conditions isothermes et sous différentes pressions de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium [63]. Mais, ils ne tiennent pas compte de la partie où la vitesse de la réaction accélère. De même, les modèles utilisés supposent, dans le cas des poudres, une granularité homogène, ce qui est peu probable et entraîne des déviations des courbes expérimentales par rapport aux modèles. Ainsi, les modèles s'appliquent en général pour des valeurs de  $\alpha$  compris entre 0,2 et 0,9.

De plus, les conditions opératoires sont bien différentes suivant les auteurs :

- études en isotherme ou en programmation de température (rampes) couplées ou non avec des mesures calorimétriques.
- études isobares, sous flux d'azote, sous air sec, sous vide ou à pression évolutive.
- études de monocristaux ou de poudres de différentes granularités.
- sulfate de lithium monohydraté ou sulfate de lithium anhydre réhydraté.
- calcite, aragonite, vaterite ou oxyde de calcium recarbonaté.

Auteurs	Température	Pression	Echantillon	Modèle
V.G. Vasil'ev Z.V. Ershova [16] 1972	isothermes 60 à 143 °C	air sec 101, 13,3 kPa et 266 Pa	poudre 315 ± 100 µm 10 mg	$\alpha = 1 - \exp(-k_c t^n)$ $k_c = k_{c0} P^{0,21}$
G. Thomas [18] 1972	isothermes 63 °C	$P_{H_2O}$ 0,1 à 533 Pa	poudre 100 à 150 µm 10 mg	(R <sub>3</sub> ) $k_c = (P_e - P)/(A + BP)$
G. Bertrand, M. Lallemand et G. Watelle-Marion [19] 1974	isothermes 58 à 86 °C	$P_{H_2O}$ 0,1 à 533 Pa	poudre 90 à 100 µm 20 mg	(R <sub>3</sub> )
H. Tanaka [14] 1982	isothermes 95 à 105 °C	flux de N <sub>2</sub> 50 cm <sup>3</sup> /min	poudre 90 à 75 µm 20 mg	(A <sub>m</sub> ) m = 1,5 ± 0,1 (R <sub>n</sub> ) n = 3,1 ± 0,2
H. Tanaka [14] 1982	non-isothermes TG - ACD	flux de N <sub>2</sub> 50 cm <sup>3</sup> /min	poudre 90 à 75 µm 20 mg	(A <sub>m</sub> ) m = 1,5 ± 0,1
H. Tanaka N. Koga [13] 1989	non-isothermes TG-ACD 112 à 127 °C	flux de N <sub>2</sub> 30 cm <sup>3</sup> /min	cristal 15 mg	(A <sub>1,6</sub> ) (R <sub>2,6</sub> )
H. Tanaka N. Koga [13] 1989	non-isothermes TG-ACD 85 à 99 °C	flux de N <sub>2</sub> 30 cm <sup>3</sup> /min	poudre - 150 à 90 µm 15 mg	(A <sub>1</sub> ) pour $\alpha = 0,1$ à $0,5$ (R <sub>3</sub> ) pour $\alpha = 0,4$ à $0,9$
A.K. Galwey N. Koga H. Tanaka [12] 1990	isothermes 87 à 141 °C	vide initial 0,01 Pa pression évolutive	cristal # 3 mm d'arête 20 à 40 mg	(R <sub>n</sub> ) n = 2,5 ± 0,2
M.E. Brown A.K. Galwey A. Li Wan Po [17] 1992	isothermes 80 à 130 °C	vide initial 0,01 Pa pression évolutive	cristal 30 mg	(R <sub>3</sub> )
M.E. Brown A.K. Galwey A. Li Wan Po [17] 1992	isothermes 60 à 90 °C	vide initial 0,01 Pa pression évolutive	poudre <150 µm 14,2 mg	(F <sub>1</sub> )

**Tableau I.2 : Modélisations géométriques de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté**

Nous récapitulons dans les tableaux I.2 et I.3 les différents modèles géométriques obtenus suivant les auteurs et rappelons leurs méthodes. Les conditions expérimentales (tableaux I.2 pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et I.3 pour la décomposition du carbonate de calcium) laissent apparaître différents régimes réactionnels. Or, les auteurs recherchent surtout les variations de  $k_c$  avec la température pour obtenir les énergies d'activation  $E_a$ .

Auteurs	Température	Pression	Echantillon	Modèle
E.P. Hyatt et coll. [64] 1958	isothermes 800 à 950 °C	flux de N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 90 cm <sup>3</sup> /min P <sub>CO2</sub> 0 à 86 kPa	cristal 0,1x1,0x1,5 mm	(R <sub>1</sub> )
P.K. Gallagher et D.W. Johnson [65] 1973	isothermes 600 à 710 °C	flux de O <sub>2</sub> 60 cm <sup>3</sup> /min	poudre 20 à 60 µm 1 à 32 mg	(R <sub>2</sub> ) (A <sub>2</sub> )
P.K. Gallagher et D.W. Johnson [65] 1973	non-isothermes	flux de O <sub>2</sub> 40 cm <sup>3</sup> /min	poudre 20 à 60 µm 1 à 16 mg	(R <sub>2</sub> ) (A <sub>2</sub> )
J.M. Criado et J. Morales [66] 1977	non-isothermes	vide 0,01 Pa	poudre 35 mg	(R <sub>3</sub> )
N. Koga et H. Tanaka [67] 1988	non-isothermes	flux de N <sub>2</sub> 30 cm <sup>3</sup> /min	poudre 10 mg	(R <sub>1,6</sub> )
N. Koga et H. Tanaka [67] 1988	isothermes 600 à 630 °C	flux de N <sub>2</sub> 30 cc/min	poudre 10 mg	(R <sub>1,8</sub> ) (A <sub>1,8</sub> )
A. Romero et coll. [24] 1989	non-isothermes	flux de N <sub>2</sub> 90 à 480 cm <sup>3</sup> /min	cristal 0,25 à 3 mm d'arête 4 à 100 mg	(R <sub>2</sub> )
E.G. Calvo, et coll. [28] 1990	non-isothermes	flux de N <sub>2</sub> 120 cm <sup>3</sup> /min	poudre 10 mg	(R <sub>2</sub> )
A.M. Mulokozi et E. Lugwisha [25] 1992	isothermes 625 à 780 °C	flux de N <sub>2</sub> 100 cm <sup>3</sup> /min	poudre 35 mg	(R <sub>2</sub> ) (D <sub>1</sub> )
M.D. Alcalá et coll. [22] 1994	non-isothermes ATVC	vide 0,2 Pa	poudre 35 mg	(R <sub>3</sub> )
J.M. Criado et coll. [63] 1995	isothermes 890 à 930 °C	P <sub>CO2</sub> 20 kPa	poudre 25 mg	(R <sub>3</sub> )
J.M. Criado et coll. [63] 1995	non-isothermes	P <sub>CO2</sub> 1,3 à 20 kPa	poudre 25 mg	(R <sub>3</sub> )

**Tableau I.3** : Modélisations géométriques de la décarbonatation du carbonate de calcium

Pour des méthodes isothermes-isobares, les auteurs [18] [19], [63] et [64] utilisent des modèles géométriques qui supposent une germination en surface suivie d'une croissance tangentielle instantanée et une croissance normale à la surface, la vitesse étant limitée par la réaction interfaciale.

Il est à noter que les auteurs utilisent des modèles ( $R_n$ ) ou ( $A_n$ ) en ajustant la valeur de  $n$  à leurs résultats expérimentaux (par exemple  $n=2,6$  [13]). Ils négligent le fait que les valeurs de  $n$  représentent le degré de symétrie des particules du solide initial (3 pour une sphère, 2 pour un cylindre et 1 pour une plaquette). Les hypothèses de la modélisation géométrique ne sont alors plus respectées. Les fonctions ne sont plus que des représentations mathématiques des variations du degré d'avancement en fonction du temps.

Dans le cas du carbonate de calcium, plusieurs études [68 à 70] se rapportent davantage aux problèmes des réacteurs hétérogènes. Elles sont réalisées sur des masses importantes d'échantillon. Le but est plus de modéliser le comportement global des fours à chaux. Les transferts de chaleur ou de matière à travers les lits de poudre deviennent alors les phénomènes limitants.

Pour conclure ce paragraphe, il est intéressant de détailler les résultats de G. Bertrand et coll. [19] pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et de E. P. Hyatt et coll. [64] pour la décomposition du carbonate de calcium. Ces auteurs proposent pour les deux transformations un modèle géométrique ( $R_3$ ) et obtiennent les variations de  $k_c$  avec la pression du gaz produite imposée.

La figure I.18 montre, dans le cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [19] avec des conditions isothermes et isobares, un effet Smith-Topley (§ I.2.1.2.b) sur les courbes  $k_c(P_{H_2O})$ . Cet effet a tendance à se déplacer vers des pressions de vapeur d'eau plus élevées quand la température augmente. Le paragraphe suivant est consacré aux différentes explications qui ont été proposées dans la littérature à cet effet Smith-Topley.

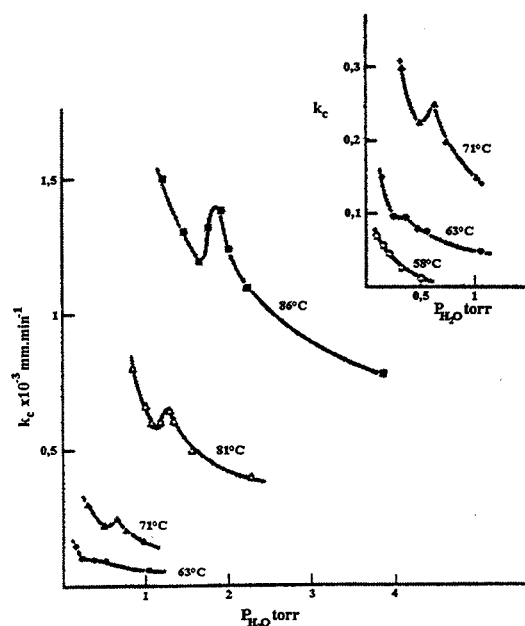


Figure I.18 : Courbes d'évolution de  $k_c$  avec la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à différentes températures, d'après [19]

E. P. Hyatt et coll. [64] ont étudié la décomposition du carbonate de calcium sur des monocristaux en isotherme et isobare. Les auteurs proposent un modèle géométrique ( $R_3$ ), qui leur permet de déterminer la vitesse spécifique de croissance  $k_c$ . Ils proposent alors un modèle physico-chimique permettant de déterminer des lois théoriques homographiques en fonction de la pression. Il apparaît sur la figure I.19 que certains points expérimentaux sont éloignés des courbes théoriques. Ceci peut faire penser à un phénomène analogue à un effet Smith-Topley pour la décarbonatation.

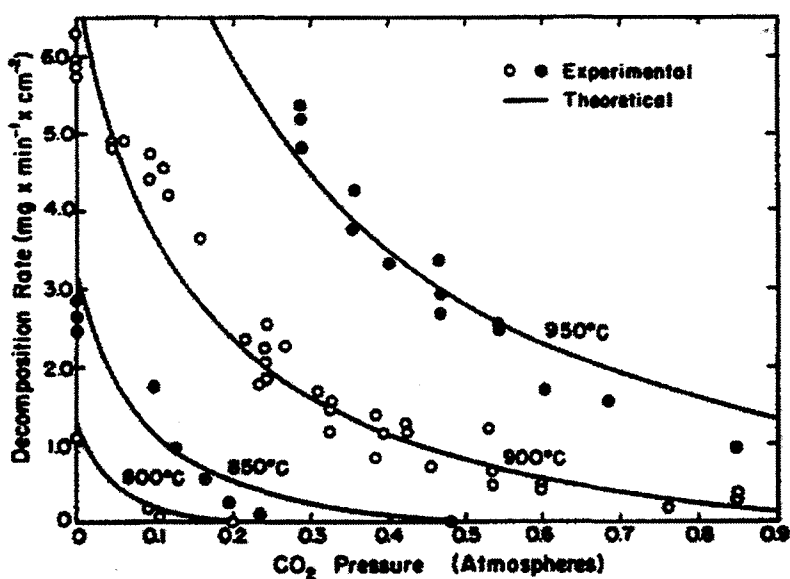


Figure I.19 : Courbes d'évolution de  $k_c$  avec la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium à différentes températures, d'après [64]

### I.3 - Influence de la pression : l'effet Smith-Topley

Dans le cas d'étude de la cinétique de décomposition de solides avec des méthodes isothermes et isobares (§ I.2.1.2.b), la littérature [2, 19, 37] fait état de courbes  $k_c(P)$  à un ou plusieurs extrema (figure I.5). C'est la description de ce phénomène par Smith et Topley [37] en 1935, qui sert de référence et lui donne son nom. On ne peut plus utiliser alors le modèle physico-chimique de Barret [48] et les explications proposées restent qualitatives.

### **I.3.1 - La première description de ce phénomène**

Smith et Topley [37] ont constaté en 1935 un comportement anormal de la vitesse de déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté. Ils ont exploité des expériences en thermogravimétrie sous des conditions isothermes et isobares. La courbe  $k_c(P)$ , qu'ils ont obtenue, est du type b de la figure I.5.

La courbe  $k_c(P)$  est alors constituée de trois zones où, dans l'ordre des pressions croissantes, d'abord la vitesse diminue puis elle augmente et rediminue à nouveau. Si un effet ralentisseur de la vapeur d'eau est attendu, une zone où la vitesse augmente avec la pression l'est beaucoup moins.

Par la suite, de nombreux auteurs ont constaté ce même phénomène lors de déshydratations [19, 39, 40, 46, 47, 71, 72 et 73], mais aussi dans le cas de décomposition d'ammoniacates [43 à 45]. Lors de déshydratations [38], il est à noter qu'avec une méthode à pression évolutive, on peut retrouver des courbes de variations de la vitesse absolue avec la pression présentant la même allure que les courbes  $k_c(P)$  avec un effet Smith-Topley (figure I.5.b).

Nous allons rappeler les explications proposées pour l'effet Smith-Topley dans le cas d'études cinétiques isothermes et isobares.

### **I.3.2 - L'effet Smith-Topley : un artefact expérimental ?**

Dans bien des cas l'effet Smith-Topley peut être remis en cause suite à la réaction étudiée ou à la méthode expérimentale employée.

Ainsi, les courbes  $k_c(P)$  à deux extrema ne représentent pas un effet Smith-Topley lorsque les produits de la réaction changent avec la température choisie et la gamme de pression balayée. C'est le cas du sulfate de cuivre pentahydraté qui se transforme en trihydrate pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à 37 Pa et en monohydrate pour des pressions inférieures [73]. La courbe  $k_c(P)$  apparaît alors constituée de deux éléments de courbes adjacents, correspondant chacun à une réaction bien définie.

Plus curieuses sont les réactions lors desquelles des courbes  $k_c(P)$  présentent deux extrema malgré l'absence de tout composé intermédiaire décelable, comme pour le sulfate de lithium monohydraté (figure I.18 [19]).

Il n'est pas sûr que ce phénomène soit dû uniquement au solide étudié. Le plus souvent les réactions étudiées sont endothermiques. Ainsi, la température du front interfacial peut subir un effet d'auto-refroidissement par suite de cette endothermicité. G. Bertrand et coll. [74] proposent ainsi un modèle qui prend en compte les transferts de masse et de chaleur. Ils obtiennent alors l'expression de la vitesse de croissance  $v_c$  :

$$v_c = -k_c R \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) + \beta \left[ 1 - \exp\left(\frac{-P}{\pi_0}\right) \right] \quad (I.18)$$

avec  $P_s$  la pression de vapeur saturante à la température de l'interface,  $k_c$  la vitesse spécifique de croissance,  $R$  la constante massique des gaz parfaits,  $\beta$  un paramètre regroupant les coefficients phénoménologiques et un terme caractéristique du gradient thermique, et  $\pi_0$  un coefficient empirique caractérisant le comportement thermique du gaz dans un réacteur donné.

Ce modèle s'appuie sur les variations de la conductivité thermique du gaz avec la pression, ce qui entraîne de mauvais transferts de chaleur. La courbe  $v_c(P)$  obtenue n'est plus alors représentative de la vitesse de croissance. L'équation I.18 permet de déterminer la courbe  $k_c(P)$ , qui est alors continûment décroissante et représente le processus de croissance.

Smith et Topley ont proposé de faciliter les échanges thermiques au niveau de l'échantillon en mélangeant le gaz G avec un gaz "chimiquement inerte" [75]. Ils arrivent ainsi à diminuer fortement le gradient de température entre la surface interfaciale et le réacteur. Cette méthode leur permet ainsi de garder l'échantillon dans des conditions isothermes. Ils l'ont appliquée lors de la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté et mis en évidence l'apparition d'un effet Smith-Topley. De plus, ils n'ont pas décelé de phase intermédiaire au cours de cette décomposition.

Mais rien ne laisse supposer que ce gaz "inerte" n'ait pas une influence sur la réaction. L'utilisation de faibles quantités de produit et des conditions de température où la réaction évolue lentement, peuvent limiter l'auto-refroidissement de l'échantillon, comme l'a proposé G. Thomas [18].



### I.3.3 - Le mode d'adsorption ou de désorption de l'eau

Lors de la décomposition de solides, la molécule de gaz produite passe par un état adsorbé. Du fait de la forte polarité de l'eau, les mécanismes de sorption de vapeur d'eau ne sont pas simples. Dans le cas de déshydratations, plusieurs auteurs [37, 40, 72, 76] envisagent que le phénomène de désorption de la vapeur d'eau puisse être l'étape réactionnelle limitante.

#### I.3.3.1 - Le mode de désorption de l'eau

Une explication quantitative des courbes  $k_c(P)$  à un extremum (figure I.5.a) a été proposée par G. Thomas et coll. [40 et 72] à partir de la déshydratation de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Les auteurs proposent un mécanisme catalytique lors de la désorption de l'eau.

Les auteurs envisagent deux chemins parallèles pour le mécanisme réactionnel. D'une part, le chemin classique : le départ direct de la molécule de gaz après passage par un état adsorbé. D'autre part, le mécanisme catalytique : le départ de la molécule de gaz adsorbée sur le solide soit par réaction avec une molécule de gaz de la phase gazeuse, ce qui forme une molécule de gaz dimère, soit par une autre molécule de gaz adsorbée. Ces deux modèles s'apparentent respectivement à la catalyse hétérogène selon Rideal [77] et au mécanisme de Langmuir-Hinselwood [78]. L'existence d'un équilibre entre les formes dimères et monomères en phase gaz a été montrée par Rowlinson [79] lorsqu'il s'agit de molécules polaires comme l'eau.

En prenant la désorption du gaz comme processus limitant, soit par une désorption directe, soit par un mécanisme du type Rideal, on a :

$$k_c = \frac{(a + bP)(P_e - P)}{c + P^2} \quad (\text{I.19})$$

avec a, b et c des constantes représentatives des constantes d'équilibre et de vitesse des étapes du mécanisme réactionnel.

Dans le cas du borax déshydraté à 45 °C, les auteurs trouvent une courbe  $k_c(P)$  à un extremum, qui peut être représentée par la loi de vitesse théorique I.19. Il a été vérifié que la réaction suivait bien un régime de déplacement interfacial quelle que soit la pression de vapeur d'eau utilisée. Par contre, les diffractogrammes du produit obtenu à différentes

pressions (même au-delà de l'extremum) montrent une mauvaise cristallisation. De plus, le volume poreux n'évolue pas alors que la surface diminue de façon monotone avec la pression.

Bardel [80] propose le même type de mécanisme pour expliquer l'effet catalytique de la vapeur d'eau lors de la décomposition du carbonate d'argent en isotherme et sous des pressions de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

### I.3.3.2 - Le mode d'adsorption de l'eau

Il est reconnu que la vapeur d'eau présente un comportement particulier lors de son adsorption sur des solides [81]. La forte polarité de l'eau rend sa molécule très sensible à la polarité de l'adsorbant. Ainsi, les quantités adsorbées sont plus faibles sur un solide non-polaire qu'elles le sont sur un solide polaire [82 et 83].

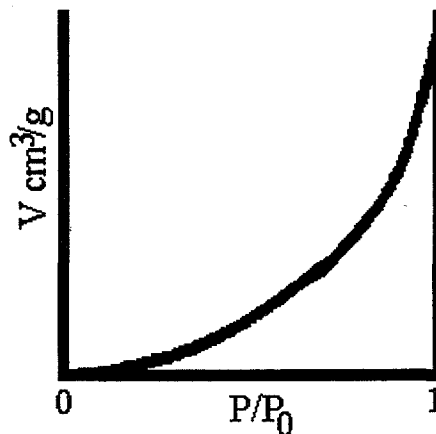


Figure I.20 : Isotherme d'adsorption physique du type III selon la classification BDDT d'après [84]

De plus, les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sont du type III d'après la classification BDDT (figure I.20 d'après [84]). Alors les processus de formation de la monocouche et des couches suivantes ne sont pas nettement séparés. Des liaisons hydrogène existent entre les différentes couches. Ceci suggère que l'eau adsorbée puisse être présente sous une forme légèrement moins dense que l'eau liquide ou la glace [81].

Ainsi, l'adsorption de l'eau se déroule avec de fortes interactions entre les molécules adsorbées. Smith et Topley [37] proposent cette interprétation qualitative pour leur

courbe  $k_c(P)$  à extrema de la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté. D'après eux, suivant la pression de vapeur d'eau imposée, l'énergie d'adsorption des molécules d'eau peut considérablement se modifier et donc modifier la quantité d'eau adsorbée.

Dans cet esprit, N.Z. Lyakhov et coll. [76] ont étudié le rôle de l'eau adsorbée lors de la déshydratation du sulfate de cuivre monohydraté et du sulfate de magnésium hexahydraté. Ils ont réalisé des mesures de l'adsorption de l'eau, en vérifiant que celles-ci ne conduisent pas à des déshydratations des solides. Les isothermes d'adsorption de l'eau ne suivent pas l'équation de Langmuir, notamment pour de faibles valeurs du recouvrement de la surface  $\theta$ . Ils considèrent alors des interactions entre les molécules adsorbées. Elles sont modélisées par l'équation d'adsorption de Kiselev d'après [85] :

$$P = \frac{\theta}{k_{ads}(1-\theta)(1+k_i\theta)} \quad (I.20)$$

Le signe de  $k_i$  représentant la répulsion ou l'attraction mutuelle des molécules adsorbées.

Leurs résultats expérimentaux sont représentés sur la figure I.21 en traçant la grandeur  $\theta/P(1-\theta)$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$ . Dans ce diagramme l'isotherme de Langmuir est représentée par une horizontale et celle de Kiselev par une droite de pente  $k_i$ .

Ils proposent comme explication qualitative que l'adsorption se ferait d'abord sur les sites hydroxyles en surface. Cela induit alors une répulsion entre les molécules adsorbées, avec une valeur de  $k_i$  négative, ce qui retarderait alors la vitesse de déshydratation. Puis, quand les sites hydroxyles sont recouverts, l'adsorption se ferait sur des sites  $SO_4^{2-}$ , ce qui fait apparaître des molécules d'orientation opposées à la surface et ainsi une attraction mutuelle entre elles. Cela permettrait alors une accélération de la vitesse de déshydratation. Ensuite, l'augmentation du recouvrement de la surface provoque une forte attraction entre les molécules adsorbées, avec une valeur de  $k_n$  positive, ce qui bloquerait la désorption et induit une nouvelle diminution de la vitesse de déshydratation.

Suivant les différents intervalles de recouvrement de la surface  $\theta$  pour l'isotherme d'adsorption de l'eau sur  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 11 °C, les auteurs observent un premier intervalle où  $k_i$  est négatif jusqu'à la valeur  $P_1$  de la pression de vapeur d'eau, puis, entre  $P_1$  et  $P_2$ , l'isotherme de Kiselev n'est pas respectée et finalement, pour des pressions supérieures à  $P_2$ ,  $k_i$  est positif. Les valeurs de la pression  $P_1$  et  $P_2$  sont proches de celles correspondant, respectivement, au minimum et au maximum des courbes  $k_c(P)$  montrant un effet Smith-Topley décrit par Bertrand et coll. [19], pour ce solide.

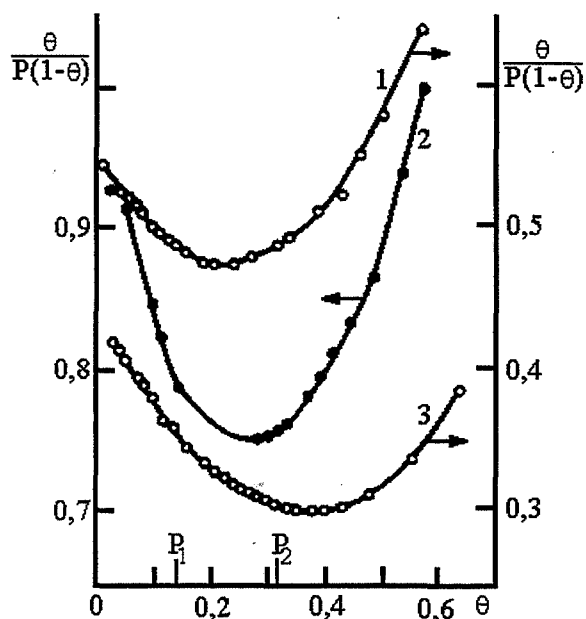


Figure I.21 : Isothermes d'adsorption de l'eau sur  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 11 °C (2) et sur  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à 17 °C (1) et à 32 °C (3) d'après [76]

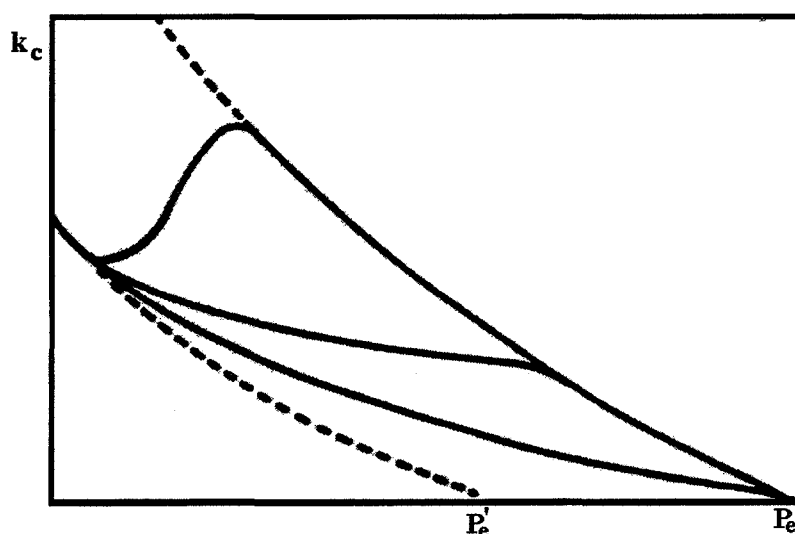
### I.3.4 - Etat d'organisation du solide

Une autre explication est proposée par Garner d'après [43], dans le cas des déshydratations. Avec de faibles pressions de vapeur d'eau, le solide formé possède une structure très fine et des pores étroits, qui sont peut-être de dimensions moléculaires. La diffusion de la vapeur d'eau à travers ceux-ci est alors difficile. C'est l'effet d'impédance de Topley [37], c'est-à-dire que la diffusion du gaz produit pourrait être limitante.

En augmentant la pression de vapeur d'eau, la vitesse diminue, car l'eau s'adsorbe dans les pores. L'accroissement brusque de la vitesse est dû à l'apparition de germes de la nouvelle phase et la formation de fissures, sous l'effet catalytique de la vapeur d'eau. Puis, la vitesse décroît, car la réaction inverse devient non négligeable.

Bien que le produit obtenu puisse retenir de l'eau sous forme adsorbée, ce qui favoriserait la réaction inverse, Smith et Topley [37] ne retiennent pas cette hypothèse. En effet, le coefficient d'expansion volumique  $z$  est en général inférieur à 1 pour ce type de réaction, cela provoque donc une forte porosité du solide produit et il est alors peu probable que la diffusion du gaz produit à travers la couche formée soit l'étape réactionnelle limitante.

Dufour et Hartoulari s'intéressent aussi au solide formé [43 à 45] dans le cas de la décomposition d'ammoniacates. Ces auteurs supposent que les phases solides apparaissant à l'interface sont désorganisées avec un excès d'énergie libre vis-à-vis des phases stables. En effet, lors de déshydratations sous vide, la phase produite est souvent amorphe [71], alors qu'après l'extremum elle est cristallisée. De plus, Volmer et Seydell [86], Searcy et Beruto [20 et 41] et Hüttig [42] mettent en évidence la possibilité de former la nouvelle phase dans un état désorganisé avec un excès d'énergie par rapport à la phase stable.



**Figure I.22 :** Changement de la pression d'équilibre en fonction de l'état de cristallisation du solide final lors d'une décomposition [76]

La figure I.22 montre ainsi la courbe de la vitesse spécifique de croissance  $k_c$  en fonction de la pression imposée lors de la décomposition des solides. La transformation tend alors vers une pression d'équilibre  $P'_e$  en produisant un solide mal cristallisé. Pour des pressions plus élevées, la décomposition fournit une phase cristallisée avec une pression d'équilibre  $P_e$ . La courbe  $k_c(P)$  peut suivre alors plusieurs tracés entre ces deux états d'équilibre : soit elle apparaît continûment décroissante, soit elle marque un palier, soit elle présente un effet Smith-Topley. La figure I.22 montre deux états d'équilibre possibles. En fait la transformation change continuellement d'états d'équilibre, ce qui entraîne une infinité de pressions d'équilibre entre  $P'_e$  et  $P_e$ . L'influence de la pression sur la cristallisation du solide final est ainsi superposée à la vitesse de la transformation du solide initial [71].

Or, l'état de cristallisation ou d'organisation du solide final est principalement mesuré par diffraction des rayons X, et de petites cristallites ne sont pas détectés [44]. L'état

désorganisé ou mal cristallisé de la phase finale aux faibles pressions peut donc être dû à la formation de ce solide sous forme de petites cristallites et l'on rejoint la dernière interprétation.

Par ailleurs, le phénomène de variations de la taille du germe avec les contraintes physico-chimiques n'est pas pris en compte. De même les auteurs n'envisagent pas l'influence des contraintes mécaniques liées aux contractions de volume lors des décompositions de solides (coefficients d'expansion volumique  $\alpha$  inférieur à 1). Ces deux phénomènes peuvent influencer l'état de division du solide final.

Il est prédit ainsi [87] que la taille du germe varie avec les contraintes physico-chimiques ; soit elle augmente avec la pression du gaz réactionnel, soit les variations des contraintes physico-chimiques peuvent entraîner un changement de régime cinétique : formation d'un solide initial sous-stoechiométrique, germination puis croissance du solide final ou encore exnucléation. Rouquerol et coll. [88 et 89] expliquent, en utilisant les variations de la taille des germes dans le cas de déshydratations, un effet Smith-Topley par un premier régime de germination instantanée suivie d'une croissance tangentielle instantanée et d'une croissance radiale ( $R_3$ ) aux faibles pressions, puis par un deuxième régime de germination continue ou exnucléation aux fortes pressions.

#### **I.4 - Conclusion des données bibliographiques**

Comme nous l'avons présenté, il existe différents modèles géométriques qui décrivent les réactions de décomposition des solides. Mais ils ne permettent pas toujours de rendre compte des processus de germination et de croissance dans leur totalité. Or, ces deux processus interviennent probablement ensemble dans ce type de réaction.

D'autre part, les contraintes physico-chimiques, pression et température, et leur influence ne sont pas toujours très bien maîtrisées, notamment suivant le type de techniques employées. En général les auteurs recherchent une énergie d'activation apparente, ils n'utilisent les modèles cinétiques que comme des lois mathématiques, sans forcément tenir compte de toutes les hypothèses physiques dont ils sont issus.

En revanche, les observations des solides en cours de décomposition ont permis de bien décrire les interfaces entre le réactant et le produit obtenu. Celui-ci apparaît souvent, dans un premier temps, comme mal cristallisé ou, selon les auteurs, comme désorganisé.

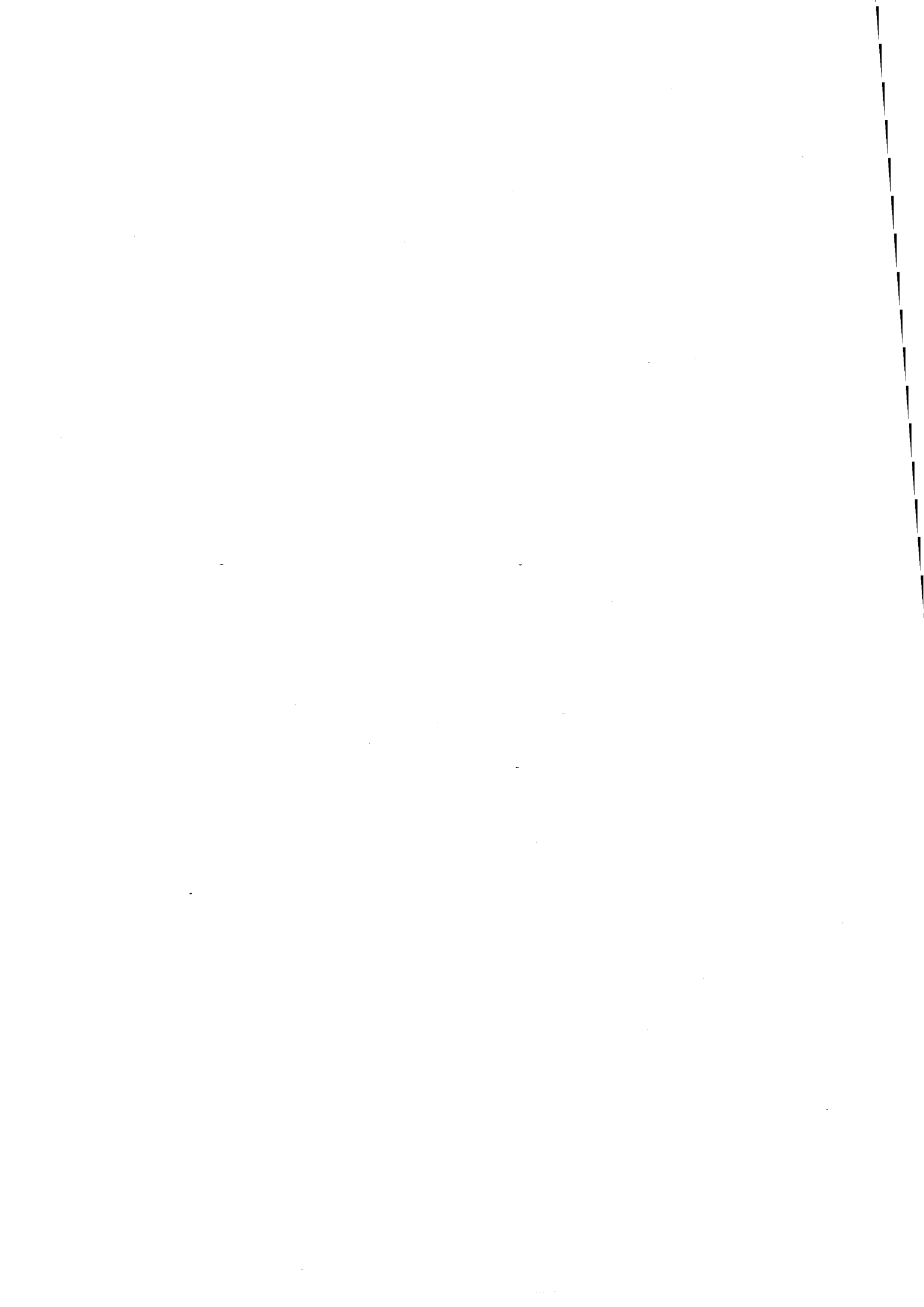
De plus, notamment pour les déshydratations, il apparaît souvent un phénomène particulier, appelé effet Smith-Topley, dans l'évolution des vitesses absolues avec la pression du gaz émis. La vitesse absolue décroît puis augmente et décroît encore, quand la pression de vapeur d'eau augmente.

Cela donne lieu à plusieurs interprétations souvent qualitatives qui mettent en cause soit les mécanismes de désorption de l'eau, soit l'état de cristallisation ou de division du solide final.

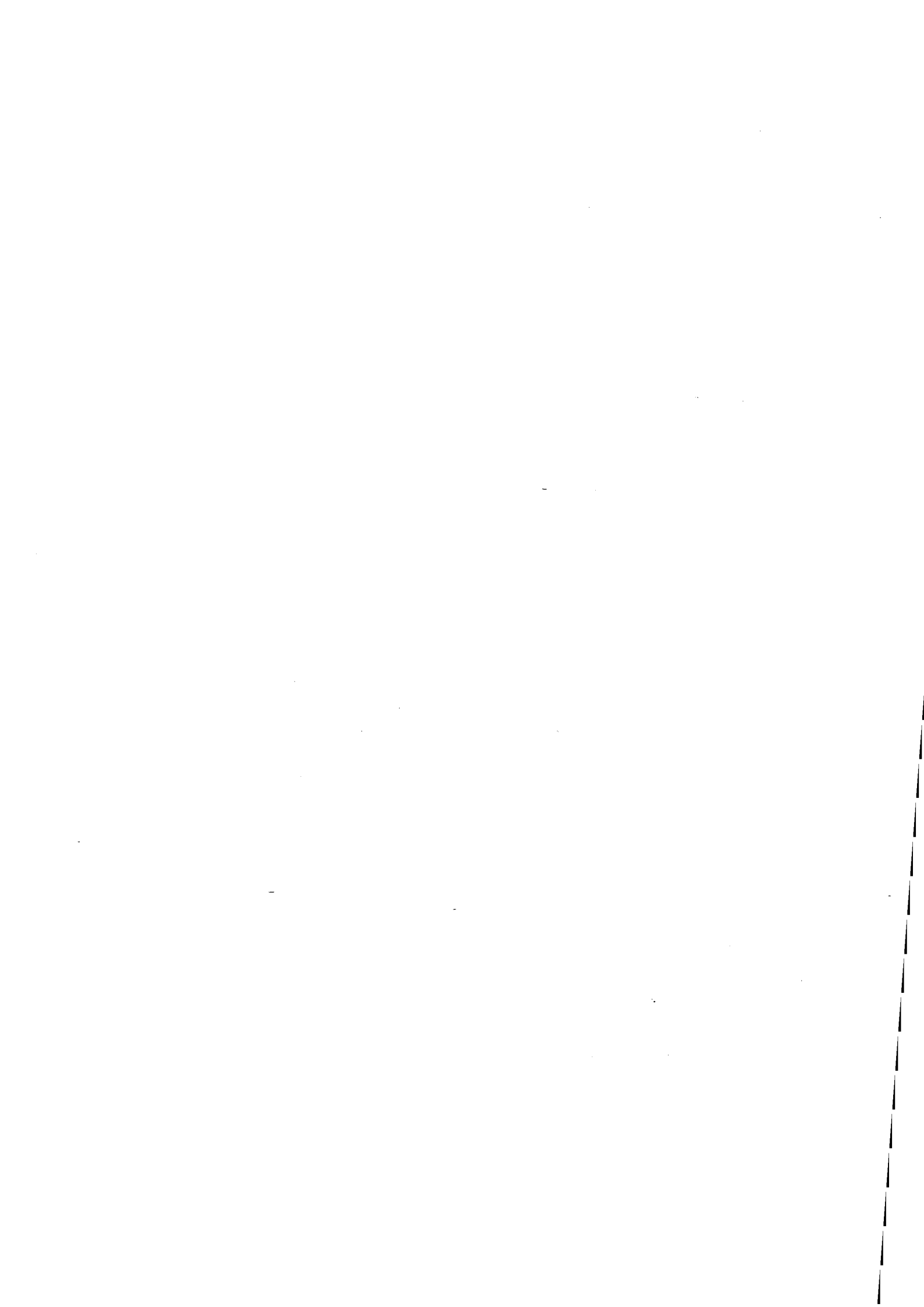
Pour la suite de cette étude, il apparaît important de bien définir l'état initial des solides étudiés avant leur transformation, dans notre cas le sulfate de lithium monohydraté et le carbonate de calcium. Nous vérifierons ainsi la nature de ces solides, c'est-à-dire leur phase cristallographique, la morphologie et la taille de leurs grains.

Nous définirons les conditions expérimentales nécessaires pour que les transformations soient bien totalement réalisées et aboutissent aux produits attendus. De plus, les conditions expérimentales de pression et de température devront être suffisamment stables pour ne pas influencer la cinétique des décompositions étudiées. Des observations des solides en cours de décomposition permettront de décrire les interfaces entre les solides et ainsi les géométries des transformations.

Avec ces résultats expérimentaux, nous définirons le déroulement de la germination et de la croissance, ce qui permet d'établir des modélisations géométriques des transformations. Nous pourrions proposer alors des modélisations physico-chimiques des variations des vitesses spécifiques de germination et de croissance avec les contraintes physico-chimiques.







## Chapitre II

### Résultats expérimentaux : étude cinétique de la décomposition de deux solides

Les réactions de décomposition des solides étudiées sont :

- la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté :  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

- la décomposition du carbonate de calcium :  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_{2(g)}$

qui sont deux réactions simples sans existence de phase intermédiaire stable.

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser les solides étudiés. Comme il est exposé au chapitre I pour modéliser la cinétique des transformations, nous devons connaître la phase cristalline, la morphologie et la taille des particules de ces solides. Ensuite, nous exposons la méthode expérimentale utilisée pour l'étude des transformations. Nous obtenons ainsi des courbes cinétiques expérimentales et à l'aide d'observations microscopiques, nous pouvons définir la topologie des réactions.

#### II.A - Caractérisation des solides étudiés

L'étude sur le sulfate de lithium monohydraté est réalisée avec une poudre de pureté égale à 99%, commercialisée par la société Aldrich lot 0237804 (impuretés en Annexe A).

La société Lhoist nous a fourni des carbonates de calcium de différentes sources : quatre synthétiques, obtenus par précipitation du carbonate de calcium dénommés "PCC" et suivant la morphologie des grains "scoralite cubique", "scoralite scalénoédrique" et "scoralite amorphe" ; ainsi que quatre calcaires naturels dénommés d'après leur origine géographique : "Gunduz", "Rety", "Beroun" et "Dornap". Ils contiennent des impuretés différentes par leur nature chimique et leur quantité (cf. Annexe A). Le carbonate "PCC" est obtenu à partir de l'oxyde de calcium produit par la décomposition du calcaire "Rety". Tous ces solides se

présentent sous forme de poudres (sauf le “Gunduz” et le “Dornap”, que nous avons concassés et broyés).

### **II.A.1 - Données physiques sur les solides étudiés**

Le monohydrate est le seul hydrate connu du sulfate de lithium. Il a une masse molaire de 128 g et une masse volumique de 2020 kg/m<sup>3</sup> [55]. Il cristallise dans le système monoclinique à deux molécules par maille, dont les paramètres du réseau sont en annexe A.

Le sulfate de lithium anhydre a une masse molaire de 110 g. Il en existe deux variétés cristallines :  $\alpha$  monoclinique de masse volumique 2221 kg/m<sup>3</sup> jusqu'à 500 °C puis  $\gamma$  cubique, (cf. Annexe A). Le sulfate de lithium anhydre se dissocie vers 1200 °C.

Le carbonate de calcium se trouve à l'état naturel. Il a une masse molaire de 100 g [90]. Il existe trois variétés cristallines (cf. Annexe A) :

- calcite, qui est rhomboédrique, de masse volumique 2710 kg/m<sup>3</sup> est la variété la plus stable
- aragonite, qui a une maille orthorhombique, de masse volumique 2930 kg/m<sup>3</sup>
- vaterite, qui a une maille hexagonale, de masse volumique 2670 kg/m<sup>3</sup> est une variété bio-minérale

La calcination du carbonate de calcium conduit à l'oxyde de calcium, ou chaux vive. Il a une masse molaire de 56 g, une maille cubique et une masse volumique de 3150 kg/m<sup>3</sup>. Il s'hydrate rapidement à température ambiante en di-hydroxyde de calcium, ou portlandite.

Dans le tableau II.1, nous retenons de ces données physiques, pour notre étude, les masses volumiques  $\rho$  de ces solides et leur volume molaire apparent  $V_m$ , c'est-à-dire le rapport de la masse molaire sur la masse volumique des solides. Nous verrons que nous n'utilisons que les données du sulfate de lithium monohydraté et de l'anhydre de la variété  $\alpha$ , ainsi que celles de la calcite et de l'oxyde de calcium.

Solides	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$V_m$ (m <sup>3</sup> /mol)
Sulfate de lithium monohydraté	2020	$6,34 \cdot 10^{-5}$
Sulfate de lithium $\alpha$	2221	$4,95 \cdot 10^{-5}$
Calcite	2710	$3,69 \cdot 10^{-5}$
Oxyde de calcium	3150	$1,78 \cdot 10^{-5}$

Tableau II.1 : Masse volumique et volume molaire apparent des différents solides

### II.A.2 - Identification des phases cristallographiques des solides étudiés

Nous identifions les phases cristallographiques des solides étudiés à l'aide de la diffraction des rayons X, au moyen d'un diffractomètre de type "Siemens D5000", dont le générateur est un tube à anti-cathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu}(K_\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

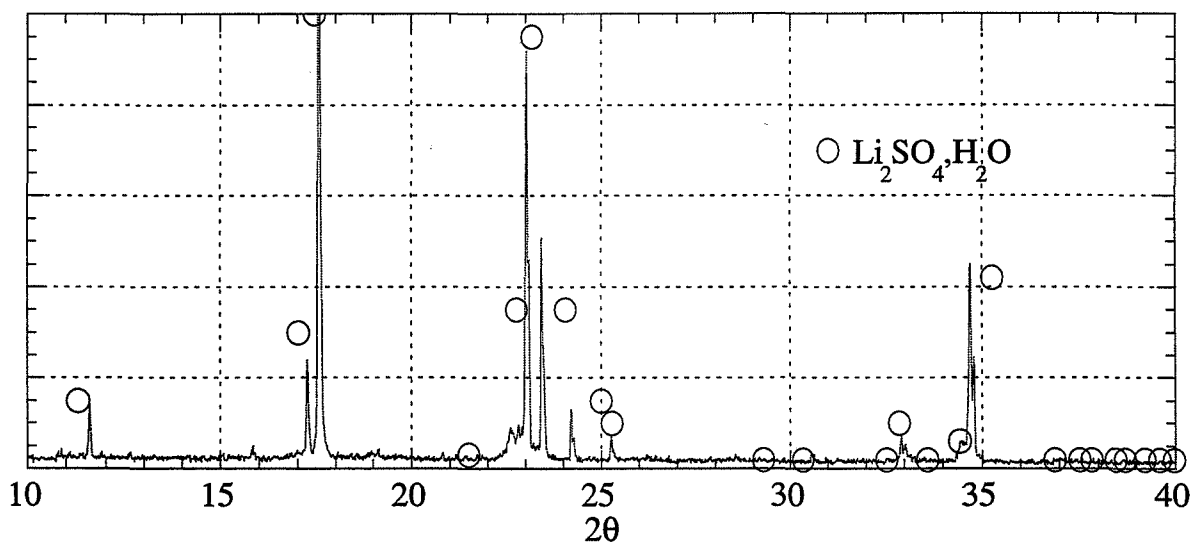


Figure II.1 : Diffractogramme du sulfate de lithium monohydraté

La figure II.1 représente le diffractogramme obtenu pour la poudre du sulfate de lithium monohydraté, comparé avec le spectre de référence dont le maximum des raies est représenté par des cercles (fiche JCPDS 15-873). Nous remarquons que toutes les raies caractéristiques du sulfate de lithium monohydraté n'apparaissent pas ou alors avec des rapports d'intensité différents. Cela provient de certaines orientations préférentielles.

En revanche, aucune autre phase, comme l'anhydre, contenant les mêmes éléments, n'apparaît véritablement. Ces analyses montrent que nous sommes en présence de sulfate de lithium monohydraté. De plus, les impuretés signalées par le fabricant n'ont pas d'influence apparente sur le cliché de ce réactif (cf. Annexe A).

Les diffractogrammes des carbonates de calcium "PCC", "scoralite cubique", "scoralite scalénoédrique" et "scoralite amorphe" et des calcaires "Gunduz", "Rety", "Beroun" et "Dornap", représentés respectivement sur les figures II.2 à II.9, montrent la phase calcite, par comparaison avec la fiche de référence JCPDS 5-586. Il apparaît, seulement pour le calcaire "Dornap" (figure II.9), une autre phase qui serait de la silice d'après la fiche de référence JCPDS 46-1045. Cela est dû à un fort taux d'impuretés pour ce solide (2 à 3 % de silice).

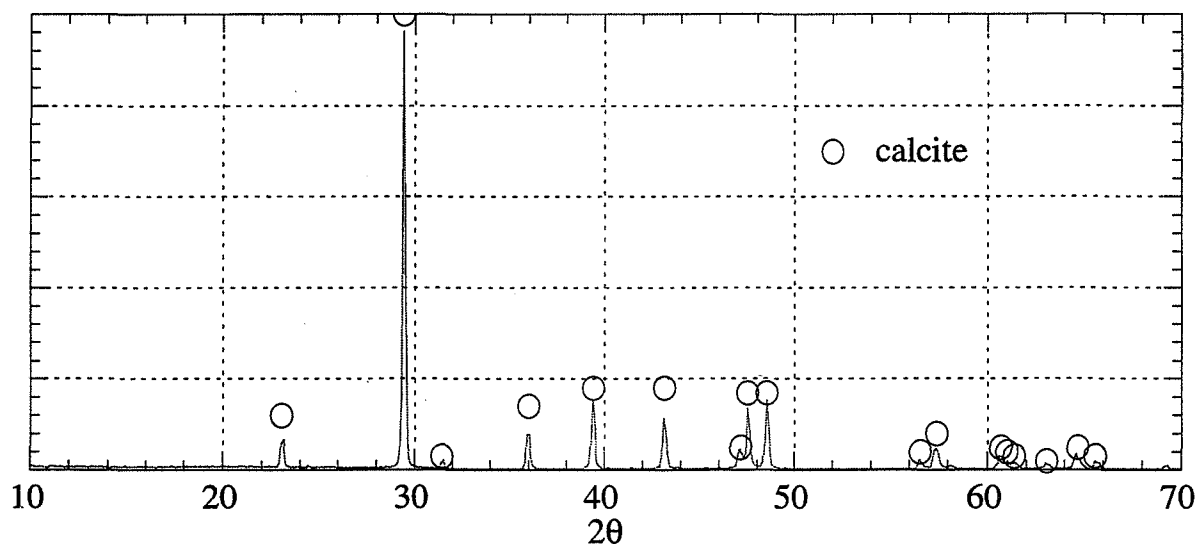


Figure II.2 : Diffractogramme du carbonate de calcium "PCC"

Comme ces carbonates de calcium présentent tous la même phase calcite, notre étude de leur décomposition ne sera pas perturbée par des réactions de changement de phases de l'aragonite ou de la vaterite à la calcite [21]. Il n'apparaît pas non plus de phase oxyde, dihydroxyde ou hydroxy-carbonate.

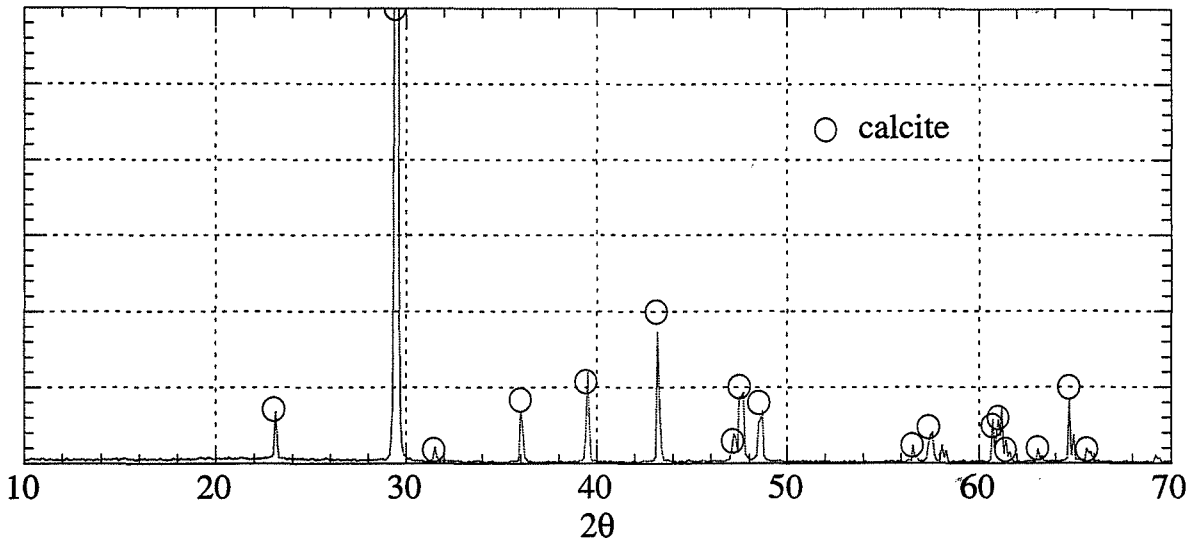


Figure II.3 : Diffractogramme du carbonate "scoralite cubique"

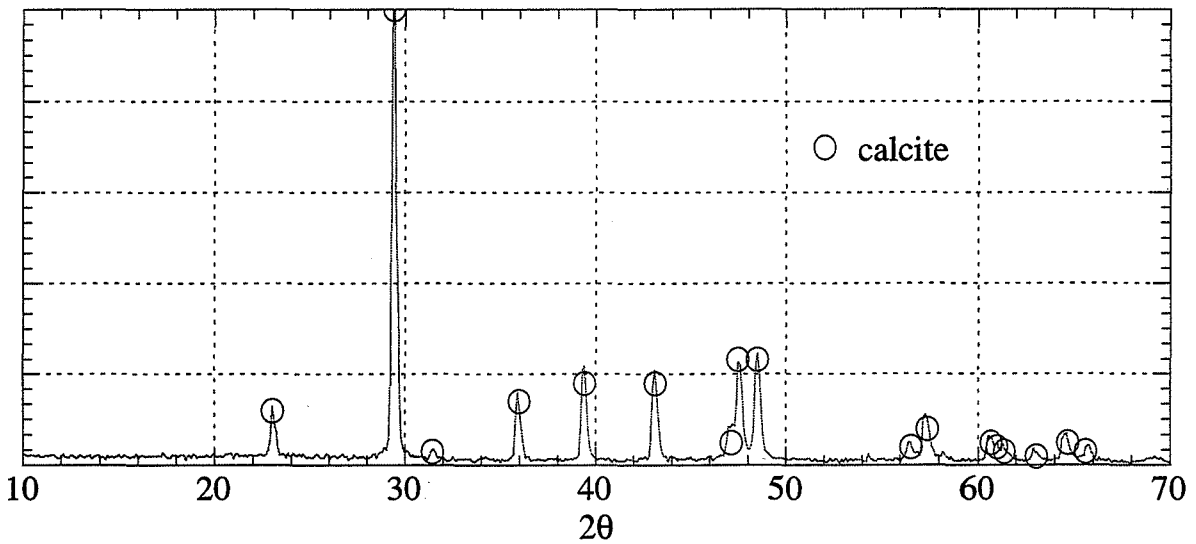


Figure II.4 : Diffractogramme du carbonate "scoralite scalénoédrique"

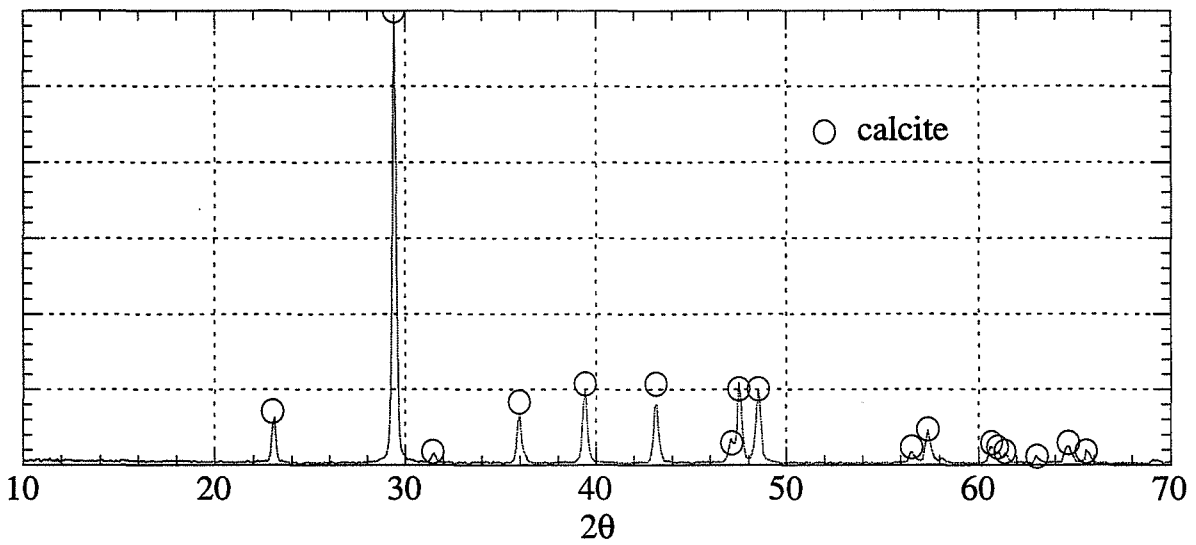


Figure II.5 : Diffractogramme du carbonate "scoralite amorphe"

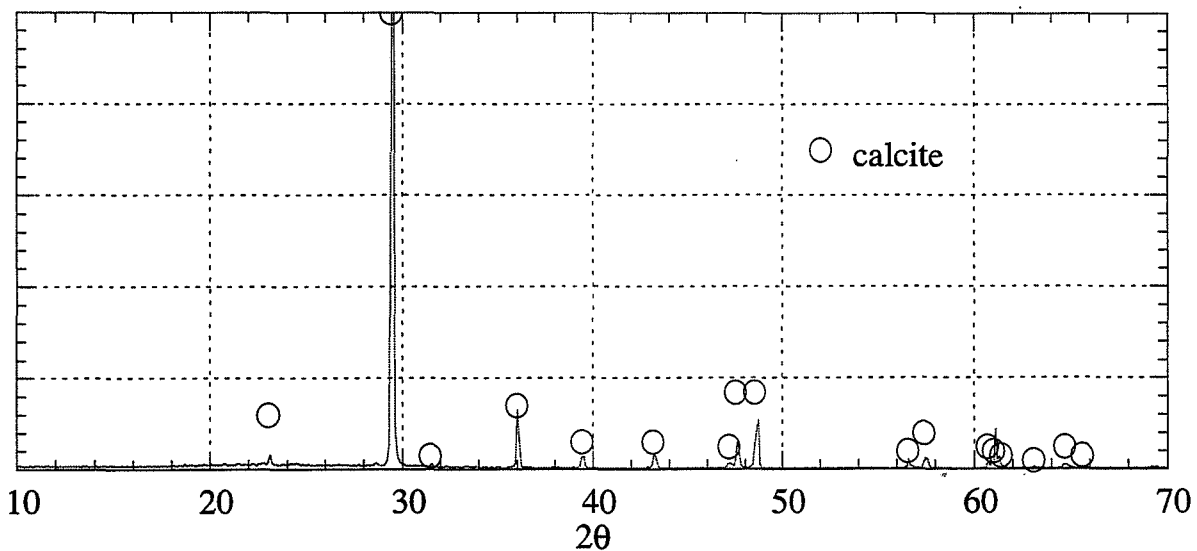


Figure II.6 : Diffractogramme du calcaire "Gunduz"

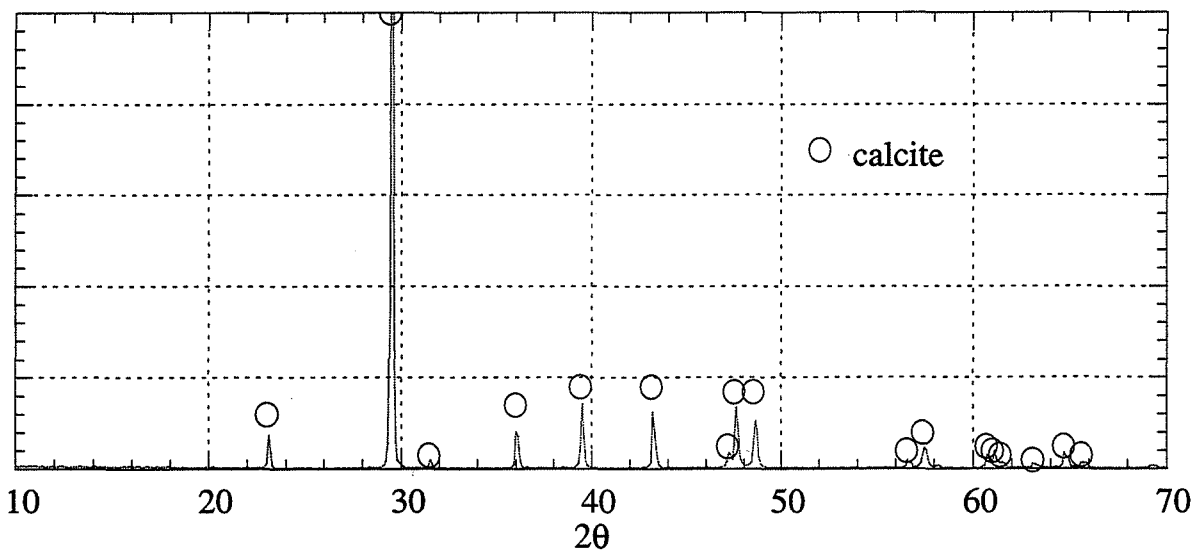


Figure II.7 : Diffractogramme du calcaire "Rety"

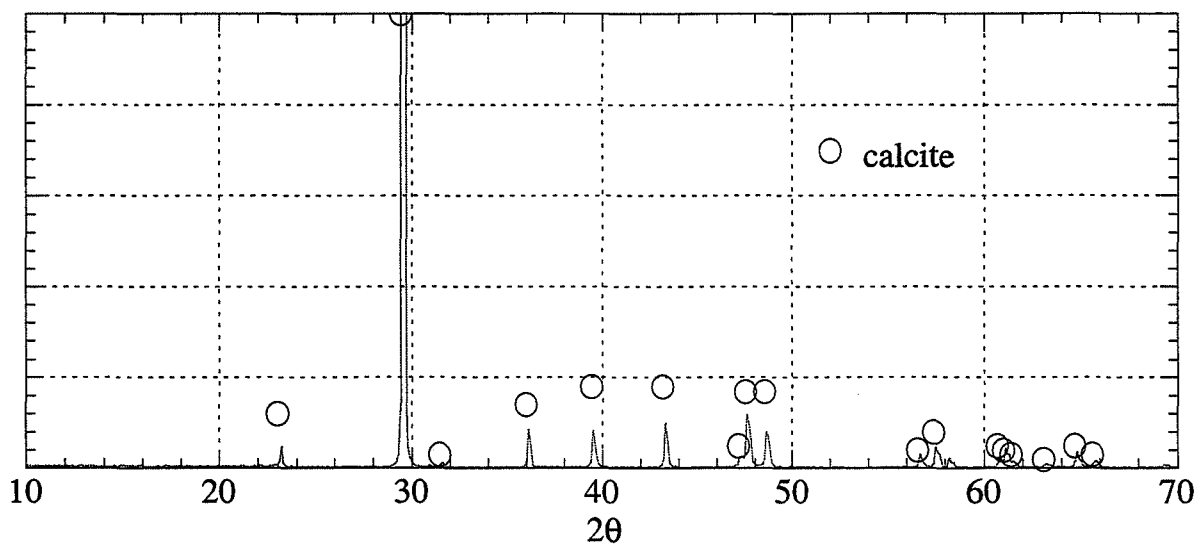
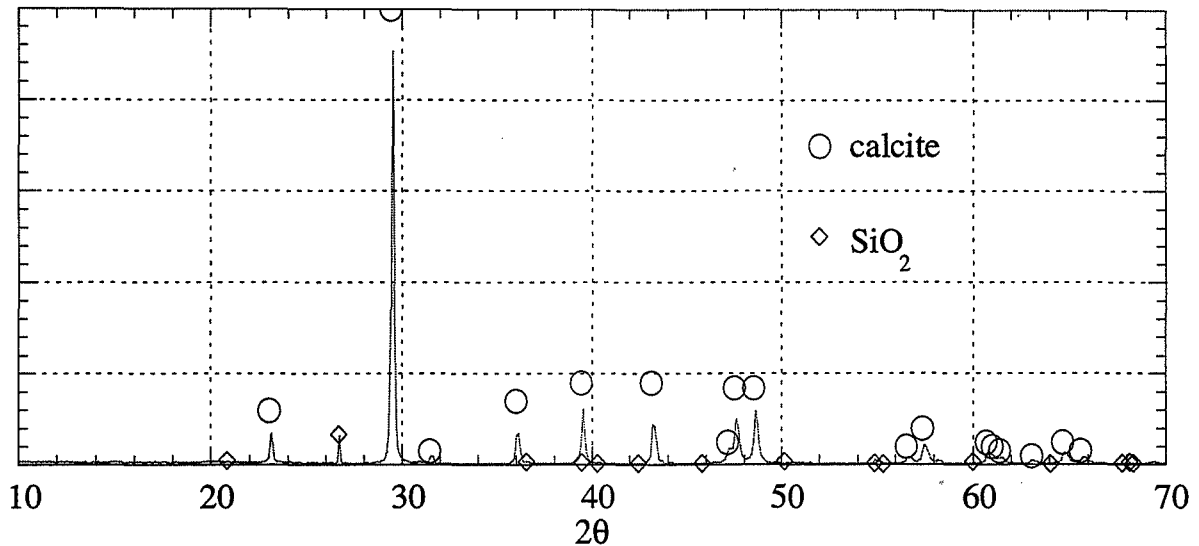


Figure II.8 : Diffractogramme du calcaire "Beroun"



**Figure II.9 :** Diffractogramme du calcaire “Dornap”

### **II.A.3 - Caractérisation texturale des solides étudiés**

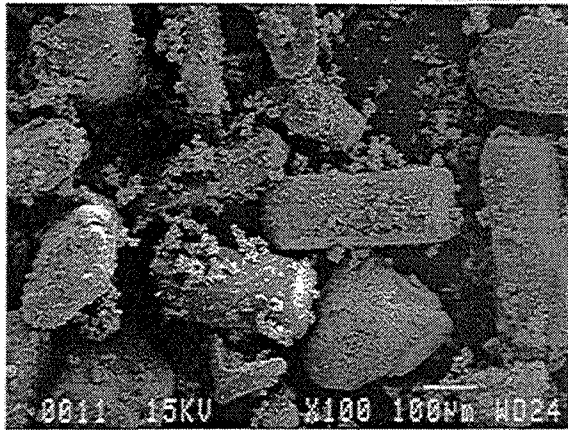
A l'aide d'observations au microscope électronique à balayage, de mesures des granularités et des surfaces B.E.T., nous allons caractériser les grains composant les différentes poudres.

#### **II.A.3.1 - Aspects morphologiques : observations au microscope électronique à balayage**

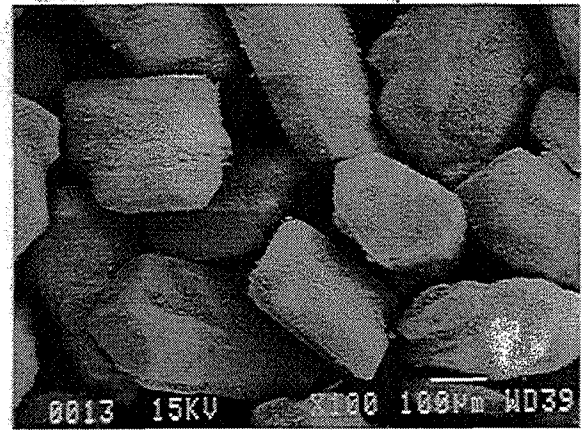
Les observations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-840.

Le cliché II.10 montre le sulfate de lithium monohydraté comme étant composé de gros grains de forme plutôt cylindrique, mais avec de grands écarts de taille et de fines particules en surface. Aussi, pour séparer les différentes classes de grains, nous avons tamisé ce solide. Le tamisage (cliché II.11) montre pour la classe de tamisage  $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  étant le diamètre des grains, que les fines particules se sont séparées des grains.



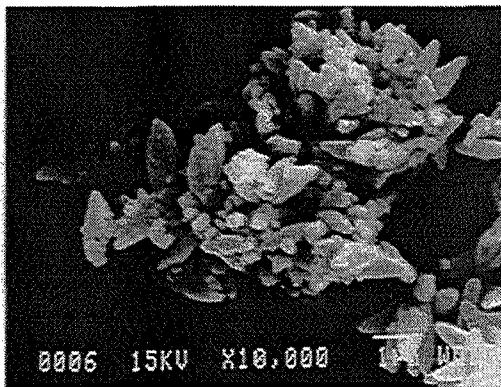


**Figure II.10** : Cliché du sulfate de lithium monohydraté

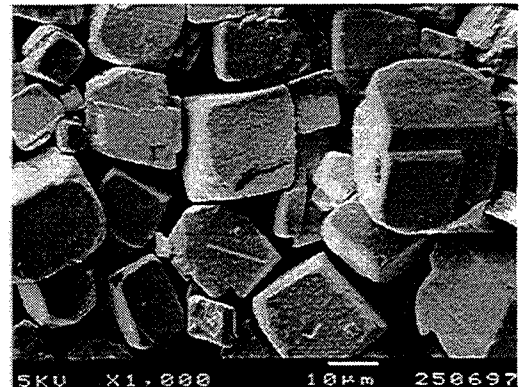


**Figure II.11** : Cliché du sulfate de lithium monohydraté de la classe de tamisage  $100 < \phi < 200 \mu\text{m}$

Dans le cas des carbonates de calcium, là encore, nous avons tamisé ces poudres pour obtenir une répartition des tailles de grains plus homogène. Les clichés II.12 à II.19 représentent respectivement les solides “PCC”, “scoralite cubique”, “scoralite scalénoédrique”, “scoralite amorphe”, “Gunduz”, “Rety”, “Beroun” et “Dornap” tamisés.



**Figure II.12** : Cliché du carbonate “PCC” tamisé  $\phi < 20 \mu\text{m}$



**Figure II.13** : Cliché du carbonate “scoralite cubique” tamisé  $\phi < 45 \mu\text{m}$

Le carbonate “PCC” tamisé  $\phi < 20 \mu\text{m}$  apparaît sous forme de petites aiguilles agglomérées en “oursins” (cliché II.12). Le fabricant a nommé les carbonates “scoralites” d’après la morphologie de leurs grains. La photo II.13 montre bien des grains en forme de cube pour le carbonate “scoralite cubique”  $\phi < 45 \mu\text{m}$ . Mais les “scoralite scalénoédrique” (de forme quelconque)  $\phi < 20 \mu\text{m}$  et “scoralite amorphe”  $\phi < 100 \mu\text{m}$  présentent respectivement des grains en aiguille (figure II.14), moins agglomérés que le carbonate “PCC”, et des agglomérats de petits grains sphériques (figure II.15).



Figure II.14 : Cliché du carbonate “scoralite scalénoédrique” tamisé  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$

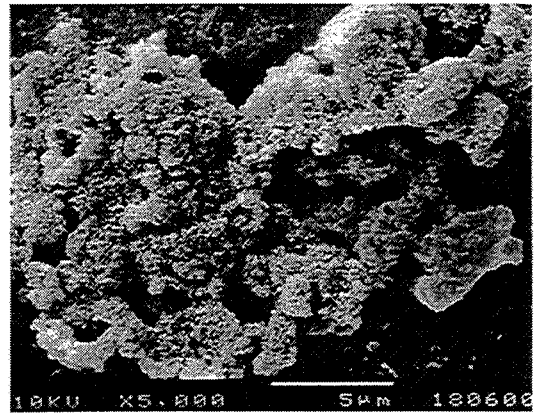


Figure II.15 : Cliché du carbonate “scoralite amorphe” tamisé  $\text{Ø} < 100 \mu\text{m}$

Le calcaire “Gunduz” ne présentant pas de grains de forme particulière (figure II.16), les particules pourront être assimilées à des sphères. D’après respectivement les figure II.17 à II.19, les calcaires “Rety”  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$ , “Beroun”  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$  et “Dornap”  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$  présentent des grains de forme sphérique qui sont agglomérés.

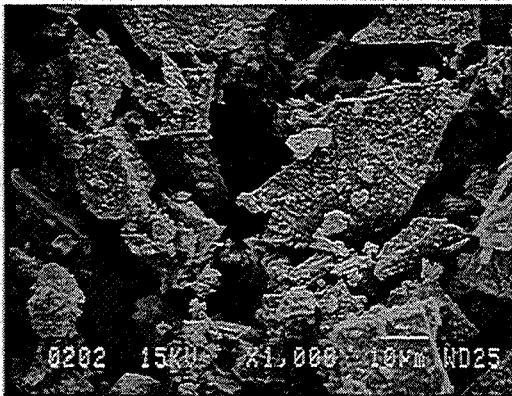


Figure II.16 : Cliché du calcaire “Gunduz” tamisé  $\text{Ø} < 60 \mu\text{m}$

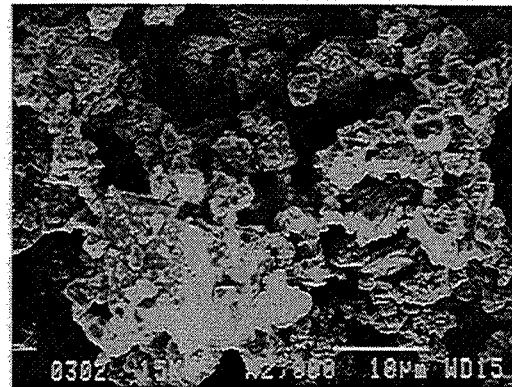


Figure II.17 : Cliché du calcaire “Rety” tamisé  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$

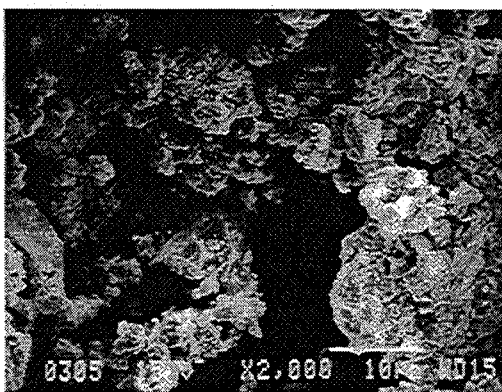


Figure II.18 : Cliché du calcaire “Beroun” tamisé  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$

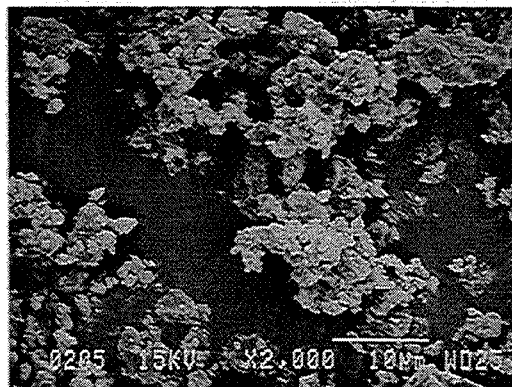


Figure II.19 : Cliché du calcaire “Dornap” tamisé  $\text{Ø} < 20 \mu\text{m}$

## II.A.3.2 - Granularité

### II.A.3.2.1 - Répartition granulométrique des poudres

La répartition granulométrique des poudres est mesurée à l'aide d'un granulomètre "Coulters LS130". Cet appareil est équipé de deux modules complémentaires :

- la diffraction laser permet de mesurer des particules de 0,4 à 900  $\mu\text{m}$ ,
- une cellule P.I.D.S. (Polarization Intensity Differential Scattering) utilisant la diffusion de la lumière polarisée effectue les mesures pour des grains de taille comprise entre 0,1 et 0,4  $\mu\text{m}$ .

La poudre à analyser est mise en suspension dans l'éthanol (le sulfate de lithium monohydraté étant soluble dans l'eau). Un système de pompage fait circuler la suspension dans la cellule de mesure.

Les figures II.20 à II.22 montrent respectivement les répartitions granulométriques du sulfate de lithium, des carbonates synthétiques et des calcaires naturels non tamisés ou "bruts". Les grains des solides se présentent sous forme de particules de diamètres divers. C'est le cas des grains de sulfate de lithium monohydraté (figure II.20) et des calcaires "Rety" et "Dornap" (figure II.22), qui sont répartis en plusieurs pics larges. Cela nécessite donc, pour tous les solides, une séparation de certaines classes de taille des grains par tamisage, pour obtenir une granularité plus homogène. Les répartitions granulométriques des carbonates "PCC" et "scoralite scalénoédrique" (figure II.21) présentent des pics pour des diamètres inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ , qui ne sont pas séparables du reste de la poudre, avec les tamis dont nous disposons.

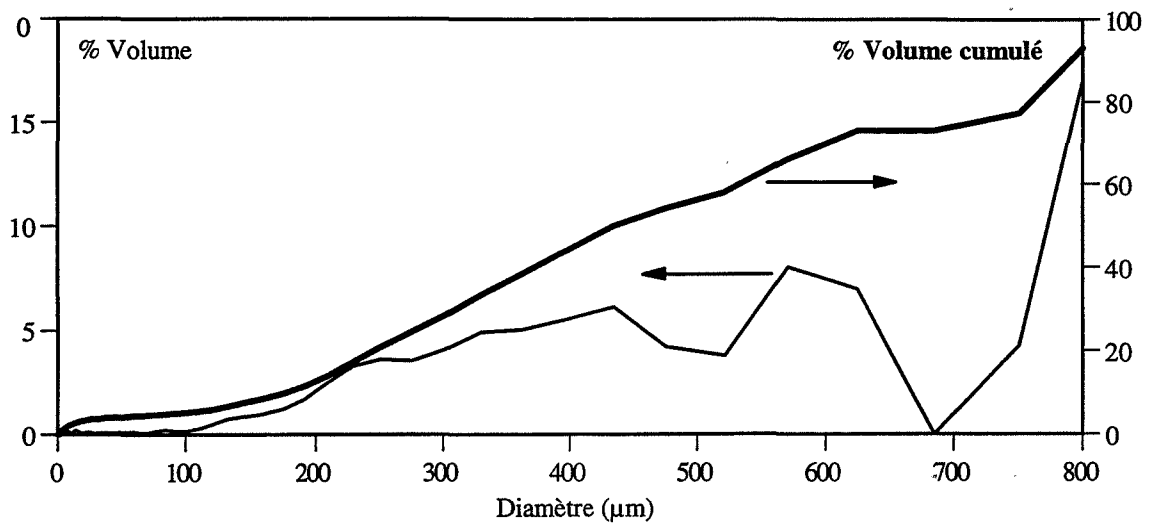


Figure II.20 : Courbes de répartition granulométrique du sulfate de lithium monohydraté "brut"

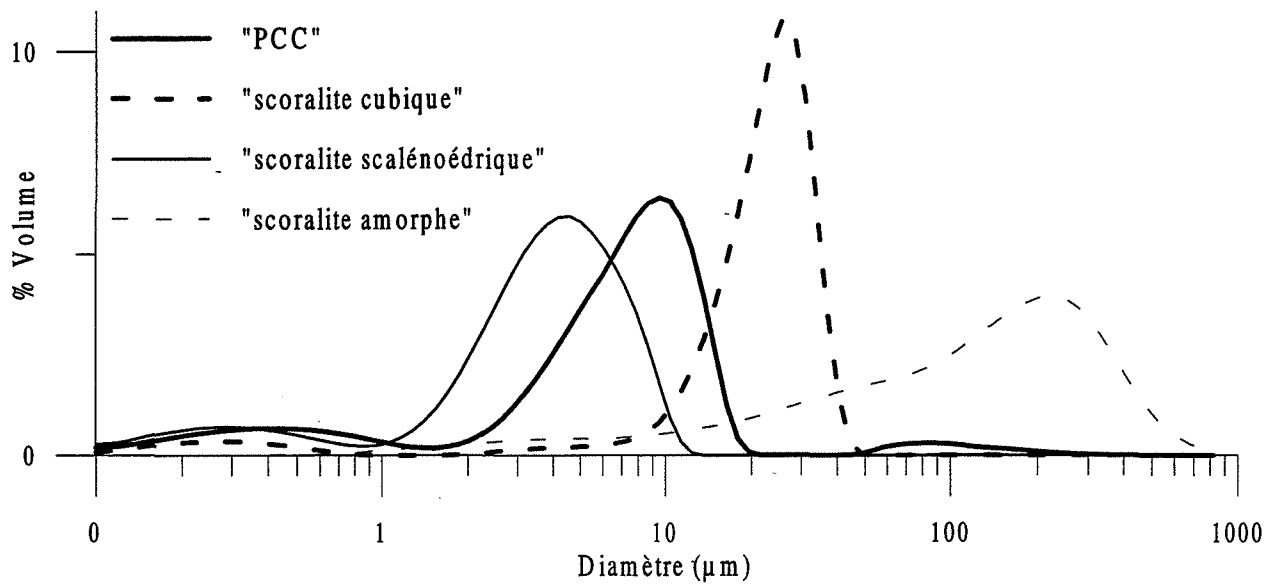


Figure II.21 : Courbes de répartition granulométrique des carbonates synthétiques "brut"

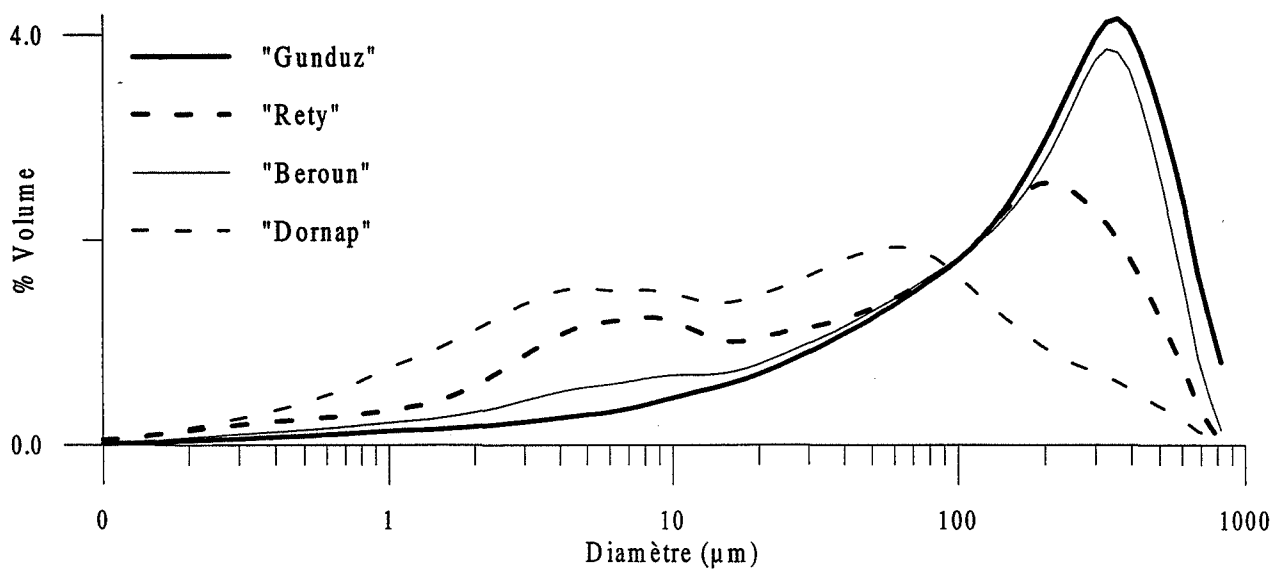


Figure II.22 : Courbes de répartition granulométrique des calcaires "brut"

Les particules d'échantillons du sulfate de lithium monohydraté sont séparées sur des tamis à mailles carrées, d'ouverture : 800, 500, 400, 300, 200 et 100  $\mu\text{m}$ .

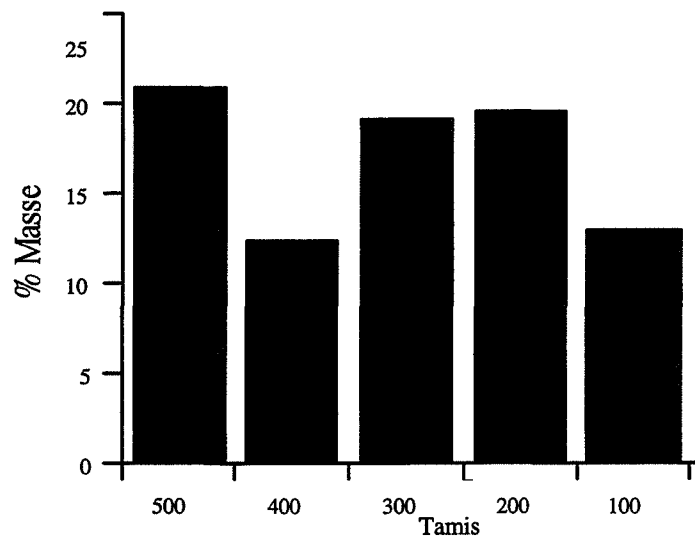


Figure II.23 : Répartition des fractions retenues par tamis du sulfate de lithium monohydraté

Les répartitions par classes (figure II.23), pour le sulfate de lithium monohydraté, sont cohérentes avec celles obtenues au granulomètre laser (figure II.20). Maintenant, la classe  $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$  est représentée par un seul pic plus resserré sur la courbe de répartition granulométrique (figure II.24). Il apparaît des grains de plus grande taille que l'ouverture du tamis supérieur, en raison de la forme cylindrique des particules, leur permettant de traverser le tamis tant que leur largeur est inférieure à la maille. Dans la suite de l'étude, nous avons étudié cette classe de tamisage ( $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$ ) de la poudre de sulfate de lithium monohydraté.

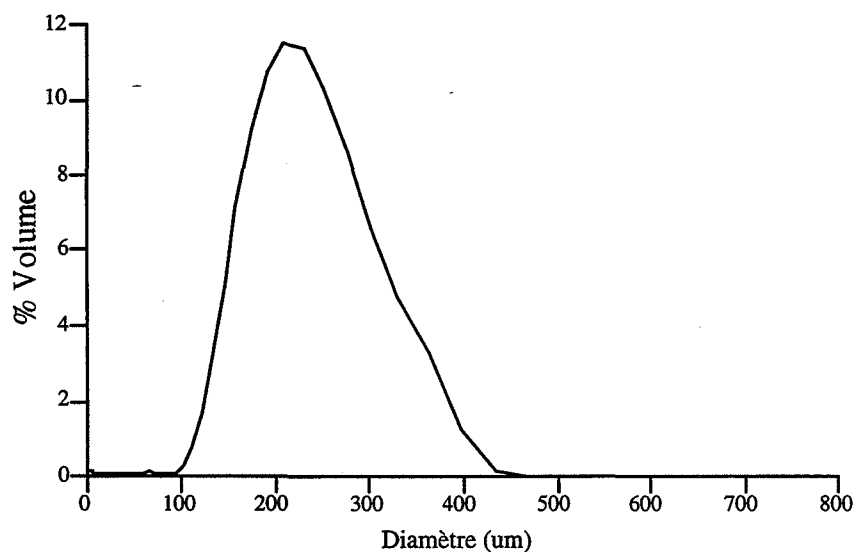


Figure II.24 : Granularité de la classe  $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$  du sulfate de lithium monohydraté

Les différents carbonates de calcium sont eux aussi tamisés. Nous avons conservé les fractions passant le tamis 20  $\mu\text{m}$  pour les solides "PCC", "scoralite scalénoédrique", "Rety", "Beroun" et "Dornap". Pour les carbonates "scoralite cubique", "scoralite amorphe" et "Gunduz", c'est les fractions inférieures respectivement à 45, 100 et 60  $\mu\text{m}$  qui sont conservées, pour obtenir une quantité de poudre plus importante.

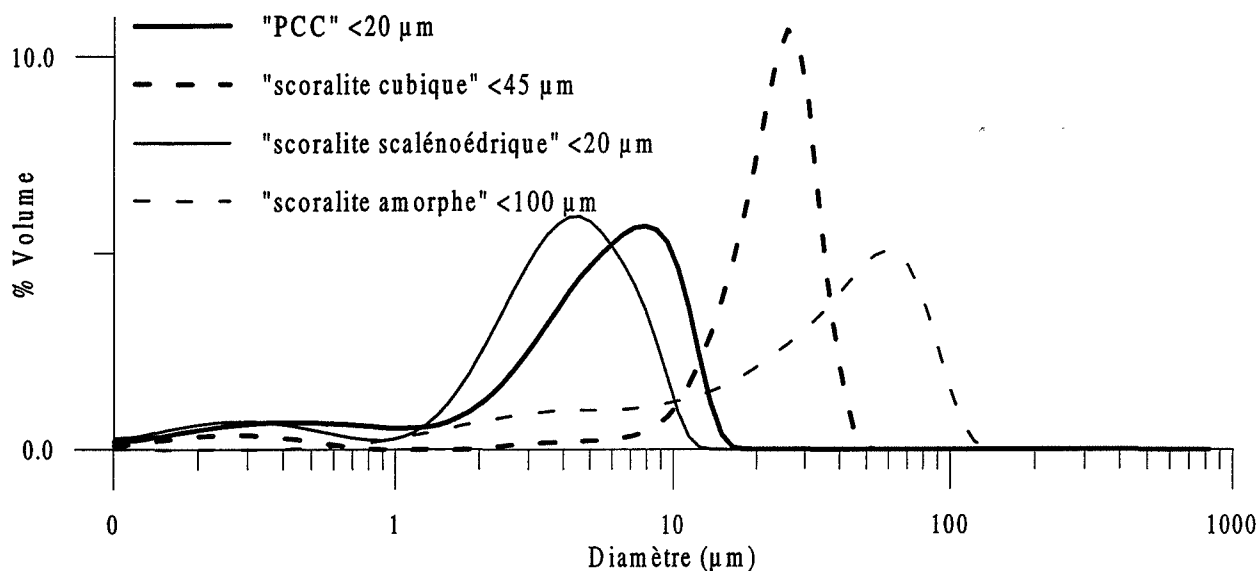


Figure II.25 : Courbes de répartition granulométrique des carbonates synthétiques tamisés

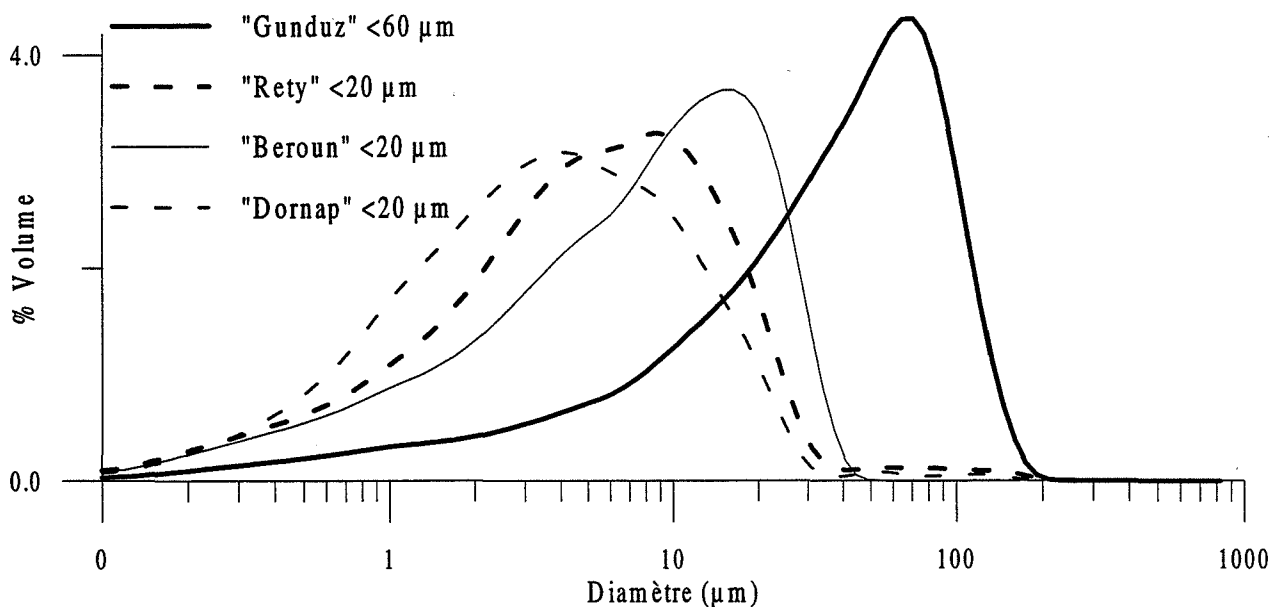


Figure II.26 : Courbes de répartition granulométrique des calcaires tamisés

Les répartitions granulométriques des poudres tamisées sont représentées sur les figures II.25 et II.26. Les carbonates "PCC" et "scoralite scalénoédrique" conservent une granularité bi-modale avec un pic autour de 0,5  $\mu\text{m}$ , qui représente les aiguilles élémentaires

observées précédemment (§ II.A.3.1), et un autre autour de 3 et 9  $\mu\text{m}$ , respectivement, pour les agglomérats (figure II.25). Pour les calcaires “Rety” et “Dornap”, la courbe de répartition granulométrique ne présente plus qu’un pic centré respectivement sur 4 et 9  $\mu\text{m}$  représentatif là aussi des agglomérats. Pour tous ces solides, nous retrouvons le phénomène précédent de particules de tailles supérieures à la maille du tamis.

L’observation au M.E.B. montre que les particules du sulfate de lithium monohydraté (cliché II.11) sont plutôt de forme cylindrique que sphérique, ce qui induit une erreur sur la granularité. Afin d’en réduire les effets, nous devons déterminer deux dimensions caractéristiques moyennes des grains : le rayon moyen  $r_0$  et la longueur moyenne  $L_T$ .

#### II.A.3.2.2 - L’analyse d’image : mesure de deux dimensions caractéristiques de cylindres

L’analyse d’image utilise le système “Morphopercolor”, qui permet à l’aide d’une caméra de photographier numériquement l’image des grains lors d’observations avec un microscope optique (figure II.27). Le calibrage avec un étalon permet de définir la surface d’un pixel. Le logiciel de traitement d’images nous donne alors la surface, le périmètre et 3 longueurs caractéristiques du grain ou intercepts (suivant les directions 0, 60 et 120° par rapport à la verticale de l’image et passant par le centre du grain).

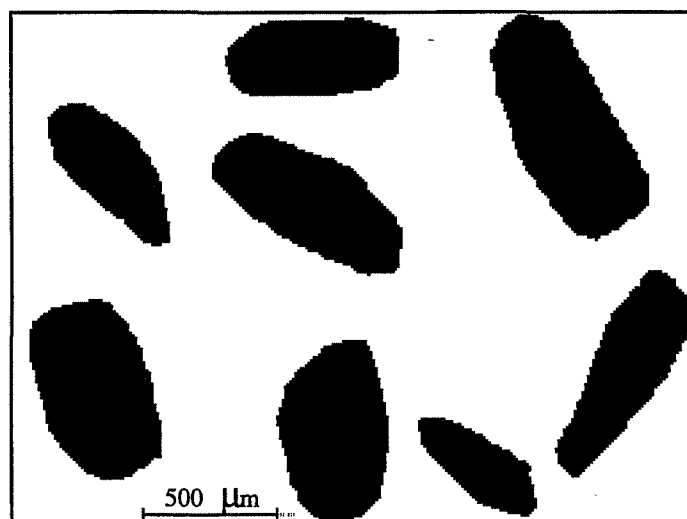
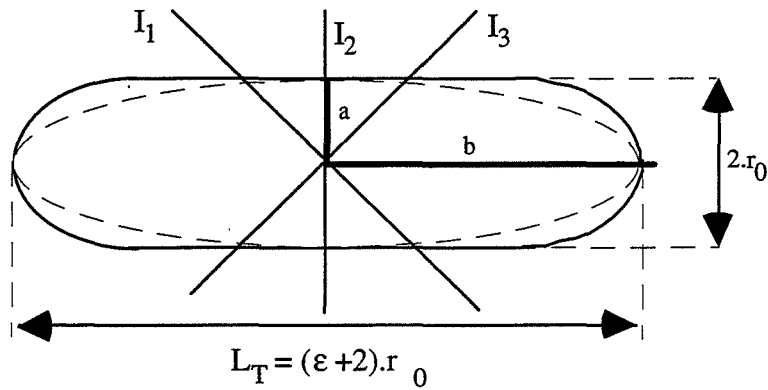


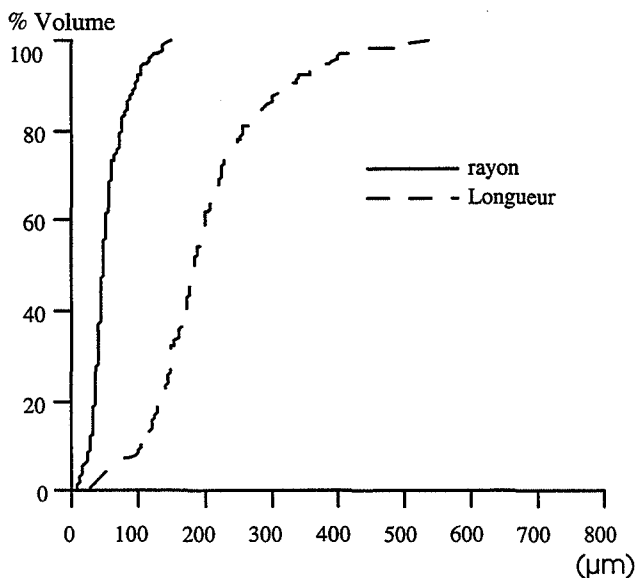
Figure II.27 : Image binaire des grains observés



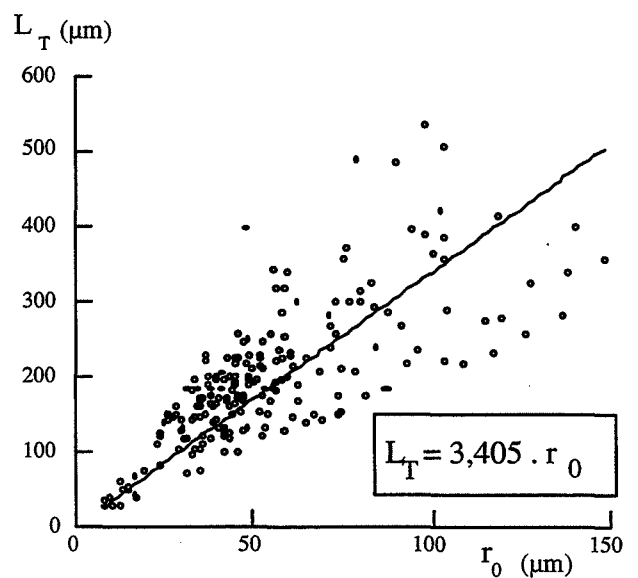
**Schéma II.28** : Représentation géométrique d'un grain de sulfate de lithium monohydraté

Nous avons observé la classe  $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$  du sulfate de lithium monohydraté au grossissement  $\times 10$ . L'image donne alors la représentation du grain selon le plan de coupe axial. A l'aide des trois intercepts  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  représentés sur la figure II.28, nous pouvons déterminer les deux axes  $a$  et  $b$ , en trait gras, d'une ellipse, en pointillés, sur la figure II.28 (calculs en Annexe C), passant par les extrémités de ces segments. En supposant que les grains aient une géométrie de cylindre à extrémités hémisphériques, en trait plein sur la figure II.28, donc proche de l'ellipse, nous pouvons déterminer le rayon  $r_0$  qui est égal à l'axe  $a$  et la longueur totale  $L_T$  qui est égal à  $2b$ . Nous définissons alors le paramètre de longueur  $\epsilon$  tel que :

$$L_T = (\epsilon + 2) \cdot r_0$$



**Figure II.29** : Répartition des rayons et des longueurs des grains pour le sulfate de lithium monohydraté



**Figure II.30** : Relation  $L_T = f(r_0)$  pour les grains de sulfate de lithium monohydraté



La figure II.29 représente ainsi la répartition des rayons  $r_0$  et des longueurs  $L_T$  des grains de la classe  $100 < \emptyset < 200 \mu\text{m}$  observés sur le sulfate de lithium monohydraté (mesure sur 200 grains). De plus, la relation  $L_T = f(r_0)$  nous donne le paramètre  $\varepsilon$  moyen (figure II.30).

Nous obtenons ainsi pour la classe  $100 < \emptyset < 200 \mu\text{m}$  du sulfate de lithium monohydraté le rayon moyen  $r_0$  des grains et le paramètre de longueur  $\varepsilon$  moyen :

$$r_0 = 68 \mu\text{m}$$

$$\varepsilon = 1,4$$

Remarque : La forme géométrique du cylindre à extrémité hémisphérique est choisie en raison de l'observation visuelle des grains et sera utilisée pour la modélisation géométrique.

### II.A.3.3 - Surfaces spécifiques

Nous avons mesuré la surface spécifique de nos poudres tamisées par la méthode B.E.T. à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote ou du krypton - dans le cas de surfaces faibles - à une température de 77 K sur un appareil "ASAP 2000" de "Micromeritics".

Pour le sulfate de lithium monohydraté, nous avons utilisé l'adsorption du krypton. Nous obtenons de faibles valeurs de la surface spécifique (tableau II.2). Pour la classe  $100 < \emptyset < 200 \mu\text{m}$ , cette surface spécifique mesurée ( $0,067 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est supérieure à celle calculée suite à l'observation microscopique ( $0,018 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Mais, cette dernière représente une moyenne et suppose des grains de formes parfaitement régulières et de surfaces totalement lisses. Ces faibles valeurs de surface ne doivent représenter que la surface des grains, ce qui laisse supposer que nous n'avons pas de porosité intragranulaire.

Solides	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $100 < \emptyset < 200 \mu\text{m}$	0,067
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\emptyset > 800 \mu\text{m}$	0,009

Tableau II.2 : Surfaces spécifiques en  $\text{m}^2/\text{g}$  de deux classes de tamisage du sulfate de lithium monohydraté

Pour les carbonates, nous obtenons les valeurs des surfaces spécifiques par l'adsorption d'azote dans le tableau II.3, où nous rappelons aussi la forme observée des grains pour chaque solide (§ II.A.3.1). Ceci nous permet de calculer un rayon initial moyen. Dans le cas du carbonate "PCC", nous retrouvons une taille initiale proche des petites aiguilles et non celle des "oursins". En effet, la surface spécifique mesurée est celle accessible aux gaz. C'est celle-là qui nous intéresse pour l'étude de la décomposition des solides. Le rayon moyen initial ainsi calculé est donc un rayon équivalent à cette surface. Il est différent du rayon moyen obtenu à partir des courbes de répartition granulométrique, ce dernier étant plutôt représentatif de la taille des agglomérats.

Solides	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Forme des grains	r <sub>0</sub> (µm)
"PCC"	7,6	"oursin"	0,15
"scoralite cubique"	0,4	cube	2,2
"scoralite scalénoédrique"	5,7	aiguille	0,13
"scoralite amorphe"	27,7	sphère	0,04
"Gunduz"	1,0	sphère	1,1
"Rety"	2,4	sphère	0,5
"Beroun"	1,9	sphère	0,6
"Dornap"	2,7	sphère	0,4

**Tableau II.3** : Surfaces spécifiques en m<sup>2</sup>/g et rayons moyens des grains en µm pour les différents carbonates de calcium

#### **II.A.4 - Récapitulation sur la caractérisation des solides étudiés**

Nous avons vérifié que les solides présentaient la phase sulfate de lithium monohydraté et la phase calcite. Les impuretés qu'ils contiennent sont peu détectables par diffraction des rayons X.

Ces différents solides sont composés de grains de tailles diverses, que nous supposons non poreux. La connaissance de la forme des grains et de leur taille initiale sera nécessaire pour une modélisation géométrique de la cinétique des transformations.

Comme nous le récapitulons dans le tableau II.4, pour l'étude de leur décomposition, nous conservons une classe de tamisage des grains (2<sup>ème</sup> colonne du tableau

II.4), ce qui permet de travailler sur des échantillons de granularité la plus homogène et resserrée possible. Par la mesure des surfaces spécifiques (3<sup>ème</sup> colonne du tableau II.4), nous calculons un rayon moyen initial (5<sup>ème</sup> colonne du tableau II.4) pour les carbonates en tenant compte de la forme des grains (4<sup>ème</sup> colonne du tableau II.4). Dans le cas du sulfate de lithium monohydraté, nous considérons les grains comme étant des cylindres à extrémités hémisphériques et non des sphères, d'où l'obligation de mesurer deux dimensions caractéristiques des grains par une observation microscopique (5<sup>ème</sup> colonne du tableau II.4).

Solides	Classe de tamisage ( $\mu\text{m}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Choix de la forme des grains choisie	$r_0$ calculé ( $\mu\text{m}$ )
sulfate de lithium monohydraté	$100 < \varnothing < 200$	0,018 (calculée)	cylindre à extrémités hémisphérique	$r_0 = 68 \mu\text{m}$ $\varepsilon = 1,4$
“PCC”	$\varnothing < 20$	7,6	sphère	0,15
“scoralite cubique”	$\varnothing < 45$	0,4	sphère	2,2
“scoralite scalénoédrique”	$\varnothing < 20$	5,7	aiguille	0,13
“scoralite amorphe”	$\varnothing < 100$	27,7	sphère	0,04
“Gunduz”	$\varnothing < 60$	1,0	sphère	1,1
“Rety”	$\varnothing < 20$	2,4	sphère	0,5
“Beroun”	$\varnothing < 20$	1,9	sphère	0,6
“Dornap”	$\varnothing < 20$	2,7	sphère	0,4

Tableau II.4 : Classe de tamisage, surface spécifique, forme et rayon moyen des grains pour les différents solides étudiés

## **II.B - Etude cinétique de décomposition des solides**

Nous cherchons à étudier la cinétique des réactions de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et de décomposition du carbonate de calcium. Les expériences sont effectuées en isotherme avec respectivement une pression partielle de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone fixée.

En étudiant les conditions de l'équilibre thermodynamique des réactions, nous pouvons déterminer les conditions et le mode opératoire pour réaliser l'étude cinétique. Nous suivons l'évolution de la réaction par la perte de masse en fonction du temps. Nous faisons varier les conditions opératoires (pression, température) pour obtenir des faisceaux de courbes cinétiques et de vitesse, ce qui permet de déterminer l'influence de la pression du gaz produit par la transformation et de la température sur la vitesse de la réaction.

Cette partie est consacrée uniquement à la poudre de sulfate de lithium monohydraté de la classe de tamisage  $100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$  et à la poudre du carbonate "PCC" de la classe de tamisage  $\varnothing < 20 \mu\text{m}$ .

### **II.B.1 - Obtention des courbes cinétiques et de vitesse**

#### **II.B.1.1 - Analyse thermogravimétrique**

Les expériences sont réalisées dans une thermobalance symétrique "MTB 10-8" de "Setaram", initialement équipée avec un four symétrique "fs1000" de "Setaram" dans lequel la régulation de la température n'est pas adaptée pour des valeurs inférieure à 100 °C.

L'étude de la cinétique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté nécessite de réaliser des expériences à des températures inférieures à 100 °C [18 et 19]. Nous avons donc installé un système de chauffage par circulation d'huile thermorégulée dans des tubes à double parois (cf. Annexe B). Il a été vérifié, par une mesure continue de la température à l'intérieur de ces tubes, que le transfert de chaleur se réalise suffisamment bien pour admettre que la température de consigne du bain thermostaté et celle à l'intérieur des tubes sont identiques.

### II.B.1.1.1 - Choix des conditions opératoires

#### a) Etude thermodynamique

Les données thermodynamiques de la littérature [55] (Annexe A) permettent de tracer les variations de la pression d'équilibre en vapeur d'eau en fonction de la température pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté (en trait plein). Ce diagramme (figure II.31) permet de déterminer le domaine de stabilité du sulfate de lithium monohydraté et montre le chemin thermodynamique choisi pour réaliser les expériences (en trait pointillé) : l'échantillon est d'abord placé (1) sous une pression de vapeur d'eau de 10 kPa, supérieure à la pression d'équilibre de 9333 Pa, puis la température est élevée à la valeur de 80 °C, ce qui amène au point (2), la pression est finalement abaissée à la valeur voulue pour l'expérience, domaine (3).

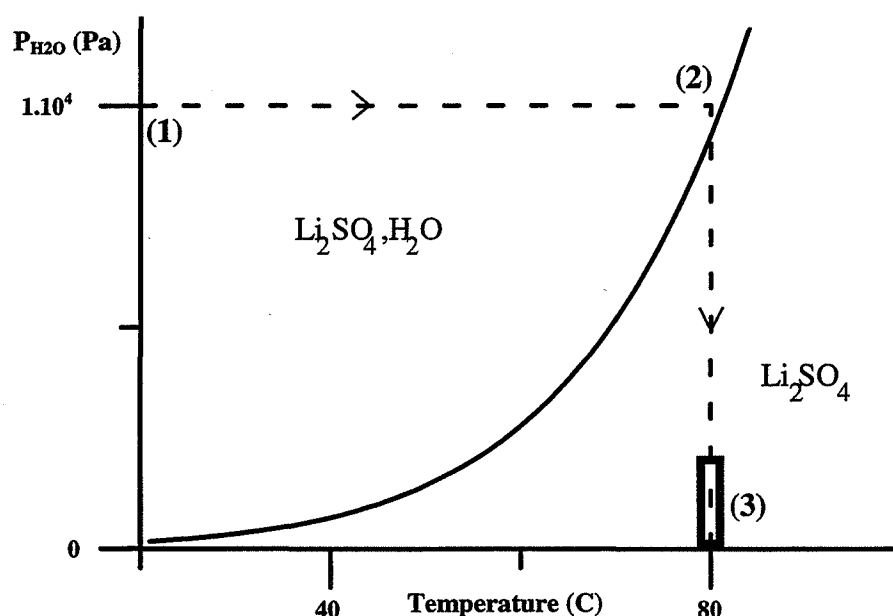
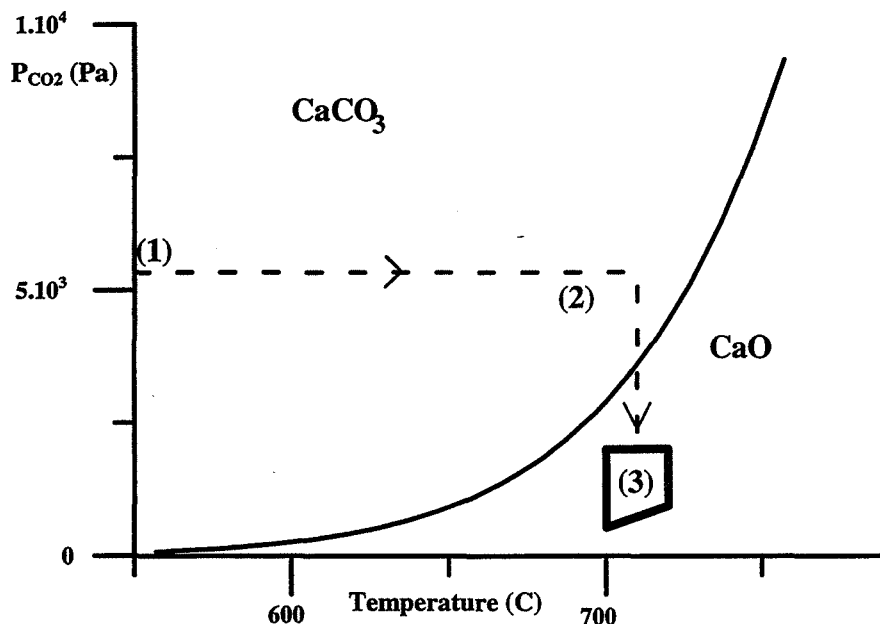


Figure II.31 : Diagramme d'équilibre thermodynamique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

Pour l'étude de la cinétique de la réaction, nous choisissons de nous placer loin de l'équilibre, afin de ne pas subir l'influence de la réaction inverse. A la température de 80 °C, la pression d'équilibre en eau étant de 9333 Pa, nous pouvons ainsi travailler sur une large gamme de pression (100 à 2000 Pa, domaine (3) sur la figure II.31).

Pour la décomposition du carbonate de calcium, la figure II.32 donne les variations de la pression d'équilibre en dioxyde de carbone en fonction de la température (en trait plein) et montre le chemin thermodynamique choisi pour réaliser les expériences (en trait pointillé) : l'échantillon est d'abord placé (1) sous une pression de dioxyde de carbone de 5333 Pa, supérieure à la pression d'équilibre de 2800 Pa à 700 °C, puis il est chauffé jusqu'à la température voulue pour l'expérience, ce qui amène au point (2), la pression est finalement abaissée à la valeur choisie pour l'expérience, domaine (3). Nous sommes limités par les possibilités du four de la thermobalance, ainsi nous restons près de l'équilibre dans un domaine plus restreint de pression de dioxyde de carbone (533 à 2000 Pa·domaine (3) sur la figure II.32).



**Figure II.32** : Diagramme d'équilibre thermodynamique de la décarbonatation du carbonate de calcium

#### b) Définition du mode opératoire

L'échantillon est placé sous une forte pression de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone respectivement 10 et 5,33 kPa (point (1) des figures II.31 et II.32), plus élevée que la pression d'équilibre des transformations, puis la température est élevée à la valeur voulue (point (2) des figures II.31 et II.32). Quand celle-ci est bien stabilisée, la pression pour l'essai est imposée grâce à un pompage rapide (domaine (3) des figures II.31 et II.32), le régime transitoire des conditions expérimentales est alors le plus court possible (30 s).

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, la pression de vapeur d'eau est fixée par la méthode du point froid, ce qui permet ainsi d'avoir un système ouvert par rapport à la vapeur d'eau et sa pression partielle sera maintenue constante. Nous utilisons des échantillons de masse 25 mg.

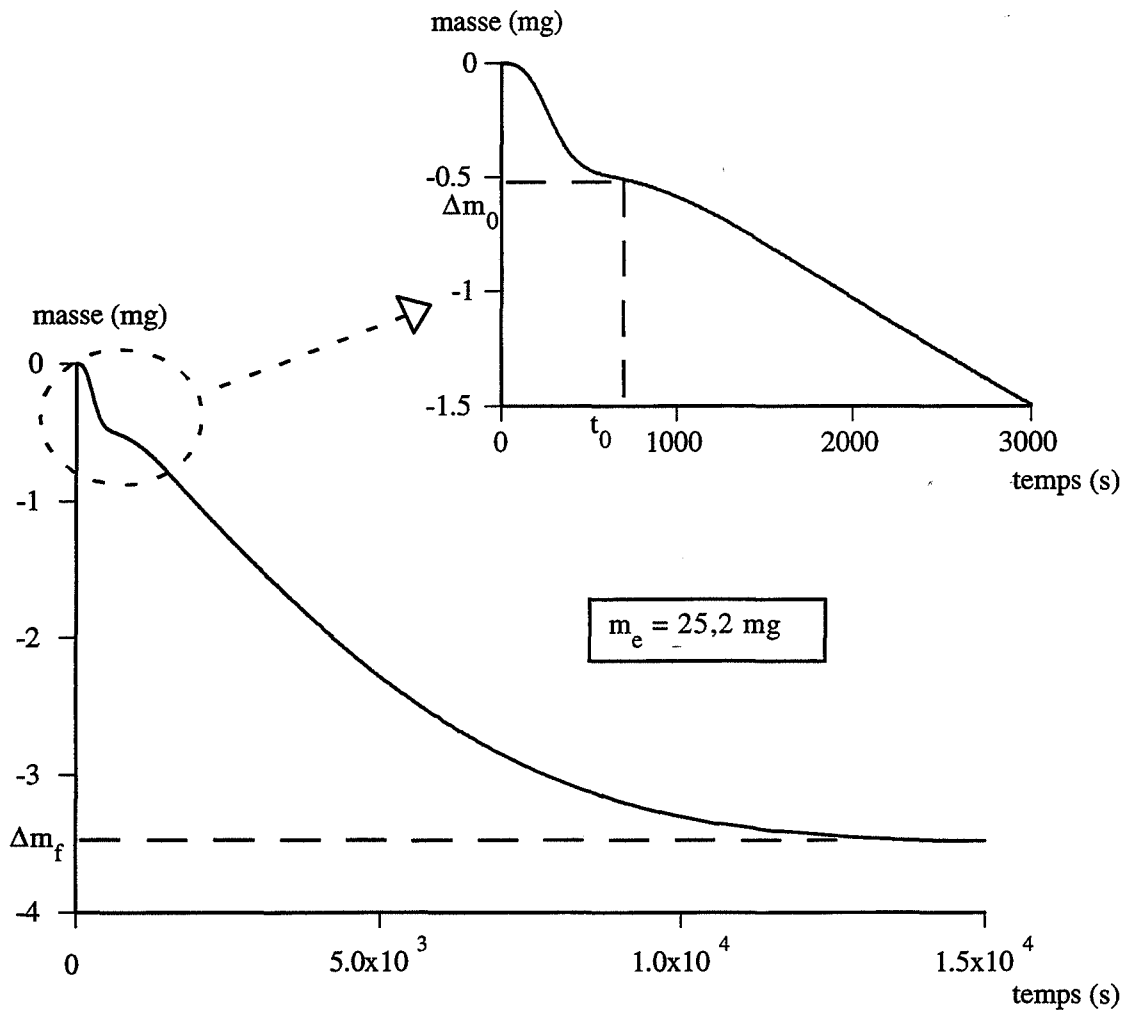
Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium, cette transformation produit du dioxyde de carbone. Le système étant fermé par rapport à la pression de dioxyde de carbone (fixée au début de l'expérience) la remontée de pression doit être négligeable, ce qui oblige à utiliser de petits échantillons (5 mg) et fixe une limite inférieure de la pression de dioxyde de carbone (533 Pa).

#### II.B.1.1.2 - Courbes de perte de masse : bilans massiques

##### a) Bilans massiques

La balance, reliée à une acquisition informatique, fournit la perte de masse expérimentale en fonction du temps expérimental  $\Delta m_{\text{exp}} = f(t_{\text{exp}})$ .

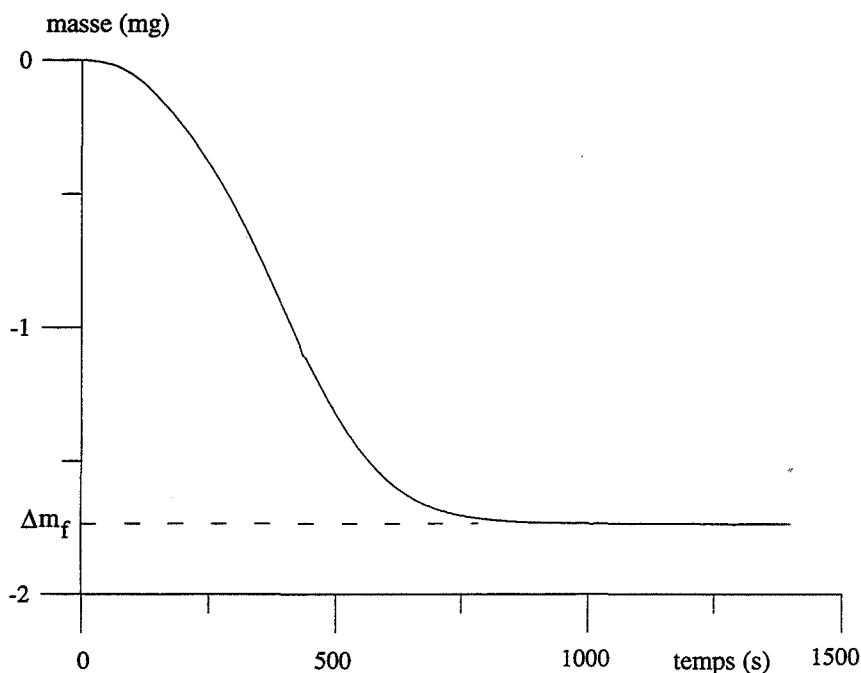
Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, le tracé d'une courbe sur la figure II.33 montre une première perte de masse jusqu'à  $t_0$  repérée par la valeur  $\Delta m_0$ , puis une courbe sigmoïde, pour finir par un palier de valeur  $\Delta m_f$ . La perte de masse théorique est de 14,07 %. Pour nos expériences (Annexe B), nous aboutissons, en moyenne, à un pourcentage de perte de masse totale de 15,04 % à 1,5 % près (sur 18 essais). Or, sans tenir compte de la première perte  $\Delta m_0$  de masse, nous obtenons un pourcentage de perte de masse de 14 % à 2,8 % près en moyenne sans influence de la pression de vapeur d'eau. On remarque que plus la pression de vapeur d'eau imposée est faible, plus la première perte de masse  $\Delta m_0$  est importante. On peut supposer que cette dernière est due à une désorption de l'eau physisorbée à la surface du solide et elle n'a pas à être prise en compte pour la transformation.



**Figure II.33** : Perte de masse au cours du temps sous une pression de vapeur d'eau de 133 Pa pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80°C

Pour le carbonate de calcium "PCC", nous avons fait varier la pression de dioxyde de carbone de 533 à 2000 Pa à 700 °C et de 933 à 2000 Pa à 720 °C. Nous avons enregistré les variations de la masse au cours de l'expérience (figure II.34), quand la température est stable et la pression de dioxyde de carbone pour l'expérience est fixée. A partir de cet instant  $t_0$ , le pourcentage de perte de masse est en moyenne de 43,6 % à 0,5 % près et n'est pas influencée par la pression (Annexe B). Comme la perte de masse théorique est de 44 % pour la décomposition du carbonate de calcium, le bilan massique expérimental est représentatif de la transformation. La courbe de perte de masse présente aussi une allure sigmoïde.





**Figure II.34 :** Perte de masse au cours du temps sous une pression de dioxyde de carbone de 800 Pa pour la décarbonation du carbonate de calcium à 700°C

**b) Définition de l'instant zéro de la réaction.**

La perte de masse obtenue directement par l'acquisition du signal de la thermobalance est recalculée pour que  $\Delta m$  soit nul à l'instant initial de la transformation.

Dans le cas du carbonate de calcium, cet instant initial est défini par l'instant  $t_0$  où nous imposons la pression de dioxyde de carbone pour l'expérience. Nous avons vu qu'alors la perte de masse finale  $\Delta m_f$  correspond à la perte de masse théorique de la réaction.

Toutefois, au moment où nous imposons la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation, nous observons d'abord une première perte de masse  $\Delta m_0$ . Nous supposons que celle-ci est due à la désorption. Pour une pression de vapeur d'eau de 133 Pa (cas le plus défavorable), elle correspond 1,61 % de la masse de l'échantillon  $m_e$ , ce qui montre une quantité d'eau adsorbée supérieure à une monocouche d'après la surface de l'échantillon (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ). Ce résultat n'est pas surprenant du fait de la forte polarité de l'eau et de sa capacité à s'adsorber en multicouches [81].

Nous expliquons ainsi la première perte de masse par une désorption d'eau physisorbée à la surface du sulfate de lithium monohydraté. Elle ne fait pas partie du bilan

massique de la transformation mais peut néanmoins influencer l'état de surface du solide. Elle est surtout gênante pour déterminer l'instant  $t_0$  du début de la déshydratation. En effet après celle-ci, la courbe de perte de masse présente un ralentissement, puis une allure sigmoïdale due à la transformation.

L'instant  $t_0$  est déterminé à la fin de la première perte de masse, quand la vitesse est la plus proche de zéro. Cela définit en même temps la première perte de masse  $\Delta m_0$ . La perte de masse finale  $\Delta m_f$  est obtenue, elle aussi, lorsque la vitesse est nulle.

Nous changeons alors de référentiel en prenant comme valeurs initiales  $t_0$  et  $\Delta m_0$ . A partir du temps expérimental  $t_{\text{exp}}$  et de la perte de masse expérimentale  $\Delta m_{\text{exp}}$ , nous aurons alors le temps corrigé  $t_{\text{corr}} = t_{\text{exp}} - t_0$  et la perte de masse corrigée  $\Delta m_{\text{corr}}(t_{\text{corr}}) = \Delta m_{\text{exp}}(t_{\text{corr}}) - \Delta m_0$  pour  $t_{\text{corr}}$  positif. Par la suite, pour plus de facilité, ces valeurs seront appelées respectivement  $t$  et  $\Delta m(t)$ .

### **II.B.1.2 - Vérification des hypothèses expérimentales**

Nous avons supposé que nos expériences se déroulent dans des conditions isothermes et isobares. Il est important de vérifier que, du fait de son endothermicité, la réaction n'entraîne pas un abaissement de la température de l'échantillon. De même, nous nous assurons que la pression totale n'a pas d'influence sur le système.

#### **II.B.1.2.1 - Stabilité de la température de l'échantillon**

Pour des réactions endothermiques, comme dans notre cas, l'échantillon risque de subir un effet d'auto-refroidissement. C'est-à-dire que si le flux énergétique du réacteur est trop faible, on peut s'attendre à une diminution de la température à l'interface réactionnelle  $T_I$  par rapport à la valeur affichée et contrôlée au voisinage de l'échantillon  $T_E$  dans le réacteur. La figure II.35 montre ainsi le profil de température, courbe  $T(x)$ , envisageable entre la paroi du tube et le cœur des grains de l'échantillon. Nous devons vérifier si nos conditions expérimentales permettent de conserver une température constante de l'échantillon.

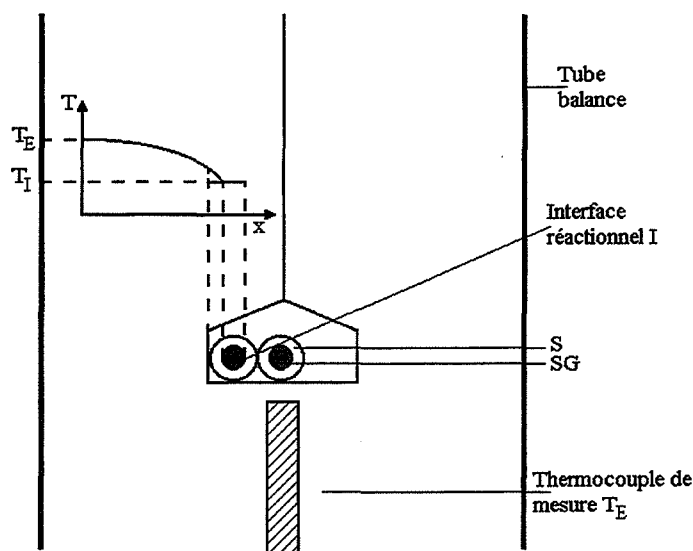


Figure II.35 : Schéma du profil de température de l'échantillon dans la balance

L'échange thermique entre l'interface réactionnelle et les parois du tube du réacteur est réalisé par conduction, convection et rayonnement. Le flux de chaleur issu des parois est la somme de ces trois composantes (détail des calculs en Annexe C) :

$$\frac{dQ_T}{dt} = \frac{dQ_{\text{cond}}}{dt} + \frac{dQ_{\text{conv}}}{dt} + \frac{dQ_{\text{ray}}}{dt} \quad (\text{II.1})$$

Il doit être suffisant pour compenser le flux consommé par la réaction :

$$\frac{dQ_R}{dt} = \Delta_r H \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\text{max}} \quad (\text{II.2})$$

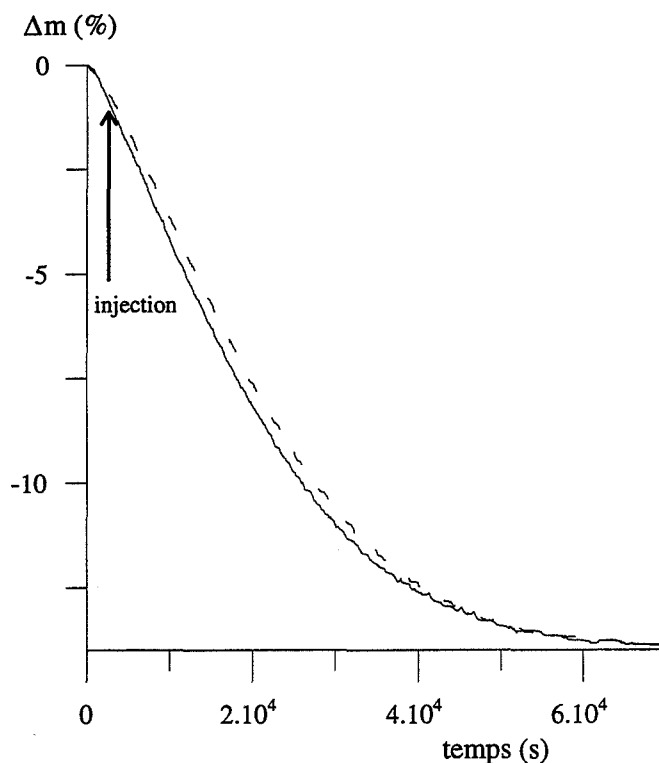
où  $\Delta_r H$  est l'enthalpie de la réaction et  $(dn/dt)_{\text{max}}$  la vitesse maximale de la réaction pour une pression donnée (en  $\text{mol.s}^{-1}$ ).

Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C sous 533 Pa (conditions les plus défavorables), la transformation consomme au maximum 0,064 W dans ces conditions expérimentales. Les échanges thermiques par rayonnement et conduction sont prépondérants et valent respectivement 0,063 W et 0,002 W pour un écart de température de 2 °C (incertitude sur la température du four). L'auto-refroidissement de l'échantillon n'est donc pas à envisager.

Dans le cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80 °C sous 120 Pa (conditions les plus défavorables), la transformation consomme au maximum  $4,5 \cdot 10^{-4}$  W, car les conditions expérimentales entraînent de faibles vitesses de réactions. Bien que l'on soit à une faible température, ce sont encore les échanges thermiques par rayonnement et conduction qui sont prépondérants. Ils sont égaux respectivement à  $3,7 \cdot 10^{-4}$  W

pour un écart de température de 0,25 °C. L'auto-refroidissement de l'échantillon n'est pas, là aussi, à envisager.

### II.B.1.2.2 - Influence de la pression totale



**Figure II.36** : Influence de la pression totale sur les courbes  $\Delta m(t)$  pour (—) 666 Pa de vapeur d'eau et (-----) 666 Pa de vapeur d'eau avec un ajout de 1333 Pa d'hélium après une heure ( $3600$  s)

Lors des essais de déshydratation, il est apparu que la pression totale augmentait en fonction du temps. C'est-à-dire, pour une pression fixée à 666 Pa, elle passe à 1333 Pa en 48h ( $1,7 \cdot 10^5$  s). Or, le ballon d'eau reste ouvert tout au long de l'expérience, donc il sert de régulateur sur la pression partielle d'eau et celle-ci n'augmente pas. Si nous sommes restés longtemps (une semaine) en vide secondaire avant l'essai, cette remontée de la pression totale est plus faible. Comme nous travaillons sous pression réduite et que nous avons des expériences de longues durées, il n'est pas impossible que se produise une désorption depuis les parois de l'appareillage, au cours du temps. On ne peut pas non plus négliger les fuites à travers les différents raccords du système.

Nous avons vérifié que la pression totale n'influait pas les résultats par injection au bout d'une heure d'hélium. La figure II.36 montre ainsi que le pourcentage de

perte de masse évolue de la même manière au cours du temps avec ou sans hélium. L'évolution de la pression totale au cours du temps ne perturbe donc pas la déshydratation.

En revanche pour la décarbonatation, nous sommes en système fermé par rapport au dioxyde de carbone. La décomposition du carbonate de calcium entraîne donc une remontée de la pression totale dans la thermobalance. Nous compensons cette remontée par l'utilisation d'échantillons de faible masse initiale (5 mg). Nous observons une augmentation de la pression de 30 Pa en fin d'expérience. Nous nous limitons alors à des pressions de dioxyde de carbone supérieures à 533 Pa, pour que l'augmentation relative reste négligeable.

### **II.B.1.3 - Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues**

Nous pouvons alors définir le degré d'avancement de la réaction :

$$\alpha = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_f} \quad (\text{II.3})$$

avec :  $\alpha$  degré d'avancement expérimental

$\Delta m(t)$  perte de masse à l'instant  $t$

$\Delta m_f$  perte de masse finale

L'avancement  $\xi(t)$  est relié au degré d'avancement au moyen du nombre initial de moles  $n_0$ , qui est exprimé en fonction de la masse réelle d'échantillon impliquée dans la réaction ( $m_e - \Delta m_0$ ) et de la masse molaire  $M_A$  :

$$\xi(t) = n_0 \alpha(t) \text{ avec } n_0 = \frac{m_e - \Delta m_0}{M_A} \quad (\text{II.4})$$

avec  $m_e$  la masse de l'échantillon introduit dans la balance et  $\Delta m_0$  la perte de masse due à la désorption des espèces en surface des solides initiaux.

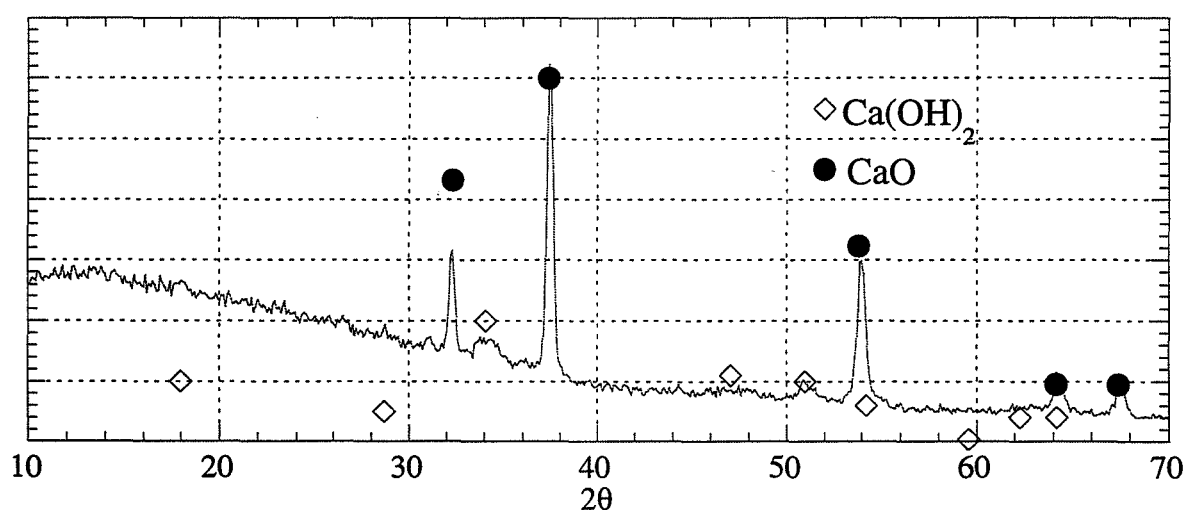
A l'aide d'un logiciel de traitement numérique, nous appliquons une régression polynomiale sur la courbe  $\alpha(t)$ , pour obtenir un polynôme de degré 10. En dérivant celui-ci, nous obtenons la vitesse de la réaction en fonction du temps. Dans le cas des poudres étudiées, nous avons des courbes cinétiques avec un point d'inflexion. Les courbes de vitesse présentent alors un maximum.

## II.B.2 - Observations des produits obtenus

Les produits issus des réactions de décomposition ont été analysés par diffraction des rayons X et observés par diverses techniques microscopiques.

### II.B.2.1 - Identification de la phase des produits obtenus

L'échantillon issu de la décomposition dans la thermobalance du carbonate de calcium a été analysé par diffraction des rayons X (figure II.37). Le diffractogramme présente la phase oxyde de calcium (fiche JCPDS 37-1497) et la phase di-hydroxyde de calcium (fiche JCPDS 1-1079). Le produit de la transformation est bien cristallisé et le carbonate de calcium, sous forme calcite, n'est plus apparent. La phase di-hydroxyde est apparue, car l'oxyde de calcium s'hydrate pendant la mesure à l'air ambiant. On retrouve le même diffractogramme pour toutes les valeurs de pressions de dioxyde de carbone (800 et 1200 Pa) imposées pendant la décomposition.



**Figure II.37** : Diffractogramme du solide obtenu après la décomposition du carbonate de calcium

Comme le sulfate de lithium monohydraté est la phase stable à l'ambiante, le produit de sa transformation se réhydrate dès la sortie de la thermobalance. Nous avons alors utilisé une cellule chauffante pour l'analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon non transformé de sulfate de lithium monohydraté. Nous avons réalisé une montée en température jusqu'à 100 °C sous balayage d'hélium. Le diffractogramme initial (25 °C) montre bien la phase hydrate. A 100 °C, après 45 minutes, la phase anhydre  $\alpha$  monoclinique (fiche JCPDS

20-640) apparaît mélangée à l'hydrate (figure II.38). Cette dernière phase disparaît après encore 30 minutes à 100 °C.

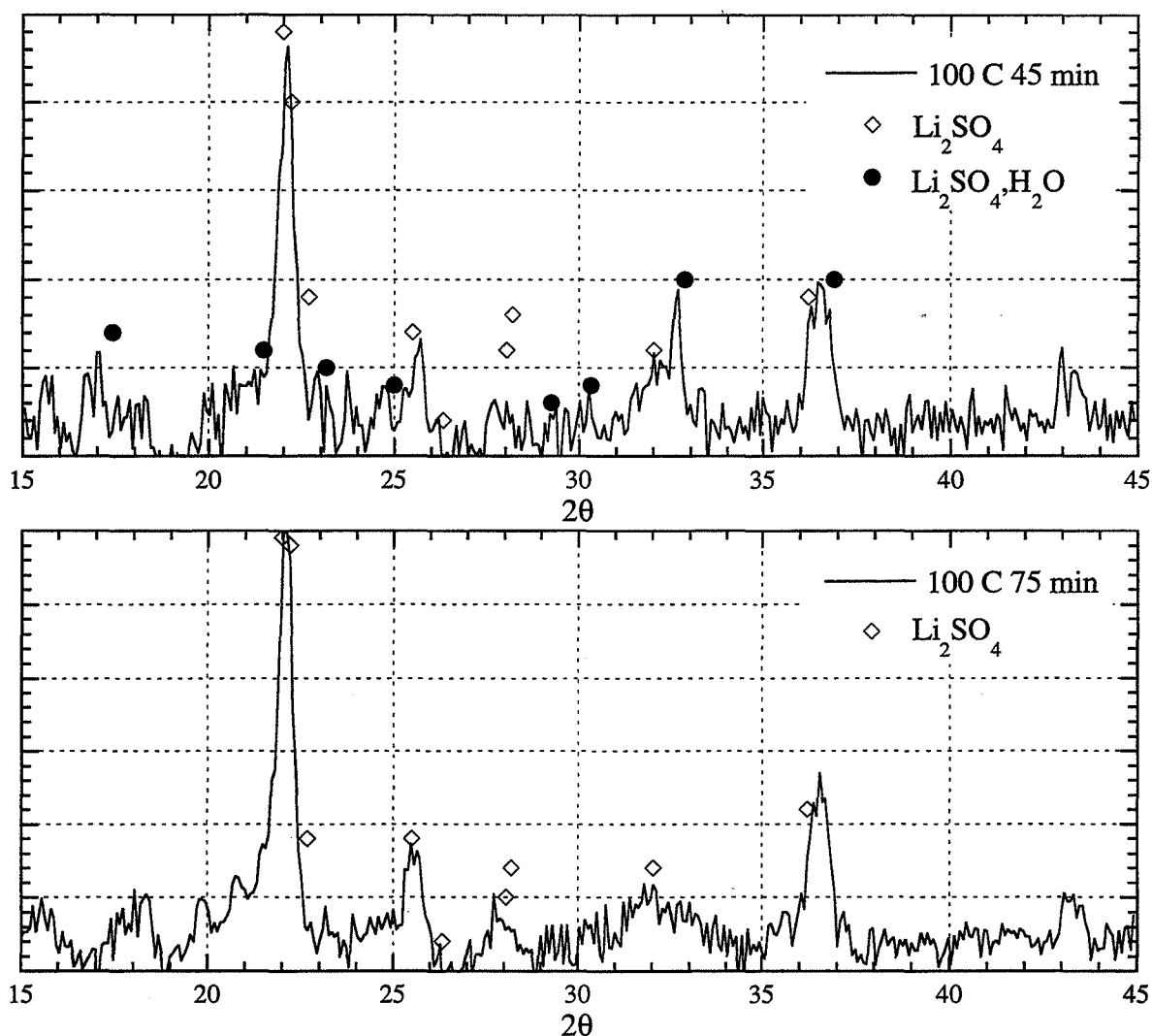


Figure II.38 : Diffractogrammes dans la cellule chauffante d'un échantillon de sulfate de lithium monohydraté pendant sa déshydratation

Nous concluons que les réactions étudiées sont bien celles attendues d'après les phases obtenues et qu'elles sont complètes d'après le bilan massique.

### II.B.2.2 - Aspects morphologiques des transformations

En fin de déshydratation, nous obtenons une poudre plus fine, avec des grains qui se désagrègent facilement. L'observation au M.E.B. de la surface à un fort grossissement (clichés II.39 à II.41) montre une évolution de celle-ci. La figure II.39 représente la surface

d'un grain non transformé, celle-ci apparaît bien lisse avec de petites particules en surface plus ou moins incluses dans le grain. La figure II.40 montre une évolution de la surface du grain, quand celui-ci est déshydraté pour un degré d'avancement  $\alpha=0,2$ , de parfaitement lisse, pour l'hydrate, à un aspect de plus en plus fissuré avec la formation de petites particules de l'anhydre.

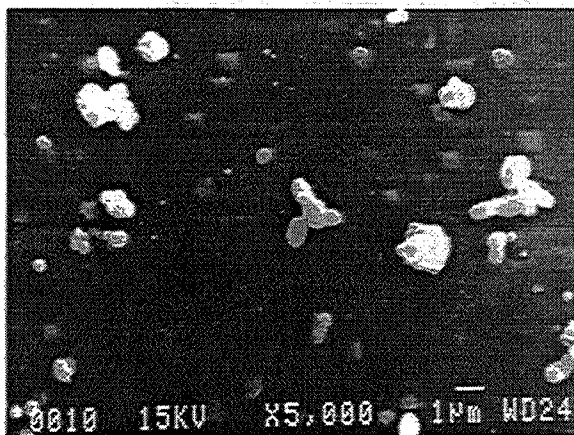


Figure II.39 : Photo MEB de la surface d'un grain de sulfate de lithium monohydraté non transformé

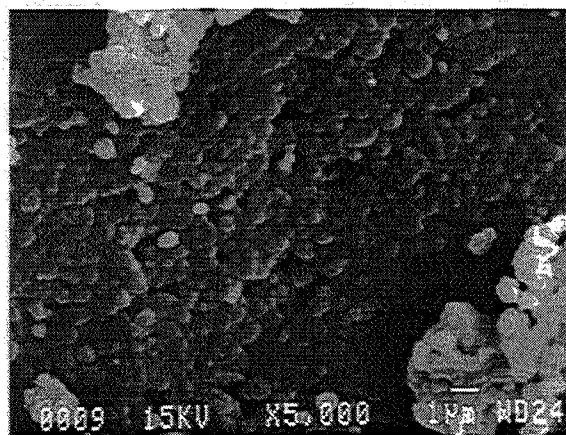


Figure II.40 : Photo MEB de la surface grain de sulfate de lithium monohydraté transformé à  $\alpha=0,2$

Quand la transformation est complète, c'est-à-dire  $\alpha=1$  (figure II.41), la surface du grain présente de petites particules de l'anhydre avec des pores de tailles plus importantes que pour  $\alpha=0,2$ . Cela peut être dû à une création de porosité du fait du coefficient d'expansion volumique de 0,78 entraînant des contraintes mécaniques.

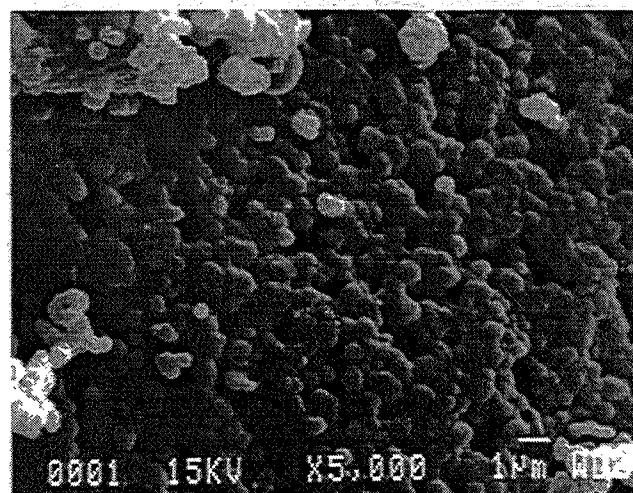


Figure II.41 : Photo MEB de la surface d'un grain de sulfate de lithium monohydraté transformé à  $\alpha=1$

Nous avons réalisé une mesure de la surface B.E.T. sur l'ASAP 2000 pour deux échantillons de produit de la déshydratation. Nous obtenons une surface bien plus importante, soit  $S_{BET} = 25,3 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , que la surface initiale de  $0,067 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les poudres, mais il n'apparaît pas de micro-porosité, le diamètre moyen des pores étant de l'ordre de 30 nm.



Dans la première partie, la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté est décrite (§ I.2.2.1 d'après A. K. Galwey [12]) par une germination rapide en surface suivie d'une croissance vers le coeur des grains. Ainsi, les grains en cours de transformation sont recouverts d'une couche continue d'anhydre.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons fait réagir un seul grain de grande taille jusqu'à  $\alpha = 0,11$  ; nous l'avons cassé et observé sa section au microscope optique (figure II.42). Nous avons observé une couche périphérique continue, différente du coeur du grain. Cette couche apparaît comme étant peu compacte et au toucher elle est friable. Il s'agit de sulfate de lithium anhydre. De plus, le coeur du grain est, lui, bien compact et n'apparaît pas comme ayant été transformé.

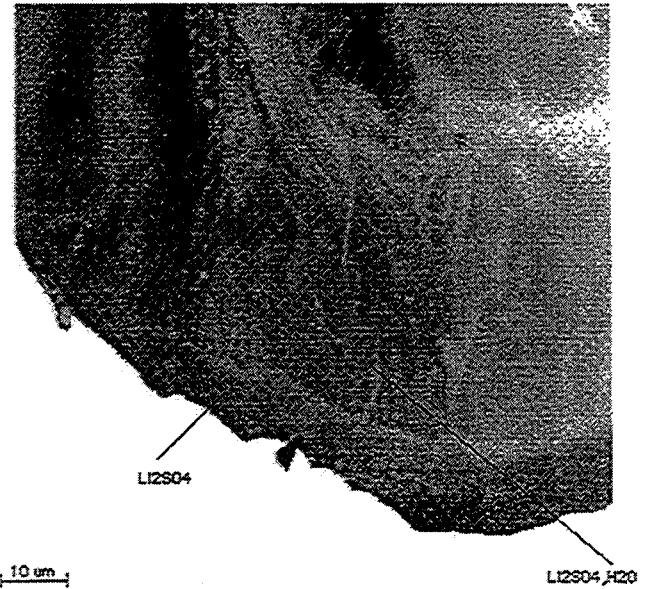
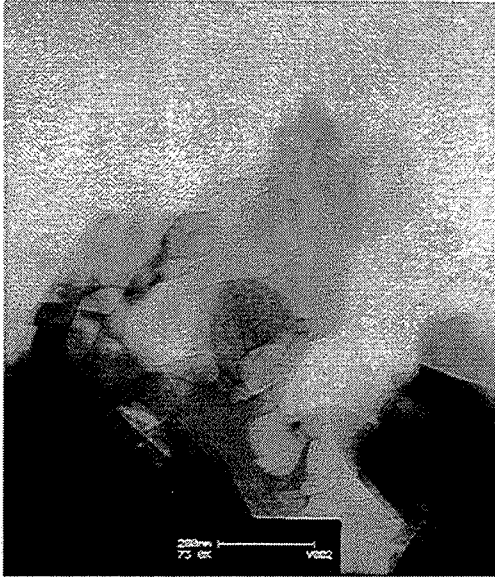


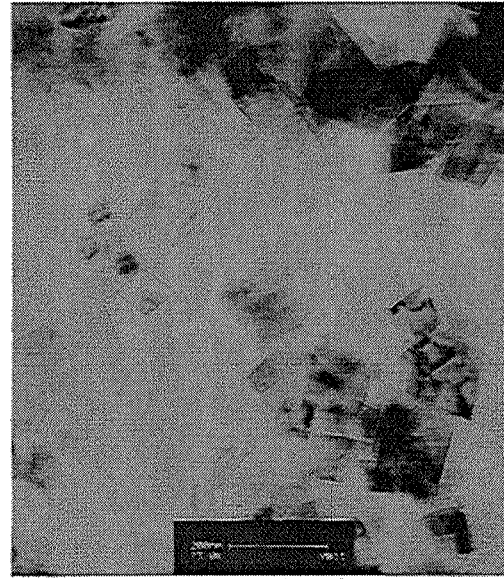
Figure II.42 : Photo au microscope optique de la coupe d'un grain de sulfate de lithium monohydraté transformé à  $\alpha=0,11$

Cette observation nous permet donc de définir un sens de développement interne de la réaction. Comme la couche périphérique est bien continue, cela vérifie l'hypothèse d'une germination en surface suivie d'une croissance radiale et il n'apparaît pas d'exnucléation du solide final.

Des observations au microscope électronique à transmission ("Philips" modèle "CM 200"), du carbonate de calcium à différents degrés d'avancement, ont été réalisées pour suivre la topologie de la transformation. Les grains du solide initial ont une taille compatible avec les mesures de granularité et les observations au M.E.B. (§ II.A.3). Il n'apparaît aucun début de transformation (cliché II.43).

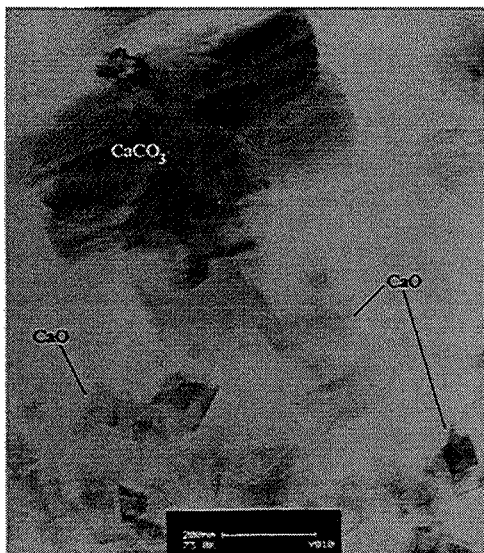


**Figure II.43** : Photo MET des grains de carbonate de calcium non transformés

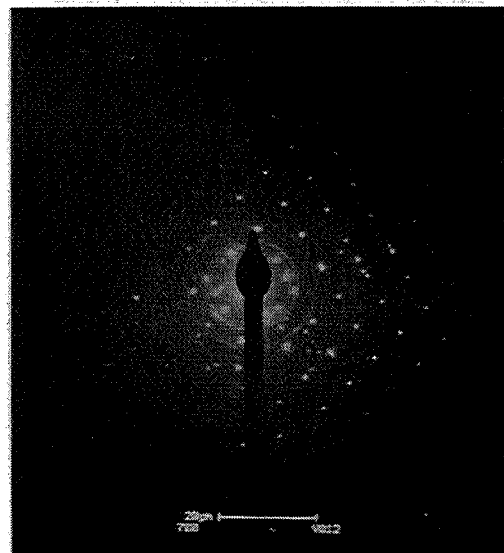


**Figure II.44** : Photo MET des grains de carbonate de calcium transformés à  $\alpha=0,1$

A un degré d'avancement de 0,1 le cliché II.44 montre de petits grains du produit final plus ou moins cubiques. Quant au cliché II.45, on aperçoit à la fois des grains du solide initial non encore transformés et des grains du produit final. Les clichés II.46 et II.47 de diffraction des électrons laissent apparaître la présence des deux phases : carbonate et oxyde de calcium (calculs en Annexe C).



**Figure II.45** : Photo MET des grains de carbonate de calcium transformés à  $\alpha=0,1$



**Figure II.46** : Cliché de diffraction des électrons de la phase carbonate de calcium

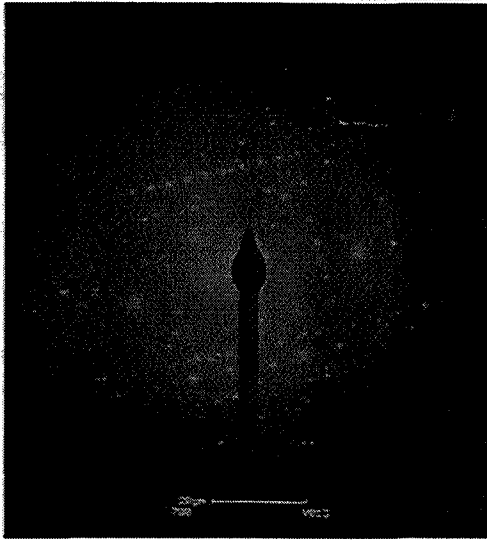


Figure II.47 : Cliché de diffraction des électrons de la phase oxyde de calcium

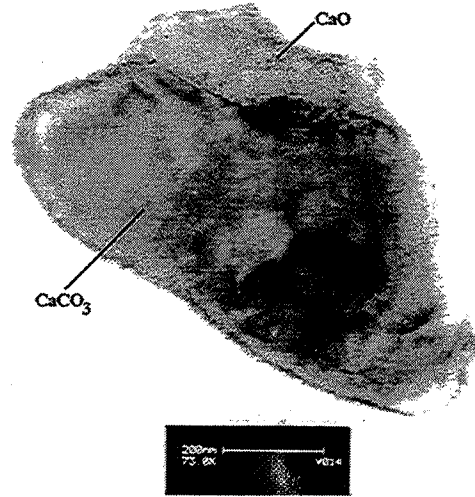


Figure II.48 : Photo MET d'un grain de carbonate de calcium transformé à  $\alpha=0,01$

A  $\alpha=0,01$  (clichés II.48 à II.51), les grains initiaux apparaissent attaqués sur certains points de leur surface et ne sont pas tous au même stade de décomposition. La figure II.48 montre un grain isolé de carbonate de calcium sur lequel un seul germe est apparu et a grossi. Les germes restent adhérents au solide initial (cliché II.48).

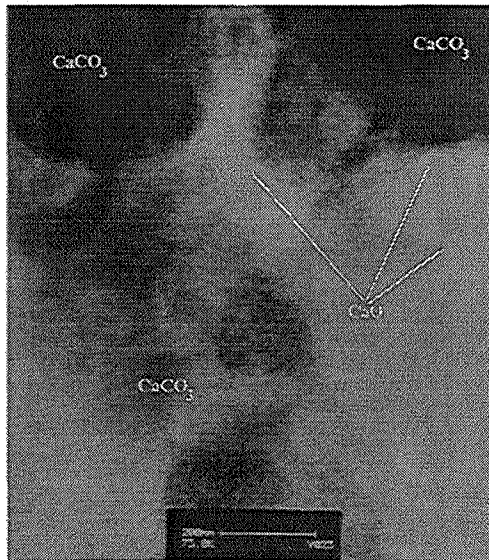


Figure II.49 : Photo MET des grains de carbonate de calcium transformés à  $\alpha=0,01$

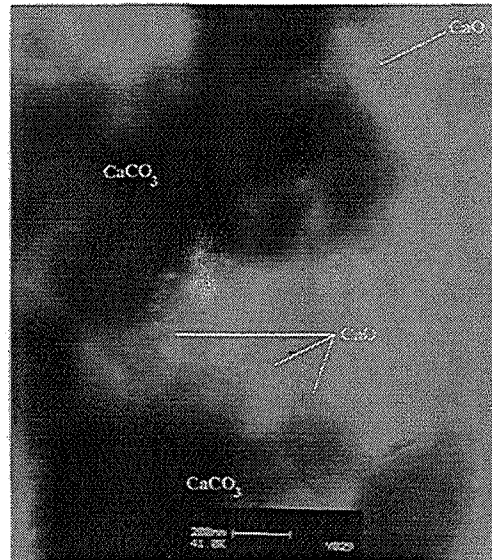
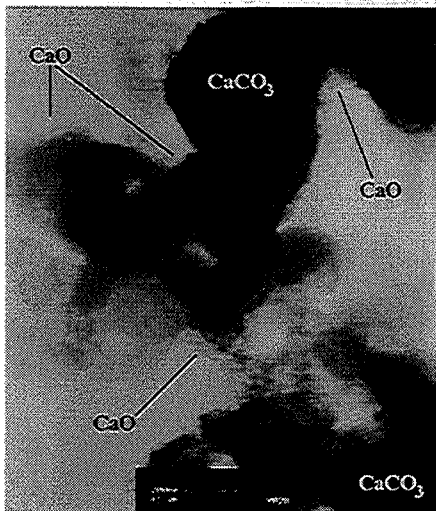


Figure II.50 : Photo MET d'un grain de carbonate de calcium transformés à  $\alpha=0,01$



**Figure II.51** : Photo MET des grains de carbonate de calcium transformés à  $\alpha=0,01$

Les petits grains, aperçus sur les clichés II.44 et II.45, sont dus à un fractionnement de l'oxyde de calcium en raison de la contraction de volume provoquée par la transformation (coefficient d'expansion volumique  $z=0,46$ ).

Nous sommes en présence d'une germination en surface des grains. Celle-ci est lente, c'est-à-dire que toute la surface des grains n'est pas recouverte instantanément dès le début de la transformation. De plus, peu de germes sont apparents en même temps sur la

surface des grains. On a une germination faible par rapport à la croissance. Ainsi il peut se former plusieurs germes à la surface d'un grain et ils ont une croissance isotropique. Les grains du carbonate de calcium n'ont pas tous le même comportement dans le temps.

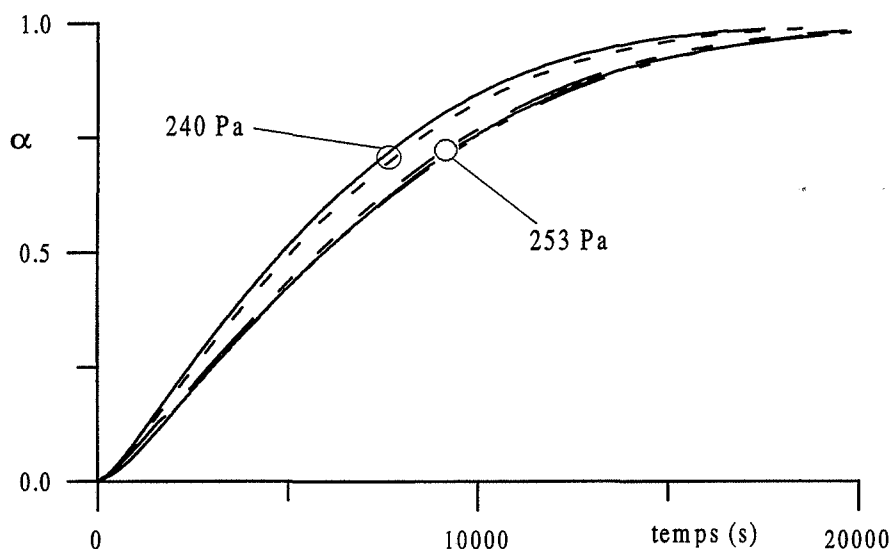
### **II.B.3 - Evolution des vitesses absolues obtenues pour la décomposition des solides**

Nous avons obtenu des faisceaux de courbes cinétiques pour chaque solide en faisant varier la pression du gaz produit par la réaction. Pour chaque pression, il a été nécessaire de reproduire l'expérience plusieurs fois, afin d'obtenir une meilleure estimation de la vitesse de décomposition.

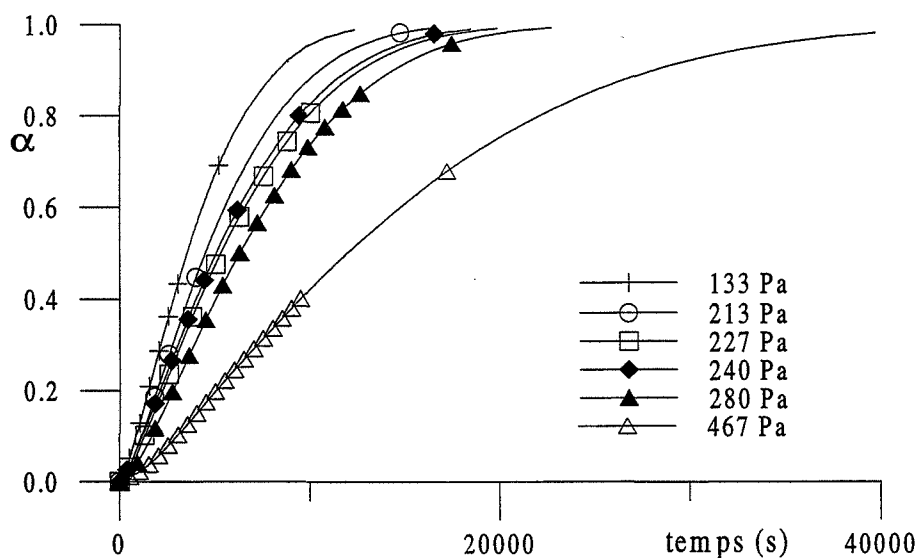
#### **II.B.3.1 - Reproductibilité des courbes cinétiques**

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, la figure II.52 montre une bonne reproductibilité des courbes cinétiques  $\alpha(t)$  pour deux pressions de vapeur d'eau. Elle est nécessaire, car nous voulons réaliser des écarts très réduits de la valeur de la pression imposée : 13 Pa (ou 0,1 torr). En effet, comme plusieurs auteurs ont trouvé un effet Smith-Topley pour la déshydratation de ce solide (notamment [19] figure I.19), nous devons vérifier son existence.

La figure II.53 représente les courbes cinétiques obtenues pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau. Expérimentalement le domaine de vapeur d'eau couvert est compris entre 120 et 2000 Pa. Selon la valeur de la pression, la transformation se déroule entre 4 et 50 heures.



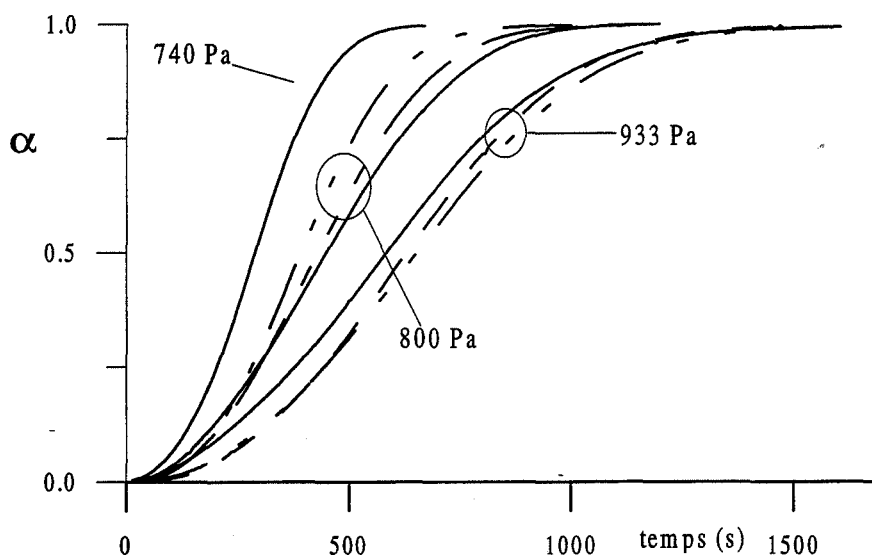
**Figure II.52 :** Reproductibilité des courbes cinétiques pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80 °C



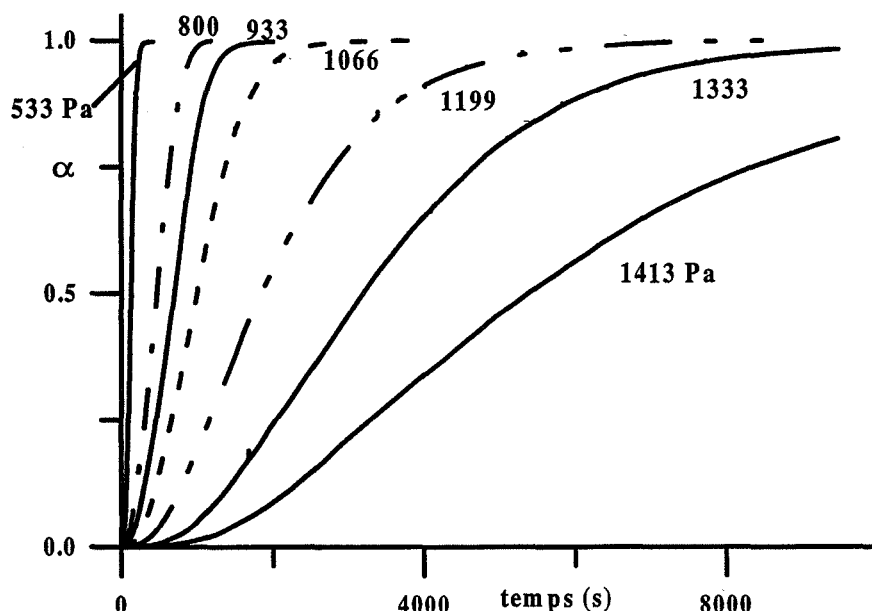
**Figure II.53 :** Courbes cinétiques à 80 °C pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau

Pour la décarbonatation du carbonate de calcium, la reproductibilité des courbes cinétiques est moins bonne comme le montre la figure II.54. En effet, nous travaillons plus

près de la pression d'équilibre que dans le cas du sulfate de lithium monohydraté et avec de faibles masses d'échantillon pour éviter une remontée de la pression du système. Cela nous oblige à utiliser des écarts de pression de dioxyde de carbone plus importants, de 33 Pa au minimum (0,25 torr). Dans ces conditions, nous séparons bien chaque faisceau de courbes cinétiques réalisées pour une pression donnée (figure II.54).



**Figure II.54 :** Reproductibilité des courbes cinétiques pour la décarbonatation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  à 700 °C



**Figure II.55 :** Courbes cinétiques pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C

Les courbes cinétiques réalisées à différentes pressions à 700 et 720 °C sont représentées respectivement sur les figures II.55 et II.56. Le domaine de pression couvert est

de 533 à 2000 Pa et suivant la valeur imposée la transformation dure de 20 minutes à 30 heures.

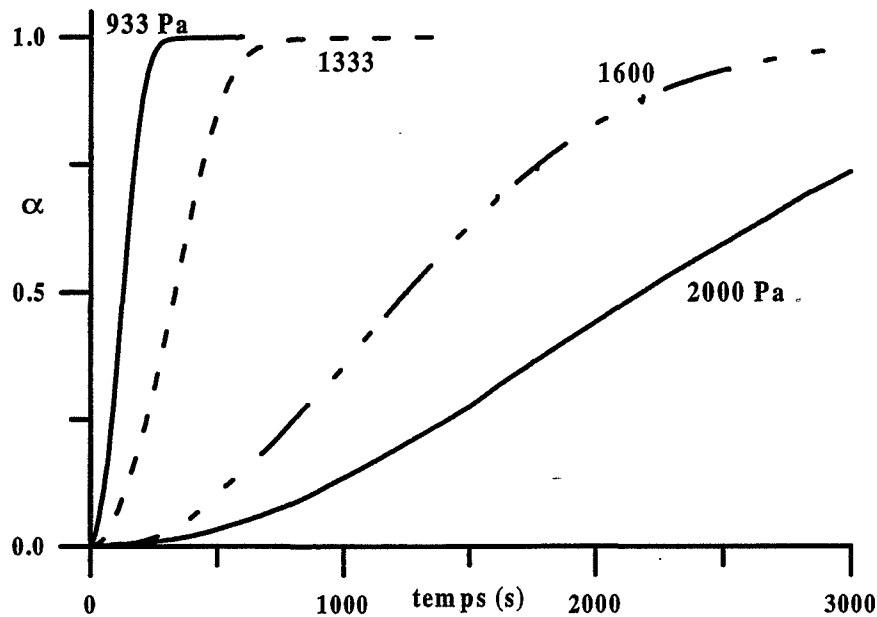


Figure II.56 : Courbes cinétiques pour la décomposition du carbonate de calcium à 720 °C

### II.B.3.2 - Variations des vitesses absolues avec les contraintes physico-chimiques

Les courbes cinétiques ont une allure sigmoïde. En effet au cours d'une expérience, dans une première partie la transformation s'accélère, passe par un maximum de la vitesse absolue au point d'inflexion de la courbe cinétique, puis la vitesse absolue décroît jusqu'à la fin de la transformation. On peut noter l'existence de ce maximum sur les courbes des figures II.57, pour la déshydratation, et II.58, pour la décarbonatation à 700 °C, qui présentent la réactance  $do/dt$  en fonction du temps pour plusieurs valeurs de la pression respectivement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium, l'augmentation de la pression de dioxyde de carbone a un effet ralentisseur sur la cinétique. Les figures II.55 et II.56 montrent ainsi que la transformation est plus lente quand la pression de dioxyde de carbone augmente. De même, la figure II.58 montre que la réactance est toujours moins élevée pour une pression plus forte.

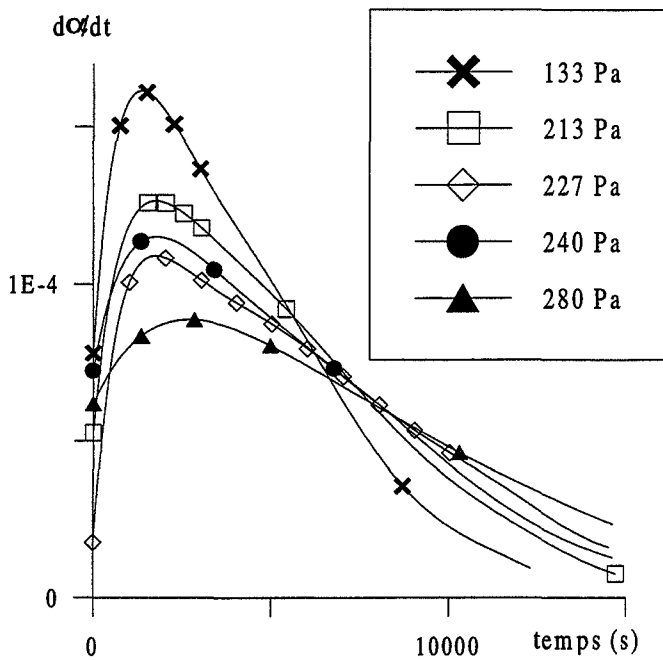


Figure II.57 : Courbes de réactance en fonction du temps pour la déshydratation sous différentes pressions de vapeur d'eau

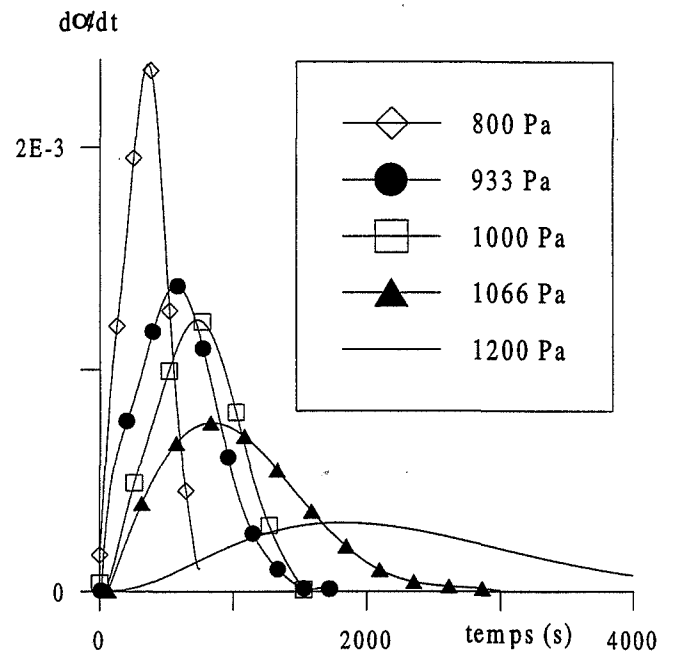


Figure II.58 : Courbes de réactance en fonction du temps pour la décarbonatation sous différentes pressions de dioxyde de carbone

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau provoque un effet particulier (figure II.53), puisque l'ordre des courbes cinétiques ne suit pas l'ordre des pressions. Pour des pressions de 133 à 227 Pa (figure II.53), l'augmentation de la pression a un effet ralentisseur sur la cinétique, avec des courbes de réactance en fonction du temps dont le maximum diminue quand la pression augmente (figure II.57). Puis, le maximum de la réactance est supérieur à 240 Pa par rapport à celui à 227 Pa (figure II.57), la courbe cinétique à 240 Pa étant plus rapide que celle à 227 Pa (figure II.53). Ensuite, la valeur de ce maximum de la réactance décroît avec l'augmentation de la pression. Il apparaît donc un effet Smith-Topley sur la cinétique de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, comme cela a été déjà remarqué par divers auteurs (cf. § I.3).

On peut remarquer que les courbes cinétiques de la décomposition du carbonate de calcium ne présentent pas d'effet Smith-Topley. Or cette réaction est plus fortement endothermique que la déshydratation, respectivement 173 et 14 kJ/mol, avec des flux de chaleur, dans nos conditions expérimentales, respectivement de  $6,4 \cdot 10^{-2}$  et  $4,5 \cdot 10^{-4}$  W. Alors si l'effet Smith-Topley était dû à l'auto-refroidissement du front interfacial par suite de l'endothermicité de la réaction (§ I.3.2), il devrait apparaître à plus forte raison lors de la décomposition du carbonate de calcium. Cette explication de l'effet Smith-Topley n'est ainsi pas valable pour nos résultats expérimentaux.



#### **II.B.4 - Conclusion sur l'étude cinétique de décompositions de deux solides**

Par une méthode thermogravimétrique, dans des conditions isothermes et isobares, nous avons obtenu des courbes cinétiques des transformations pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et la décarbonatation du carbonate de calcium. Ces courbes cinétiques présentent une allure sigmoïde et les courbes de réactance en fonction du temps possèdent un maximum.

Lors des expériences, on a pu noter l'influence de la pression de vapeur d'eau et de la pression de dioxyde de carbone respectivement pour la déshydratation et pour la décarbonatation. Pour cette seconde transformation, la pression de dioxyde de carbone présente un effet ralentisseur. Lors de la déshydratation, les courbes cinétiques montrent un effet Smith-Topley quand la pression de vapeur d'eau évolue. L'explication de cet effet par un phénomène d'auto-refroidissement de l'échantillon n'est pas suffisante dans notre cas, d'après la comparaison de l'endothermicité des transformations étudiées.

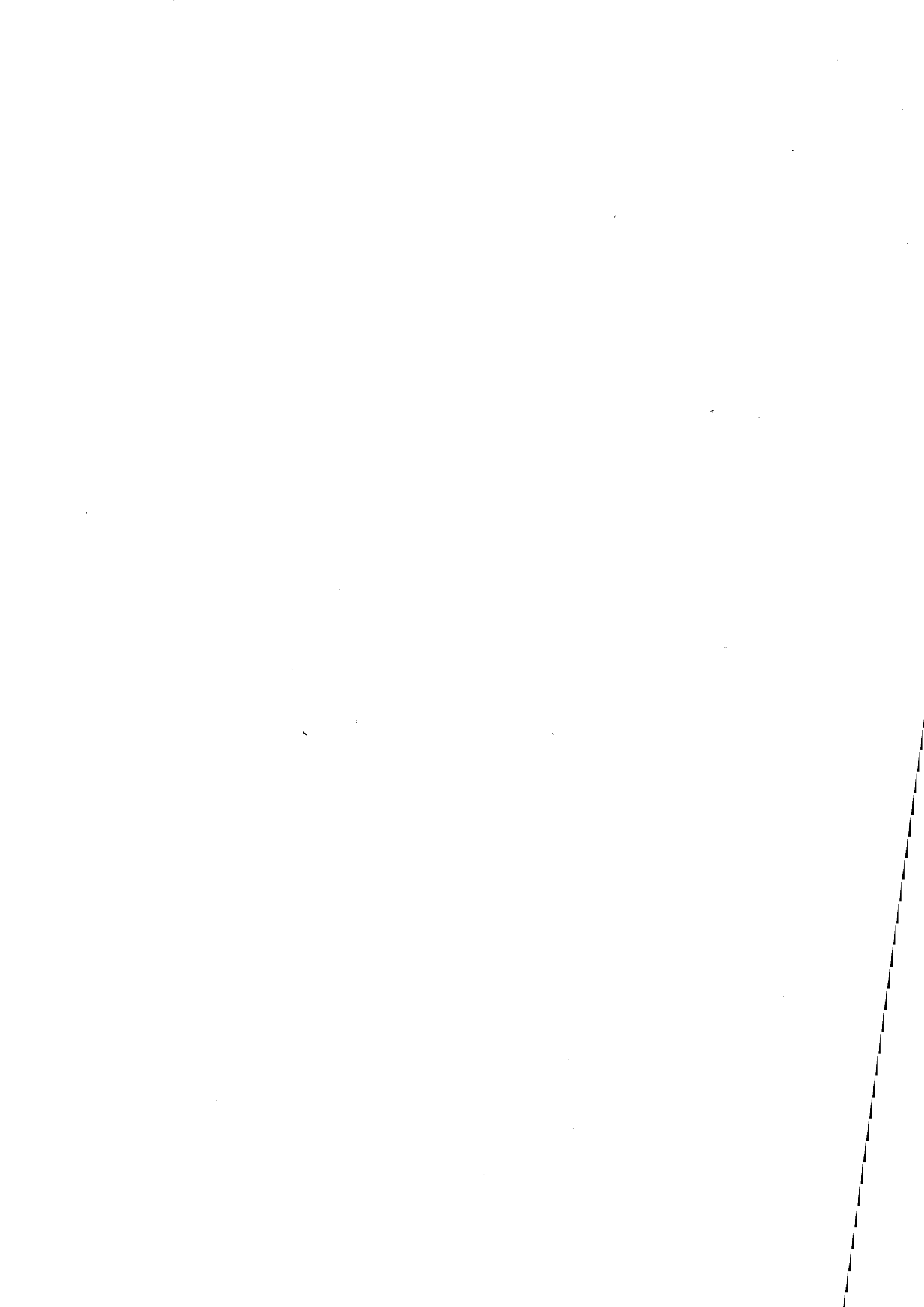
Dans le cas de courbes cinétiques sigmoïdales, les auteurs [13, 60 ou 63] considèrent la vitesse absolue, ou la réactance, largement après le maximum (en fonction du temps) comme la vitesse de croissance en supposant que la germination est terminée.

Or, comme nous l'avons vu notamment dans le cas du carbonate de calcium (§ II.B.2.2), la germination peut être lente. Dans ce cas, certaines zones de la surface du solide initial peuvent ne pas être encore transformées malgré un degré d'avancement élevé. Dans ces conditions, la vitesse absolue n'est alors pas uniquement représentative du processus de croissance, mais elle est aussi dépendante du processus de germination.

Nous devons alors compléter notre étude expérimentale par l'utilisation de la méthode des décrochements (§ I.2.1.3 [51]), qui permet de séparer les deux processus de germination et de croissance et d'obtenir directement par l'expérience les variations de la vitesse de croissance en fonction d'une contrainte physico-chimique, dans certaines conditions.

Cette méthode expérimentale n'est pas toujours facile à utiliser selon la transformation étudiée. Nous devons donc recourir à des modèles géométriques de germination-croissance qui permettront d'obtenir des courbes cinétiques sigmoïdales. Dans le premier chapitre, il est apparu que de telles courbes peuvent être calculées dans le cas d'une vitesse de germination constante et d'une croissance isotrope ou anisotrope (§ I.1.3.2). Nous

allons voir comment nous pouvons déterminer ce type de modèle. Par là suite, une modélisation physico-chimique, des processus de croissance et de germination, permettra de décrire l'influence de la pression sur la cinétique de décomposition des solides.







## Chapitre III

### Modélisations géométrique et physico-chimique de la décomposition des solides

La modélisation cinétique d'une transformation doit rendre compte des variations expérimentales de l'avancement et de la vitesse en fonction du temps et des différentes contraintes physico-chimiques. Il nous faut construire une description de la transformation tenant compte des étapes élémentaires qu'il est possible de rencontrer ainsi que des caractéristiques géométriques des solides et de l'évolution de celles-ci au cours du temps.

Nous débuterons par une modélisation géométrique de la transformation où interviennent les processus de germination et de croissance, pour laquelle dans un premier temps nous faisons certaines hypothèses cinétiques et géométriques. Ensuite nous construisons des lois avancement-temps pour décrire l'évolution des deux transformations étudiées pour des conditions de pression et température fixées. Nous terminons par la proposition d'une modélisation physico-chimique pour représenter l'évolution des vitesses de ces deux processus avec les contraintes imposées.

#### **III.A - Les hypothèses de la modélisation des processus de germination et de croissance**

Dans un premier temps, nous allons définir la géométrie du système siège de la transformation, en proposant plusieurs hypothèses en relation avec les décompositions de solides que nous étudions. Dans un deuxième temps, nous vérifions certaines de ces hypothèses, notamment par la méthode des décrochements. Cette méthode va nous permettre de fixer la géométrie du système et d'obtenir les variations de la vitesse de croissance avec les contraintes physico-chimiques.

### III.A.1 - Construction qualitative du modèle géométrique

La transformation d'une phase solide en une autre phase solide peut être décrite par les processus de germination et de croissance. Pour la modélisation, que nous voulons réaliser, il faut définir les différentes zones réactionnelles, c'est-à-dire la zone géométrique où ces deux processus peuvent se dérouler. Par la suite, nous établissons l'expression de la loi d'avancement de la réaction qui fait intervenir la germination et la croissance.

#### III.A.1.1 - Définition des zones réactionnelles

D'une manière générale, la germination peut se dérouler, soit en surface, soit dans le volume de la phase initiale, comme le montre la figure III.1 pour la réaction  $SG = S + G$ .

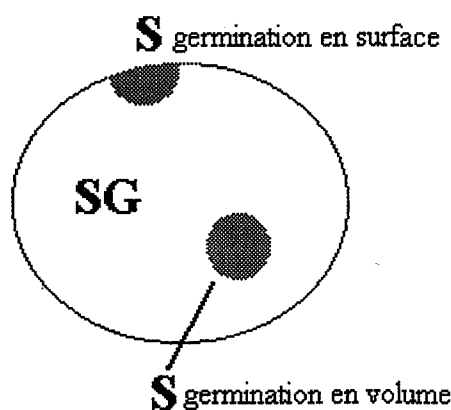


Figure III.1 : Les deux cas possibles de germination

Pour les transformations que nous étudions, la germination dans le volume est peu probable. En effet, la production de gaz des réactions provoquerait alors une surpression locale, ralentissant la vitesse de réaction. La transformation en volume se trouverait bloquée à partir d'une certaine pression du gaz. De plus, la plupart des observations de solides en cours de décomposition montrent une germination en surface. C'est le cas pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [12] et pour la décarbonatation du carbonate de calcium [61]. Nous l'avons d'ailleurs vérifié au paragraphe II.B.2.2.

Nous retenons, pour la germination de la nouvelle phase, la surface du solide initial comme zone réactionnelle.

Cette nouvelle phase va croître aux dépens du solide initial avec un développement soit interne, soit externe (figure III.2). Nous devons aussi définir le régime cinétique de ces réactions pour la croissance, qui peut être un régime de diffusion ou d'étape interfaciale, celle-ci pouvant se dérouler à l'interface externe ou à l'interface interne (figure III.2).

Dans le cas d'une décomposition de solides, il n'y a pas lieu d'envisager la diffusion d'intermédiaires réactionnels en phase solide, ce qui implique un sens de développement interne. Le sulfate de lithium anhydre obtenu est poreux avec une surface spécifique de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  et un rayon moyen des pores de  $30 \text{ nm}$  (§ II.B.2.2), ce qui est prévisible avec un coefficient d'expansion volumique  $z$  inférieur à 1 (0,78). Nous supposons de plus que l'oxyde de calcium obtenu est également poreux, car  $z$  a une valeur de 0,46 pour la décarbonation. Ainsi, la diffusion des gaz produits par les réactions, à travers la couche du solide formé, est rapide par rapport à la vitesse des étapes interfaciales.

Localisation de la réaction interfaciale limitante (—)	Progression interne	Progression externe
Interface interne		
Interface externe		

Figure III.2 : Schémas représentatifs des différents cas de croissance

Cela nous permet de retenir l'hypothèse d'un processus de croissance limité par une étape interfaciale. Nous avons deux interfaces possibles (figure III.2), celui entre les deux phases solides, ou interface interne, ou celui entre la nouvelle phase et la phase gazeuse, ou interface externe. Les transformations étudiées étant des décompositions de solides, l'étape



limitante de croissance est localisée à l'interface interne, car il n'y a pas de réaction à l'interface externe.

Nous définissons un processus de croissance limité par une étape située à l'interface interne avec un développement interne.

La germination se déroulant à la surface du solide initial, ce processus est lui aussi limité par une étape interfaciale. Ainsi, chacun des processus de germination et de croissance est limité par une réaction dans une seule zone réactionnelle et il s'agit d'une étape interfaciale. Nous supposons que ces deux processus suivent un régime cinétique de cas pur. Ceci implique que le système est pseudo-stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation des intermédiaires réactionnels [96].

Nous retenons donc, pour toute la suite de la modélisation géométrique, les hypothèses suivantes :

- germination en surface
- régime cinétique de cas pur, pour la germination, limité par une étape interfaciale
- progression interne de l'interface réactionnelle
- régime cinétique de cas pur, pour la croissance, limité par une étape interfaciale interne

### **III.A.1.2 - La fréquence surfacique de germination et la réactivité de croissance**

La germination et la croissance se déroulent dans des zones réactionnelles différentes. D'après les hypothèses précédentes, la germination se produit sur la surface non-transformée du solide initial, surface libre pour la germination, notée  $s_l$  pour un grain. La croissance se déroule à la surface interfaciale, notée  $s_i$  pour un germe. Ces deux surfaces apparaissent alors bien distinctes l'une de l'autre, comme le montre la figure III.3 pour un grain. Pour une poudre, nous définissons  $S_L$  et  $S_I$  qui sont les sommes respectivement de toutes les surfaces libres pour la germination,  $s_l$ , sur tous les grains et de toutes les surfaces interfaciales,  $s_i$ , apparues sur tous les grains.

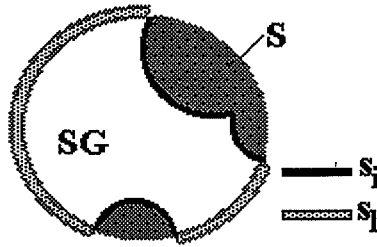


Figure III.3 : Surface libre  $s_l$  et surface interfaciale  $s_i$  pour un grain

Nous définissons la vitesse surfacique de germination  $g$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) et la réactivité de croissance  $\phi$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ). Elles s'expriment en nombre de moles par unité de surface et de temps et, d'après nos hypothèses, elles sont indépendantes du temps.

Nous écrivons alors l'expression de la vitesse absolue, qui est fixée par les deux processus de germination et de croissance puisque ceux-ci conduisent à la même réaction globale :

$$\frac{d\xi}{dt} = g.S_L + \phi.S_I \quad (\text{mol.s}^{-1}) \quad (\text{III.1}).$$

$\xi$  représente l'avancement de la réaction. Cette expression rigoureuse peut être simplifiée. En effet, la formation de germes ne représente que de faibles volumes, soit un nombre d'unités de construction du réseau cristallin très petit et non décelable expérimentalement (mesures thermogravimétriques). En négligeant le terme  $g.S_L$  devant  $\phi.S_I$ , la vitesse absolue expérimentale s'écrit :

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{\text{exp}} = \phi.S_I \quad (\text{mol.s}^{-1}) \quad (\text{III.2}).$$

En faisant cette approximation, nous ne négligeons pas pour autant le processus de germination, car l'aire de la surface interfaciale  $S_I$  en dépend à chaque instant.

Par ailleurs, nous exprimons la contribution de la germination par la fréquence de germination notée  $\gamma$ , exprimée en nombre de germes créés par unité de surface et de temps. Elle est reliée à la vitesse surfacique de germination par la relation :

$$\gamma = \frac{g}{n_c} N_A \quad (\text{germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{III.3}),$$

où  $n_c$  représente le nombre d'unités de construction du réseau cristallin contenues dans un germe et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

On note que  $\frac{S_I}{n_0}$  représente la surface interfaciale totale ramenée à une mole du solide initial,  $n_0$  étant le nombre initial de moles de réactant. Cette grandeur, nommée fonction d'espace et notée  $E$ , s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  [51].

La vitesse absolue est alors donnée par le produit :

$$\frac{d\xi}{dt} = n_0 \phi E \quad (\text{III.4}).$$

Par la suite, nous utilisons le degré d'avancement de la réaction  $\alpha$ , qui représente l'avancement  $\xi$  ramené au nombre initial de moles de réactant  $n_0$  :

$$\alpha = \frac{\xi}{n_0} \quad (\text{III.5}),$$

pour les transformations où les composés solides ont la même molécularité dans l'équation bilan. Cette grandeur  $\alpha$  a l'avantage d'être adimensionnée.

La réactance  $R$  est alors définie par [51] :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = \phi E \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{III.6}).$$

La fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et la réactivité de croissance  $\phi$  dépendent des contraintes physico-chimiques imposées lors de la transformation et elles restent constantes au cours de celle-ci. La fonction d'espace  $E$  dépend de l'aire interfaciale  $S_I$  et donc des conditions de la réaction et du temps. Nous pouvons ainsi séparer les modèles physico-chimiques et géométriques, ce dernier permettant de représenter les variations de  $E$  dans le temps pour des conditions expérimentales fixées. La modélisation physico-chimique a comme objectif l'interprétation des variations de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance avec les contraintes physico-chimiques imposées.

### **III.A.2 - Vérification expérimentale des hypothèses**

Chacun des processus de germination et de croissance est supposé se dérouler dans une seule zone réactionnelle et être limité par une étape interfaciale, ce qui implique que leur vitesse surfacique est indépendante du temps. Ces deux processus, suivant un régime cinétique de cas pur, doivent donc être pseudo-stationnaires [96].

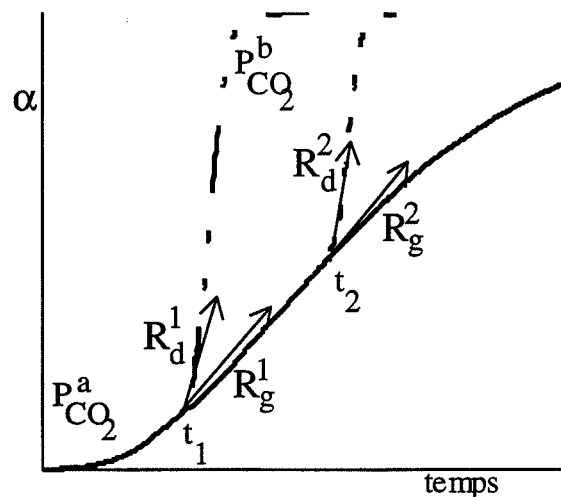
Par l'utilisation de la méthode des décrochements, nous vérifions l'unicité de la zone réactionnelle pour la croissance. De plus, la comparaison des résultats expérimentaux de thermogravimétrie et de calorimétrie permet de considérer les transformations étudiées comme pseudo-stationnaires.

La première hypothèse n'est vérifiée que dans le cas de la décarbonatation pour la croissance. En effet, expérimentalement nous ne pouvons pas réaliser de décrochements suffisamment rapidement en pression de vapeur d'eau ou en température pour la déshydratation du sulfate de lithium. Nous pouvons vérifier la seconde hypothèse pour les deux réactions que nous étudions.

### III.A.2.1 - Vérification de l'unicité de la zone réactionnelle de la croissance

#### III.A.2.1.1 - Application de la méthode des décrochements au test d'unicité de la zone réactionnelle de la croissance

La méthode des décrochements peut être appliquée au test d'unicité de la zone réactionnelle de la croissance, grâce auquel on vérifie que ce processus se déroule avec un régime de cinétique de cas pur ou de cas mixte dans la même zone réactionnelle.



**Figure III.4 :** Application de la méthode des décrochements au test d'unicité de la zone réactionnelle

Pour vérifier ces hypothèses, on réalise des expériences débutées dans les mêmes conditions initiales. Puis des décrochements sont effectués avec la même variation d'une

contrainte physico-chimique de  $P_{\text{CO}_2}^a$  à  $P_{\text{CO}_2}^b$ , mais à des instants différents  $t_1$  et  $t_2$ . On obtient des courbes cinétiques telles que celles montrées sur la figure III.4.

Les réactances instantanées mesurées (figure III.4) avant, c'est-à-dire à gauche sur les courbes cinétiques, notées  $R_g^1$  et  $R_g^2$ , et après, c'est-à-dire à droite, notées  $R_d^1$  et  $R_d^2$ , pour les décrochements respectivement aux instants  $t_1$  et  $t_2$  s'expriment dans le cas d'une zone réactionnelle unique par les relations suivantes, si l'équation III.6 est satisfaite :

$$R_g^1 = \phi(P_{\text{CO}_2}^a, T).E(P_{\text{CO}_2}^a, T, t_1)$$

$$R_d^1 = \phi(P_{\text{CO}_2}^b, T).E(P_{\text{CO}_2}^a, T, t_1)$$

$$R_g^2 = \phi(P_{\text{CO}_2}^a, T).E(P_{\text{CO}_2}^a, T, t_2)$$

$$R_d^2 = \phi(P_{\text{CO}_2}^b, T).E(P_{\text{CO}_2}^a, T, t_2)$$

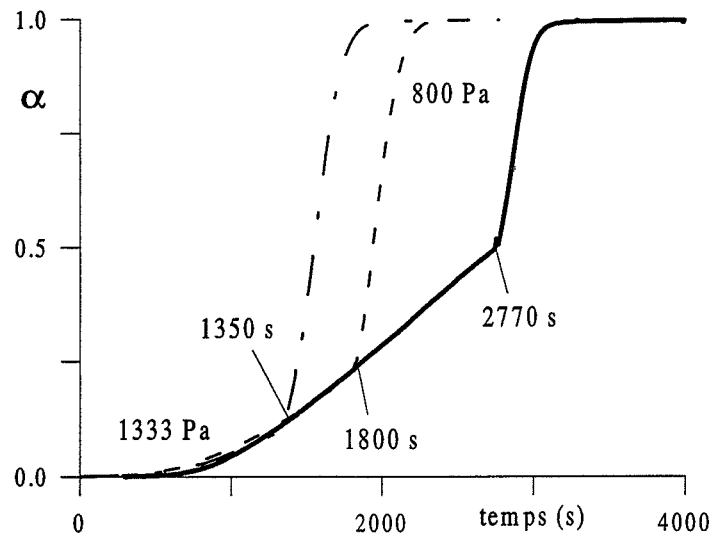
La fonction d'espace E est la même avant et après le décrochement. Le rapport des vitesses mesurées avant et après le décrochement doit donc être indépendant du temps.

En effet 
$$\frac{R_g^1}{R_d^1} = \frac{R_g^2}{R_d^2} = \frac{\phi(P_{\text{CO}_2}^a)}{\phi(P_{\text{CO}_2}^b)}$$

N. B. : Notre raisonnement se situe dans le cas de régime cinétique de cas pur, c'est-à-dire stationnaire et la réactivité de croissance est indépendante du temps. Si ce n'est pas le cas, c'est-à-dire si  $\phi$  est une fonction du temps, ce rapport des réactances pourrait être aussi indépendant du temps, sans pour autant indiquer l'unicité de la zone réactionnelle.

#### III.A.2.1.2 - Vérification expérimentale de l'unicité de la zone réactionnelle de croissance

Pour le carbonate de calcium, trois décrochements ont été effectués à des instants différents (1350, 1800 et 2770 secondes), dans des conditions identiques de 1333 à 800 Pa à 700 °C. Les courbes cinétiques obtenues sont représentées sur la figure III.5. Les valeurs du degré d'avancement au point de décrochement, les réactances à droite et à gauche et les rapports de celles-ci sont rassemblés dans le tableau III.1.



**Figure III.5 :** Test d'unicité appliqué à la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C

Les valeurs obtenues du rapport  $R_d/R_g$  (tableau III.1) sont indépendantes de l'instant du décrochement, ce qui montre l'unicité de la zone réactionnelle pour la croissance dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium.

t décrochement (s)	$\alpha$ à t décrochement	$R_g$ ( $s^{-1}$ )	$R_d$ ( $s^{-1}$ )	$\frac{R_d}{R_g}$
1350	0,11	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	4,09
1800	0,24	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	3,92
2770	0,50	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	4,06

**Tableau III.1 :** Test d'unicité de la réaction à partir de la méthode des décrochements : détermination du rapport  $R_d/R_g$  à différents instants

### III.A.2.2 - Vérification de la pseudo-stationnarité

Nous pouvons vérifier que la transformation est pseudo-stationnaire par comparaison de l'évolution de la vitesse absolue en fonction du temps, obtenue par deux méthodes expérimentales : la thermogravimétrie ( $d\Delta m/dt$ ) et la calorimétrie ( $dQ/dt$ ). Le flux de chaleur obtenu par calorimétrie est la somme des produits des vitesses  $v_i$  par l'enthalpie  $\Delta H_i$  de chaque étape élémentaire intervenant dans la réaction, soit  $dQ/dt = \sum v_i \Delta H_i$ . Si la

transformation est pseudo-stationnaire alors les vitesses de chaque étape élémentaire sont liées et  $dQ/dt=v_i\Sigma\Delta H_i$  dans le cas où tous les nombres stoechiométriques sont égaux à un [96].

Si les courbes de la vitesse de perte de masse et du flux de chaleur en fonction du temps peuvent être superposées par une affinité orthogonale, la transformation se déroule dans des conditions où la pseudo-stationnarité s'applique pour la croissance.

Nous avons réalisé des essais à l'aide d'un appareil de "ATG-ACD" sous flux de gaz ("Setaram TG-DSC 111") pour obtenir la vitesse de perte de masse et le flux de chaleur dans les mêmes conditions expérimentales. Comme pour les expériences de thermogravimétrie (§ II.B.1.1.1), nous fixons d'abord une forte pression partielle de gaz pendant la montée en température de l'échantillon. Puis, lorsque le palier isotherme est atteint, la pression partielle est abaissée à la valeur voulue pour l'expérience (le balayage de gaz est complété par de l'argon).

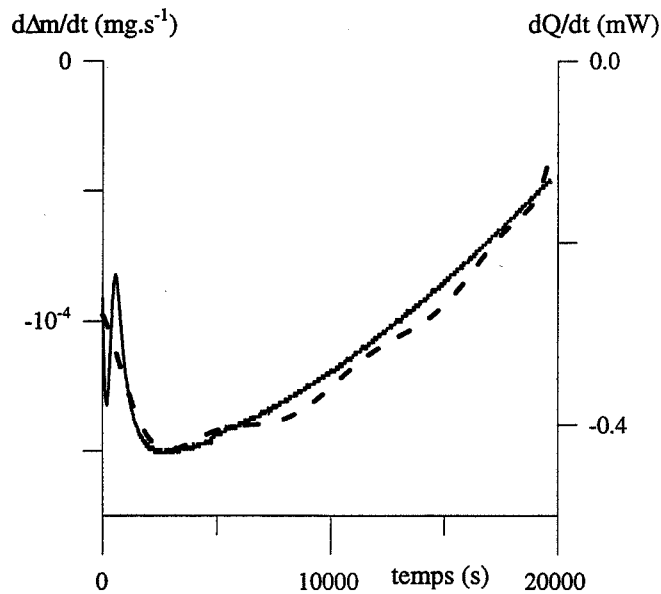
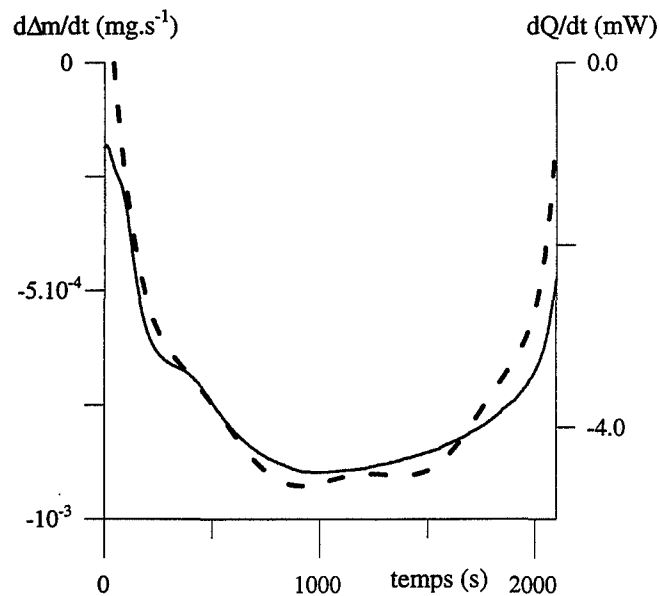


Figure III.6 : Comparaison, pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, de la vitesse de perte de masse (.....) et du flux de chaleur (—) sous 280 Pa de vapeur d'eau

Les figures III.6 et III.7 montrent la superposition de la vitesse de perte de masse (en pointillés) et du flux de chaleur (en trait plein), fourni par le four à la transformation (donc négatif), obtenus respectivement lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté sous 280 Pa de vapeur d'eau et la décarbonatation du carbonate de calcium sous 933 Pa. L'affinité orthogonale des deux signaux indique que la loi vitesse-temps ne dépend pas de la méthode de mesure choisie et que nous sommes en présence d'un phénomène pseudo-

stationnaire de croissance sans accumulation d'espèces intermédiaires pour les deux transformations étudiées.



**Figure III.7** : Comparaison, pour la décarbonatation du carbonate de calcium, de la vitesse de perte de masse (.....) et du flux de chaleur(—) sous 933 Pa de dioxyde de carbone

Le fait que la transformation satisfait à la fois au test de pseudo-stationnarité et à la fois au test d'unicité de la zone réactionnelle, est compatible avec une seule étape élémentaire limitante pour la croissance.

### **III.A.3 - Variations expérimentales de la réactivité de croissance**

Comme l'unicité de la zone réactionnelle est vérifiée, la réactance de la transformation est le produit de la réactivité de croissance par une fonction d'espace. La méthode des décrochements va nous permettre de comparer les vitesses absolues à fonction d'espace constante tout en faisant varier une seule contrainte physico-chimique à la fois. Nous obtenons alors les variations de la réactivité de croissance avec cette contrainte.



### III.A.3.1 - Utilisation de la méthode des décrochements

La vitesse globale de la transformation du solide résulte des deux processus de germination et de croissance. Or ces deux processus ne suivent pas forcément les mêmes lois de variations avec les contraintes physico-chimiques. Il est difficile d'évaluer directement ces variations. Celles de la réactivité de croissance peuvent être obtenues par la méthode des décrochements [51] que nous avons exploitée et qui est basée sur la méthode d'isolement utilisée initialement par B. Delmon [1].

Cette méthode consiste à faire varier brusquement, à un instant  $t_d$ , une des contraintes physico-chimiques de la transformation, comme la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium, les autres étant maintenues constantes. La figure III.8 montre les courbes cinétiques obtenues pour deux expériences réalisées la première (en trait plein) complètement à une pression  $P_{CO_2}^1$  et la deuxième (en pointillés) avec les mêmes conditions initiales jusqu'à l'instant de décrochement  $t_d$ , puis après sous une pression  $P_{CO_2}^i$ .

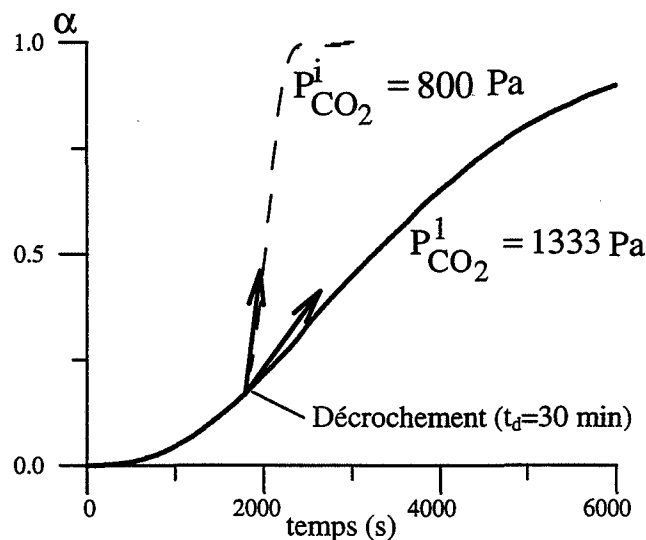


Figure III.8 : Méthode des décrochements

Le test d'unicité étant satisfait, la réactance vaut à cet instant  $t_d$  pour la première expérience d'après l'équation III.6 :

$$R_{t_d}^1 = \phi(P_{CO_2}^1, T) \cdot E(P_{CO_2}^1, T, t_d)$$

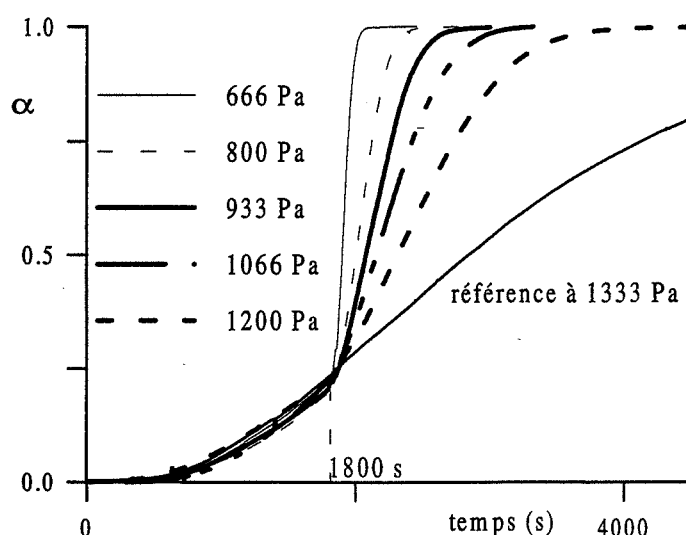
Si cette expérience est reconduite dans les mêmes conditions jusqu'à l'instant  $t_d$ , puis à partir de cet instant  $t_d$ , on impose une nouvelle pression de dioxyde de carbone ( $P_{CO_2}^i$ ),

la réactance s'écrit :

$$R_{t_d}^i = \phi(P_{CO_2}^i, T) \cdot E(P_{CO_2}^i, T, t_d).$$

A l'instant  $t_d$ , la fonction d'espace  $E$  est toujours la même, fixée par les conditions expérimentales choisies jusqu'à cet instant. La réactance instantanée après le décrochement est proportionnelle, pour la nouvelle pression de dioxyde de carbone, à la valeur de la réactivité de croissance.

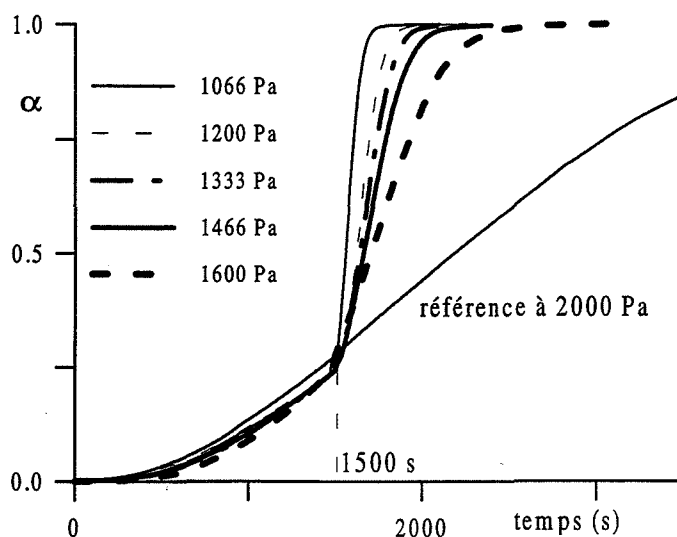
### III.A.3.2 - Variations expérimentales de la réactivité de croissance lors de la décomposition du carbonate de calcium



**Figure III.9 :** Courbes cinétiques obtenues pour un décrochement à 1800 s de la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C

A 700 °C, nous avons brusquement fait varier la pression de dioxyde de carbone de 1333 Pa à  $t_d = 1800$  s pour des valeurs de 667 à 1200 Pa. Les courbes cinétiques obtenues sont représentées sur la figure III.9, pour les différentes valeurs de la pression imposée après le décrochement. Le décrochement est alors réalisé à un degré d'avancement  $\alpha = 0,24$ , c'est-à-dire avant le point d'inflexion des courbes cinétiques isobares. De même à 720 °C, la pression initiale est de 2000 Pa, l'instant du décrochement est  $t_d = 1500$  s pour  $\alpha = 0,24$  et la pression varie ensuite de 933 à 1733 Pa. La figure III.10 représente les courbes cinétiques ainsi obtenues selon la pression imposée après le décrochement.

Les débuts des courbes entre 0 et  $t_d$  ne sont pas tout à fait confondus. Ceci est dû à des écarts de reproductibilité comme dans le cas des courbes cinétiques isobares présentées à la figure II.55. Par conséquent la fonction d'espace  $E(P_{CO_2}^1, T, t_d)$  à l'instant du décrochement n'est pas tout à fait constante d'une expérience à une autre. La réactance avant le décrochement est  $R_g = \phi E$ , les conditions expérimentales étant les mêmes,  $\phi$  est supposé constant. L'erreur relative sur  $E$  est alors la même que celle sur  $R_g$ , soit 2,1 % à 700 °C et 1,5 % à 720 °C. Cet écart peut être considéré comme négligeable, compte tenu des variations importantes de  $R_d$  de  $4,72 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour 700 °C et de  $4,39 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour 720 °C.



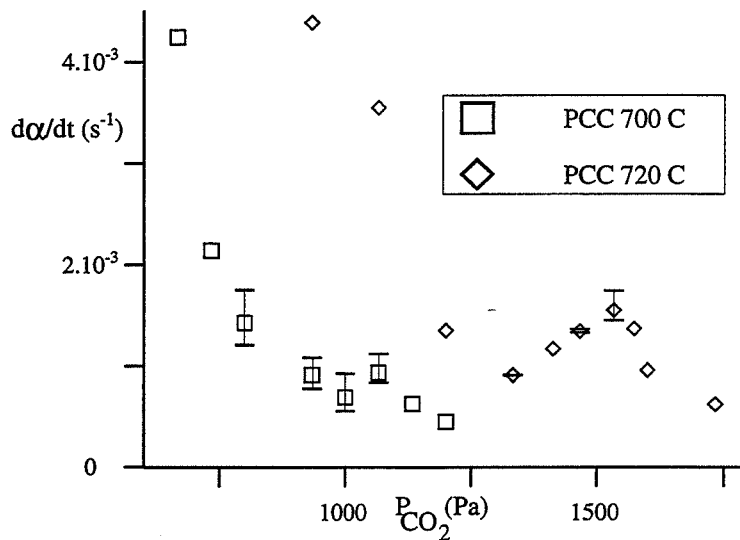
**Figure III.10** : Courbes cinétiques obtenues pour un décrochement à 1500 s de la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium à 720 °C

Pour certaines pressions de dioxyde de carbone après le décrochement, nous avons réalisé plusieurs essais. Pour la réactance instantanée  $R_d$ , il apparaît aussi des écarts de reproductibilité. Nous traçons alors les valeurs instantanées moyennes de  $R_d$  suivant la pression de dioxyde de carbone sur la figure III.11, en reportant les valeurs minimums et maximums expérimentales comme barre d'erreur pour une pression donnée.

Quand la pression de dioxyde de carbone augmente, il apparaît un maximum de la valeur de  $R_d$  correspondant, à une constante près, à un maximum la réactivité de croissance. Ceci pourrait s'apparenter à un effet Smith-Topley.

G. Bertrand et coll. [19] ont mis en évidence une augmentation de l'intensité de l'effet Smith-Topley quand la température augmente dans le cas de déshydratations,

notamment celle du sulfate de lithium monohydraté (figure I.18). De plus, leurs résultats montrent que le rapport de la pression, pour laquelle la vitesse de croissance  $k_c$  est maximum ou minimum, sur la pression d'équilibre de la transformation à la température considérée, est constant. C'est pourquoi l'effet de remontée de la vitesse de croissance est décalé vers des pressions plus élevées quand la température augmente.



**Figure III.11** : Variations de la réactance suivant la pression de dioxyde de carbone après le décrochement pour la décomposition du carbonate de calcium

Si l'on suppose que les variations de la réactivité de croissance sont dues à un phénomène analogue, il est intéressant alors de réaliser des essais à 720 °C pour pouvoir exacerber cette remontée. Nous retrouvons ainsi sur la figure III.11 le même type de résultats que G. Bertrand et coll. [19], à la fois une amplification du phénomène et un décalage de celui-ci vers des pressions plus élevées. Ces essais nous permettent, de plus, d'améliorer la reproductibilité de la réactance après le décrochement (certaines barres d'erreur à 720 °C sont confondues avec la moyenne sur la figure III.11).

#### **III.A.4 - Conclusion sur les bases de la modélisation géométrique**

Nous avons retenu comme hypothèses pour les processus de germination et de croissance :

- une germination en surface

- un régime cinétique de cas pur pour la germination (étape interfaciale)
- une progression interne de l'interface réactionnelle
- un régime cinétique de cas pur pour la croissance (étape interfaciale interne)

Nous avons pu vérifier que les deux réactions étudiées sont pseudo-stationnaires. Dans le cas de la décarbonatation, nous avons montré l'unicité de la zone réactionnelle pour la croissance. Le fait que cette transformation est à la fois pseudo-stationnaire et satisfait au test d'unicité de la zone réactionnelle, nous permet d'envisager une seule étape élémentaire limitante pour la croissance. Comme la germination se déroule à la surface du solide initial, nous avons aussi une seule zone réactionnelle pour ce processus. Par analogie, nous faisons les mêmes suppositions pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.

L'utilisation de la méthode des décrochements, nous a permis de déterminer les variations de la réactivité de croissance, à une constante près, avec la pression de dioxyde de carbone pour la décarbonatation. Nous avons remarqué une remontée de la réactivité de croissance avec l'augmentation de la pression à 700 °C, analogue à un effet Smith-Topley. Ce résultat est confirmé à 720 °C.

Cependant nous obtenons les variations de la réactivité de croissance à une constante près et non les valeurs réelles. De plus cette méthode n'est pas toujours applicable. C'est notamment le cas de la déshydratation où un décrochement en vapeur d'eau est plus difficile à réaliser expérimentalement. Enfin, elle ne permet pas d'obtenir les variations de la fréquence de germination avec les contraintes physico-chimiques, d'où l'intérêt d'une modélisation géométrique rigoureuse.

### **III.B - Modélisation géométrique des processus de germination et de croissance**

Nous reprenons toutes les hypothèses cinétiques et géométriques qui ont été exposées dans la partie III.A.

La réactance est le produit de deux termes : la réactivité de croissance  $\phi$  et une fonction spatiale E. Celle-ci dépend notamment du temps, de la fréquence de germination et des contraintes physico-chimiques. En effet, la fonction d'espace E est la somme des surfaces interfaciales, ramenée à une mole de ce solide. Ces surfaces sont créées lors de la germination et l'on conçoit ainsi qu'elles dépendent des conditions physico-chimiques de la transformation.

Nous décrivons le calcul de cette fonction spatiale en construisant une loi avancement-temps. Cela nous permet d'établir différents modèles géométriques de germination-croissance. A l'aide d'hypothèses géométriques, issues de l'observation des produits obtenus, nous choisissons les modèles qui correspondent le mieux aux transformations des solides étudiées. La comparaison entre l'expérience et le modèle permettra de déterminer la réactivité de croissance  $\phi$  et la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  pour chaque expérience.

Dans le cas de la décarbonatation, la comparaison des variations de  $\phi$ , avec la pression de dioxyde de carbone, ainsi obtenues avec les variations déterminées expérimentalement par la méthode des décrochements confirmera la modélisation géométrique. Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, il faut envisager d'autres moyens de validation du modèle géométrique.

#### **III.B.1 - Construction de la loi avancement-temps**

Nous décrivons la construction de la loi avancement-temps ou les lois équivalentes réactance-temps ou réactance-avancement.

Nous considérons deux types de cas suivant les vitesses respectives des deux processus de germination et de croissance. Nous devons comparer d'une part le temps écoulé

entre la formation de deux germes et d'autre part la durée de la transformation complète du grain par la croissance d'un germe.

Nous définissons  $t_g = \frac{1}{\gamma s_0}$ , le temps moyen séparant l'apparition de deux germes

et  $t_c = \frac{x_0}{V_m \phi}$ , le temps nécessaire pour consommer un grain de dimension caractéristique initiale  $x_0$ , de surface initiale  $s_0$  et de volume molaire  $V_m$ .

Si l'un de ces deux temps se révèle très inférieur à l'autre, il s'agit de cas limites. Pratiquement, pour les calculs, nous avons alors soit une germination instantanée, quand  $t_g \ll t_c$ , soit une croissance instantanée, quand  $t_g \gg t_c$ . A l'inverse si ces deux temps sont du même ordre de grandeur, il s'agit de cas complexes faisant intervenir à la fois les grandeurs  $\gamma$  et  $\phi$  dans les calculs.

### III.B.1.1 - Cas limites

Quand l'un des deux temps  $t_g$  ou  $t_c$  est négligeable par rapport à l'autre, les modèles géométriques sont, soit à germination instantanée, soit à croissance instantanée ; la plupart de ces lois ont déjà été établies par d'autres auteurs (cf. § I.1.3).

#### III.B.1.1.1 - La germination instantanée

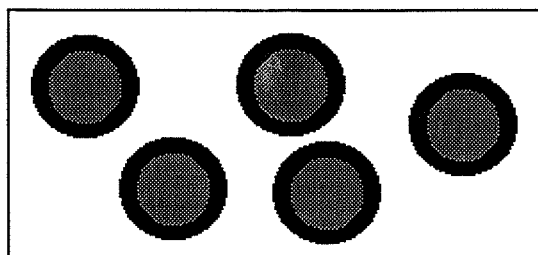
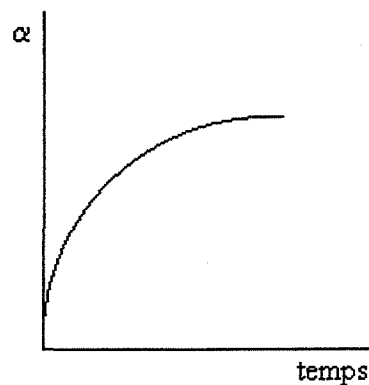


Figure III.12 : Géométrie de la germination instantanée

Si la germination est très rapide,  $t_g \ll t_c$ , tous les grains sont instantanément recouverts de germes sur toute leur surface. La croissance se produit alors vers le coeur des grains, comme le montre la figure III.12, où le solide initial (en gris) est recouvert d'une couche de solide final (en noir). Tous ont donc le même comportement dans le temps, ce qui

permet d'établir la loi avancement-temps d'un grain seulement pour connaître celle de la poudre, ces lois étant identiques.

Pour chaque grain, les germes étant nés à l'instant  $t=0$ , la réactance de la transformation est proportionnelle à la surface  $S_I(t)$  d'après la relation (III.6). Cette surface correspond à la surface extérieure à l'instant initial, puis est constamment décroissante en fonction du temps, dans l'hypothèse d'un développement interne de la nouvelle phase. La courbe cinétique correspondante ne présente pas de point d'inflexion et elle est à concavité négative (figure III.13).



**Figure III.13** : Courbe cinétique à vitesse constamment décroissante

Si tous les grains sont de forme sphérique et de même taille, ce cas limite de

germination instantanée conduit à la loi d'avancement-temps :  $\alpha = \left( 1 - \left( 1 - \frac{V_m \phi}{r_0} \right)^3 \right)$  (III.7a)

et à la relation de vitesse :  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{V_m \phi}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3}$  (III.7b). Avec l'hypothèse de grains identiques

en forme de cylindres, la loi d'avancement-temps devient :  $\alpha = \left( 1 - \left( 1 - \frac{V_m \phi}{r_0} \right)^2 \right)$  (III.8a) et

celle de vitesse:  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{V_m \phi}{r_0} (1 - \alpha)^{1/2}$  (III.8b). Ces modèles correspondent à ceux du "coeur

rétrécissant" très souvent mentionnés dans la littérature (§ I.1.3.2). Ils sont nommés respectivement modèle du "volume contractant" ou ( $R_3$ ) et de la "surface contractante" ou ( $R_2$ ).



### III.B.1.1.2 - La croissance instantanée

Si la croissance est très rapide,  $t_g \gg t_c$ , dès qu'un germe apparaît sur un grain, celui-ci est complètement transformé presque instantanément. Ainsi à un instant donné, la poudre est constituée de grains qui sont, soit dans leur état initial (en gris), soit déjà totalement transformés (en noir), comme le montre la figure III.14.

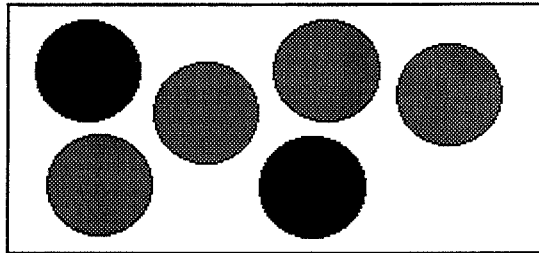


Figure III.14 : Géométrie de la croissance instantanée

La vitesse de la transformation est alors proportionnelle au nombre de grains attaqués pendant l'intervalle de temps  $dt$ , c'est-à-dire le nombre de germes formés soit  $\gamma \cdot S_L(t) dt$ . La surface libre de germination  $S_L(t)$  est constituée par la surface totale de tous les grains non encore transformés. Elle est égale à la surface initiale de l'échantillon à  $t = 0$  et à zéro en fin de réaction. La vitesse est donc constamment décroissante au cours du temps. La courbe cinétique présente alors la même forme que dans le cas de la germination instantanée (figure III.13). Si l'échantillon est composé de grains de forme géométrique identique et de mêmes dimensions, la détermination de  $S_L$  permet d'obtenir les lois d'avancement-temps :  $\alpha = 1 - \exp(-s_0 \gamma t)$  (III.9a) et de vitesse :  $\frac{d\alpha}{dt} = s_0 \gamma (1 - \alpha)$  (III.9b), quelle que soit la forme des grains de surface initiale  $s_0$  (sphère, aiguille ou plaquette).

### III.B.1.2 - Cas complexes de germination-croissance

Pour les cas complexes, les deux temps  $t_g$  et  $t_c$  sont du même ordre de grandeur. Les modèles géométriques font alors intervenir à la fois  $\gamma$  et  $\phi$  dans les calculs.

Nous choisissons de suivre l'avancement de la réaction par le volume  $V_B$  du produit de la réaction, de volume molaire  $V_{m_B}$ . Si l'on considère un germe  $i$ , né sur un grain à

l'instant  $\tau$ , l'aire interfaciale de celui-ci est  $s_i(t, \tau)$  à l'instant  $t$ . La variation de volume  $dV_i$  due à la croissance pendant l'intervalle de temps  $dt$  d'un germe  $i$  est :

$$dV_i = V_{m_B} \phi s_i(t, \tau) dt \quad (\text{III.10})$$

Or, il se forme un nombre  $dN_\tau$  de germes pendant l'intervalle de temps  $d\tau$ , sur la surface libre pour la germination  $S_L(\tau)$  à l'instant  $\tau$ , pour l'ensemble de l'échantillon, tel que :

$$dN_\tau = \gamma S_L(\tau) d\tau.$$

Alors, la variation de volume de tous les germes de B nés entre  $\tau$  et  $\tau+d\tau$  est :

$$dV_{B\tau} = \gamma S_L(\tau) \left[ V_{m_B} \phi s_i(t, \tau) dt \right] d\tau.$$

En intégrant sur tous les instants de germination entre 0 et  $t$ , nous obtenons la variation de

volume pendant  $dt$  de B formé :

$$dV_B = \phi \int_0^t \gamma S_L(\tau) \left[ V_{m_B} s_i(t, \tau) dt \right] d\tau$$

où  $\phi$ , dépendant de la pression, la température ou du temps, mais pas de  $\tau$ , peut être mis en facteur.

Dans le cas d'expériences isothermes et isobares,  $\gamma$  peut être mis en facteur et la

vitesse absolue s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dV_B}{V_{m_B}} = \gamma \phi \int_0^t S_L(\tau) \left[ V_{m_B} s_i(t, \tau) dt \right] d\tau \quad (\text{III.11}).$$

Par intégration entre l'instant de germination  $\tau$  et  $t$ , on obtient l'expression de

l'avancement :

$$\xi = \gamma \phi \int_0^t S_L(\tau) \left[ \int_\tau^t V_{m_B} s_i(t, \tau) dt \right] d\tau \quad (\text{III.12})$$

avec  $\gamma$  et  $\phi$  indépendantes du temps.

Remarque : la réactance vaut alors :  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma \phi}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) \left[ V_{m_B} s_i(t, \tau) dt \right] d\tau = \phi E$ , ainsi la

fonction d'espace est égale à :  $E = \frac{\gamma}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) \left[ V_{m_B} s_i(t, \tau) dt \right] d\tau$

Le calcul de la vitesse absolue (III.11) dans les cas complexes de germination-croissance est valable quelles que soient les hypothèses géométriques de sens de

développement de l'interface ou d'étape limitante (cf. fig. III.2). Il nécessite le calcul de la surface libre pour la germination et de l'aire interfaciale d'un germe pour la croissance. Une modélisation basée sur des hypothèses géométriques s'avère donc indispensable pour obtenir ces surfaces. Nous détaillerons ce calcul dans les paragraphes III.B.2.2 et III.B.2.3. Les courbes cinétiques correspondantes ont en général une forme sigmoïde et possèdent donc un point d'inflexion, comme les courbes cinétiques expérimentales obtenues précédemment (cf. § II.B.3.1, figures II.52 à II.56).

### **III.B.1.3 - Détermination de la réactivité de croissance $\phi$ et de la fréquence surfacique de germination $\gamma$**

Les observations des produits obtenus permettent d'évaluer le type de modèle géométrique qui décrit le mieux la réaction étudiée. De plus, nous pouvons, par un test basé sur la méthode des décrochements, déterminer le type de cas, limite ou complexe, auquel correspond la transformation. Nous pouvons alors choisir un modèle géométrique, qui nous fournit les variations théoriques de la réactance et du degré d'avancement en fonction du temps.

La comparaison des courbes de vitesse théoriques avec les courbes expérimentales permet de déterminer  $\phi$  et  $\gamma$ . La confrontation des variations des valeurs de la réactivité de croissance obtenues par la méthode des décrochements à celles obtenues par la modélisation géométrique permet de valider le modèle choisi [50].

## **III.B.2 - Hypothèses générales, choix du modèle géométrique**

### **III.B.2.1 - Choix du modèle géométrique**

#### **III.B.2.1.1 - Résultats de l'observation des produits**

Au cours de la partie expérimentale (§ II.B.2.2), nous avons décrit la géométrie du système en cours de décomposition.

Dans le cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, nous avons observé une germination en surface d'un grain. Celui-ci est ensuite recouvert d'une couche d'anhydre. Il faut choisir entre le cas d'une germination instantanée (figure III.12) et celui d'une germination-croissance anisotrope (figure III.15). Ce cas sera détaillé au § III.B.2.2.

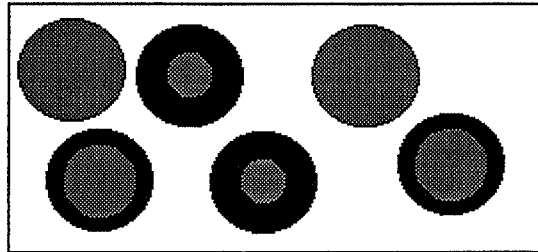


Figure III.15 : Géométrie d'un cas de germination-croissance anisotrope

Dans le cas où tous les grains ont le même comportement, il s'agit d'une germination instantanée, qui conduit à une courbe cinétique à vitesse décroissante sans point d'inflexion (figure III.13). Ce n'est pas le cas des courbes cinétiques expérimentales que nous avons obtenues. Il s'agit donc d'un modèle de germination-croissance anisotrope pour cette transformation (figure III.15).

Dans le cas du carbonate de calcium, nous avons observé sur une poudre que tous les grains ne présentaient pas le même comportement. La germination se déroule en surface des grains et elle est suivie d'une croissance isotrope. Il peut aussi se former plusieurs germes à la surface d'un seul grain.

Nous utilisons des modèles de germination-croissance isotrope (figure III.16), qui sont détaillés au § III.B.2.3.

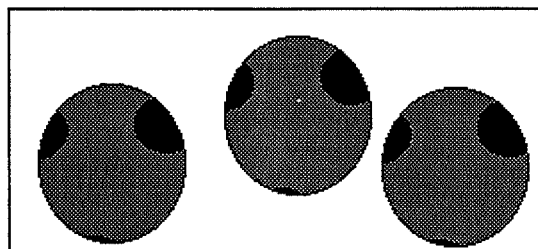
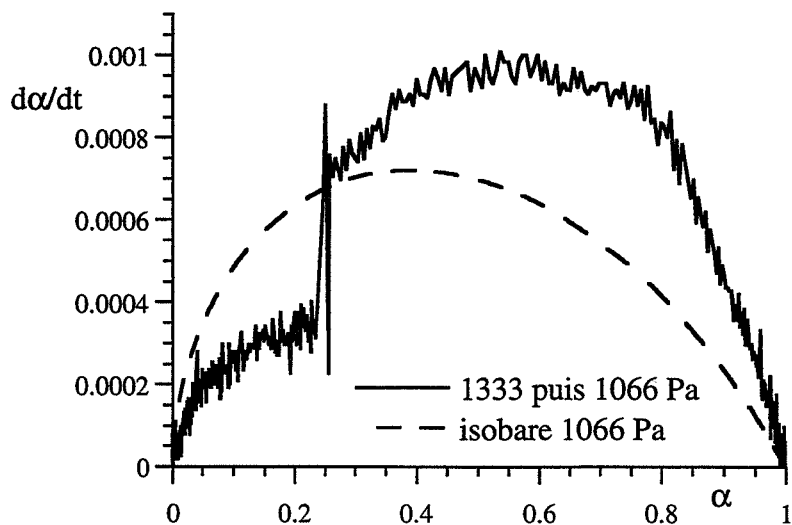


Figure III.16 : Géométrie d'un cas de germination-croissance isotrope

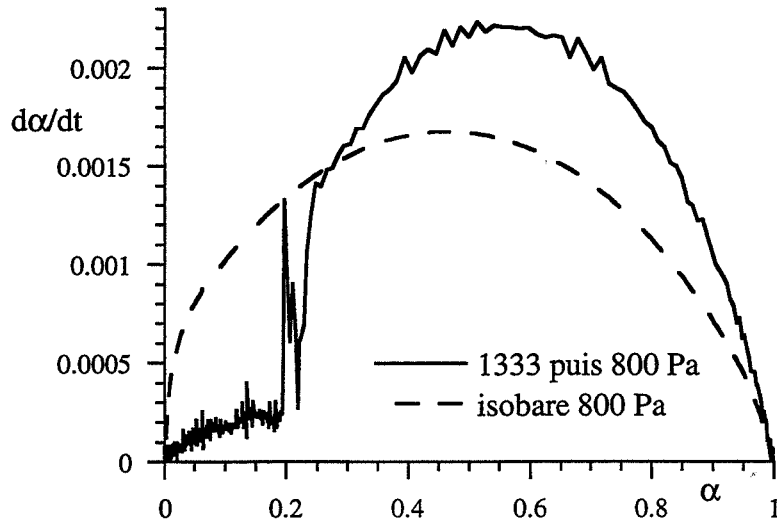
### III.B.2.1.2 - Test du cas limite

Pour les cas limites, nous avons vu que la réactance est complètement déterminée par la seule connaissance du degré d'avancement à une pression et une température fixée (équations III.7b ou III.9b). Ainsi pour une même réaction, nous réalisons deux expériences, débutant dans des conditions différentes, comme par exemple pour la décarbonatation une expérience sous  $P_{\text{CO}_2}^1$  et l'autre sous  $P_{\text{CO}_2}^0$ . Puis, à un instant donné  $t_d$ , la première se trouve dans les mêmes conditions que la deuxième, au moyen d'un décrochement en pression de  $P_{\text{CO}_2}^1$  à  $P_{\text{CO}_2}^0$ . A partir de cet instant, si la transformation suit un cas limite de germination-croissance, les deux expériences ont la même réactance pour un degré d'avancement donné. Si ce n'est pas le cas, la réaction suit alors un cas complexe de germination-croissance.

La figure III.17 montre les réactances en fonction du degré d'avancement d'une expérience dans des conditions continuellement isobares sous 1066 Pa (en pointillés) et une autre commencée sous 1333 Pa et, suite à un décrochement en pression, terminée sous 1066 Pa (en trait plein), c'est-à-dire dans les mêmes conditions que la première. De même la figure III.18 représente une expérience sous 800 Pa et une autre commencée sous 1333 Pa et terminée sous 800 Pa. Pour les deux figures, nous ne retrouvons pas les mêmes réactances pour un degré d'avancement donné après le décrochement, ce qui montre que la décarbonatation suit un cas complexe de germination-croissance.



**Figure III.17 :** Test du cas limite appliqué à la décarbonatation sous 1066 Pa de dioxyde de carbone à 700 °C



**Figure III.18** : Test du cas limite appliqué à la décarbonation sous 800 Pa de dioxyde de carbone à 700 °C

### III.B.2.2 - Modèles de germination-croissance anisotrope

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, nous établissons un modèle dans un cas de germination-croissance anisotrope (figure III.15) pour lequel la forme des grains choisie a une géométrie cylindro-sphérique (§ II.A.3.2.2).

#### III.B.2.2.1 - Principe du calcul en germination-croissance anisotrope

Dans l'expression III.11 nous devons déterminer la surface libre pour la germination  $S_L(\tau)$  et l'aire interfaciale  $s_i(t, \tau)$ .

L'apparition d'un germe à la surface d'un grain entraîne une croissance tangentielle instantanée (figure III.15). La surface libre pour la germination dépend alors du nombre de grains qui n'ont pas encore germé. Or, entre les instants de germination  $\tau$  et  $\tau+d\tau$ , la diminution du nombre de grains non attaqués  $dN$  est reliée à la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  suivant :

$$dN = -\gamma N s_0 d\tau$$

avec  $s_0$  la surface initiale d'un grain, ce qui par intégration entre les instants  $\tau = 0$  pour lequel  $N = N_0$ , le nombre initial de grains, et l'instant  $\tau$  donne :

$$N = N_0 \exp(-s_0 \gamma \tau)$$

d'où la surface de germination  $S_L$  à  $\tau$  :

$$S_L(\tau) = s_0 N_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (\text{III.13})$$

Nous retrouvons là une loi de germination d'ordre un (équation I.7) d'après la littérature (§ I.1.1). Certains auteurs l'expliquent par des probabilités d'apparition de germe sans tenir compte de la diminution du domaine pour la germination, c'est-à-dire la surface des grains. En fait c'est la diminution de la surface libre qui conduit à ce type de loi.

La germination en surface est suivie d'une croissance radiale ou croissance en coquille. La surface interfaciale est alors égale en géométrie sphérique à :

$$s_i = 4\pi r_i^2$$

avec  $r_i$  le rayon interne égal, à l'instant  $t$ , au rayon initial  $r_0$  diminué de la quantité consommée par la réaction, soit :

$$r_i = r_0 - V_{m_A} \phi(t - \tau)$$

$V_{m_A}$  étant le volume molaire du solide initial et  $\tau$  l'instant de germination du grain considéré compris entre 0 et  $t$ .

Ainsi la surface interfaciale en géométrie sphérique est égale à :

$$s_i(t, \tau) = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau)}{r_0} \right]^2 \quad (\text{III.14.a})$$

De plus, le calcul tient compte du temps nécessaire pour la consommation complète d'un grain :

$$t_c = \frac{r_0}{V_{m_A} v}$$

### III.B.2.2.2 - Application à la géométrie cylindro-sphérique

Pour la géométrie cylindro-sphérique, nous exprimons la surface initiale d'un grain  $s_0$  pour l'équation III.13 :

$$s_0 = 2\pi r_0^2 (2 + \varepsilon)$$

$\varepsilon$  étant le paramètre de longueur déterminé pour les grains de la poudre étudiée (§ II.A.3.2.2).

La surface interfaciale doit être recalculée en fonction de la géométrie considérée,

elle est égale à :

$$s_i = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau)}{r_0} \right]^2 + 2\pi \varepsilon r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau)}{r_0} \right] \quad (\text{III.14.b})$$

### III.B.2.2.3 - Grandeurs caractéristiques du modèle

Les lois cinétiques (degré d'avancement-temps) et les lois de vitesse (réactance-temps) sont données en Annexe D. Elles s'expriment en fonction de deux grandeurs adimensionnées :

- le temps adimensionné :  $\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t$ .
- l'unique paramètre du modèle :  $A = \frac{r_0 s_0 \gamma}{V_{m_A} \phi}$ .

L'expérience fournit les lois,  $\alpha(t)$  et  $d\alpha/dt(t)$  et le modèle les lois  $\alpha(\theta)$  et  $d\alpha/d\theta(\theta)$ . Il est alors possible d'ajuster la valeur du paramètre A, pour que le modèle rende compte de l'expérience.

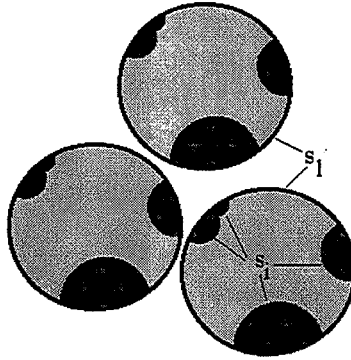
### III.B.2.3 - Modèles à vitesse de croissance isotrope

Pour la décomposition du carbonate de calcium, nous allons calculer un cas de germination-croissance isotrope. Nous utilisons le raisonnement de R.F. Mehl et W.A. Johnson [91], attribué à K.L. Mampel [5] et décrit en détail par B. Delmon [1]. Ce modèle repose sur une hypothèse restrictive d'un comportement identique de tous les grains. Une généralisation de ce modèle, pour s'affranchir de cette hypothèse, a été exploitée par J.P. Viricelle [50] dans le cas de la réaction entre l'hydroxy-carbonate de cérium et l'oxygène gazeux. Il s'agit du modèle de Mampel généralisé.

#### III.B.2.3.1 - Rappels sur le modèle de Mampel

La germination se déroule en surface du solide initial avec une fréquence surfacique de germination constante. La croissance des germes est isotrope avec un développement interne de la transformation (figure III.19), avec une étape limitante qui est une étape interfaciale interne ; la réactivité de croissance est donc constante tout au long de la transformation.





**Figure III.19** : Schéma représentant la croissance isotropes des germes selon le modèle de Mampel

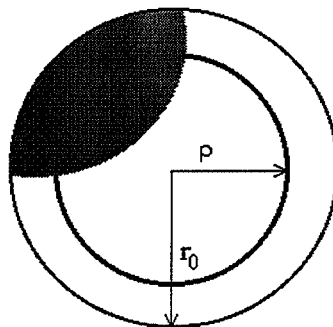
a) Principe du calcul en géométrie sphérique

Les surfaces interfaciales  $s_i$  et libres  $s_l$  étant très difficiles à évaluer, K.L. Mampel [5] a développé une méthode probabiliste qui ne nécessite pas ce calcul, mais consiste à déterminer la fraction non-transformée, notée  $w(\rho, t)$  d'une sphère de rayon  $\rho$  ( $0 < \rho < r_0$ ), à l'instant  $t$  (figure III.20).

Connaissant cette fraction, le degré d'avancement du grain se calcule alors par la

relation suivante :

$$\alpha(t) = \int_0^{r_0} \frac{3\rho^3}{r_0^3} (1 - w(\rho, t)) d\rho \quad (\text{III.15}).$$



**Figure III.20** : Zone non transformée de la sphère de rayon  $\rho$  (—)

Le calcul de la fraction  $w(\rho, t)$  s'effectue par une méthode probabiliste, en introduisant une germination fictive, possible sur toute la surface du grain, y compris sur la partie déjà transformée. La comparaison entre l'image réelle (figure III.21.a) et l'image fictive

(figure III.21.b) de la surface de la sphère de rayon  $\rho$ , montre que la fraction non-transformée est la même dans les deux cas.

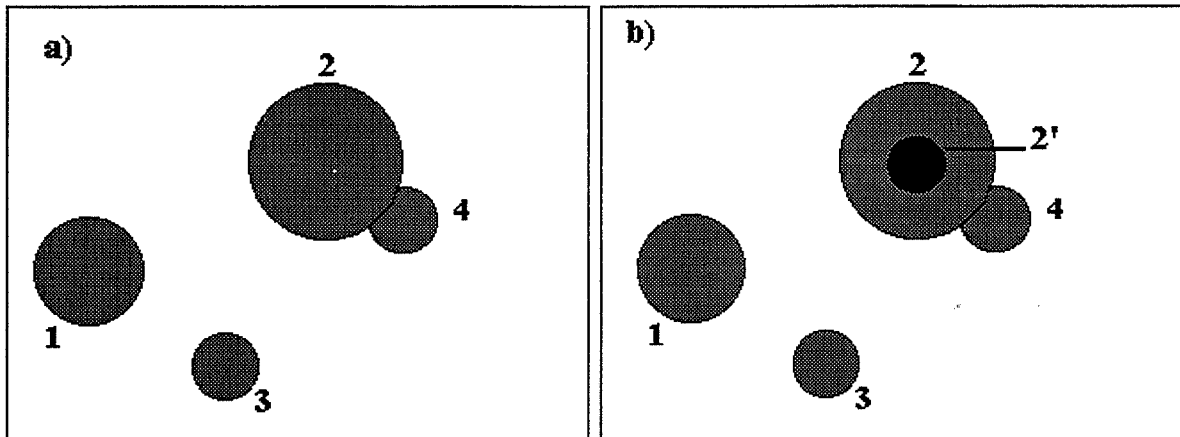


Figure III.21 : Image plane réelle (a) et fictive (b) des germes à la surface d'un grain

En effet, un germe fictif noté (2') né sur le germe réel (2) reste toujours inclus à l'intérieur de ce dernier puisque la réactivité de croissance est constante. Ainsi, la surface fictive de germination peut être prise constante et égale à la surface initiale  $s_0$  du grain. La vitesse absolue de germination est donc constante et le nombre total de germes formés (réels et fictifs) par unité de temps est  $\gamma s_0$ .

Les auteurs du modèle calculent la probabilité pour qu'un point de la surface de la sphère  $\rho$  ne soit pas recouvert lorsque l'on jette au hasard  $\gamma s_0$  disques de surface donnée  $s_g$ . Ces disques représentent les germes nés à l'instant  $\tau$ , qui découpent sur la sphère de rayon  $\rho$ , une calotte sphérique de surface  $s_g$ . La fraction non-transformée  $w(\rho, t)$  est alors le produit de cette probabilité calculée par la surface du germe concerné lorsque l'instant de germination varie entre 0 et  $t$ .

#### b) Grandeurs caractéristiques du modèle

Les lois théoriques cinétiques (degré d'avancement-temps  $\alpha(\theta)$ ) et les lois théoriques de vitesse (réactance-temps  $d\alpha/d\theta(\theta)$ ) sont données en Annexe D. Elles s'expriment en fonction de deux grandeurs adimensionnées :

- le temps adimensionné :  $\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t$ .

- l'unique paramètre du modèle :  $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \phi}$  pour des sphères.

Comme dans le cas du modèle de germination-croissance anisotrope, nous avons les lois du modèle,  $\alpha(\theta)$  et  $d\alpha/d\theta(\alpha)$ . Il faut alors ajuster la valeur du paramètre A, afin que le modèle rende compte de l'expérience.

### III.B.2.3.2 - Le modèle de Mampel généralisé

Le comportement identique de tous les grains paraît peu probable dans le cas d'une germination lente (figure III.22).

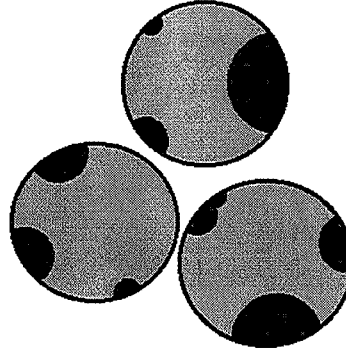


Figure III.22 : Comportements différents des grains pour un modèle de Mampel généralisé

Nous partons du principe qu'un grain attaqué à l'instant  $i$  se comporte selon le modèle de Mampel à partir de cet instant. Son degré d'avancement  $\alpha_i$  est alors identique à celui donné par Mampel, mais en prenant l'origine des temps à l'instant  $i$ . Le calcul du degré d'avancement pour l'ensemble des grains est alors donné par :

$$\alpha = A \int_0^\theta \alpha_i \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{III.16}),$$

où  $\theta$  et  $A$  sont la variable et le paramètre du modèle de Mampel et  $\eta$  est la grandeur réduite correspondant au temps  $i$ , tel que :  $\eta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} i$ .

L'expression de la vitesse s'obtient par dérivation de la relation (III.16) et s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = A \int_0^\theta \frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{III.17}).$$

Le raisonnement et les calculs conduisant aux lois (III.16) et (III.17), ainsi que leurs applications sont détaillés dans l'Annexe D.

Il est aussi possible d'établir les modèles de Mampel et de Mampel généralisé pour des géométries de grains en forme d'aiguille ou de plaquette. Nous tiendrons compte de ces différentes possibilités lors de la confrontation des modèles aux courbes expérimentales.

### **III.B.3 - Application des modèles de germination-croissance**

#### **III.B.3.1 - Détermination du paramètre A**

L'expérience permet d'obtenir, pour des conditions fixées des contraintes physico-chimiques, la courbe cinétique  $\alpha(t)$  et la courbe de vitesse  $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$ . Ces courbes ne sont pas directement comparables à celles issues des modèles, puisque ceux-ci font intervenir la variable adimensionnée  $\theta$ . Aussi, nous définissons une vitesse réduite, pour l'expérience ( $\omega_{0,5\text{exp}}$ ) et le modèle ( $\omega_{0,5\text{mod}}$ ), qui est donnée respectivement par les relations :

$$\omega_{0,5\text{exp}} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)}{\frac{d\alpha}{dt}(\alpha = 0,5)} \quad (\text{III.18}) \quad \text{et} \quad \omega_{0,5\text{mod}} = \frac{\frac{d\alpha}{d\theta}(\alpha)}{\frac{d\alpha}{d\theta}(\alpha = 0,5)} \quad (\text{III.19})$$

Pour une expérience donnée,  $\phi$  et  $\gamma$  sont fixées par les conditions imposées, ce qui fixe alors la valeur de A paramètre du modèle. Si le modèle est correct, il doit exister une valeur du paramètre A, telle que, quelle que soit la valeur du degré d'avancement, les deux vitesses réduites  $\omega_{0,5\text{exp}}(\alpha)$  et  $\omega_{0,5\text{mod}}(\alpha)$  soient égales.

En effet, les grandeurs  $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$  et  $\frac{d\alpha}{d\theta}(\alpha)$  sont proportionnelles, car  $\frac{d\theta}{dt} = \frac{V_m \phi}{x_0}$  est constant. De ce fait l'adimensionnement des réactances permet l'égalité des vitesses réduites.

Un logiciel de calcul numérique "CIN" sous "Matlab" nous permet de calculer les courbes théoriques  $\alpha(\theta)$  et  $\omega_{0,5\text{mod}}(\alpha)$  pour différentes valeurs de A. La courbe de vitesse

réduite du modèle  $\omega_{0,5\text{mod}}(\alpha)$  est déterminée par le paramètre A tel que son maximum d'abscisse  $\alpha_i$  et d'ordonnée  $\omega_{0,5i}$ , correspondant au point d'inflexion sur les courbes cinétiques, coïncide avec celui de la courbe expérimentale  $\omega_{0,5\text{exp}}(\alpha)$ . Le logiciel "CIN" calcule alors la somme des carrés des écarts, notée  $\Sigma^2$ , entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

A l'aide du logiciel "CIN", nous disposons d'une bibliothèque de fichiers calculés contenant les triplés  $(\theta, \alpha, \omega_{0,5})$  pour plusieurs cas des processus de germination et de croissance (germination-croissance anisotrope, modèle de Mampel ou modèle de Mampel généralisé) et différentes géométries de grains (sphère, cylindre, plaquette et cylindre à extrémité hémisphérique) en faisant varier A.

On constate que les courbes  $\alpha_i(A)$ , pour chaque modèle, possèdent un maximum. La figure III.23 montre une valeur maximum de  $\alpha_i$  de 0,33 dans le cas d'une germination-croissance anisotrope en géométrie cylindro-sphérique. La figure III.24 représente les courbes  $\alpha_i(A)$  des modèles de Mampel (en pointillés) et de Mampel généralisé (en trait plein), celles-ci sont confondues pour des valeurs élevées de A. La valeur maximum de  $\alpha_i$  est de 0,52. Ces courbes  $\alpha_i(A)$  définissent deux domaines des valeurs de A, appelés "A faible" à gauche et "A fort" à droite du maximum. Comme A est relié au rapport  $\gamma/\phi$ , la germination est plus rapide dans le domaine "A fort" que "A faible" par rapport à la croissance, pour une valeur fixée de  $r_0$ . Lors de la confrontation des modèles aux courbes expérimentales, il faudra choisir entre ces deux valeurs.

Des observations microscopiques peuvent indiquer une valeur de A "faible" ou "forte" en montrant l'apparition, soit de quelques germes, soit de nombreux germes en surface du solide. Nous confrontons néanmoins à chaque courbe de vitesse expérimentale celles théoriques pour les deux valeurs possibles de A, telle que l'abscisse  $\alpha_i$  du maximum de vitesse soit la plus proche possible de celle de la courbe expérimentale. Une première comparaison visuelle peut permettre de choisir entre les deux valeurs de A. Le choix est confirmé par la valeur de la somme des carrés des écarts  $\Sigma^2$  entre les courbes de vitesse théorique et expérimentale. Nous vérifions alors que nous avons une bonne corrélation entre le temps adimensionné du modèle  $\theta$  et le temps expérimental  $t$ .

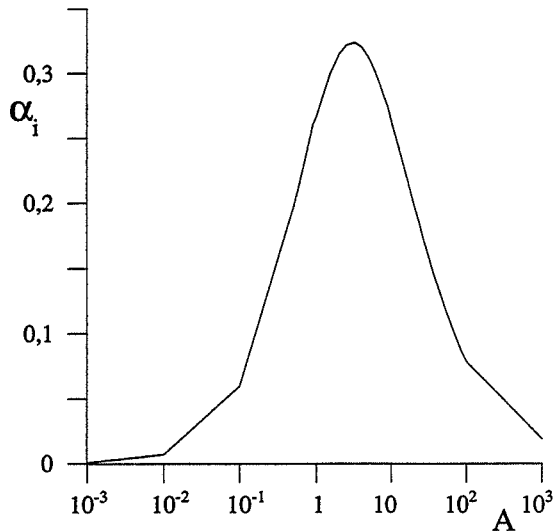


Figure III.23 : Courbes  $\alpha_i(A)$  pour le modèle de germination croissance anisotrope en géométrie cylindro-sphérique

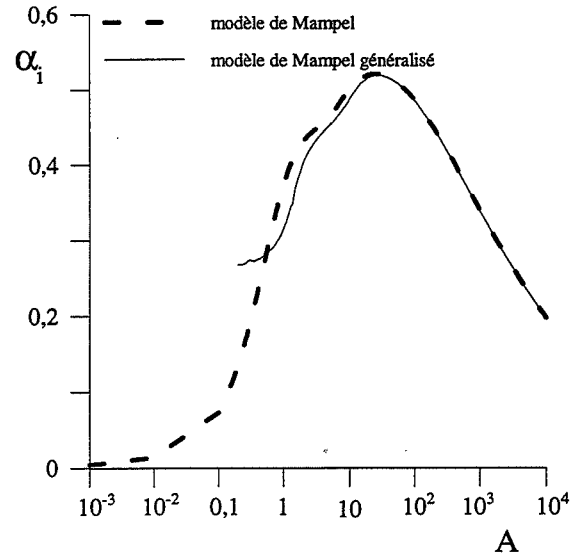


Figure III.24 : Courbes  $\alpha_i(A)$  pour les modèles de Mampel et de Mampel généralisé en géométrie sphérique

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, nous avons choisi un modèle de germination-croissance anisotrope avec une forme cylindro-sphérique des grains (§ II.A.3.2.2). L'observation microscopique ne permet pas de déterminer le domaine de A valable pour nos expériences. Nous conservons les deux domaines en comparant les courbes de vitesse réduite expérimentale et théorique.

La figure III.25 représente la courbe de vitesse réduite d'une expérience de déshydratation sous 280 Pa de vapeur d'eau (en trait plein) et les courbes de vitesse réduite théorique du modèle choisi pour les valeurs de A de 17,1 (en pointillés larges) et 0,6 (en pointillés fins). Les valeurs de A ont été choisies de telle sorte que la valeur de l'abscisse du maximum des courbes théoriques (respectivement 0,2140 et 0,2143) soit proche de celle expérimentale (0,2141). Nous obtenons pour cette expérience,  $\Sigma^2$  égale à 50,4 pour A=0,6 et à 0,34 pour A=17,1.

Le modèle avec la valeur forte de A est le plus représentatif des données expérimentales. Nous vérifions ce résultat en traçant la corrélation entre le temps adimensionné  $\theta$  du modèle et le temps expérimental t au même degré d'avancement sur la figure III.26, pour les deux valeurs de A (17,1 en pointillés larges et 0,6 en petits pointillés). En traçant une régression linéaire, nous obtenons des coefficients de corrélation  $R^2$  de 0,9997 pour A=17,1 et 0,986 pour A=0,6, ce qui confirme notre choix d'une valeur "forte" de A.

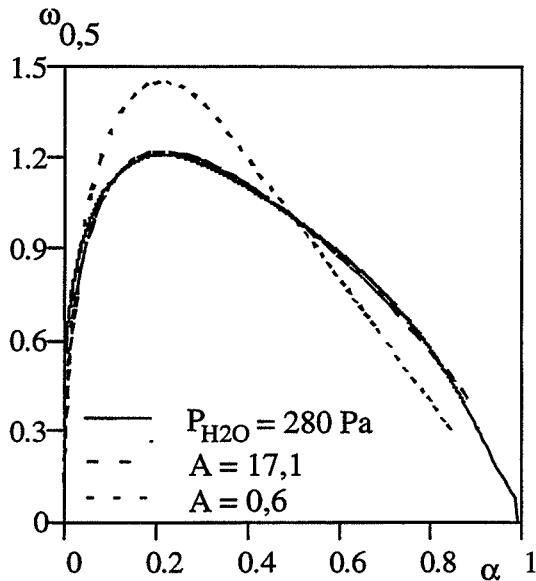


Figure III.25 : Comparaison à l'expérience des courbes de vitesse réduite théoriques pour A fort et A faible pour la déshydratation

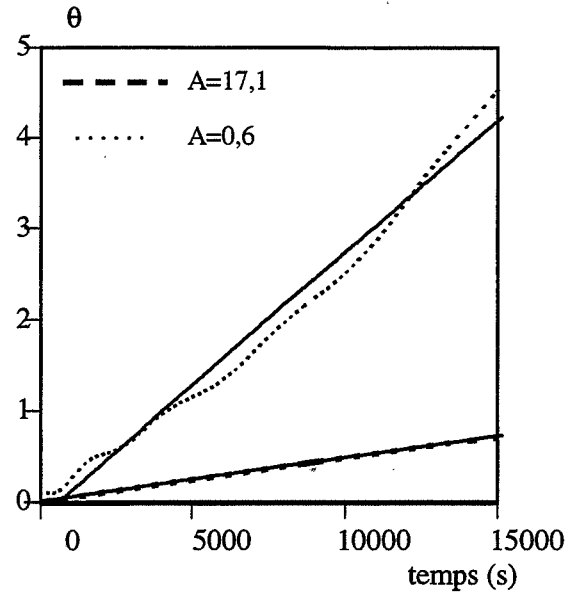


Figure III.26 : Corrélation entre  $\theta$  et  $t$  pour A fort et A faible sous 280 Pa de vapeur d'eau pour la déshydratation

Ce choix est le même pour toutes les expériences de déshydratation, comme le montre le tableau III.2 où, pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau, nous donnons la valeur de A choisie pour chacun des domaines "A faible" et "A fort", la valeur de  $\Sigma^2$  et le coefficient de corrélation  $R^2$  de la régression linéaire entre  $\theta$  et  $t$ .

La concordance entre les courbes de vitesse réduite théorique pour  $A = 17,1$  et expérimentale est relativement bonne, sauf à la fin des courbes (figure III.25). Cela peut s'expliquer par une granularité non uniforme de la poudre. En effet, certains grains plus petits sont déjà complètement transformés, alors que le modèle considère tous les grains de mêmes dimensions initiales et encore en cours de transformation.

$P_{H_2O}$ (Pa)	"A faible"			"A fort"		
	A	$\Sigma^2$	$R^2$	A	$\Sigma^2$	$R^2$
133	0,5	1126	0,8752	23,3	0,095	0,9999
227	non calculable			37,7	2,111	0,9998
240	0,4	427,1	0,7482	24,2	0,051	0,9998
667	0,5	164,9	0,7561	21,6	0,42	0,9999

Tableau III.2 : Comparaison des modèles avec "A faible" et "A fort" pour la déshydratation suivant différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau

De la même manière, pour la décarbonatation du carbonate de calcium, nous avons pu observer qu'il apparaissait peu de germes à la surface des grains, ce qui laisse supposer qu'une valeur "faible" de A convienne mieux. Nous avons choisi un modèle de Mampel généralisé avec des grains sphériques. La comparaison sur la figure III.27 des courbes de vitesse réduite théoriques pour les deux valeurs de A : 1,7 (en petits pointillés) et 500 (en pointillés larges) donnant la même abscisse du maximum  $\alpha_i$  que la courbe expérimentale (en trait plein), ne permet pas de choisir le domaine de A. La valeur de  $\Sigma^2$  est plus faible pour "A faible" (1,193) que pour "A fort" (1,563).

Les courbes de vitesses réduites théoriques présentent là aussi des écarts avec celles expérimentales (figure III.27), qui peuvent s'expliquer de même par une granularité non uniforme et une forme géométrique peu simple (aiguilles agglomérées en "oursins").

Les relations entre  $\theta$  et t sont linéaires quelle que soit la valeur de A d'après la figure III.28, qui représente les corrélations entre le temps adimensionné  $\theta$  et le temps de l'expérience de décarbonatation sous 1200 Pa de dioxyde de carbone. Le coefficient de la régression linéaire  $R^2$  est le même pour les deux valeurs de A (0,999). Nous choisissons une valeur "faible" de A, suite aux observations microscopiques et à une plus faible somme des carrés des écarts  $\Sigma^2$  entre les courbes de vitesses réduites.

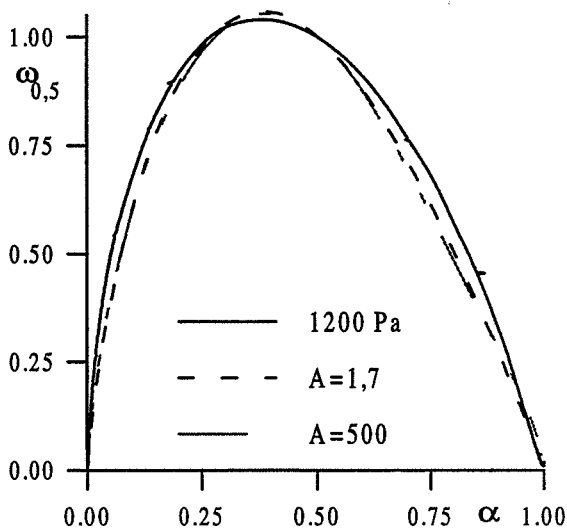


Figure III.27 : Comparaison à l'expérience des courbes de vitesse réduite théoriques pour A fort et A faible pour la décarbonatation

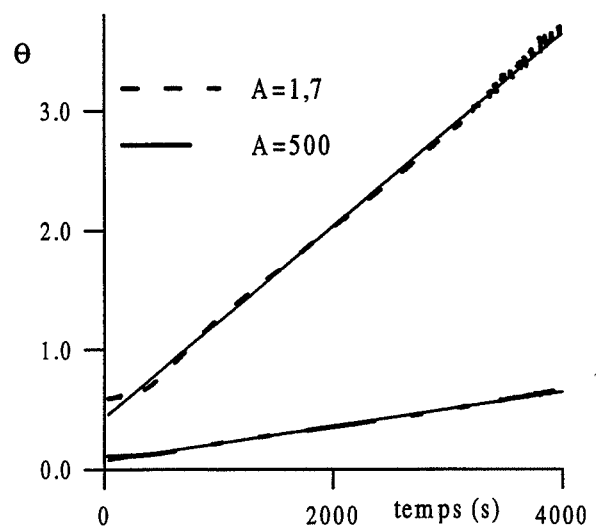


Figure III.28 : Corrélation entre  $\theta$  et t pour A fort et A faible sous 1200 Pa de dioxyde de carbone pour la décarbonatation



Nous conservons ce choix pour toutes les expériences de décarbonatation, comme le montre le tableau III.3 où, pour différentes valeurs de la pression de dioxyde de carbone, nous donnons la valeur de A choisie pour chacun des domaines “A faible” et “A fort”, la valeur de  $\Sigma^2$  et celle de  $R^2$ .

$P_{CO_2}$ (Pa)	“A faible”			“A fort”		
	A	$\Sigma^2$	$R^2$	A	$\Sigma^2$	$R^2$
667	8,0	0,0080	0,9999	100	0,0121	0,997
800	5,0	0,1321	0,9998	200	0,1322	0,9997
933	9,5	0,2423	0,999	100	0,2522	0,999
1200	0,8	1,222	0,9999	1900	3,053	0,998

**Tableau III.3** : Comparaison des modèles avec “A faible” et “A fort” pour la décarbonatation suivant différentes valeurs de la pression de dioxyde de carbone

### **III.B.3.2 - Calcul de $\phi$ et $\gamma$**

Les relations affines entre  $\theta$  et  $t$  permettent de calculer la réactivité de croissance  $\phi$ . En effet, d’après la relation qui lie le temps adimensionné au temps expérimental, la pente de la droite  $\theta(t)$  est directement proportionnelle à  $\phi$ . Connaissant le volume molaire  $V_{mA}$  du solide initial (tableau II.1) et le rayon initial  $r_0$  des grains supposés de même taille (tableau II.4), nous pouvons calculer  $\phi$ . La connaissance de  $\phi$  et de A permet alors de déterminer la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ .

Pour la déshydratation, les expériences n’étant pas parfaitement reproductibles, dans certains cas plusieurs essais ont été effectués dans les mêmes conditions. Le paramètre A est déterminé tel que l’écart entre  $\alpha_{i\text{mod}}$  et  $\alpha_{i\text{exp}}$  soit inférieur à 0,001 ; ainsi la valeur de A est connue à 0,1 près pour ce modèle géométrique. Les données de quelques expériences ( $\alpha_{i\text{exp}}$  et  $\omega_{i\text{exp}}$ ) et du modèle (A et  $\omega_{0,5\text{exp}}$ ) ainsi que les résultats obtenus ( $\phi$  et  $\gamma$ ) sont reportés dans le tableau III.4. La valeur de A commence par augmenter avec la pression de vapeur d’eau, puis diminue à partir de 227 Pa et plus fortement encore à partir de 253 Pa. Comme A représente le

rapport  $\gamma/\phi$ , la réactivité de croissance et la fréquence de germination n'ont pas les mêmes variations en fonction de la pression de vapeur d'eau. Il apparaît que les ordonnées de ces maximums  $\omega_{0,5i\text{mod}}$  et  $\omega_{0,5i\text{exp}}$  sont pratiquement égales (3<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> colonnes du tableau III.4).

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa)	$\alpha_{i\text{exp}}$	$\omega_{0,5i\text{exp}}$	A	$\omega_{0,5i\text{mod}}$	$\phi$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
133	0,185	1,267	23,3	1,272	$8,83.10^{-5}$	$1,78.10^4$
	0,178	1,309	25,3	1,286	$8,48.10^{-5}$	$1,86.10^4$
213	0,182	1,230	24,1	1,278	$7,01.10^{-5}$	$1,46.10^4$
227	0,153	1,278	33,7	1,330	$5,78.10^{-5}$	$1,69.10^4$
	0,167	1,262	28,6	1,300	$5,75.10^{-5}$	$1,42.10^4$
240	0,182	1,266	24,1	1,278	$6,30.10^{-5}$	$1,32.10^4$
	0,181	1,244	24,3	1,279	$6,05.10^{-5}$	$1,27.10^4$
253	0,181	1,227	24,4	1,280	$5,53.10^{-5}$	$1,17.10^4$
	0,183	1,258	23,9	1,276	$5,55.10^{-5}$	$1,15.10^4$
	0,203	1,176	19,3	1,240	$5,41.10^{-5}$	$9,03.10^4$
267	0,236	1,205	13,5	1,182	$5,52.10^{-5}$	$6,45.10^3$
	0,189	1,261	22,3	1,265	$5,21.10^{-5}$	$1,00.10^4$
280	0,214	1,208	17,1	1,220	$5,25.10^{-5}$	$7,79.10^3$
	0,217	1,209	16,6	1,216	$5,14.10^{-5}$	$7,41.10^3$
307	0,207	1,216	18,4	1,233	$4,82.10^{-5}$	$7,69.10^3$
467	0,157	1,248	31,8	1,322	$2,56.10^{-5}$	$7,05.10^3$
667	0,222	1,174	15,8	1,207	$1,63.10^{-5}$	$2,23.10^3$

**Tableau III.4** : Détermination de  $\phi$  et  $\gamma$  à 80 °C, suivant la pression de vapeur d'eau pour quelques expériences de déshydratation

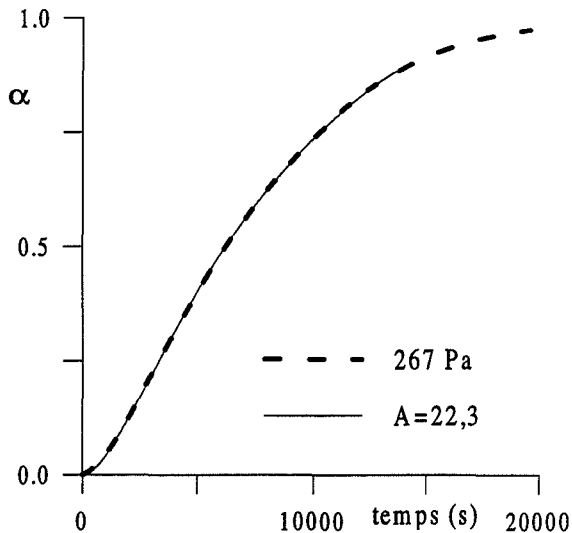
Pour la décarbonatation, les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.5, qui fournit quelques valeurs expérimentales ( $\alpha_{i\text{exp}}$  et  $\omega_{i\text{exp}}$ ), celles du modèle (A et  $\omega_{0,5\text{exp}}$ ) et les résultats obtenus ( $\phi$  et  $\gamma$ ). Pour le modèle géométrique choisi, le paramètre A est connu à 0,1 près pour un écart entre  $\alpha_{i\text{mod}}$  et  $\alpha_{i\text{exp}}$  inférieur à 0,001. La valeur de A est d'abord stable avec la pression, puis augmente brusquement à 1000 Pa et diminue pour des valeurs trois à

quatre fois plus faibles à partir de 1033 Pa. Cela montre que le rapport  $\gamma/\phi$  n'est pas constant. Là encore, la réactivité de croissance et la fréquence de germination n'ont pas les mêmes variations en fonction de la pression de dioxyde de carbone. Nous remarquons là aussi que les ordonnées des maximums  $\omega_{0,5i\text{mod}}$  et  $\omega_{0,5i\text{exp}}$  sont très proches (3<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> colonnes du tableau III.5).

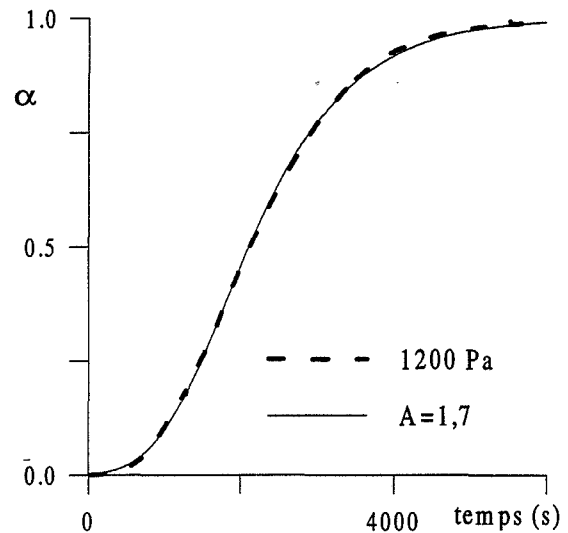
$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	$\alpha_{i\text{exp}}$	$\omega_{0,5i\text{exp}}$	A	$\omega_{0,5i\text{mod}}$	$\phi$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
533	0,466	1,003	7,0	1,004	$9,28.10^{-5}$	$1,53.10^{10}$
	0,454	1,006	5,0	1,008	$1,09.10^{-4}$	$1,28.10^{10}$
	0,465	1,003	6,5	1,005	$8,99.10^{-5}$	$1,37.10^{10}$
667	0,478	1,001	8,5	1,002	$5,41.10^{-5}$	$1,08.10^{10}$
	0,472	1,002	8,0	1,003	$4,46.10^{-5}$	$8,39.10^9$
	0,466	1,003	6,5	1,005	$6,02.10^{-5}$	$9,19.10^9$
800	0,465	1,003	6,5	1,005	$2,19.10^{-5}$	$3,35.10^9$
	0,468	1,003	7,0	1,004	$2,95.10^{-5}$	$4,85.10^9$
	0,452	1,006	5,0	1,008	$2,86.10^{-5}$	$3,36.10^9$
933	0,482	1,001	9,5	1,001	$1,41.10^{-5}$	$3,14.10^9$
	0,474	1,002	8,0	1,003	$1,50.10^{-5}$	$2,83.10^9$
1000	0,496	1,000	15,0	1,001	$1,08.10^{-5}$	$3,81.10^9$
	0,491	1,000	15,0	1,001	$1,13.10^{-5}$	$3,97.10^9$
1033	0,419	1,019	2,5	1,023	$1,84.10^{-5}$	$1,08.10^9$
	0,414	1,015	2,3	1,027	$1,72.10^{-5}$	$9,31.10^8$
1066	0,395	1,028	1,9	1,043	$2,05.10^{-5}$	$9,14.10^8$
	0,387	1,033	1,8	1,050	$1,94.10^{-5}$	$8,21.10^8$
1133	0,412	1,016	2,3	1,027	$1,49.10^{-5}$	$8,06.10^8$
	0,427	1,016	2,8	1,019	$1,28.10^{-5}$	$8,44.10^8$
1200	0,383	1,040	1,7	1,058	$1,07.10^{-5}$	$4,28.10^8$
	0,393	1,031	1,8	1,050	$9,80.10^{-6}$	$4,15.10^8$
1333	0,338	1,084	1,2	1,106	$9,09.10^{-6}$	$2,56.10^8$
1413	0,350	1,069	1,4	1,087	$5,76.10^{-6}$	$1,90.10^8$
	0,300	1,131	0,9	1,140	$8,51.10^{-6}$	$1,70.10^8$
2000	0,395	1,041	1,9	1,043	$4,63.10^{-8}$	$2,07.10^6$

**Tableau III.5** : Détermination de  $\phi$  et  $\gamma$  à 700 °C, suivant la pression de dioxyde de carbone pour quelques expériences de décarbonatation

Pour chaque expérience, nous avons obtenu la relation affine entre  $\theta$  et  $t$ , ce qui nous permet de tracer la courbe cinétique théorique dans la même échelle de temps que celle expérimentale. Les figures III.29 et III.30 montrent ainsi les courbes cinétiques théoriques et expérimentales pour chacune des transformations. Malgré de faibles écarts entre les courbes de vitesse visibles sur les figures III.25 et III.27, les courbes cinétiques théoriques sont en adéquation avec l'expérience.



**Figure III.29** : Comparaison à l'expérience de la courbe cinétique théorique avec  $A = 22,3$  pour la déshydratation sous 267 Pa de vapeur d'eau



**Figure III.30** : Comparaison à l'expérience de la courbe cinétique théorique avec  $A = 1,7$  pour la décarbonatation sous 1200 Pa de dioxyde de carbone

### **III.B.3.3 - Précision des valeurs de $\gamma$ et $\phi$**

Nous recensons trois sources d'erreurs sur les valeurs de la fréquence de germination et la réactivité de croissance : l'incertitude sur l'instant  $t_0$ , la détermination de  $A$  et la reproductibilité des courbes cinétiques. Les deux premières sources d'erreur sont liées aux méthodes numériques employées, la dernière est uniquement expérimentale. Dans ce paragraphe nous évaluons la précision sur les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  obtenues par la modélisation géométrique.

### III.B.3.3.1 - Incertitude sur l'instant $t_0$

L'instant  $t_0$  est le moment où commence réellement la transformation. Nous avons vu (§ II.B.1.1.2) que, pour la décarbonatation, cet instant  $t_0$  est déterminé comme l'instant où la pression voulue pour l'expérience est appliquée, ce qui prend environ 15 s et est négligeable par rapport à la durée des expériences, entre 20 minutes et 30 heures.

Pour la déshydratation, l'instant  $t_0$  est déterminé à la fin de la première perte de masse (§ II.B.1.1.2), quand la vitesse absolue devient pratiquement nulle. Il existe ainsi un certain écart sur la valeur de  $t_0$ . En effet, pour une valeur de  $t_0$  de 815 s, dans le cas d'une déshydratation sous 240 Pa de vapeur d'eau, l'incertitude peut être de 115 s, comme le montre l'agrandissement de la courbe de perte de masse sur la figure III.31.

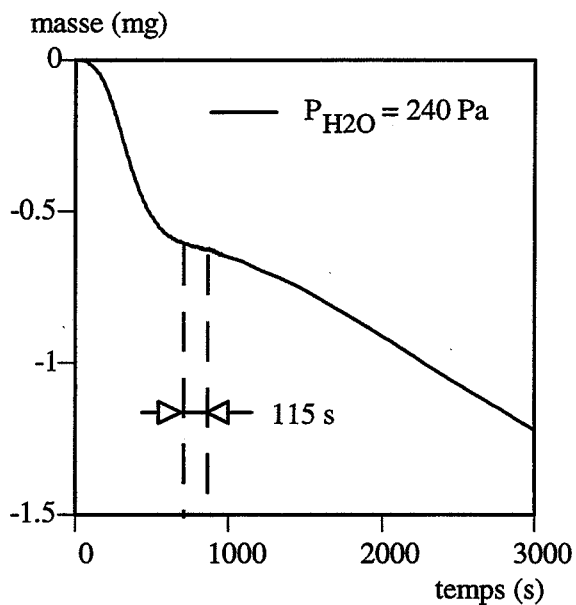


Figure III.31 : Incertitude sur la valeur de  $t_0$  lors de la déshydratation

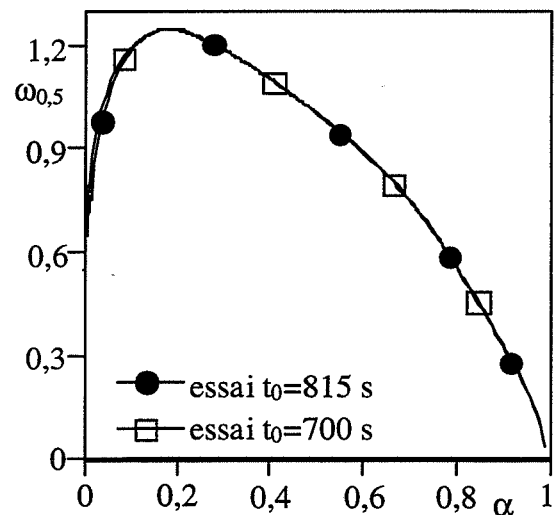


Figure III.32 : Comparaison des courbes de vitesses réduites pour un même essai de déshydratation à différents  $t_0$

En prenant deux valeurs de  $t_0$  pour une même expérience, les courbes de vitesses réduites sont confondues, comme le montre la figure III.32, mais numériquement l'abscisse du maximum de la courbe de vitesse change de 0,181 à 0,186. Nous envisageons alors deux valeurs de  $A$  différentes : 24,3 pour  $t_0 = 815$  s et 23,0 pour  $t_0 = 700$  s. Celles-ci conduisent à des relations entre  $\theta$  et  $t$  globalement identiques comme le montre la figure III.33. L'incertitude sur l'instant  $t_0$  entraîne alors un faible écart sur les valeurs de  $\phi$  de  $\pm 0,08$  % et un plus important sur  $\gamma$  de  $\pm 3,3$  % (tableau III.6).

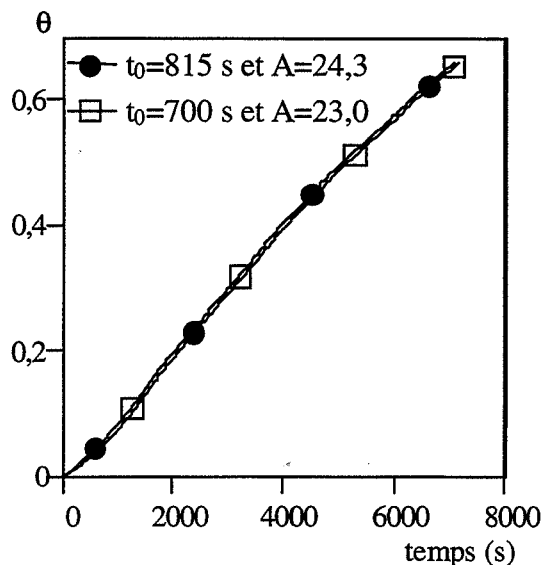


Figure III.33 : Comparaison des relations entre  $\theta$  et  $t$  pour un même essai de déshydratation à différents  $t_0$  sous 240 Pa de vapeur d'eau

Pour chaque expérience de déshydratation, nous retrouvons cette incertitude d'environ 100 s sur la valeur de  $t_0$ . La valeur de  $A$  est alors précise à  $\pm 3$  %.

$t_0$ (s)	$A$	$\phi$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
815	24,3	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^4$
700	23,0	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^4$

Tableau III.6 : Influence de l'incertitude sur  $t_0$  pour la détermination des valeurs des vitesses surfaciques lors d'une déshydratation sous 240 Pa de vapeur d'eau

### III.B.3.3.2 - L'erreur sur la détermination de $A$

Nous choisissons la valeur de  $A$  par la comparaison des abscisses du maximum  $\alpha_i$ . Nous devons quantifier l'incertitude existante sur la valeur de  $A$  et celles ainsi causées sur  $\phi$  et  $\gamma$ . Nous connaissons la valeur de  $A$  à 0,1 près pour la déshydratation et pour la décarbonatation.

Pour la déshydratation dans le cas d'une expérience réalisée sous 267 Pa, nous obtenons  $\alpha_{iexp} = 0,1892$  et nous avons choisi  $A = 22,3$  avec  $\alpha_{imod} = 0,1893$ . Nous récapitulons dans le tableau III.7, les valeurs de A à 0,1 près,  $\alpha_{imod}$  et  $\Sigma^2$  ainsi que celles de  $\phi$  et  $\gamma$  correspondantes.

A	22,3	22,2	22,4
$\alpha_{imod}$	0,1893	0,1898	0,1890
$\Sigma^2$	0,324	0,333	0,343
$\phi$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	5,210.10 <sup>-5</sup>	5,212.10 <sup>-5</sup>	5,208.10 <sup>-5</sup>
$\gamma$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,006.10 <sup>4</sup>	1,002.10 <sup>4</sup>	1,011.10 <sup>4</sup>

**Tableau III.7** : Ecart sur  $\phi$  et  $\gamma$  entraînés par l'incertitude sur A pour la déshydratation

Suivant les valeurs de A, celles de  $\alpha_{imod}$  s'éloignent peu de  $\alpha_{iexp}$ , celles de  $\Sigma^2$  restent proches de la valeur déterminée pour  $A = 22,3$ . Ainsi nous connaissons A à  $\pm 0,45$  %, ce qui entraîne une incertitude sur  $\phi$  de  $\pm 0,04$  % et sur  $\gamma$  de  $\pm 0,4$  %.

A	1,2	1,1	1,3
$\alpha_{imod}$	0,339	0,324	0,344
$\Sigma^2$	0,255	0,203	0,344
$\phi$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	9,09.10 <sup>-6</sup>	9,52.10 <sup>-6</sup>	8,76.10 <sup>-6</sup>
$\gamma$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,56.10 <sup>8</sup>	2,54.10 <sup>8</sup>	2,58.10 <sup>9</sup>

**Tableau III.8** : Ecart sur  $\phi$  et  $\gamma$  entraînés par A pour la décarbonatation

Pour la décarbonatation dans le cas d'une expérience réalisée sous 1333 Pa, nous obtenons  $\alpha_{iexp} = 0,338$  et nous avons choisi  $A = 1,2$  avec  $\alpha_{imod} = 0,339$ . Nous récapitulons dans le tableau III.8, les valeurs de A à 0,1 près,  $\alpha_{imod}$  et  $\Sigma^2$  ainsi que celles de  $\phi$  et  $\gamma$  correspondantes.

Suivant les valeurs de A, celles de  $\alpha_{i\text{mod}}$  restent proches de  $\alpha_{i\text{exp}}$ , celles de  $\Sigma^2$  s'éloignent de la valeur déterminée pour A = 1,2. Ainsi nous connaissons A à  $\pm 8,3 \%$ , ce qui entraîne une incertitude sur  $\phi$  de  $\pm 4,2 \%$  et sur  $\gamma$  de  $\pm 0,7 \%$ .

### III.B.3.3.3 - L'écart global sur les valeurs de $\phi$ et $\gamma$

	écart sur $\phi$	écart sur A	écart numérique sur $\gamma$	écart calculée sur $\gamma$
déshydratation	$\pm 0,12 \%$	$\pm 3,45 \%$	$\pm 3,7 \%$	$\pm 3,57 \%$
décarbonatation	$\pm 4,2 \%$	$\pm 8,3 \%$	$\pm 12,5 \%$	$\pm 0,7 \%$

**Tableau III.9** : Récapitulation de l'écart relatif sur  $\phi$  et  $\gamma$

Nous avons rassemblé pour chaque transformation l'écart en pourcentage dans le tableau III.9 liée au traitement numérique des cinétiques. Nous tenons compte pour la déshydratation des écarts entraînés par l'incertitude sur  $t_0$  et A. Seule l'incertitude sur A intervient pour la décarbonatation. L'écart numérique sur  $\gamma$  correspond aux écarts que nous venons de calculer pour cette grandeur. En fait,  $\gamma$  est déterminée à partir des valeurs de  $\phi$  et de A, donc l'incertitude calculée sur  $\gamma$  est la somme des écarts relatif sur  $\phi$  et A. Pour la fréquence de germination, nous prenons alors l'écart maximal déterminé, c'est-à-dire  $\pm 3,7 \%$  pour la déshydratation et  $\pm 12,5 \%$  pour la décarbonatation.

Or d'après les tableaux III.4 et III.5, il apparaît que la plus grande source d'erreur sur les valeurs de  $\phi$  et de  $\gamma$  est due à la reproductibilité des courbes cinétiques. C'est notamment le cas des expériences de décarbonatation sous faible pression de dioxyde de carbone (moins de 800 Pa). Les écarts sur la valeur du paramètre A sont alors de l'ordre de  $\pm 27 \%$  à 533 Pa et entraînent des valeurs de la réactivité de croissance entre  $2,70 \cdot 10^{-5}$  et  $3,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $\pm 19 \%$  de la moyenne) et pour la fréquence de germination entre  $1,26 \cdot 10^{11}$  et  $1,67 \cdot 10^{11}$  ( $\pm 15 \%$  de la moyenne) à 533 Pa. En effet ces expériences sont alors rapides (20 min) mais perdent en précision. Ces écarts diminuent dès que la pression de dioxyde de carbone augmente.



$P_{H_2O}$ (Pa)	$\phi_{moyen}$	$\gamma_{moyen}$
120	$9,39.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$2,74.10^4 \pm 26,5 \% *$
133	$8,51.10^{-5} \pm 3,76 \%$	$2,04.10^4 \pm 26,5 \%$
147	$7,78.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$1,75.10^4 \pm 26,5 \% *$
160	$7,32.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$1,47.10^4 \pm 26,5 \% *$
173	$7,12.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$1,45.10^4 \pm 26,5 \% *$
200	$7,01.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$1,46.10^4 \pm 26,5 \% *$
227	$5,55.10^{-5} \pm 0,14 \%$	$1,50.10^4 \pm 18,6 \%$
240	$6,18.10^{-5} \pm 2,18 \%$	$1,30.10^4 \pm 12,0 \%$
253	$5,41.10^{-5} \pm 3,56 \%$	$1,18.10^4 \pm 36,6 \%$
267	$5,36.10^{-5} \pm 3,07 \%$	$8,24.10^3 \pm 32,2 \%$
280	$5,20.10^{-5} \pm 1,16 \%$	$7,60.10^3 \pm 12,9 \%$
307	$4,82.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$7,69.10^3 \pm 26,5 \% *$
320	$4,57.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$7,31.10^3 \pm 26,5 \% *$
453	$2,72.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$6,65.10^3 \pm 26,5 \% *$
467	$2,25.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$6,18.10^3 \pm 26,5 \% *$
667	$1,64.10^{-5} \pm 2,81 \%$	$3,30.10^3 \pm 45,3 \%$
933	$1,26.10^{-5} \pm 3,76 \% *$	$3,43.10^3 \pm 26,5 \% *$
1333	$6,67.10^{-4} \pm 0,27 \%$	$2,68.10^3 \pm 23,0 \%$
2000	$2,31.10^{-4} \pm 3,76 \% *$	$9,75.10^2 \pm 26,5 \% *$

**Tableau III.10** : Valeurs moyennes de  $\phi$  et  $\gamma$  pour la déshydratation

Nous calculons ainsi la valeur moyenne de ces deux grandeurs  $\phi$  et  $\gamma$  pour une pression donnée. La barre d'erreur est alors constituée par les valeurs expérimentales maximum et minimum respectivement majorées et minorés du pourcentage d'erreur que nous venons de déterminer (tableau III.9). Nous récapitulons dans les tableaux III.10, pour la déshydratation, et III.11, pour la décarbonatation, les valeurs moyennes de  $\phi$  et  $\gamma$  avec les erreurs relatives obtenues pour une pression donnée.

$P_{CO_2}$ (Pa)	$\phi_{moyen}$	$\gamma_{moyen}$
533	$1,03 \cdot 10^{-4} \pm 19 \%$	$1,33 \cdot 10^{10} \pm 27 \%$
667	$5,29 \cdot 10^{-5} \pm 19 \%$	$8,84 \cdot 10^9 \pm 44 \%$
733	$3,25 \cdot 10^{-5} \pm 16 \% *$	$7,63 \cdot 10^9 \pm 20 \% *$
800	$2,65 \cdot 10^{-5} \pm 18 \%$	$4,27 \cdot 10^9 \pm 38 \%$
933	$1,56 \cdot 10^{-5} \pm 16 \%$	$2,89 \cdot 10^9 \pm 20 \%$
1000	$1,40 \cdot 10^{-5} \pm 37 \%$	$3,06 \cdot 10^9 \pm 53 \%$
1033	$1,79 \cdot 10^{-5} \pm 7 \%$	$1,01 \cdot 10^9 \pm 20 \%$
1067	$2,00 \cdot 10^{-5} \pm 7 \%$	$8,78 \cdot 10^8 \pm 18 \%$
1133	$1,39 \cdot 10^{-5} \pm 12 \%$	$8,25 \cdot 10^8 \pm 15 \%$
1200	$1,13 \cdot 10^{-5} \pm 19 \%$	$3,85 \cdot 10^8 \pm 25 \%$
1333	$8,38 \cdot 10^{-6} \pm 14 \%$	$2,41 \cdot 10^8 \pm 19 \%$
1347	$6,97 \cdot 10^{-6} \pm 25 \%$	$1,82 \cdot 10^8 \pm 18 \%$
1413	$7,96 \cdot 10^{-6} \pm 36 \%$	$1,10 \cdot 10^8 \pm 14 \%$
1467	$8,36 \cdot 10^{-6} \pm 16 \% *$	$1,96 \cdot 10^7 \pm 20 \% *$
2000	$4,63 \cdot 10^{-8} \pm 16 \% *$	$2,07 \cdot 10^6 \pm 20 \% *$

**Tableau III.11** : Valeurs moyennes de  $\phi$  et  $\gamma$  pour la décarbonatation

Pour certaines valeurs de pression, seule une expérience a été réalisée, nous estimons pour celles-ci l'erreur due à la reproductibilité (marqué du signe \*). Dans le cas de la déshydratation pour ces valeurs de la pression de vapeur d'eau, nous envisageons la même erreur relative que sous 133 Pa, soit  $\pm 3,76 \%$  sur  $\phi$  et  $\pm 26,5 \%$  sur  $\gamma$ . Pour la décarbonatation, nous prenons l'erreur relative sous 933 Pa, soit  $\pm 16 \%$  sur  $\phi$  et  $\pm 20 \%$  sur  $\gamma$ .

#### **III.B.4 - Variations de $\phi$ et $\gamma$ en fonction de la pression**

Nous considérons les variations de  $\phi$  et de  $\gamma$  avec la pression d'expérience, les barres d'erreurs sur les figures représentant l'erreur globale déterminée précédemment, qui tient compte de la reproductibilité des expériences.

### III.B.4.1 - Variations de la réactivité de croissance $\phi$

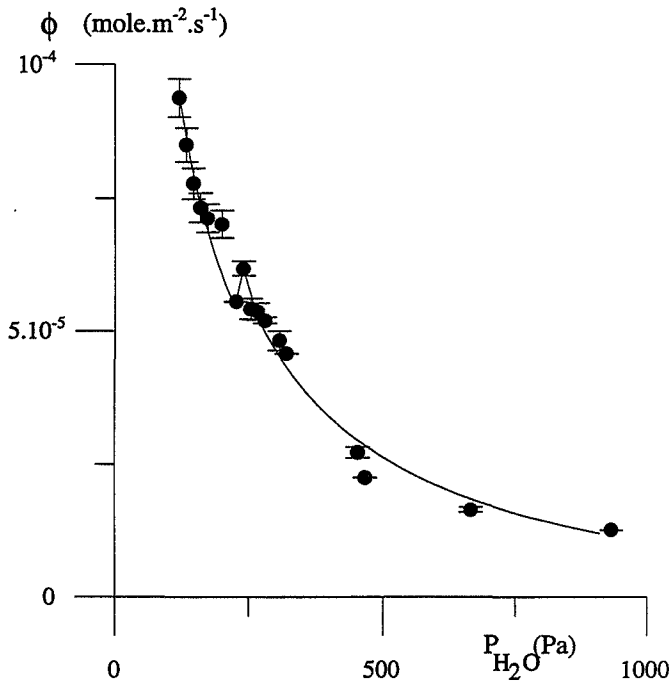


Figure III.34 : Variation de  $\phi$  avec la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation

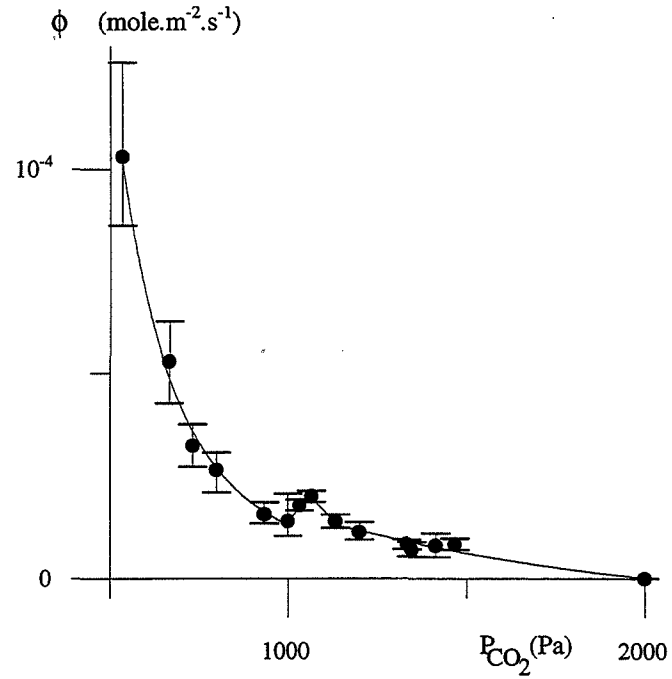


Figure III.35 : Variation de  $\phi$  avec la pression de dioxyde de carbone pour la décarbonatation

Les figures III.34, pour la déshydratation, et III.36, pour la décarbonatation, représentent les variations de la réactivité de croissance  $\phi$  obtenues expérimentalement suivant la pression, respectivement, de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté comme pour la décarbonatation du carbonate de calcium, la variation de la réactivité de croissance  $\phi$  suivant la pression respectivement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone révèle un effet du type Smith-Topley, c'est-à-dire la présence d'un minimum puis d'un maximum.

Les variations de la vitesse absolue pour le sulfate de lithium monohydraté (figure II.57) laissent apparaître un effet Smith-Topley. Ainsi, lorsqu'un effet Smith-Topley apparaît sur les courbes de vitesses absolues ou cinétiques, un effet similaire semble exister sur les variations de la réactivité de croissance. La réciproque n'est pas autant obligatoire. C'est le cas de la décarbonatation du carbonate de calcium, pour laquelle la figure II.58 ne montre pas le même phénomène sur les variations de la vitesse absolue quand la pression de dioxyde de carbone augmente.

Pour ce solide à notre connaissance, aucun effet Smith-Topley n'a été observé par les différents auteurs qui ont étudié sa décomposition. Pourtant, les valeurs de la vitesse de croissance trouvée par E.P. Hyatt et coll.[64] (§ I.2.3), dans l'hypothèse d'une germination instantanée, présentent des points qui s'éloignent du modèle physico-chimique proposé, celui-ci étant représenté par une fonction homographique de la pression de dioxyde de carbone (figure I.20).

#### **III.B.4.2 - Variations de la fréquence surfacique de germination $\gamma$**

Nous représentons sur les figures III.36, pour la déshydratation, et III.37, pour la décarbonatation, les valeurs moyennes de la fréquence de germination  $\gamma$  obtenues expérimentalement avec les barres d'erreurs que nous venons de calculer (tableaux III.10 et III.11) suivant la pression respectivement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Pour les deux transformations, les valeurs de  $\gamma$  décroissent, semblent se stabiliser (vers 277 Pa de vapeur d'eau sur la figure III.36 et 933 Pa de dioxyde de carbone sur la figure III.37), puis il apparaît une brusque diminution. En effet, les valeurs de  $\gamma$  diminuent d'un facteur 2 pour la déshydratation et d'un facteur 3 pour la décarbonatation. Il est à noter que cette diminution est liée à des erreurs relatives importantes pour les pressions précédant ce phénomène. Cette brusque diminution de la fréquence de germination est un résultat original qui, à notre connaissance, n'a pas été mentionné dans la littérature.

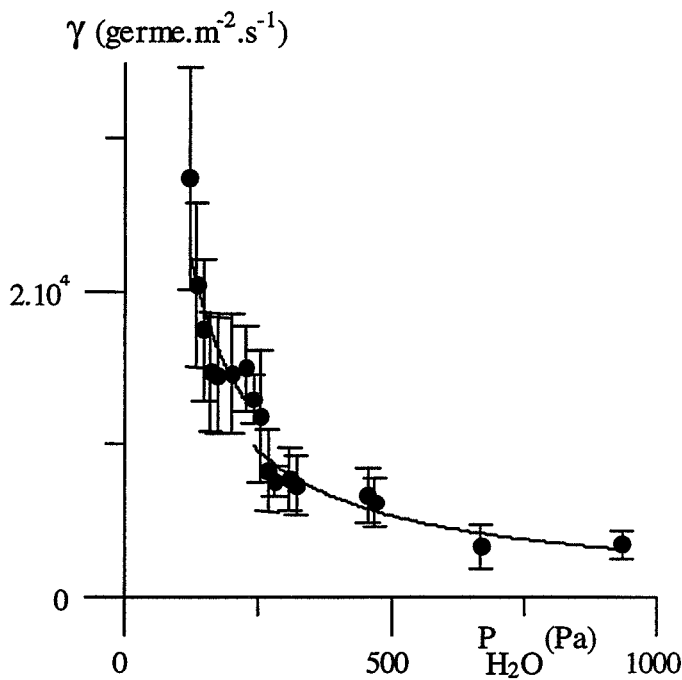


Figure III.36 : Variation de  $\gamma$  avec la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation

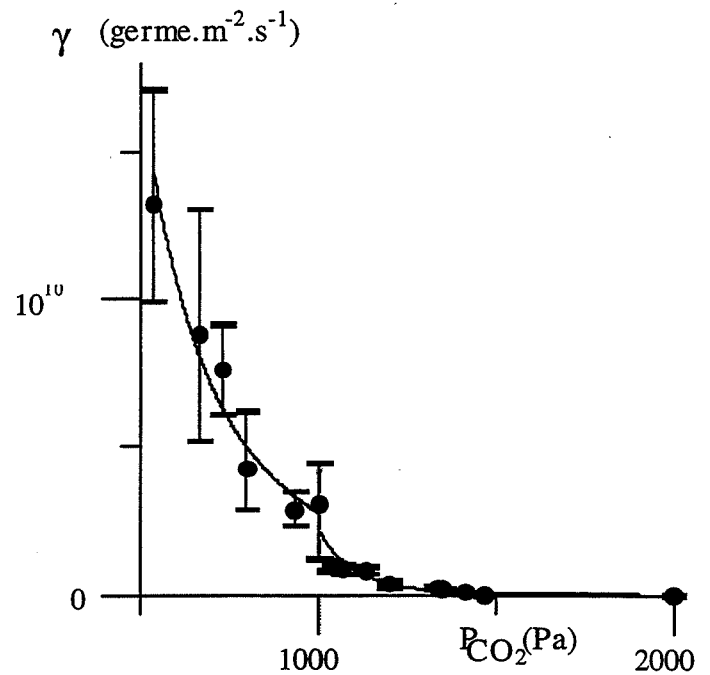


Figure III.37 : Variation de  $\gamma$  avec la pression de dioxyde de carbone pour la décarbonatation

### III.B.4.3 - Comparaison des variations de $\phi$ et $\gamma$

La fréquence surfacique de germination  $\gamma$ , pour les deux transformations, diminue de manière brutale pour la même zone de pression que l'effet du type Smith-Topley observé pour la réactivité de croissance  $\phi$ . Les variations de ces deux grandeurs suivant la pression semblent donc être liées.

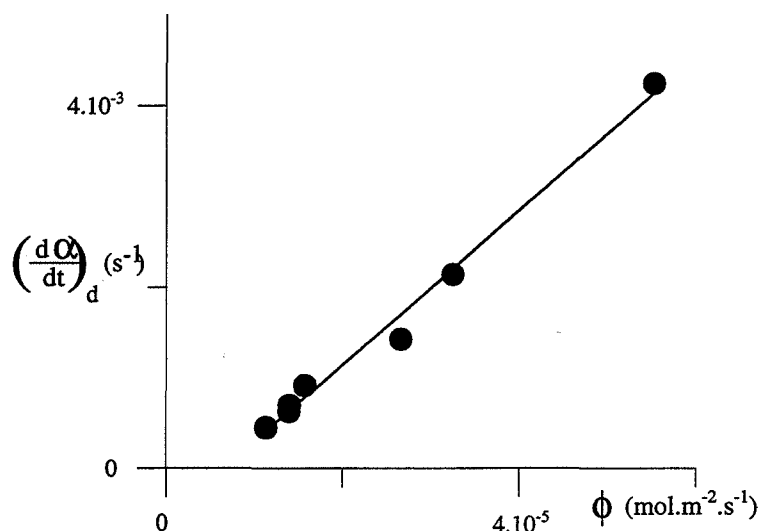
D'après les résultats sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, il apparaît une relation entre l'effet Smith-Topley et les variations de  $\phi$  et  $\gamma$ . Comme nous avons une discontinuité sur  $\gamma$ , il est possible que les variations de  $\phi$  ne présentent pas un minimum puis un maximum, mais également une discontinuité, qui se traduit par une augmentation brutale de  $\phi$  pour la même zone de pression.

### III.B.5 - Validation du modèle géométrique

La bonne concordance des courbes théoriques de vitesse (figures III.25 et III.27) et cinétiques (figures III.29 et III.30) avec l'expérience est une première validation de nos

hypothèses et de nos choix pour la modélisation géométrique des deux transformations étudiées. Nous avons obtenu les courbes de variation de la réactivité de croissance  $\phi$  et de la fréquence de germination  $\gamma$  en fonction de la pression. Nous allons utiliser ces résultats pour réaliser une deuxième validation de notre modélisation géométrique. Il s'agit pour la décarbonatation de comparer les variations de la réactivité de croissance obtenues par la modélisation géométrique avec celles déterminées par la méthode des décrochements (§ III.A.3). Pour la déshydratation, nous comparons des simulations de courbes cinétiques théoriques à des expériences avec un grain unique.

### III.B.5.1 - Validation des résultats de la décarbonatation : utilisation de la méthode des décrochements



**Figure III.38** : Relation entre la réactance à droite du décrochement  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_d$  et la réactivité de croissance  $\phi$  à une même pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C

Dans le cas du carbonate de calcium “PCC”, nous connaissons, par la méthode des décrochements (§ III.A.3), les variations de la réactivité de croissance à une constante près (cf. figure III.11). Nous traçons alors sur la figure III.38 les valeurs de la réactance après le décrochement  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_d$  en fonction de la réactivité de croissance  $\phi$  obtenues par la modélisation géométrique à 700 °C et ce, pour chaque pression de dioxyde de carbone. Il

existe bien une relation linéaire (avec un coefficient de corrélation de 0,986) dont le coefficient de proportionnalité est la fonction d'espace  $E$ , déterminée par les conditions imposées à l'échantillon jusqu'à l'instant  $t_d$  du décrochement. Cette méthode, purement expérimentale, valide les valeurs de la réactivité de croissance et indirectement les valeurs de la fréquence de germination déduites du modèle géométrique.

### **III.B.5.2 - Validation des résultats de la déshydratation : cas d'un grain unique de sulfate de lithium monohydraté**

La déshydratation de la poudre de sulfate de lithium monohydraté étant décrite par un modèle de germination croissance anisotrope, nous pouvons simuler les courbes cinétiques théoriques qui seraient obtenues pour la déshydratation d'un grain unique. En effet, dans ce cas nous n'avons pas à prendre en compte le processus de germination dans le calcul des courbes théoriques. Il suffit ensuite de réaliser différentes expériences avec un seul grain puis de confronter les courbes cinétiques simulées et expérimentales pour valider le modèle géométrique.

#### **III.B.5.2.1 - Simulation de la cinétique de déshydratation d'un grain unique de sulfate de lithium monohydraté**

Nous reprenons le raisonnement du modèle de germination croissance anisotrope pour des grains de forme cylindro-sphérique. D'après l'équation III.12, nous devons déterminer la surface libre pour la germination  $S_L(\tau)$  et l'aire interfaciale  $s_i(t,\tau)$ .

Comme nous considérons un seul grain de sulfate de lithium monohydraté, nous n'avons donc qu'un seul instant de germination  $\tau_0$ . De plus, la surface libre pour la germination  $S_L$  est égale à la surface initiale du grain  $s_0$  tant que la germination n'est pas réalisée. A partir de l'instant  $\tau_0$ , la surface libre pour la germination  $S_L$  devient nulle et nous retrouvons alors, d'après l'équation III.14.b donnant l'expression de l'aire interfaciale, l'équation donnant  $s_i$  pour un grain unique :

$$s_i = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau_0)}{r_0} \right]^2 + 2\pi \epsilon r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau_0)}{r_0} \right] \quad (\text{III.20})$$

où  $\phi$  est la valeur de la réactivité de croissance issue de la modélisation géométrique pour une poudre et  $r_0$  et  $\epsilon$  sont les paramètres géométriques définis pour chaque grain considéré.

Avec  $n_0$  le nombre de mole du solide initial, la réactance pour un seul grain est alors définie par :

$$\begin{aligned} - \text{ pour } t < \tau_0 & \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0 \\ - \text{ pour } t > \tau_0 & \quad \frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{s_i}{n_0} \end{aligned}$$

Comme les valeurs de la réactivité de croissance sont connues et les deux paramètres géométriques  $r_0$  et  $\epsilon$  peuvent être mesurés pour des grains de grandes dimensions, nous pouvons ainsi calculer la loi avancement temps théorique pour la déshydratation des grains seuls de sulfate de lithium monohydraté, qui a pour équation, en intégrant la réactance entre  $\tau_0$  et  $t$  :

$$\alpha = \frac{\pi r_0^3}{n_0 V_{m_A}} \left\{ \frac{n_0 V_{m_A}}{\pi r_0^3} - \frac{4}{3} \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau_0)}{r_0} \right]^3 - \epsilon \left[ 1 - \frac{V_{m_A} \phi(t - \tau_0)}{r_0} \right]^2 \right\} \quad (\text{III.21})$$

qui est valable sur l'intervalle de temps compris entre  $\tau_0$  et  $t = \frac{r_0}{V_{m_A} \phi} + \tau_0$ .

Les courbes cinétiques théoriques ne présentent pas de point d'inflexion et la réactance est continuellement décroissante, comme dans le cas d'un modèle limite de germination instantanée. Nous pouvons alors confronter ces lois théoriques aux courbes cinétiques expérimentales.

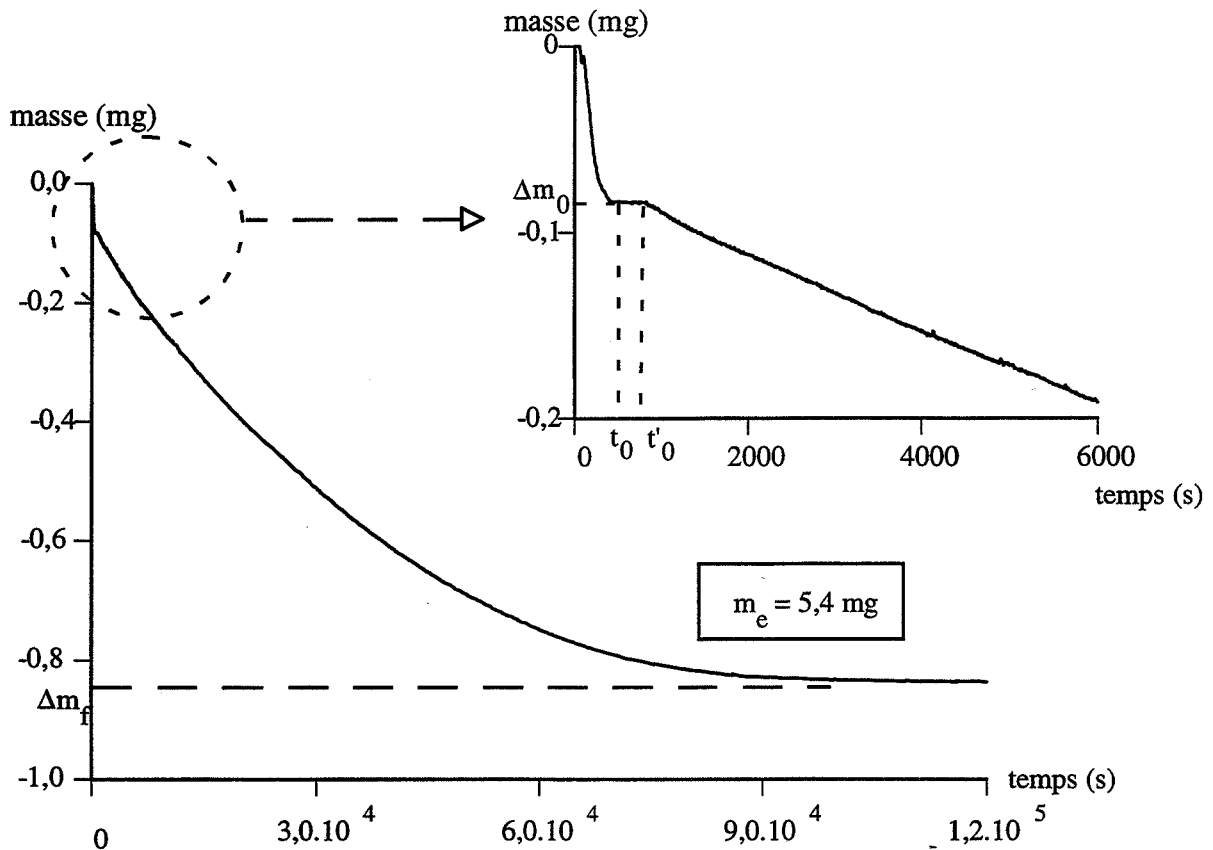
#### III.B.5.2.2 - Obtention des courbes cinétiques expérimentales

Nous utilisons la même technique thermogravimétrique avec le même mode opératoire que précédemment (cf. § II.B.1.1.1.b). Par contre, pour pouvoir déceler une variation de masse, avec un grain unique, nous devons utiliser des grains de grandes tailles, comme ceux qui n'ont pas passé le tamis de maille 800  $\mu\text{m}$  (cf. § II.A.3.2.1). Les dimensions



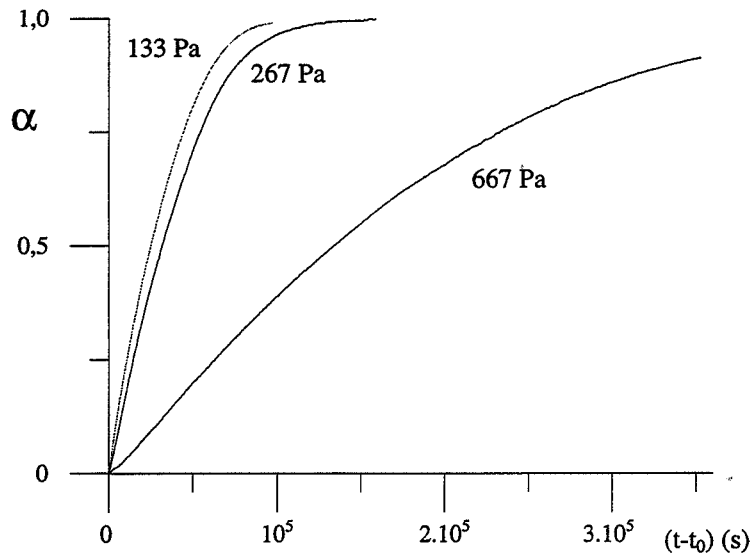
de chaque grain sont mesurées au début de l'expérience pour déterminer le paramètre de longueur  $\varepsilon$  et le rayon initial  $r_0$ .

La figure III.39 montre la perte de masse au cours du temps de la déshydratation d'un grain seul de sulfate de lithium monohydraté sous 133 Pa de vapeur d'eau. La première perte de masse est suivie d'un pseudo-palier. La fin de celui-ci est repérée par le temps  $t'_0$  et la perte de masse  $\Delta m'_0$ . Les deux instants  $t_0$  et  $t'_0$  dépendent de chaque expérience, c'est-à-dire de chaque grain et des conditions de pression de vapeur d'eau.



**Figure III.39** : Perte de masse au cours du temps pour la déshydratation d'un grain de masse 5,4 mg de sulfate de lithium monohydraté sous 133 Pa de vapeur d'eau

Nous retrouvons en moyenne une perte de masse totale de 14,66 % (sur 6 essais détaillés dans l'annexe B) et, si on ne prend pas en compte la première perte de masse, de 13,99% en moyenne, comme dans le cas de la poudre. La différence  $\Delta m'_0 - \Delta m_0$  est très faible, cela représente bien un palier. Les expériences sont beaucoup plus longues que pour une poudre, car la dimension  $r_0$  des grains est dix fois plus importante. Elles durent de 25 à 125 heures suivant la pression de vapeur d'eau fixée.



**Figure III.40** : Courbes cinétiques obtenues pour la déshydratation d'un grain seul de sulfate de lithium monohydraté sous différentes pressions de vapeur d'eau

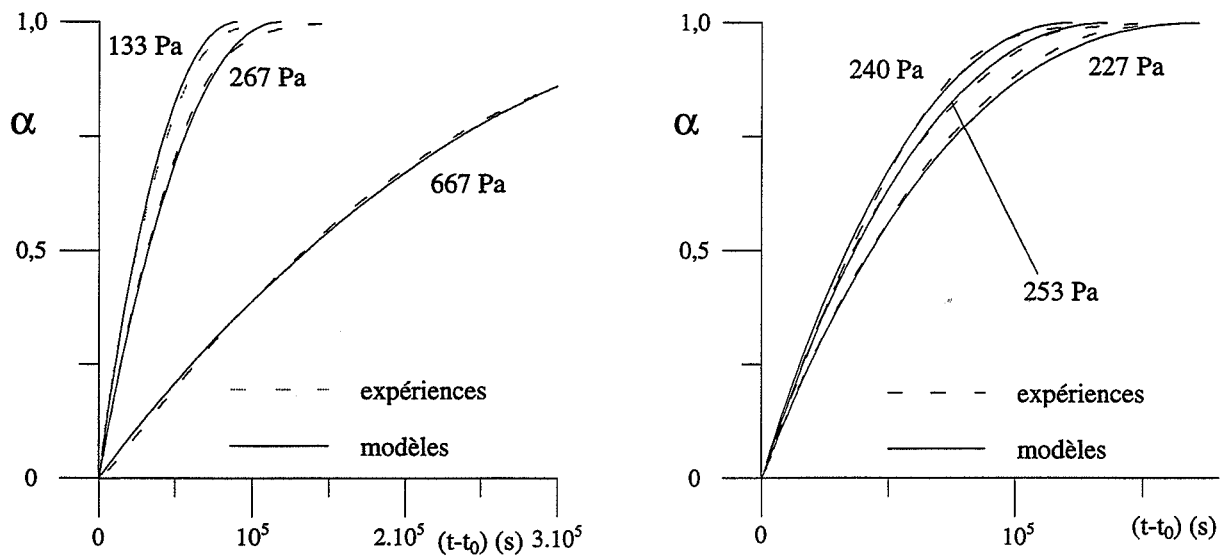
Nous calculons le degré d'avancement de la même manière que dans le cas d'une poudre (§ II.B.1.3), en prenant comme origine des temps l'instant  $t_0$ , c'est-à-dire à la fin de la première perte de masse (figure III.39). La figure III.40 montre les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  obtenues à différentes pressions de vapeur d'eau. Les courbes cinétiques montrent une forme différente de celles obtenues avec la poudre, car elles n'ont pas de point d'inflexion. Les vitesses absolues sont donc continûment décroissantes.

### III.B.5.2.3 - Confrontation du modèle géométrique prévu aux résultats expérimentaux

Des expériences à différentes pressions de vapeur d'eau ont ainsi été réalisées pour un grain seul. Nous avons déterminé pour chaque grain les deux paramètres géométriques  $r_0$  et  $\varepsilon$  et connaissant pour chaque pression de vapeur d'eau la valeur moyenne de la réactivité de croissance correspondante d'après la modélisation géométrique pour une poudre. Le tableau III.12 rassemble, pour les expériences effectués sur un grain, les valeurs de  $r_0$ ,  $\varepsilon$  et  $\phi$  utilisés pour calculer les courbes théoriques d'après l'équation III.21.

Lors de la transformation d'un grain seul, il apparaît, après la première perte de masse, un palier (figure III.39). Celui-ci fait partie de la déshydratation et représente alors un temps de latence ou temps nécessaire à la germination du grain. L'origine des temps

expérimentaux est la fin de la première perte de masse, soit l'instant  $t_0$ , mais la perte de masse devient significative après l'instant  $t'_0$ . Nous prenons alors  $\tau_0 = t'_0 - t_0$  dans l'équation III.21.



**Figure III.41** : Comparaison des courbes cinétiques simulées et expérimentales pour la déshydratation d'un grain seul de sulfate de lithium monohydraté sous différentes pressions de vapeur d'eau

$P_{H_2O}$ (Pa)	$\varepsilon$	$r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi_{\text{moyen}}$ ( $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
133	4	540	$8,51.10^{-5}$
227	2	600	$5,55.10^{-5}$
240	8	475	$6,18.10^{-5}$
253	5	515	$5,41.10^{-5}$
267	6	400	$5,36.10^{-5}$
667	4	525	$1,64.10^{-5}$

**Tableau III.12** : Valeurs des paramètres géométriques des grains utilisés et de la réactivité de croissance moyenne issue de la modélisation géométrique de la poudre

Nous confrontons alors les courbes cinétiques théorique et expérimentale. La figure III.41 montre ainsi la bonne adéquation des courbes cinétiques simulées, c'est-à-dire calculées avec la valeur de la réactivité de croissance déterminée sur une poudre, et

expérimentales dans le cas de la déshydratation d'un grain seul de sulfate de lithium monohydraté pour différentes pressions de vapeur d'eau.

L'expérience sous 227 Pa de vapeur d'eau est moins rapide que celle à 253 Pa. Ceci est dû à la combinaison d'une valeur de la réactivité de croissance presque égale entre ces deux pressions et d'un rayon initial plus important à 227 Pa qu'à 253 Pa (tableau III.12).

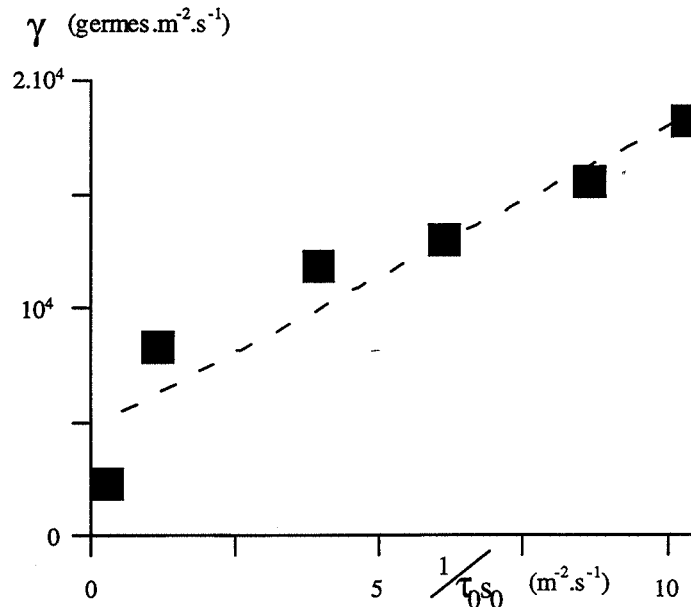
Les valeurs moyennes de la réactivité de croissance  $\phi$  déterminées pour une poudre permettent ainsi de représenter les courbes cinétiques expérimentales de la déshydratation d'un grain unique. Cela valide le choix du modèle géométrique de germination-croissance anisotrope.

Remarques : 1) Dans la littérature (notamment H. Tanaka et coll. [13] et M. E. Brown et coll. [17] pour le sulfate de lithium monohydraté), les auteurs interprètent souvent leurs résultats, suivant que les échantillons sont, soit un monocristal, soit des poudres, avec des modèles géométriques dont les hypothèses sont différentes ( passage de  $(R_3)$  à  $(F_1)$  par exemple [17]). En fait, nous avons montré que les hypothèses de croissance sont les mêmes à l'échelle d'un seul grain, qu'il soit unique ou dans une poudre. L'ensemble des grains donne une courbe cinétique différente à cause de la fréquence de germination. Le modèle  $(F_1)$  peut en effet représenter une généralisation à une poudre du modèle  $(R_3)$  pour un seul grain. Ces deux lois sont des formes particulières du même modèle géométrique de germination-croissance anisotrope, qui, pour une valeur de  $A$  suffisamment élevée ( $A > 1000$ ), fournit des courbes cinétiques sans point d'inflexion.

## 2) Considération sur le temps de latence d'un grain unique

Pour un grain seul, on a pu déterminer un temps de latence  $\tau_0$  correspondant au temps pour l'apparition d'un germe en surface du grain et à celui pour recouvrir cette surface d'une couche de la phase anhydre. Or le modèle considère une croissance tangentielle instantanée. Le temps  $\tau_0$  est donc uniquement en relation avec la germination, d'après nos hypothèses. En prenant l'inverse et en rapportant cette valeur à la surface du grain, on obtient une grandeur dont les dimensions sont homogènes à une fréquence, comme la fréquence surfacique de germination. Nous

traçons sur la figure III.42 les valeurs de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  obtenues par la modélisation géométrique d'une poudre en fonction du rapport  $1/\tau_0 s_0$  et ce pour chaque pression de vapeur d'eau. Nous obtenons une relation linéaire entre ces deux grandeurs avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,898$ .



**Figure III.42 :** Relation entre le rapport  $1/\tau_0 s_0$  pour un grain seul et la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  déterminée par la modélisation géométrique d'une poudre pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

### **III.B.6 - Conclusion sur la modélisation géométrique de la décomposition du sulfate de lithium monohydraté et du carbonate de calcium**

Du fait de la complexité des courbes expérimentales (courbes cinétiques sigmoïdales), l'étude de la décomposition de ces deux solides nécessitait la construction de modèles géométriques avec la prise en compte des deux processus de germination et de croissance. Nous avons pu déterminer les valeurs de la réactivité de croissance  $\phi$  et de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction de la pression du gaz émis par la transformation.

Les valeurs de la réactivité de croissance ont pu être validées, dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium "PCC", par la méthode des décrochements, ce qui valide du même coup les valeurs de la fréquence de germination.

Pour le sulfate de lithium monohydraté, connaissant grâce à la modélisation géométrique sur une poudre la réactivité de croissance à pression de vapeur d'eau donnée, il est possible de prédire la cinétique de transformation d'un grain unique. L'accord avec l'expérience permet de valider le modèle de germination-croissance anisotrope .

Les variations des valeurs obtenues pour  $\phi$  et  $\gamma$  avec la pression du gaz produit par la réaction font apparaître un effet analogue à l'effet Smith-Topley sur la réactivité de croissance et, parallèlement, une diminution brusque de la fréquence de germination. Pour tenter d'expliquer ces variations, nous allons élaborer deux types de mécanismes physico-chimiques, un pour la croissance et un pour la germination, qui nous permettront d'établir un ensemble de lois de vitesses possibles pour  $\phi$  et  $\gamma$ . Nous confronterons alors les variations de  $\phi$  et  $\gamma$  prédites par la modélisation physico-chimiques aux variations expérimentales.

### **III.C - Modélisations physico-chimiques de la croissance et de la germination**

Les modélisations physico-chimiques de la croissance et de la germination consistent à trouver pour ces deux processus des mécanismes réactionnels, constitués d'étapes élémentaires, cohérents avec le modèle géométrique décrivant la transformation.

Comme ces deux processus ne se déroulent pas dans la même zone réactionnelle (§ III.A.1.1), nous devons envisager pour chacun un mécanisme différent. Nous établissons un ensemble de lois théoriques possibles donnant les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence de germination avec la pression. La confrontation de ces lois théoriques aux résultats expérimentaux devrait permettre de valider les mécanismes physico-chimiques proposés pour les deux transformations étudiées.

#### **III.C.1 - Elaboration des mécanismes réactionnels pour la croissance et la germination**

##### **III.C.1.1 - Proposition d'un mécanisme réactionnel de croissance**

Dans un premier temps, nous rappelons les hypothèses du mécanisme général [18 et 90] qui permet d'interpréter l'influence de la pression du gaz produit sur les décompositions de solides que nous avons étudiées, du type :  $SG = S + G$ . Ensuite, nous proposons un mécanisme réactionnel pour la croissance qui permet de calculer les lois théoriques donnant les variations de la réactivité de croissance avec la pression. Les défauts ponctuels des solides sont les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans ces mécanismes.

##### **III.C.1.1.1 - Hypothèses du mécanisme réactionnel de croissance**

Nous rappelons les hypothèses déjà retenues pour la modélisation géométrique. Nous expliquons ensuite les hypothèses spécifiques au mécanisme réactionnel.

### a) Hypothèses de la modélisation géométrique

Les hypothèses précédemment retenues pour la modélisation géométrique (§ II.A.1.1) sont :

- une germination à la surface des solides initiaux
- une progression interne de l'interface réactionnelle
- un régime cinétique de cas pur limitée par une étape interfaciale interne, c'est-à-dire à l'interface entre le solide SG et le solide S

La figure III.43 montre ainsi l'ordre des phases : gaz G, solide S et solide SG pendant la décomposition de ce dernier. La couche de produit formé se trouve alors entre la phase gaz et le solide initial. La réactance peut s'écrire, d'après l'équation III.6 :  $R = \phi E$ , ce qui nous permet de séparer les modélisations géométrique et physico-chimique.

Grâce à cette séparation, nous nous affranchissons des variations de la zone réactionnelle. Nous considérons alors pour la modélisation physico-chimique des zones réactionnelles de dimensions constantes, c'est-à-dire des interfaces planes. Les lois de vitesse théoriques sont calculées pour ces surfaces constantes et d'aire unité.

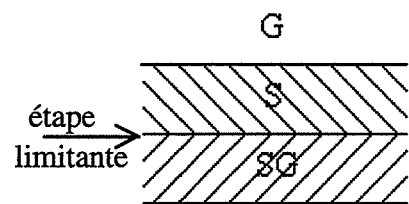


Figure III.43 : Topographie réactionnelle au cours de la croissance lors de la décomposition du solide SG

### b) Hypothèses spécifiques au mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel de croissance repose sur les hypothèses suivantes :

- i) Les solides formés sont poreux (cf. § II.B.2.2).
- ii) Le gaz produit par la réaction est formé à l'interface interne et sa diffusion à travers la couche de solide S est supposée instantanée (cf. porosité importante de la couche).
- iii) L'adsorption du gaz G sur les solides obéit à l'isotherme de Langmuir et aux lois cinétiques qui conduisent à cette expression de l'isotherme [92].



- iv) Il n'y a pas d'écart à la stoechiométrie en volume dans les solides initiaux.
- v) La nouvelle phase solide va croître avec un développement interne.
- vi) Il existe au niveau de l'interface une relation d'épitaixie entre les deux phases.

#### III.C.1.1.2 - Formulation d'un mécanisme réactionnel de croissance

Nous supposons donc que le mécanisme de croissance se déroule à l'interface interne. Nous envisageons un mécanisme réactionnel linéaire en trois étapes, supposées élémentaires, adaptées à chacune des décompositions étudiées.

- L'étape (1) est la création du défaut ponctuel avec le passage à l'état adsorbé de la molécule du gaz produit sur un site d'adsorption, noté  $\sigma_1$ , situé à l'interface interne sur le solide initial, appelé solide 1.
- L'étape (2) est la désorption du gaz produit à partir du solide initial à l'interface interne avec la régénération du site d'adsorption.
- L'étape (3) est le changement de phase par l'annihilation des défauts et l'avancement de l'interface. Le solide final est appelé solide 2.

Les constantes d'équilibre des trois étapes sont notées  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ . La constante d'équilibre de la réaction globale est alors :  $K = K_1 K_2 K_3 = P_e$ , avec  $P_e$  la pression d'équilibre, à la température considérée. Cette pression d'équilibre peut être calculée à partir des tables de données thermodynamiques dans le cas où le cristallite est suffisamment grand et non soumis à des contraintes mécaniques.

Nous utilisons la notation de Kröger pour écrire les éléments de structure des solides [93].  $\text{Li}_{\text{Li}(\text{H})}$  représente un ion lithium en site cationique dans le sulfate de lithium monohydraté, noté  $(\text{H})$  (respectivement  $(\text{A})$  pour l'anhydre). Les étapes élémentaires, pour chacune des transformations, sont regroupées dans le tableau III.13.

	$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})_g$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + (\text{CO}_2)_g$
(1)	$\left( \text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \text{H}_2\text{O} - \sigma_1$	$\left( \text{CO}_3_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \text{CO}_2 - \sigma_1$
(2)	$\text{H}_2\text{O} - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_g + \sigma_1$	$\text{CO}_2 - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{CO}_2)_g + \sigma_1$
(3)	$\left( 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{SO}_4_{\text{SO}_4} + \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} \rightleftharpoons \left( 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{SO}_4_{\text{SO}_4} \right)_{(\text{A})}$	$\left( \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} \rightleftharpoons \left( \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_{\text{O}} \right)_{\text{CaO}}$

**Tableau III.13** : Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel de croissance pour la déshydratation et la décarbonatation

### III.C.1.1.3 - Calcul des lois théoriques de la réactivité de croissance

Nous pouvons alors calculer les lois de vitesse possibles de la réactivité de croissance en fonction de la pression (calculs détaillés en annexe D) et nous obtenons, suivant l'étape limitante choisie, les lois :

$$\text{étape (1)} \quad \phi_{[1]} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + P} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right) \quad (\text{III.22})$$

$$\text{étape (2)} \quad \phi_{[2]} = k_2 \frac{K_1 K_3}{1 + K_1 K_3} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right) \quad (\text{III.23})$$

$$\text{étape (3)} \quad \phi_{[3]} = k_3 \frac{K_1 K_2}{P} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right) \quad (\text{III.24})$$

avec  $k_i$  les constantes de vitesse des étapes élémentaires directes.

Chacune des lois précédentes possibles pour la croissance conduit à des variations monotones de la vitesse en fonction de la pression. Elles ne peuvent expliquer les brusques variations du type Smith-Topley observées pour la réactivité de croissance  $\phi$ . Il est donc nécessaire d'envisager d'autres hypothèses.

Auparavant, nous proposons une modélisation physico-chimique de la germination, qui nous sera utile pour préciser ces hypothèses.

### III.C.1.2 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la germination

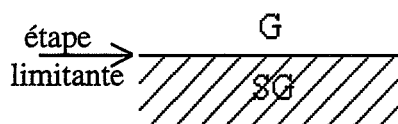
Nous allons élaborer des mécanismes réactionnels de germination pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et la décomposition du carbonate de calcium. Comme précédemment, les défauts ponctuels des solides seront les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans ces mécanismes.

Dans un premier temps, nous définissons les hypothèses du mécanisme réactionnel de germination, inspirées de celles que nous avons exposées pour la croissance. Ensuite, nous proposons un mécanisme réactionnel pour la germination, qui permet de calculer les lois théoriques donnant les variations de la vitesse de germination avec la pression.

#### III.C.1.2.1 - Hypothèses du mécanisme réactionnel de germination

Lors de la modélisation géométrique, nous avons envisagé une germination se déroulant à la surface des solides initiaux dans le cas d'un régime cinétique pur d'étape interfaciale. La figure III.44 montre l'interface entre l'atmosphère gazeuse et le solide initial SG lors de la germination. Les hypothèses iii) et iv) du mécanisme réactionnel de croissance sont de nouveau envisagées pour les mécanismes de germination.

Figure III.44 : Topographie réactionnelle au cours de la germination lors de la décomposition du solide SG



#### III.C.1.2.2 - Formulation d'un mécanisme réactionnel de germination

Nous supposons donc être en présence d'un mécanisme réactionnel en surface des solides initiaux pour la germination. Nous envisageons un mécanisme réactionnel linéaire en trois étapes, supposées élémentaires, adaptées à chacune des décompositions étudiées. Les étapes sont écrites dans le tableau III.14 pour chacune des transformations.

- L'étape (1) est la création du défaut ponctuel avec le passage à l'état adsorbé de la molécule du gaz produit sur un site d'adsorption, noté  $\sigma_1$ , situé à la surface du solide initial, appelé solide 1.

- L'étape (2) est la désorption du gaz produit à partir de la surface du solide initial avec la régénération du site d'adsorption.
- L'étape (3) est la création du germe de la nouvelle phase par l'annihilation des défauts avec n le nombre d'unités de construction du réseau cristallin du solide initial nécessaire pour former un germe [87]. Le solide final est appelé solide 2.

Les constantes d'équilibre des trois étapes sont notées  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ . L'équation bilan s'écrit  $nSG = nS + nG$ , la constante d'équilibre de la réaction est :  $K^n = K_1^n K_2^n K_3 = \Pi_e^n$ , avec  $\Pi_e$  la pression d'équilibre de la réaction de germination (différente de la pression d'équilibre  $P_e$  pour la réaction de croissance).

	$Li_2SO_4, H_2O = Li_2SO_4 + (H_2O)_g$	$CaCO_3 = CaO + (CO_2)_g$
(1)	$\left( \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} \right)_{(H)} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \begin{matrix} V \\ H_2O \end{matrix} \right)_{(H)} + H_2O - \sigma_1$	$\left( \begin{matrix} CO_3 \\ CO_3 \end{matrix} \right)_{CaCO_3} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \begin{matrix} O \\ CO_3 \end{matrix} \right)_{CaCO_3} + CO_2 - \sigma_1$
(2)	$H_2O - \sigma_1 \rightleftharpoons (H_2O)_g + \sigma_1$	$CO_2 - \sigma_1 \rightleftharpoons (CO_2)_g + \sigma_1$
(3)	$\left( \begin{matrix} 2nLi_{Li} + nSO_4_{SO_4} + nV_{H_2O} \end{matrix} \right)_{(H)} \rightleftharpoons n \left( \begin{matrix} 2Li_{Li} + SO_4_{SO_4} \end{matrix} \right)_{(A)}$	$\left( \begin{matrix} nCa_{Ca} + nO_{CO_3} \end{matrix} \right)_{CaCO_3} \rightleftharpoons n \left( \begin{matrix} Ca_{Ca} + O_O \end{matrix} \right)_{CaO}$

**Tableau III.14** : Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel de germination pour la déshydratation et la décarbonatation

### III.C.1.2.3 - Calcul des lois théoriques de la vitesse de germination

Nous pouvons alors calculer les lois de vitesse de germination en fonction de la pression (cf. annexe D), ce qui donne suivant l'étape limitante choisie, les lois :

$$\text{étape (1)} \quad g_{[1]} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + P} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right) \quad (\text{III.25})$$

$$\text{étape (2)} \quad g_{[2]} = k_2 \frac{K_1 K_3^{1/n}}{1 + K_1 K_3^{1/n}} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right) \quad (\text{III.26})$$

$$\text{étape (3)} \quad g_{[3]} = nk_3 \frac{K_1^n K_2^n}{P^n} \left( 1 - \frac{P^n}{\Pi_e^n} \right) \quad (\text{III.27})$$

avec  $k_i$  les constantes de vitesse des étapes élémentaires directes.

Les lois de vitesse possibles pour la germination conduisent, comme dans le cas de la croissance, à des variations monotones en fonction de la pression. Elles ne peuvent expliquer les brusques variations expérimentales obtenues pour la fréquence spécifique de germination  $\gamma$ . Comme pour la croissance, il est donc nécessaire d'envisager d'autres hypothèses.

### **III.C.2 - Confrontation des lois théoriques de germination et de croissance aux résultats expérimentaux**

Nous avons obtenu expérimentalement  $\gamma$ , la fréquence spécifique de germination, en fonction de la pression du gaz produit. Or, le mécanisme réactionnel décrivant ce processus nous donne des lois théoriques de la vitesse spécifique de germination,  $g$ . Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par :  $\gamma = \frac{g}{n_c} N_A$  (équation III.3), où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $n_c$  représente le nombre minimum d'unités de construction du réseau cristallin contenues dans le germe. C'est la taille du "germe critique", premier domaine de la nouvelle phase thermodynamiquement stable. Son développement, par la suite, relève uniquement du processus de croissance.  $n_c$  est en fait le coefficient stoechiométrique de l'étape (3) du mécanisme réactionnel de germination.

Dans un premier temps, nous transposons ces lois théoriques de la vitesse de germination à la fréquence de germination, grandeur obtenue précédemment par la modélisation géométrique (§ III.B.3.2). Pour confronter les lois théoriques aux valeurs expérimentales, nous proposons alors une modélisation thermodynamique qui relie  $n_c$  à la pression expérimentale. Ces résultats nous permettent ensuite de modéliser les variations de la réactivité de croissance.

### III.C.2.1 - Confrontation des lois théoriques de germination à l'expérience

#### III.C.2.1.1 - Représentation des variations expérimentales de $\gamma$

Nous transposons les lois de vitesse du mécanisme réactionnel en fréquence spécifique de germination. Pour cela, nous combinons les équations III.25 à III.27 avec l'équation III.3, pour obtenir suivant l'étape limitante choisie :

$$\text{étape (1)} \quad \gamma_{[1]} = \frac{N_A}{n_c} k_1 \frac{K_2}{K_2 + P} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right) \quad (\text{III.28})$$

$$\text{étape (2)} \quad \gamma_{[2]} = \frac{N_A}{n_c} k_2 \frac{K_1 K_3^{1/n_c}}{1 + K_1 K_3^{1/n_c}} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right) \quad (\text{III.29})$$

$$\text{étape (3)} \quad \gamma_{[3]} = N_A k_3 \frac{K_1^{n_c} K_2^{n_c}}{P^{n_c}} \left( 1 - \frac{P^{n_c}}{\Pi_e^{n_c}} \right) \quad (\text{III.30})$$

Les figures III.45 et III.46 montrent les variations de la fréquence de germination lors de la décomposition, respectivement, du sulfate de lithium monohydraté et du carbonate de calcium. Les variations expérimentales de la fréquence de germination laissent apparaître deux zones de pressions pour chacune des transformations étudiées. Nous les appelons dans l'ordre croissant des pressions "zone basse pression", ou  $P_b$ , et "zone haute pression", ou  $P_h$ . La valeur de la pression, qui sert de limite entre ces deux domaines, correspond à la brusque diminution de  $\gamma$ , soit 230 Pa de vapeur d'eau et 1000 Pa de dioxyde de carbone respectivement sur les figures III.45 et III.46.

D'après les équations III.28 à III.30, les lois théoriques donnant la fréquence de germination sont monotones avec la pression. Dans ces équations apparaît le terme  $n_c$  correspondant à la taille du "germe critique", qui comme nous l'avons vu (§ I.3.4) peut évoluer avec la pression du gaz produit [87]. Un changement de  $n_c$  du domaine  $P_b$  à  $P_h$  pourrait être à l'origine d'une brusque variation de la fréquence de germination d'un domaine à l'autre.

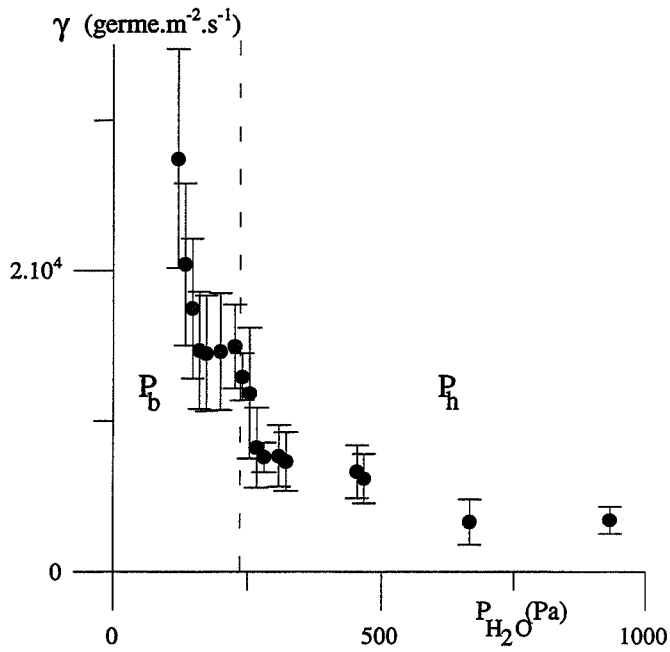


Figure III.45 : Variations de la fréquence de germination avec la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

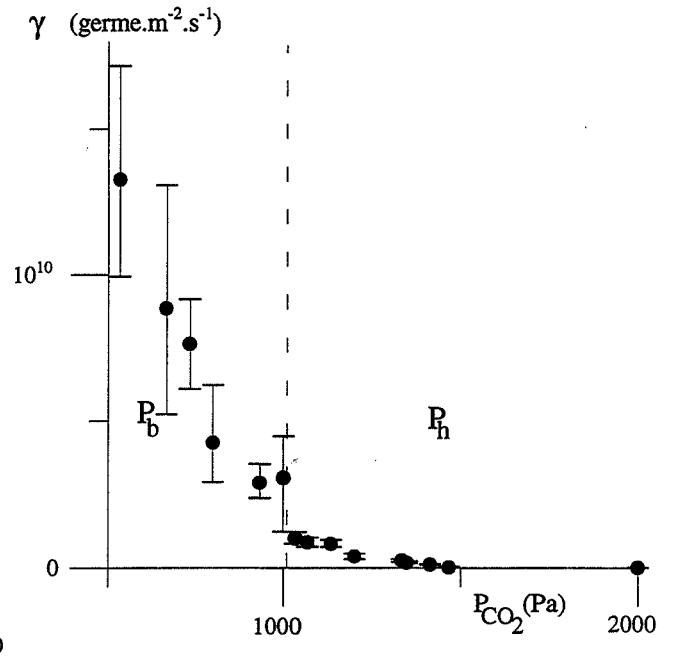


Figure III.46 : Variations de la fréquence de germination avec la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium

Si nous supposons que la taille du germe varie avec la pression de l'expérience, l'équation bilan de la germination ne sera plus la même (§ III.C.1.2.2). En effet, si la taille du germe passe de  $n'_c$  à  $n''_c$ , la constante d'équilibre de la transformation passe de  $\Pi'_e{}^{n'_c} = K_1^{n'_c} K_2^{n'_c} K_3$  à  $\Pi''_e{}^{n''_c} = K_1^{n''_c} K_2^{n''_c} K_3$ . Nous admettons ainsi que la pression d'équilibre change suivant le domaine de pression de  $\Pi'_e$  à  $\Pi''_e$ . De même, nous verrons que le produit  $K_1 K_2$  ne change pas alors que la constante d'équilibre de l'étape (3) passe de  $K_3$  à  $K_3''$ . Ce point sera discuté plus en détails ultérieurement au § III.C.2.1.3. Pour chacun des deux domaines de pression, nous ajustons alors les lois théoriques de la fréquence de germination aux valeurs expérimentales, en considérant des pressions d'équilibre et des tailles de germes différentes.

Pour l'ajustement des lois théoriques de la fréquence de germination nous choisissons, comme critère numérique, de minimiser la somme des écarts entre tous les points expérimentaux (et non la moyenne) et les valeurs théoriques obtenues pour des pressions identiques, ramenée au nombre de valeurs expérimentales dans chaque domaine de pression. La concordance entre les courbes théoriques et les valeurs expérimentales est aussi évaluée par un critère visuel défini par : (\*\*\*) très bonne concordance, (\*\*) bonne concordance, (\*)

concordance passable et ( ) sans concordance. L'étape limitante choisie est telle que la valeur du critère numérique soit faible et l'appréciation visuelle la meilleure possible. Les ajustements sont réalisés pour les deux domaines de pression à la fois, afin de tenir compte des constantes communes aux deux domaines. Suivant l'étape supposée limitante, les paramètres des ajustements sont, respectivement pour les domaines  $P_b$  et  $P_h$  :

- $\Pi'_e$  et  $\Pi''_e$ , quelle que soit l'étape supposée limitante,
- $\left(\frac{N_A k_1}{n'_c}\right)$  et  $\left(\frac{N_A k_1}{n''_c}\right)$ , avec  $K_2$  constant pour les deux domaines, dans le cas de l'étape (1) supposée limitante,
- $\left(\frac{N_A k_2}{n'_c} \frac{K_1 K_3'^{1/n'_c}}{1 + K_1 K_3'^{1/n'_c}}\right)$  et  $\left(\frac{N_A k_2}{n''_c} \frac{K_1 K_3''^{1/n''_c}}{1 + K_1 K_3''^{1/n''_c}}\right)$  dans le cas de l'étape (2) supposée limitante,
- $(N_A k'_3), n'_c, (N_A k''_3)$  et  $n''_c$ , avec  $K_1 K_2$  constant pour les deux domaines, dans le cas de l'étape (3) supposée limitante.

Dans tous les cas nous n'envisageons que des valeurs entières de  $n_c$ . Nous choisissons de représenter séparément les deux domaines de pressions pour la suite de ce paragraphe, afin que les variations de la fréquence de germination soient bien visibles pour le domaine  $P_b$ .

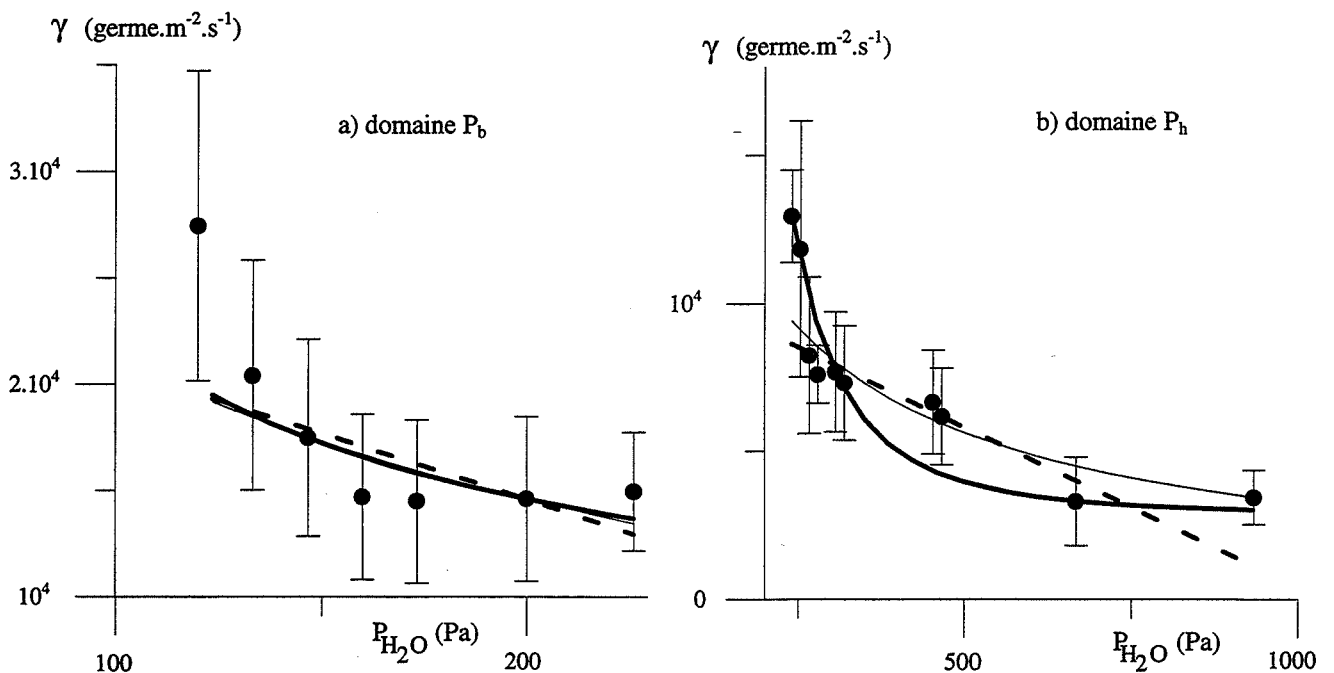
Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, ces ajustements sont représentés sur la figure III.47. Nous avons minimisé la somme des valeurs absolues des écarts. La figure III.47 montre le tracé des valeurs expérimentales de  $\gamma$  et des lois théoriques de la fréquence de germination des étapes (1), (2) et (3) supposées limitantes (équations III.28 à III.30) pour les domaines  $P_b$  et  $P_h$ . Le tableau III.15 rassemble les valeurs du critère numérique et l'estimation du critère visuel.

Pour le domaine  $P_b$ , les courbes théoriques relatives aux étapes (1) et (3), avec  $n'_c=1$ , supposées limitantes sont confondues (figure III.47.a). La courbe représentative de l'étape (2) est plus éloignée que les autres des valeurs expérimentales. L'ajustement correspondant à l'étape (3) supposée limitante permet d'obtenir la valeur la plus faible du critère numérique avec une bonne concordance visuelle.



$P_b$ 120-230 Pa	critère numérique	critère visuel	$P_h$ 235-935 Pa	critère numérique	critère visuel
étape (1)	0,1003	**	étape (1)	0,1788	**
étape (2)	0,1127	*	étape (2)	0,2073	*
étape (3)	0,0936	**	étape (3)	0,1465	**

**Tableau III.15** : Valeurs des critères numériques et visuels des ajustements suivant les étapes limitantes de germination pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté



**Figure III.47** : Ajustements des étapes (1) (—), (2) (---) ou (3) (-.-) aux valeurs expérimentales de la fréquence de germination  $\gamma$  pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté a) domaine  $P_b$  b) domaine  $P_h$

Pour le domaine  $P_h$ , il apparaît que les courbes théoriques relatives aux étapes (1) et (2) supposées limitantes ne sont pas en bonne concordance visuelle avec les valeurs expérimentales (figure III.47.b). Le critère numérique est alors plus élevé pour ces étapes que pour l'étape (3), avec  $n_c'' = 3$ , supposée limitante, l'ajustement de cette dernière permettant une bonne concordance visuelle.

Suite à ces résultats, nous choisissons l'étape (3) comme l'étape limitante pour le processus de germination sur tout le domaine de pression. Le tableau III.16 rassemble, pour

chaque domaine  $P_b$  et  $P_h$ , les valeurs des différents paramètres accessibles par l'ajustement de l'étape (3).

	$P_b$	$P_h$
$k_3$	$9,72 \cdot 10^{-21}$	$1,18 \cdot 10^{-20}$
$K_1 K_2$	2,02	
$n_c$	1	3
$\Pi_e$ (Pa)	9063	9341

**Tableau III.16** : Résultat de l'ajustement pour l'étape limitante de germination (3) suivant le domaine de pression pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

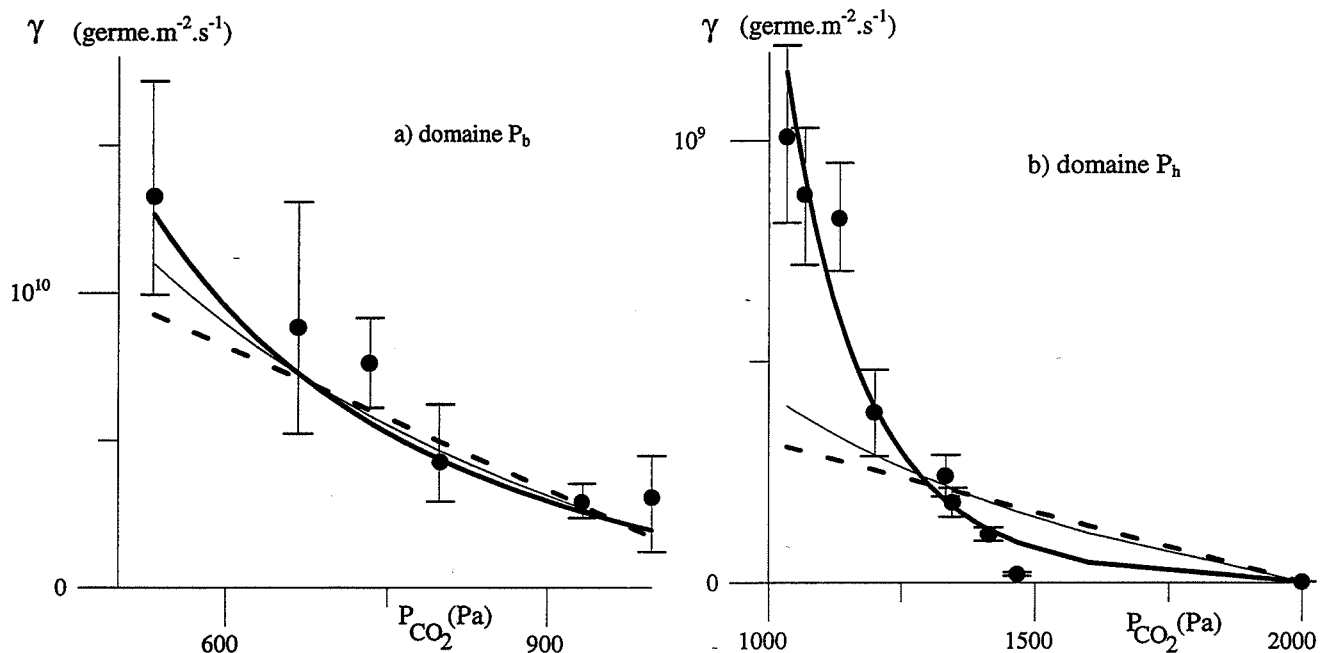
Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C, nous avons ajusté les lois théoriques possibles de la même manière que pour la déshydratation. Le critère numérique correspond au minimum de la somme des carrés des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales. La figure III.48 représente la confrontation des lois théoriques des étapes (1), (2) et (3) supposées limitantes avec les valeurs expérimentales. Le tableau III.17 rassemble les valeurs du critère numérique et l'estimation du critère visuel, pour chacune des étapes.

Pour le domaine  $P_b$ , les ajustements correspondant aux étapes (1) et (2) sont plus éloignés visuellement des variations expérimentales de la fréquence de germination (figure III.48.a) avec des valeurs du critère numérique plus élevées (tableau III.17) que pour l'étape (3), avec  $n'_c = 2$ , supposée limitante.

Pour le domaine  $P_h$ , c'est aussi la courbe théorique représentative de l'étape (3), avec  $n''_c = 7$ , qui est la plus proche visuellement des valeurs expérimentales de  $\gamma$  et elle correspond à un critère numérique le plus faible.

$P_b$ 533-1000 Pa	critère numérique	critère visuel	$P_h$ 1000-2000 Pa	critère numérique	critère visuel
étape (1)	0,0717	**	étape (1)	0,1955	*
étape (2)	0,0918	*	étape (2)	0,2500	*
étape (3)	0,0639	***	étape (3)	0,0233	***

**Tableau III.17** : Valeurs des critères numériques et visuels des ajustements suivant les étapes limitantes de germination pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C



**Figure III.48** : Ajustements des étapes (1) (—), (2) (-----) ou (3) (-.-.-) aux valeurs expérimentales de la fréquence de germination  $\gamma$  pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C a) domaine  $P_b$  b) domaine  $P_h$

Ainsi, nous choisissons l'étape (3) comme l'étape limitante de la germination avec une valeur de  $n_c$  pour chaque domaine. Le tableau III.18 rassemble, pour chaque domaine  $P_b$  et  $P_h$ , les valeurs des différents paramètres accessibles par l'ajustement de l'étape (3).

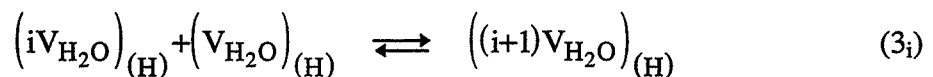
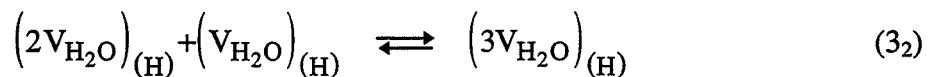
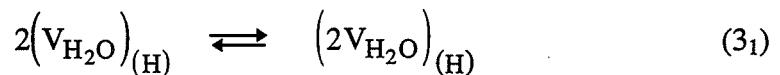
Pour les deux transformations, ces ajustements nous permettent d'obtenir des pressions d'équilibre de la réaction de germination pour chacun des domaines de pression. Mais les valeurs expérimentales de la fréquence de germination diminuent très lentement et ont un caractère asymptotique avec l'axe des pressions. Ceci est une source d'erreur importante sur les valeurs de  $\Pi'_e$  et  $\Pi''_e$ .

	P <sub>b</sub>	P <sub>h</sub>
k <sub>3</sub>	4,34.10 <sup>-14</sup>	1,38.10 <sup>-12</sup>
K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	3,03	
n <sub>c</sub>	2	7
Π <sub>e</sub> (Pa)	1359	2057

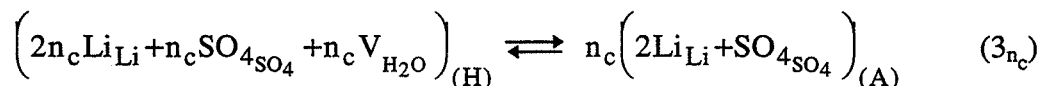
**Tableau III.18** : Résultats de l'ajustement pour l'étape limitante de germination (3) suivant le domaine de pression pour la décomposition du carbonate de calcium à 700 °C

Comme une explication de la brusque diminution des valeurs expérimentales de la fréquence spécifique de germination, nous pouvons proposer le changement de la taille des germes avec le domaine de pression expérimentale. Il est intéressant de connaître l'évolution de la taille du "germe critique" en fonction de la pression afin d'interpréter les variations expérimentales de  $\gamma$ .

**Remarque** : L'étape (3) n'est réellement élémentaire que lorsque  $n_c = 1$ . Dans les autres cas, l'annihilation de  $n_c$  défauts représente plutôt la succession de réaction d'association de 2 défauts, puis 3, 4 jusqu'au nombre  $n_c$  (en s'inspirant des polymérisations), par exemple pour la déshydratation :



Ces  $n_c$  défauts associés précipitent dans une dernière étape pour former le germe :



La constante  $k_3$  est en fait une pseudo-constante de vitesse et s'écrit :

$$k_3 = k_{3_{n_c}} \left( \prod_{i=1}^{n_c} K_{3_i} \right) \text{ avec } K_{3_i} \text{ les constantes d'équilibre des étapes } (3_i), \text{ qui sont}$$

différentes entre elles. Il n'est pas incohérent alors que les valeurs de  $k_3$  changent lors du passage du domaine P<sub>b</sub> à P<sub>h</sub> (tableaux III.16 et III.18). En effet, les

constantes de vitesse  $k_3$  sont fonction de la somme de l'énergie d'activation de l'étape de précipitation du germe et des enthalpies des étapes successives d'association des défauts, celles-ci étant exothermiques, c'est-à-dire :  $E_{a3} = E_{a3_{n_c}} + \sum \Delta_r H_{3_i}$ . Lors de l'écriture du mécanisme réactionnel de germination, il nous est plus simple de considérer l'étape (3) comme élémentaire, ne connaissant pas la valeur de  $n_c$ .

### III.C.2.1.2 - Interprétation thermodynamique des variations de $\gamma$ avec la pression

#### a) Modèle thermodynamique de la germination

J. Gruffat et M. Soustelle [87] ont étudié la thermodynamique de la germination à la surface d'un solide. Les auteurs appliquent, pour déterminer la taille du "germe critique", le raisonnement de Volmer [91] qui décrit la condensation d'une gouttelette de liquide au sein d'une vapeur sursaturée de même composition. Ainsi, un germe n'apparaît que s'il contient un certain nombre  $n_c$  de molécules, ce qui fixe la taille du "germe critique".

Dans le cas de la décomposition de solides, la formation d'un germe du solide final correspond à un certain nombre d'étapes élémentaires et la dernière est l'annihilation de  $n_c$  défauts. Cette création d'un petit domaine du solide final est accompagnée de l'apparition d'interfaces entre les solides 1 et 2 et entre le solide 2 et la phase gazeuse G, ainsi que de la disparition localement de l'interface entre le solide 1 et le gaz G. La germination conduit alors à une variation d'enthalpie libre moléculaire égale à :

$$\Delta g_{n_c} = n_c \Delta g_3 + \gamma_{1,2} s_{1,2} + (\gamma_{2,G} s_{2,G} - \gamma_{1,G} s_{1,G}) \quad (\text{III.31})$$

avec  $\gamma_{i,j}$  les tensions superficielles correspondant aux surfaces  $s_{i,j}$  et  $\Delta g_3$  la variation d'enthalpie libre moléculaire due à la disparition d'un défaut, qui est un terme de volume.

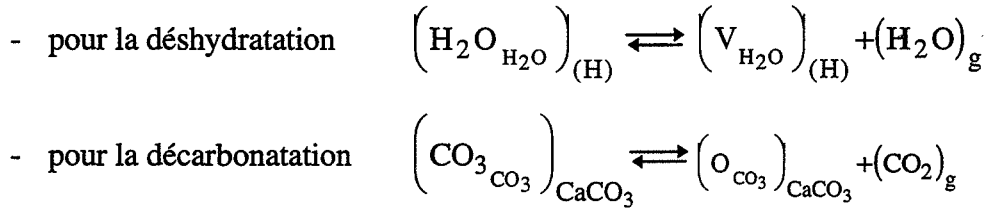
En supposant que le germe est un petit cube et en passant aux grandeurs molaires,

$$\text{on obtient : } \Delta G_{n_c} = n_c \Delta G_3 + n_c^{2/3} N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left[ 5\gamma_{1,2} + \gamma_{2,G} - \left( \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right)^{2/3} \gamma_{1,G} \right] \quad (\text{III.32})$$

avec  $V_{m_i}$  les volumes molaires de chacun des solides. Nous définissons le terme  $\Delta G_s$  qui est représentatif de la variation d'enthalpie due aux phénomènes superficiels :

$$\Delta G_s = N_A^{2/3} V_{m2}^{2/3} \left[ 5\gamma_{1,2} + \gamma_{2,G} - \left( \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \right)^{2/3} \gamma_{1,G} \right] \quad (\text{III.33})$$

Nous définissons  $\Delta G_c$  la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'un défaut. Pour notre mécanisme réactionnel, c'est la variation d'enthalpie libre de la transformation regroupant les étapes (1) et (2), c'est-à-dire la formation d'un défaut avec le passage de la molécule de gaz produit directement en phase gazeuse, soit :



#### b) Evolution de la taille du germe avec la pression

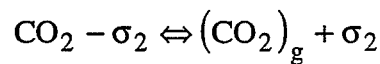
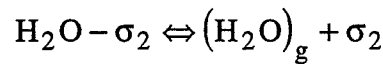
L'évolution de la taille du germe est fonction de l'évolution des deux termes  $\Delta G_3$  et  $\Delta G_s$  avec la pression du gaz G, soit d'après J. Gruffat et M. Soustelle [53] :

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 - RT \ln \frac{K_1 K_2}{P + K_1 K_2} \quad (\text{III.34})$$

en reprenant les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  des étapes (1) et (2) du mécanisme réactionnel précédemment proposé (calculs détaillés en annexe D), et :

$$\Delta G_s = \Delta G_s^0 - N_A^{2/3} V_{m2}^{2/3} \left\{ RT N_{02} \ln(1 + K_4 P) - \left[ \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \right]^{2/3} RT N_{01} \ln(1 + K_2 P) \right\} \quad (\text{III.35})$$

où  $\Delta G_s^0$  est la variation d'enthalpie libre des phénomènes de surface par rapport au vide avec  $N_{01}$  et  $N_{02}$  la densité de sites d'adsorption respectivement en surface des solides 1 et 2. Dans cette équation,  $K_4$  est la constante d'équilibre d'adsorption du gaz sur le solide 2, qui s'écrit :



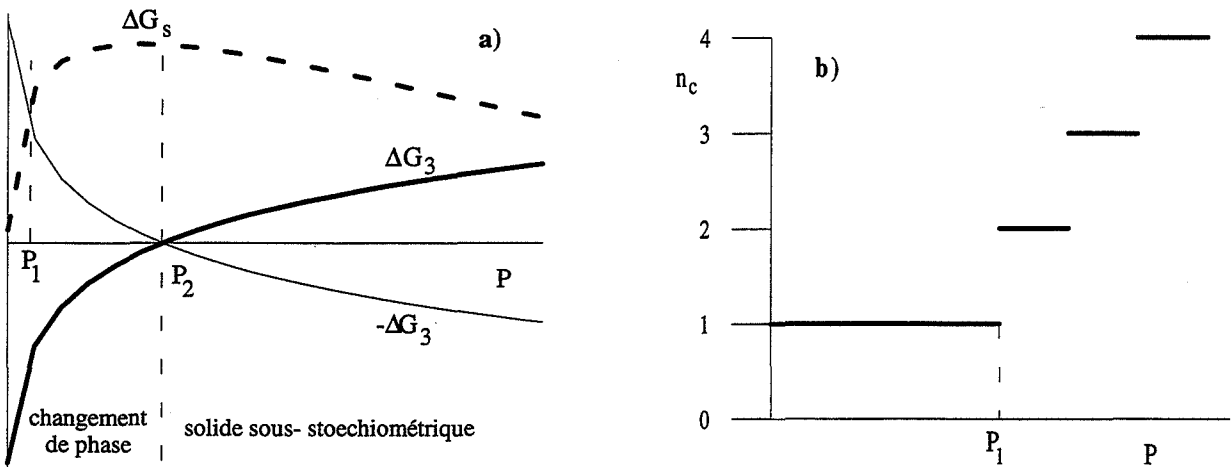
selon la décomposition considérée,  $\sigma_2$  étant un site d'adsorption en surface du solide 2.

Suivant les valeurs des constantes nous aurons, en fonction de la pression, soit la germination suivie de croissance ou d'exnucléation, soit l'apparition d'un solide sous-stoechiométrique sans changement de phase.

Dans le cas où la germination est possible, c'est-à-dire si la somme  $n_c \Delta G_3 + n_c^{2/3} \Delta G_s$  est négative, nous obtenons les variations de  $n_c$ , le nombre de défauts impliqués dans la formation d'un germe, avec la pression :

$$n_c = \frac{\left[ \Delta G_s^0 - N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left\{ RTN_{02} \ln(1 + K_4 P) - \left[ \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right]^{2/3} RTN_{01} \ln(1 + K_2 P) \right\} \right]^3}{\left[ \Delta G_3^0 - RT \ln \left( \frac{K_1 K_2}{P + K_1 K_2} \right) \right]^3} \quad (\text{III.36})$$

dans cette expression seules les valeurs entières de  $n_c$  sont valables.



**Figure III.49 :** Courbes théoriques de variations avec la pression des termes a)  $\Delta G_3$  et  $\Delta G_s$  et b)  $n_c$

L'allure générale de l'évolution de  $n_c$  avec la pression dépend des valeurs des différentes constantes. La figure III.49 représente les variations de  $\Delta G_s$  et  $\Delta G_3$  avec la pression ainsi que les valeurs de  $n_c$  que l'on peut obtenir.  $\Delta G_3$  augmente avec la pression (figure III.49.a), si  $\Delta G_3^0$  est négatif et si  $\Delta G_s$  passe par un maximum, alors le changement de phase est réalisé avec  $n_c = 1$  (figure III.49.b). Puis, à partir de la pression  $P_1$ , définie par l'intersection des courbes  $\Delta G_s(P)$  et  $-\Delta G_3(P)$ ,  $n_c$  augmente en prenant des valeurs entières. Si la valeur de la pression dépasse  $P_2$ , définie par  $\Delta G_3 = 0$  (figure III.49.a), la germination n'est plus possible, c'est-à-dire  $n_c \Delta G_3 + n_c^{2/3} \Delta G_s > 0$ , le solide initial devient sous-

stoechiométrique. Nous nous intéressons uniquement au domaine de pressions largement inférieures à  $P_2$ .

Ainsi l'équation III.36 permet d'obtenir les changements de la taille du germe avec la pression, qui devrait se traduire sur les variations de la fréquence spécifique de germination.

### III.C.2.1.3 - Exploitation du modèle thermodynamique

Nous avons déterminé une seule étape limitante pour la germination, l'étape (3) de notre mécanisme réactionnel définie au § III.C.1.2.2, dont la loi de vitesse est donnée par

$$\text{l'équation III.30 : } \gamma_{[3]} = N_A k_3 \frac{K_1^{n_c} K_2^{n_c}}{P^{n_c}} \left( 1 - \frac{P^{n_c}}{\Pi_e^{n_c}} \right).$$

On peut écrire la constante de vitesse  $k_3$  sous la forme :  $k_3 = k_{03} e^{\frac{-E_a}{RT}}$  où  $E_a$  est l'énergie d'activation de cette étape. De même, nous exprimons le produit des constantes d'équilibre  $K_1 K_2$  en fonction de la variation d'enthalpie libre standard, qui accompagne la formation d'un défaut et le départ de la molécule de gaz directement en phase gazeuse,  $\Delta G_c^0$ ,

soit :  $K_1 K_2 = e^{\frac{-\Delta G_c^0}{RT}}$ . En combinant ces deux expressions avec l'équation III.30, on obtient :

$$\gamma_{[3]} = N_A k_{03} e^{\frac{-E_a - n_c \Delta G_c^0}{RT}} \left( \frac{1}{P^{n_c}} - \frac{1}{\Pi_e^{n_c}} \right) \quad (\text{III.37})$$

qui est une fonction à deux variables, la pression et la température.

Si nous connaissions des valeurs de la fréquence de germination à d'autres températures, cela nous permettrait, par l'ajustement de l'équation III.37 aux valeurs expérimentales, d'obtenir l'énergie d'activation  $E_a$  de l'étape limitante, en vérifiant que  $\Delta G_c^0$  soit négatif pour que la formation des lacunes soit possible. Avec les valeurs de  $\Pi_e$  obtenues par ces ajustements et la relation  $\Pi_e^{n_c} = K_1^{n_c} K_2^{n_c} K_3$  nous déterminerions la valeur de  $K_3$ . Cette constante d'équilibre est fonction du terme de surface  $\Delta G_s^0$  et du terme de volume  $\Delta G_3^0$



de disparition d'un défaut :  $K_3 = e^{\frac{-n_c^{2/3} \Delta G_s^0 - n_c \Delta G_3^0}{RT}}$ , d'après les équations III.32, III.34 et III.35. Nous pourrions alors obtenir les valeurs de  $\Delta G_s^0$  et  $\Delta G_3^0$  pour une transformation.

Une exploitation du modèle thermodynamique amènerait à définir l'ordre relatif théorique des pressions d'équilibre  $\Pi_e$  avec le signe de  $\Delta G_s^0$  et l'ordre relatif des différentes valeurs de  $n_c$  et de comparer ce résultat aux valeurs de la pression d'équilibre déterminées par l'ajustement de l'équation III.37.

#### III.C.2.1.4 - Conclusion sur la modélisation physico-chimique de la germination

Comme une explication de la diminution des valeurs expérimentales de la fréquence spécifique de germination, nous pouvons donc proposer le changement de la taille du "germe critique" avec la pression. D'une manière générale, le processus de germination peut être décrit avec le mécanisme proposé en trois étapes, et l'étape (3), c'est-à-dire l'étape d'annihilation des lacunes, est l'étape limitante.

Pour interpréter nos résultats sur la variation de la fréquence de germination avec la pression, nous utilisons un raisonnement thermodynamique, basé sur une description macroscopique des phases mises en jeu au cours des transformations. Les dimensions des germes que nous proposons ne sont pas suffisamment importantes pour que les bases du modèle thermodynamique soient réalistes. Faute de disposer d'autre modèle aussi simple qu'une description de type macroscopique, nous pouvons raisonnablement conclure que l'allure des variations de  $\gamma$  avec la pression est cohérente avec un changement de taille du "germe critique"; en revanche la taille ( $n_c$  égal à 1,2,3 ou 7) déterminée par les ajustements ne peut être considérée qu'à titre indicatif. Les valeurs obtenues, quoique tout à fait acceptables, restent ainsi toutes relatives et le résultat de notre modélisation est plutôt de nature qualitative que quantitative.

### III.C.2.2 - Confrontation des lois théoriques de croissance à l'expérience

Dans le cas de la réactivité de croissance, les variations expérimentales de  $\phi$  avec la pression présentent un effet du type Smith-Topley, qui fait apparaître deux zones de pressions (figures III.50 et III.51), pour chacune des transformations étudiées, limitées par la même pression que dans le cas de la fréquence de germination. Elles seront notées comme précédemment  $P_b$  et  $P_h$ .

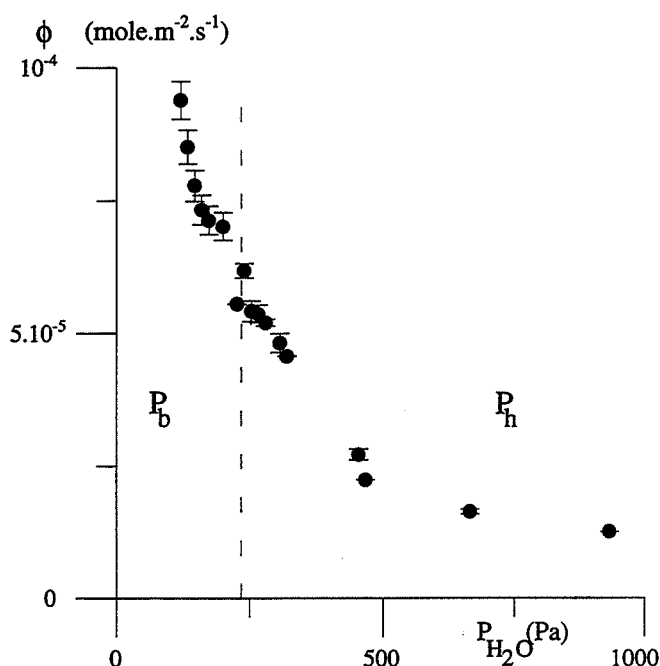


Figure III.50 : Variations de la réactivité de croissance avec la pression de vapeur d'eau pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

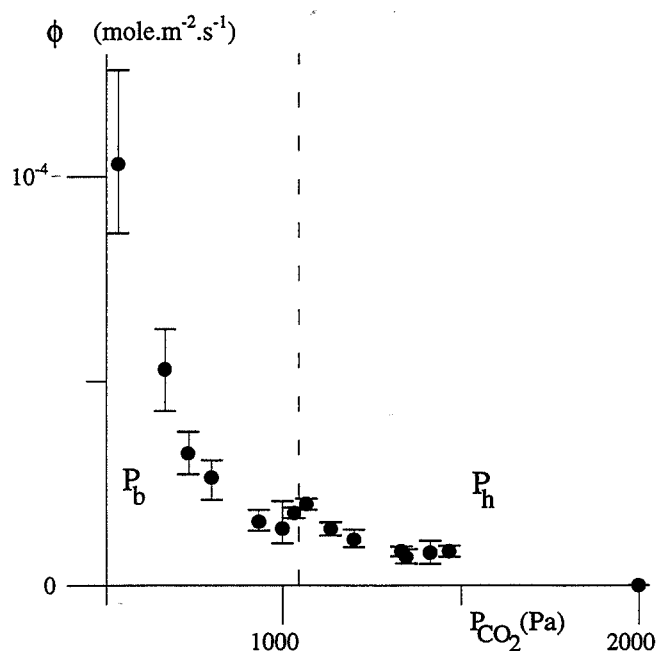


Figure III.51 : Variations de la réactivité de croissance avec la pression de dioxyde de carbone pour la décomposition du carbonate de calcium

Pour la germination, nous avons supposé que la taille du germe change avec le domaine de pression. Par conséquent la germination se déroule avec des pressions d'équilibre  $\Pi_e$  différentes dans chacun des deux domaines de pression. Il est évident que ce changement de la taille du germe n'a une influence qu'à l'échelle de quelques couches atomiques.

Or, les brusques variations de la réactivité de croissance ont lieu dans la même zone de pression que lors de la discontinuité de la fréquence de germination. Les variations des deux grandeurs  $\phi$  et  $\gamma$  semblent alors liées. Dans ce cas d'une discontinuité sur les variations de la fréquence de germination, celles de la réactivité de croissance peuvent aussi

être représentées par une discontinuité, plutôt que par la présence d'un minimum puis d'un maximum.

Il est souvent admis dans la littérature pour expliquer l'effet Smith-Topley (§ I.3.4 notamment [46 à 48]) que la pression d'équilibre de la décomposition peut changer quand la pression du gaz produit augmente. La transformation atteint alors un état d'équilibre différent, le produit final changeant de texture. Compte tenu de cette explication et de la liaison entre  $\phi$  et  $\gamma$ , nous pouvons supposer que la pression d'équilibre pour la croissance n'est plus la même dans chacun des domaines de pression que nous avons définis.

Les lois théoriques, établies au § III.C.1.1.3, pour les étapes limitantes du mécanisme de croissance (équations III.22 à III.24) peuvent être ajustées aux valeurs expérimentales en prenant  $P_e$  comme un paramètre dans chacun des deux domaines de pression  $P_b$  et  $P_h$ . Nous reprenons la même méthode de minimisation que pour la fréquence de germination. Les paramètres des ajustements sont, suivant l'étape supposée limitante, respectivement pour les domaines  $P_b$  et  $P_h$  :

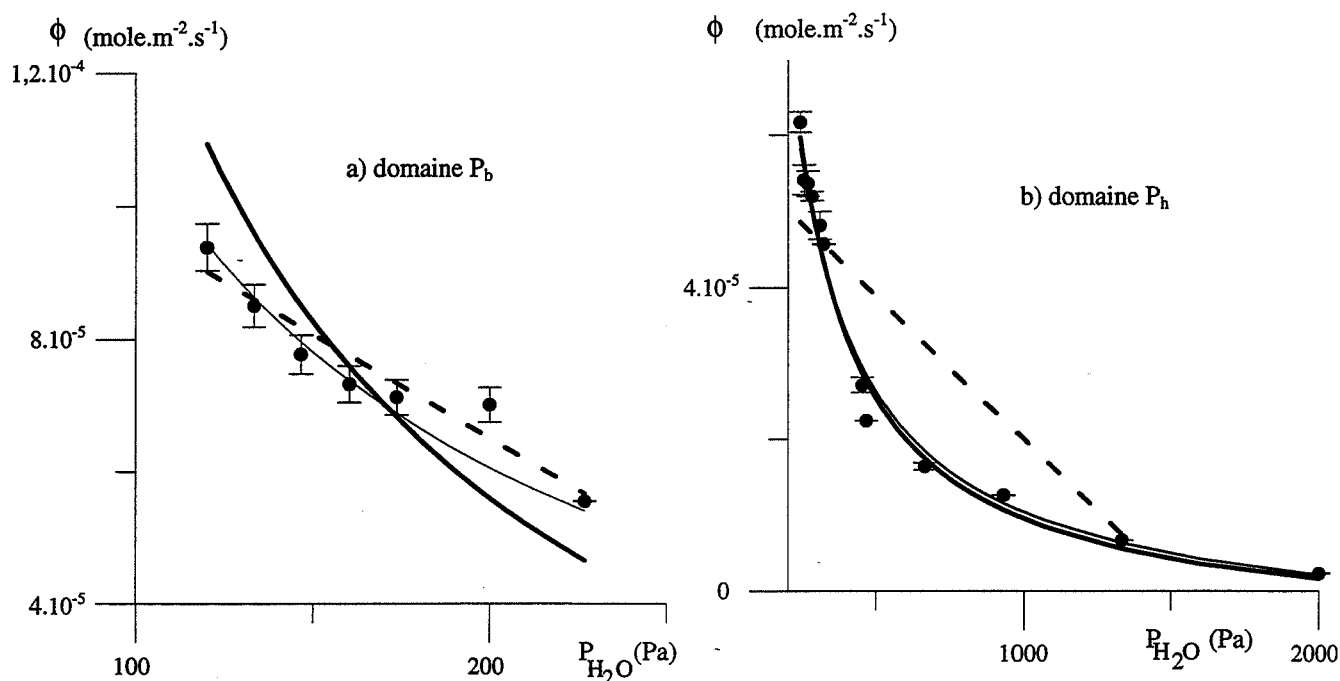
- $P'_e$  et  $P''_e$ , quelle que soit l'étape supposée limitante,
- $k'_1$  et  $k''_1$ , avec  $K_2$  constant pour les deux domaines, dans le cas de l'étape (1) supposée limitante,
- $\left( k_2 \frac{K_1 K'_3}{1 + K_1 K'_3} \right)$  et  $\left( k_2 \frac{K_1 K''_3}{1 + K_1 K''_3} \right)$  dans le cas de l'étape (2) supposée limitante,
- $k'_3$  et  $k''_3$ , avec  $K_1 K_2$  constant pour les deux domaines, dans le cas de l'étape (3) supposée limitante.

Nous choisissons de représenter séparément les deux domaines de pressions pour la suite de ce paragraphe, afin que les variations de la réactivité de croissance soient bien visibles pour le domaine  $P_h$ .

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, les résultats de ces ajustements sont représentés dans le tableau III.19 et sur la figure III.52 a et b, qui montre les points expérimentaux et les courbes théoriques de la réactivité de croissance des trois étapes supposées limitantes pour les domaines  $P_b$  et  $P_h$  respectivement.

$P_b$ 120-230 Pa	critère numérique	critère visuel	$P_h$ 235-935 Pa	critère numérique	critère visuel
étape (1)	0,0007	**	étape (1)	0,0050	***
étape (2)	0,0015	**	étape (2)	3,9311	
étape (3)	0,0161	*	étape (3)	0,0106	***

**Tableau III.19 :** Valeurs des critères numériques et visuels des ajustements suivant les étapes limitantes de croissance pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté



**Figure III.52 :** Ajustements des étapes (1) (—), (2) (.....) ou (3) (—) limitantes aux valeurs expérimentales de la réactivité de croissance pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté a) domaine  $P_b$  b) domaine  $P_h$

L'étape (3) supposée limitante ne rend pas suffisamment compte des variations expérimentales de la réactivité de croissance pour le domaine  $P_b$  (figure III.52.a), mais représente bien les valeurs expérimentales pour le domaine  $P_h$  (figure III.52.b). L'étape (2) limitante représente bien les valeurs expérimentales pour le domaine  $P_b$  (figure III.52.a), mais n'est plus en accord avec l'expérience pour le domaine  $P_h$  (figure III.52.b). Au contraire, pour les deux domaines de pression, dans le cas où l'étape (1) est limitante, la loi théorique correspondante représente correctement ces variations, les valeurs du critère numérique obtenues étant les meilleures (somme des carrés des écarts, tableau III.19).

Nous choisissons l'étape (1) comme limitante de la croissance. Les constantes de cette étape accessibles par l'ajustement sont récapitulées dans le tableau III.20. Il est à noter que nous obtenons une valeur de  $P_e'$  supérieure à celle de  $P_e''$ , mais rien ne nous prouve que cela puisse être incohérent.

	$P_b$	$P_h$
$k_1$	$5,25.10^{-4}$	$6,17.10^{-4}$
$K_2$	0,2	
$P_e$ (Pa)	10319	2813

**Tableau III.20** : Valeurs des paramètres pour l'étape limitante de croissance (1) suivant le domaine de pression pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium, les résultats des ajustements des lois de vitesse sont représentés dans le tableau III.21 et sur la figure III.53 a et b, qui montre les points expérimentaux et les courbes théoriques de la réactivité de croissance des trois étapes supposées limitantes pour les domaines  $P_b$  et  $P_h$  respectivement.

Pour les deux domaines de pression, les courbes représentatives des étapes (2) et (3) sont assez proches des points expérimentaux. Pour le domaine  $P_h$ , les valeurs de la pression d'équilibre calculées par les ajustements correspondants sont inférieures au maximum des pressions expérimentales que nous avons utilisées, ce qui n'a donc plus de signification physique. Là encore, c'est la loi théorique de l'étape (1) limitante qui représente correctement ces variations expérimentales d'après les valeurs du critère numérique obtenues (somme des carrés des écarts, tableau III.21).

Nous retrouvons ainsi l'étape de création du défaut comme étant l'étape limitante du mécanisme de croissance. Les constantes de cette étape accessibles par l'ajustement sont rassemblées dans le tableau III.22.

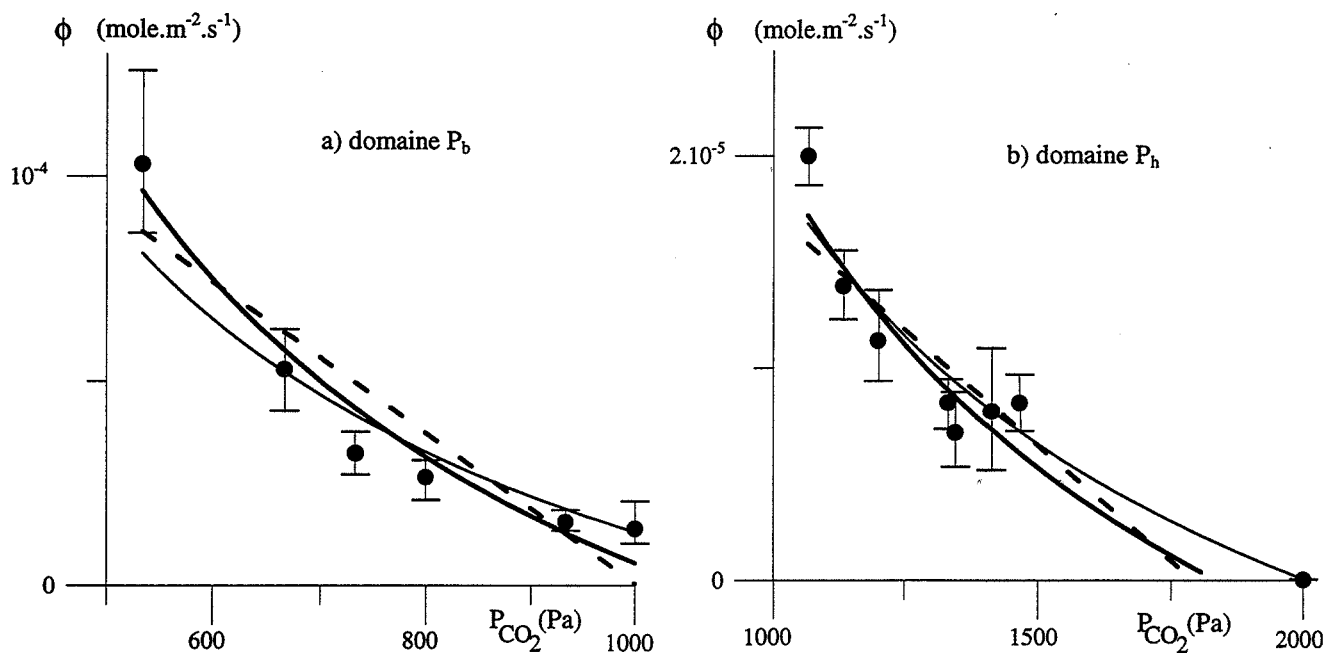


Figure III.53 : Ajustement des étapes (1) (——), (2) (.....) ou (3) (-.-.-) limitantes aux valeurs expérimentales de la réactivité de croissance pour la décomposition du carbonate de calcium "PCC" a) domaine  $P_b$  b) domaine  $P_h$

$P_b$ 533-1000 Pa	critère numérique	critère visuel	$P_h$ 1000-2000 Pa	critère numérique	critère visuel
étape (1)	0,0433	**	étape (1)	0,0446	**
étape (2)	0,2160	*	étape (2)	516,7017	
étape (3)	0,0813	**	étape (3)	97,7188	*

Tableau III.21 : Valeurs des critères numériques et visuels des ajustements suivant les étapes limitantes de croissance pour la décomposition du carbonate de calcium "PCC"

	$P_b$	$P_h$
$k_1$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
$K_2$	0,1	
$P_e$ (Pa)	1200	2005

Tableau III.22 : Valeurs des paramètres pour l'étape limitante de croissance (1) suivant le domaine de pression pour la décomposition du carbonate de calcium "PCC"

En supposant un changement de la pression d'équilibre suivant les domaines de pression, nous pouvons représenter par l'étape limitante de création des défauts les variations expérimentales de la réactivité de croissance, pour les deux transformations étudiées. Nous ne disposons pas de modèle thermodynamique qui explique ce changement de la pression d'équilibre. Par contre, on peut supposer que la croissance garde la "mémoire" de la germination, en envisageant une relation entre la taille du "germe critique" et, soit l'état de cristallinité du solide formé, soit la porosité du solide final suite à des contraintes mécaniques dues à la contraction de volume lors de la transformation. Malheureusement, nous n'avons pas pu observer pour les deux transformations des différences de cristallisation ou de porosité des solides formés. En effet lors de la déshydratation, les expériences sont réalisées avec 25 mg de sulfate de lithium monohydraté, ce qui est insuffisant pour des mesures de surface spécifique suffisamment précises pour déceler une variation significative de la porosité. De plus, l'anhydre se réhydrate très vite à l'ambiante, ce qui ne permet pas de déceler des différences de l'état de cristallinité du solide final. Lors de la décarbonatation, les échantillons sont de masse plus faible (5 mg), ce qui permet encore moins de déceler des différences de cristallisation ou de porosité du solide formé.

### **III.C.3 - Conclusion sur la modélisation physico-chimique**

Nous avons proposé deux mécanismes réactionnels, un pour la germination et un pour la croissance, constitués d'étapes élémentaires simples supposées limitantes, du fait que chacun des processus se déroule dans une zone réactionnelle différente.

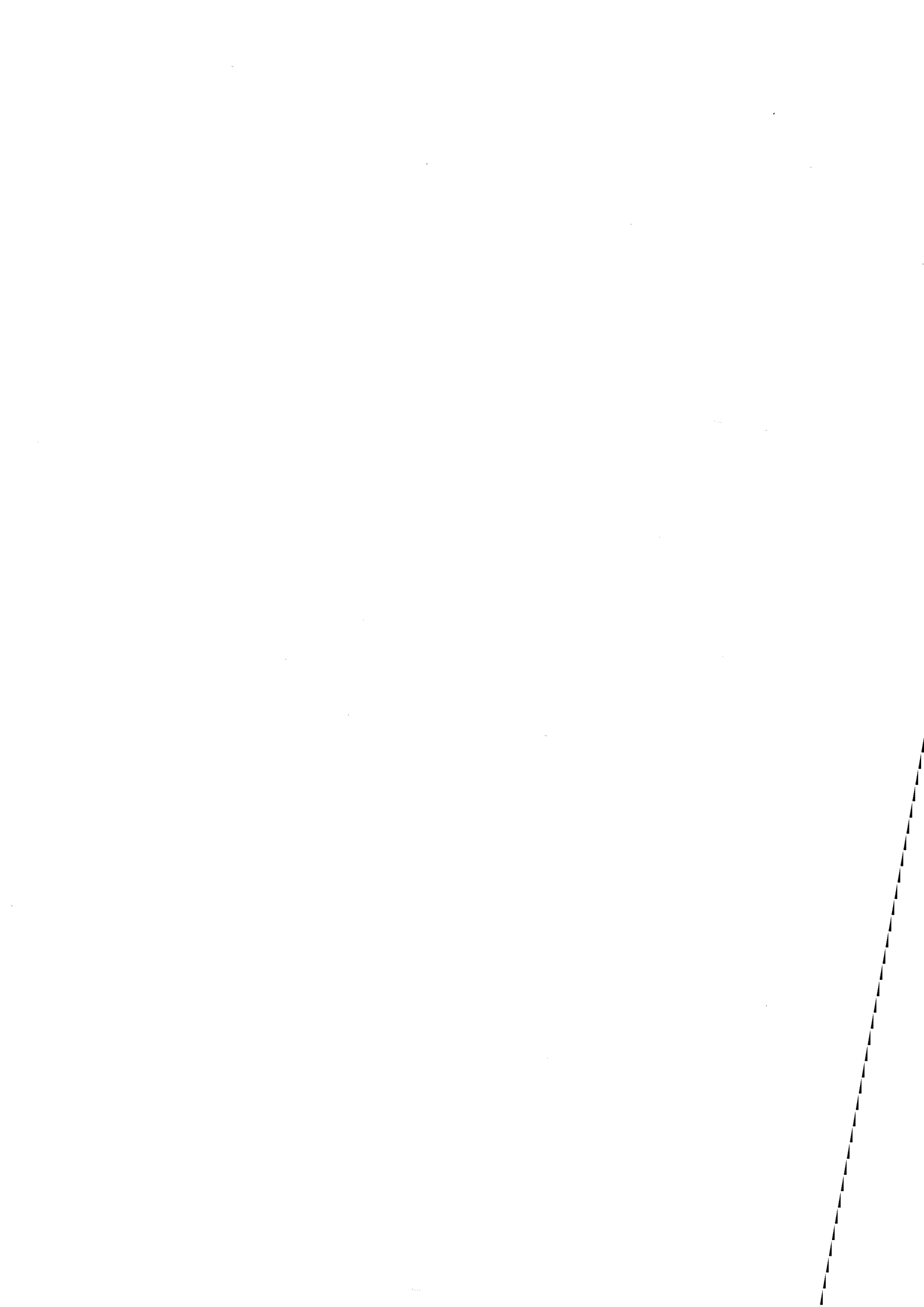
Les valeurs de la fréquence de germination laissent apparaître deux domaines de pression. Ces points expérimentaux de  $\gamma$ , pour la déshydratation et la décarbonatation, peuvent être décrits par une étape limitante identique pour les deux domaines de pression : l'étape (3) du mécanisme réactionnel de germination, c'est-à-dire l'étape de précipitation de  $n_c$  défauts. Il a été nécessaire d'introduire une évolution, d'un domaine de pression à l'autre, du nombre de défauts  $n_c$  intervenant dans cette étape, ce qui correspond à un changement de la taille du "germe critique" avec la pression expérimentale. Pour expliquer ce changement de taille, nous utilisons un raisonnement thermodynamique, basé sur une description macroscopique des phases mises en jeu au cours des transformations. Ceci implique que la pression d'équilibre de la réaction de germination  $\Pi_e$  n'est pas la même dans chacun des domaines de pression.

Il apparaît les mêmes domaines de pression que pour la germination, sur les variations de la réactivité de croissance. Pour la déshydratation et la décarbonatation, les valeurs expérimentales de  $\phi$  peuvent être décrites par une étape limitante identique pour les deux domaines de pression : l'étape (1) du mécanisme réactionnel de croissance, c'est-à-dire l'étape de formation du défaut. Nous avons introduit le fait que la pression d'équilibre de la réaction de croissance  $P_e$  change avec le domaine de pression expérimental. Ceci peut être dû, soit à un changement de texture du solide final, soit à une évolution des contraintes mécaniques à l'interface réactionnelle lors de la croissance.

Ces résultats montrent le besoin de caractérisations très localisées des germes suivant le domaine de pression expérimental où ils apparaissent. Elles pourraient permettre de déterminer si le changement de la pression d'équilibre de la réaction de croissance  $P_e$  est dû à un problème d'interface réactionnelle ou bien de texture des produits formés.









## Chapitre IV

### Application à la caractérisation de la "réactivité intrinsèque" de divers carbonates de calcium

L'étude réalisée sur la décomposition du carbonate de calcium "PCC" est complétée par celle de l'influence des impuretés sur la décomposition de divers carbonates de calcium. La cinétique de décarbonatation de divers calcaires naturels et carbonates de calcium synthétiques montre le rôle complexe de l'origine des carbonates sur leur "réactivité intrinsèque", c'est-à-dire la fréquence spécifique de germination  $\gamma$  et la réactivité de croissance  $\phi$  pour chacun des solides dans des conditions physico-chimiques données.

La société "Lhoist" nous a fourni différents carbonates de calcium synthétiques et calcaires naturels, présentant tous la phase calcite (§ II.A) accompagnées d'impuretés. Celles-ci sont différentes par leur nature chimique et leur taux (cf. Annexe A). Elles peuvent exister sous forme de défauts ponctuels, de cristaux isolés, dans des joints de grains ou inclusions. Ces trois dernières possibilités imposant forcément la présence de défauts ponctuels et donc des valeurs de  $\gamma$  et  $\phi$  différentes. Les granularités, les morphologies et les états de surface (plans cristallins, défauts de surface) des grains de ces poudres sont aussi différents (§ II.A).

Dans un premier temps, l'étude de la cinétique de décomposition de ces différents calcaires est réalisée par thermogravimétrie, comme précédemment (§ II.B.1). Les taux d'impuretés différents nécessitent de vérifier le bilan massique obtenu en fin d'expérience.

Ensuite, les courbes de vitesse obtenues sont confrontées aux modèles géométriques, choisis suivant la morphologie des grains. La réactivité de croissance et la fréquence spécifique de germination peuvent être déterminées pour chaque solide.

## IV.1 - Obtention des courbes cinétiques et de vitesse

### IV.1.1 - Analyse thermogravimétrique

Pour tous les carbonates et calcaires, le mode opératoire est le même que pour la décarbonatation du "PCC" (§ II.B.1.1.1). La décomposition des divers calcaires et carbonates synthétiques a été effectuée à 700 °C avec trois pressions différentes de dioxyde de carbone : 533, 800 et 1200 Pa.

Nous obtenons pour tous les carbonates étudiés le même type de courbes sigmoïdales de perte de masse. La figure IV.1 montre ainsi la perte de masse (en %) au cours du temps d'un échantillon de calcaire "Gunduz" (5,1 mg) sous 533 Pa de dioxyde de carbone à 700 °C.

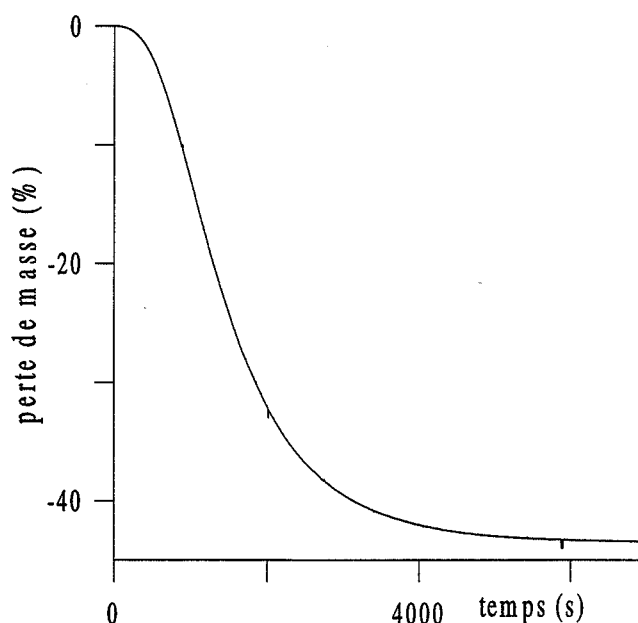


Figure IV.1 : Perte de masse du calcaire "Gunduz" (5,1 mg) sous 533 Pa de dioxyde de carbone

La valeur théorique du pourcentage de perte de masse est de 44 %. Nous récapitulons dans le tableau IV.1 le pourcentage de perte de masse moyen pour chacun des solides et les écarts maximums rencontrés par rapport à cette moyenne. Les taux d'impuretés de chaque solide étant différents, le pourcentage moyen de perte de masse mesuré par thermogravimétrie varie suivant le carbonate de calcium étudié de  $41,2 \pm 0,2$  à  $44,0 \pm 0,2$ , mais reste stable pour chaque calcaire ou carbonate quand la pression varie. Dans le cas du

calcaire “Dornap”, la perte de masse expérimentale correspond, si elle est considérée comme complète, à un taux initial d’impuretés de 6,4 % ce qui est proche du taux indiqué par la société “Lhoist” ( $\approx 6\%$ ). Nous avons calculé ainsi pour chacun de ces solides le taux d’impuretés correspondant à leur perte de masse moyenne pour le comparer au taux indiqué par la société “Lhoist”. Comme dans l’exemple du “Dornap”, nous considérons que les décarbonatations des calcaires naturels et carbonates synthétiques sont bien complètes d’après la comparaison de ces valeurs.

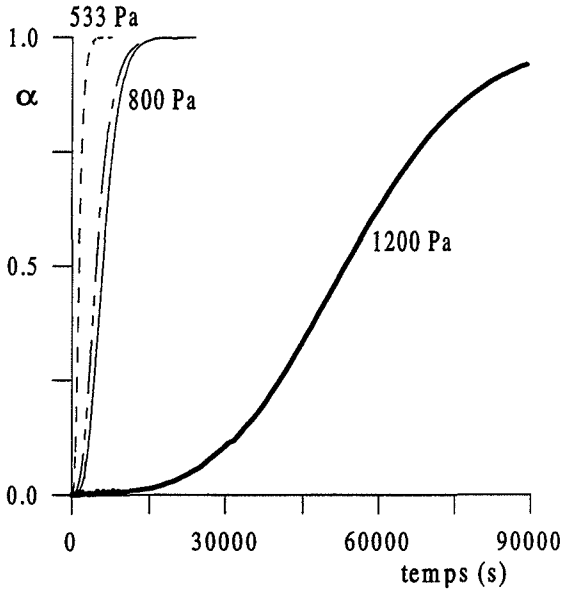
Calcaires	Perte de masse (%)	Taux d’impuretés calculé	Taux d’impuretés indiqué
“PCC”	$43,6 \pm 0,1$	1 %	$\approx 300$ ppm
“scoralite cubique”	$44,0 \pm 0,2$	0	< 10 ppm
“scoralite scalénoédrique”	$44,0 \pm 0,2$	0	< 10 ppm
“scoralite amorphe”	$43,9 \pm 0,3$	0,2 %	< 10 ppm
“Gunduz”	$44,0 \pm 0,2$	0	$\approx 35$ ppm
“Rety”	$43,5 \pm 0,2$	1 %	$\approx 300$ ppm
“Beroun”	$42,9 \pm 0,3$	2,5 %	< 4 %
“Dornap”	$41,2 \pm 0,2$	6,4 %	$\approx 6$ %

**Tableau IV.1** : Pourcentage de perte de masse moyen pour chaque calcaire étudié

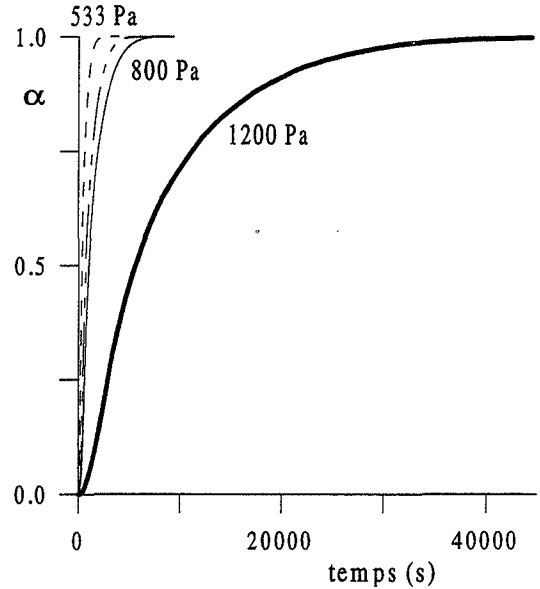
#### **IV.1.2 - Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues et réduites**

Nous pouvons alors définir le degré d'avancement de la réaction, comme précédemment (§ II.B.1.3 équation II.3) et obtenir, pour chaque calcaire ou carbonate étudié, les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  à différentes pressions de dioxyde de carbone (533, 800 et 1200 Pa).

Nous représentons sur la figure IV.2 les courbes cinétiques obtenues pour la décarbonatation du calcaire "Gunduz" et sur la figure IV.3 celles pour le carbonate "scoralite amorphe" à différentes pressions de dioxyde de carbone.



**Figure IV.2 :** Courbes cinétiques du calcaire "Gunduz" suivant la pression de dioxyde de carbone



**Figure IV.3 :** Courbes cinétiques du carbonate "scoralite amorphe" suivant la pression de dioxyde de carbone

Toutes les courbes cinétiques sont encore des sigmoïdes, mais les points d'inflexion de celles-ci se situent à des valeurs différentes selon la nature du solide. Dans le cas du calcaire "Gunduz", la figure IV.2 montre des points d'inflexion à des valeurs du degré d'avancement  $\alpha_i$  entre 0,32 et 0,44 suivant les pressions de dioxyde de carbone imposées. Dans le cas du carbonate "scoralite amorphe", les valeurs de  $\alpha_i$  évoluent de 0,18 à 0,20 (figure IV.3). Nous avons constaté une bonne reproductibilité des expériences, ainsi que le montrent les deux courbes à 800 Pa sur les figures IV.2 et IV.3.

La durée de la transformation complète est différente suivant le solide, ce qui est visible sur les figures IV.4, pour les calcaires naturels, et IV.5, pour les carbonates synthétiques, où les courbes cinétiques sont tracées pour une même pression de dioxyde de carbone de 800 Pa.

Le temps de transformation devrait être plus lent pour un échantillon composé de grains de grand rayon initial que pour un autre contenant des grains de faible rayon initial. Ceci est observé sur la figure IV.4, avec le calcaire "Gunduz", qui a le rayon initial des grains

le plus élevé (pour les calcaires naturels, cf. tableau II.4), et a le temps de transformation totale le plus grand.

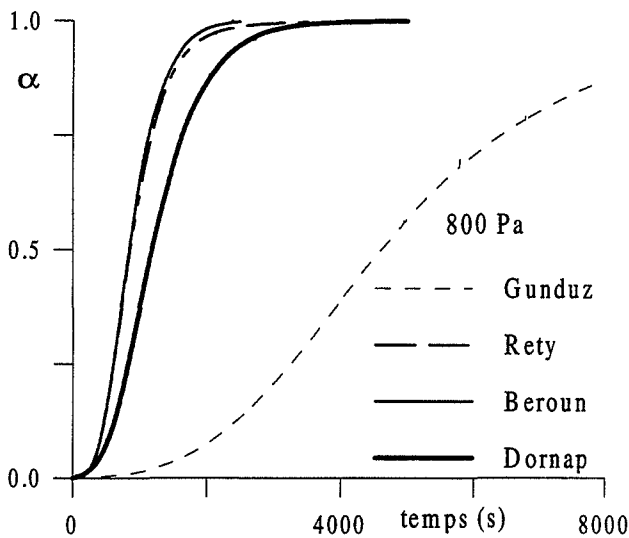


Figure IV.4 : Comparaison des courbes cinétiques des calcaires naturels sous 800 Pa de dioxyde de carbone

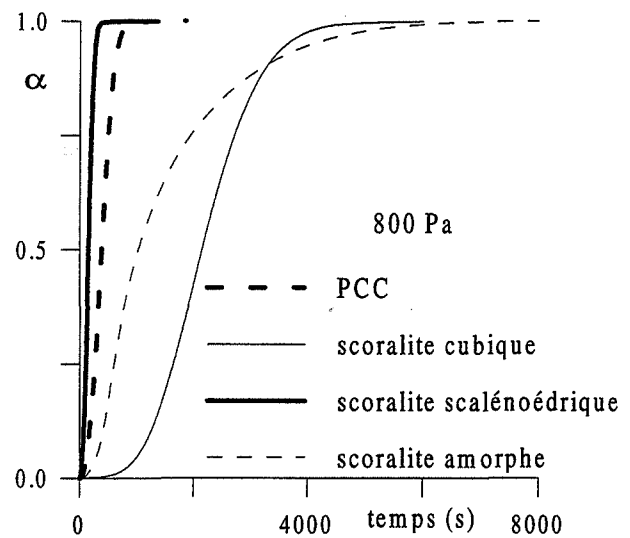


Figure IV.5 : Comparaison des courbes cinétiques des carbonates synthétiques sous 800 Pa de dioxyde de carbone

Par ailleurs l'état de surface des grains peut influencer la cinétique. C'est le cas des carbonates "scoralite amorphe" et "scoralite cubique" (figure IV.5), qui ont les mêmes impuretés, mais des grains de rayon initial différent, respectivement 0,04 et 2,2  $\mu\text{m}$  (tableau II.4), et pourtant c'est le carbonate "scoralite amorphe" qui est transformé complètement en dernier. De plus, le taux d'impuretés a très probablement une influence sur la cinétique de la transformation. Les deux calcaires "Dornap" et "Beroun", qui ont des surfaces initiales différentes, de 1,9 et 2,7  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement (tableau II.4), ont les mêmes impuretés mais à des taux respectifs de l'ordre de 4 et 6 %. Les durées de décarbonatation de ces deux calcaires sont cependant du même ordre (figure IV.4).

Tous ces calcaires naturels et carbonates synthétiques ont des cinétiques de décarbonatation différentes. Nous ne pouvons pas directement comparer leur comportement uniquement d'après les courbes cinétiques, comme nous venons de le voir. Grâce à la modélisation géométrique, nous pourrions caractériser les réactivités de ces solides en déterminant pour chaque expérience  $\gamma$  et  $\phi$ .

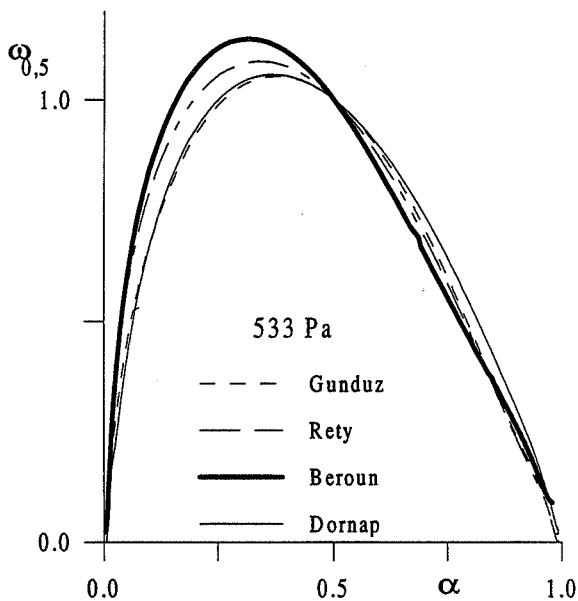
En utilisant la même méthode numérique que précédemment (§ II.B.1.3), nous obtenons la réactance de la réaction. Les courbes de réactance, qui présentent toutes un



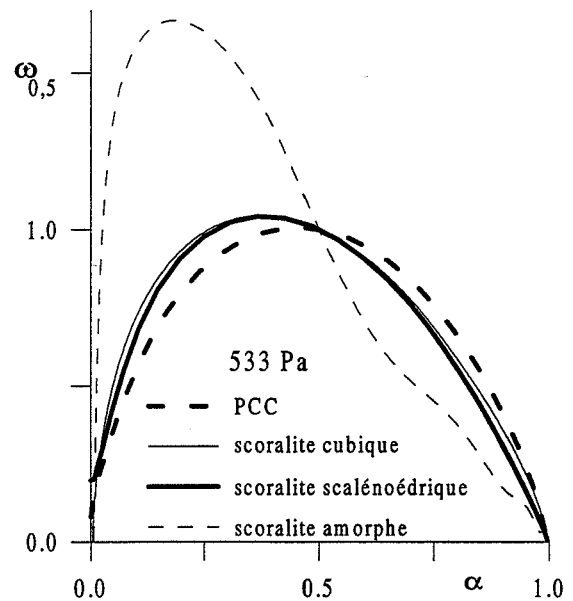
maximum en fonction du temps, sont transformées en une vitesse réduite  $\omega_{0,5exp}$  d'après la relation III.18 (§ III.B.3.1).

#### IV.2 - Choix d'un modèle géométrique

Nous devons d'abord déterminer le modèle géométrique adapté à chaque type de carbonate de calcium étudié. Pour le carbonate "PCC", nous avons choisi un modèle de Mampel généralisé pour des grains de géométrie sphérique avec une valeur "faible" du paramètre A (§ III.B.2). Comme la plupart des solides ont des grains sans forme géométrique particulière (§ II.A.3.1), nous assimilons les grains de ces poudres à des sphères. Seul le carbonate "scoralite scalénoédrique" (grains de forme quelconque, d'après le fabricant) présente en fait des grains bien séparés en forme d'aiguilles.



**Figure IV.6 :** Comparaison des courbes de vitesse des calcaires naturels sous 533 Pa de dioxyde de carbone

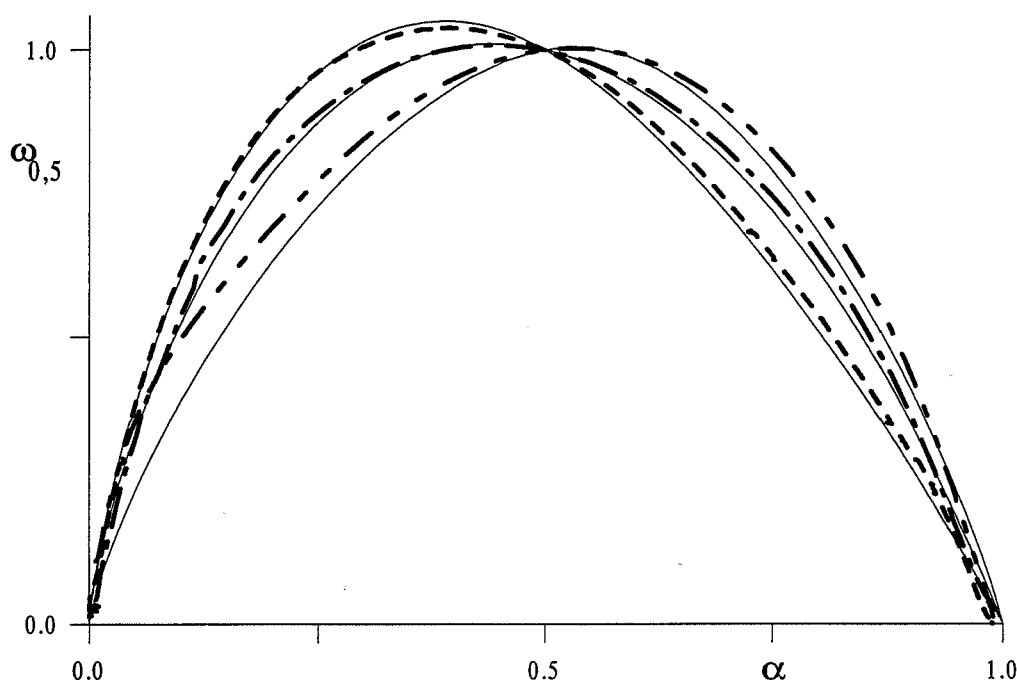


**Figure IV.7 :** Comparaison des courbes de vitesse des carbonates synthétiques sous 533 Pa de dioxyde de carbone

Les courbes de vitesse réduite en fonction de  $\alpha$  sont représentées sur les figures IV.6, pour les calcaires, et IV.7, pour les carbonates synthétiques. Les maximums de ces courbes sont situés à des valeurs du degré d'avancement  $\alpha$  compatibles avec un modèle de Mampel généralisé (abscisses du maximum  $\alpha_i > 0,26$  d'après la figure III.24), sauf pour le carbonate "scoralite amorphe" qui présente des valeurs maximums de  $\omega_{0,5exp}$  pour des

abscisses  $\alpha_i$  entre 0,18 et 0,20. Ce carbonate “scoralite amorphe” nécessite de choisir un autre modèle géométrique que le modèle de Mampel généralisé.

Celui-ci a été choisi dans le cas des solides “scoralite cubique”, “Gunduz”, “Rety”, “Beroun” et “Dornap” avec une géométrie sphérique et dans le cas du solide “scoralite scalénoédrique” avec des cylindres. La figure IV.8 montre qu’il existe une bonne adéquation entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales dans le cas des calcaires “Beroun”, “Gunduz” et “scoralite scalénoédrique” sous 1200 Pa. Dans tous les cas, nous avons préféré la valeur de A la plus faible.



**Figure IV.8 :** Comparaison des courbes de vitesse de différents carbonates de calcium (“Beroun” ----- “Gunduz” - - - - - et “scoralite scalénoédrique” — · — · —) sous 1200 Pa de dioxyde de carbone avec les courbes de vitesse des modèles de Mampel généralisé (——— ) respectivement en géométrie sphérique avec A égal à 1,8 et 4 et en géométrie cylindrique avec A égal à 1,9

Le modèle de Mampel généralisé n’ayant pas permis de rendre compte des courbes de vitesse expérimentales du carbonate “scoralite amorphe”, il est nécessaire d’envisager un autre modèle géométrique. Pour tous les carbonates de calcium étudié, le paramètre A en meilleur accord avec l’expérience avait la valeur la plus faible, ce qui traduit le fait que la fréquence de germination est plutôt faible, et donc que très peu de germes apparaissent sur chaque grain au cours du temps.

Le calcaire “scoralite amorphe” est composé de grains de petite taille initiale ( $r_0 = 0,04 \mu\text{m}$ ). Il est donc probable qu’avec une fréquence de germination faible il

n'apparaisse qu'un seul germe par grain. Avec cette hypothèse, nous obtenons alors un nouveau modèle avec un seul germe par grain, les grains de la poudre ne germant pas tous en même temps, suivie d'une croissance isotrope du germe (détail des calculs en annexe D). Pour des valeurs faibles de A, le degré d'avancement au point d'inflexion  $\alpha_i$  peut alors prendre des valeurs inférieures à 0,10 (figure IV.9). Ce modèle représente assez bien les courbes de vitesse expérimentales du carbonate "scoralite amorphe" d'après la figure IV.10, avec une valeur de A de 0,35 pour une expérience sous 533 Pa de dioxyde de carbone.

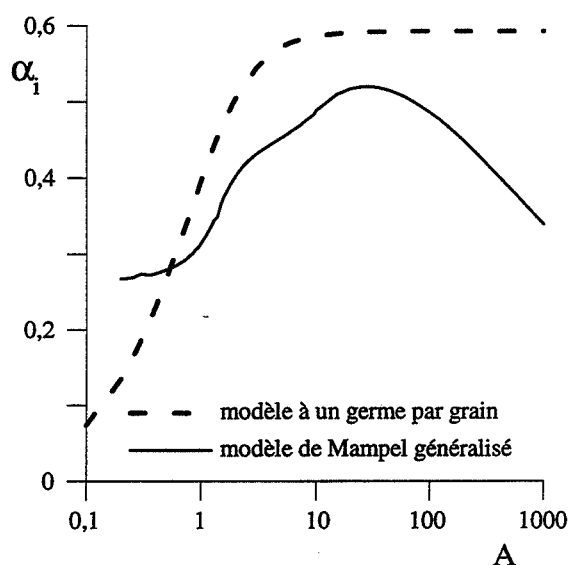


Figure IV.9 : Evolution de  $\alpha_i$  suivant A pour les modèles de Mampel généralisé et à un germe par grain en géométrie sphérique

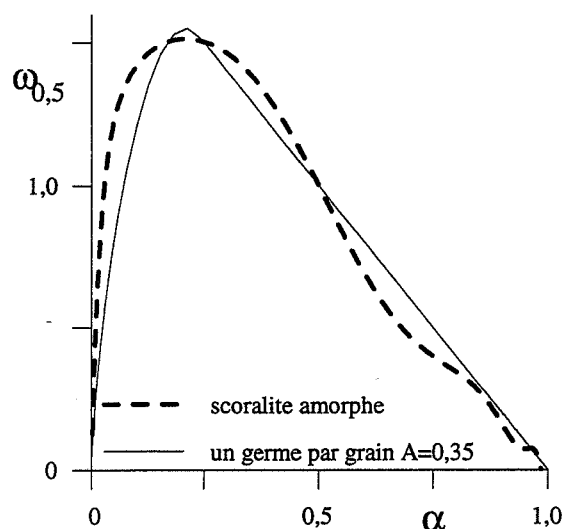
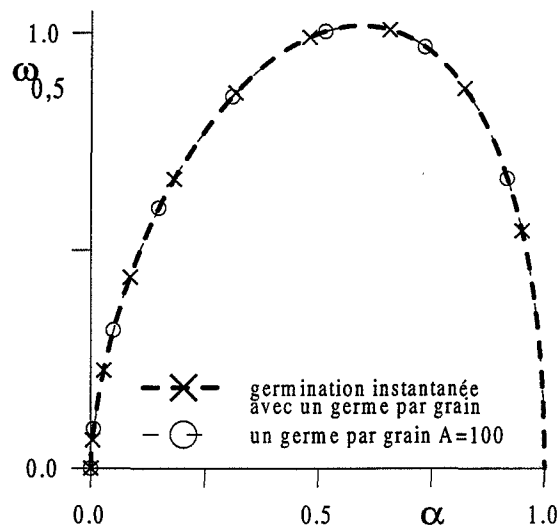


Figure IV.10 : Comparaison d'une courbe de vitesse du carbonate "scoralite amorphe" sous 533 Pa de CO<sub>2</sub> avec le modèle à un germe par grain en géométrie sphérique

Il est à noter que la courbe  $\alpha_i(A)$  de ce modèle montre un palier à partir de  $A = 100$  d'après la figure IV.9. Ce modèle tend donc très vite vers le cas limite d'une germination instantanée avec un germe par grain suivie d'une croissance isotrope de ce germe, ce qui est visible sur la figure IV.11 qui représente les courbes de vitesse du modèle avec un germe par grain pour  $A = 100$  et le cas limite correspondant. Ce modèle limite possède tout de même une courbe de vitesse avec un maximum, car la surface interfaciale croît au début de la transformation puis diminue vers la fin, du fait de la croissance isotrope du germe.



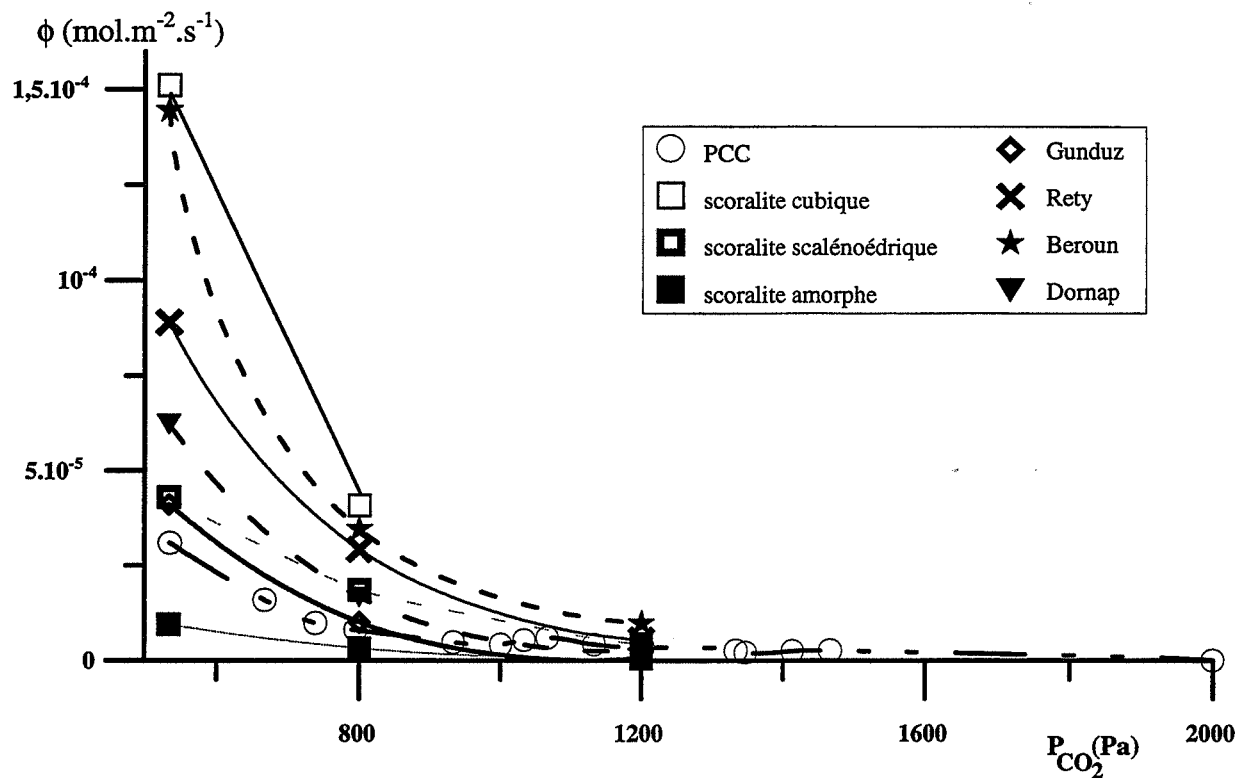
**Figure IV.11** : Comparaison des courbes de vitesse du modèle de germination instantanée avec un germe par grain et celui à un germe par grain avec  $A=100$

Nous avons vu au paragraphe I.1.1 la possibilité de l'existence de "site potentiel" pour la germination. Jusqu'à présent, nous avons considéré que la germination se déroulait sur toute la surface des grains. La bonne adéquation des courbes théoriques et expérimentales dans le cas du carbonate "scoralite amorphe" peut laisser envisager que l'apparition d'un seul germe par grain est due au fait qu'il existe un seul "site potentiel" pour la germination sur chaque grain de ce solide.

Comme précédemment (§ III.B.3.2) suite à la comparaison des courbes de vitesse  $\omega_{0,5}(\alpha)$ , il est possible de déterminer la réactivité de croissance  $\phi$  et la fréquence spécifique de germination  $\gamma$  pour chaque expérience.

### **IV.3 - Influence des impuretés sur les variations de $\phi$ et $\gamma$ suivant la pression**

Les valeurs moyennes de la réactivité de croissance  $\phi$  et de la fréquence spécifique de germination  $\gamma$  pour chaque calcaire sont représentées suivant la pression de dioxyde de carbone imposée respectivement sur les figures IV.12 et IV.13 et données respectivement dans les tableaux IV.2 et IV.3.



**Figure IV.12** : Variation de la réactivité de croissance  $\phi$  des différents carbonates et calcaires suivant la pression de dioxyde de carbone à 700 °C

Les valeurs extrêmes de la réactivité de croissance des différents carbonates s'étendent sur une gamme de deux ordres de grandeurs pour une même pression (figure IV.12). Ceci est vrai même pour les carbonates de calcium synthétiques "scoralites", qui contiennent les mêmes impuretés et à des taux très faibles, mais dont l'état de cristallisation peut être très différent. Le calcaire naturel "Gunduz" a de faibles valeurs de  $\phi$ , alors qu'il est le plus pur. Pour des impuretés contenant les mêmes constituants chimiques, un taux plus élevé semble défavoriser la réactivité de croissance d'après la comparaison des deux calcaires "Beroun" et "Dornap". Le carbonate "PCC", qui est synthétisé à partir d'un calcaire "Rety" décomposé, a des valeurs de  $\phi$  plus faibles que celles de son précurseur.

Par ailleurs, il peut exister jusqu'à un facteur 5000 entre les valeurs extrêmes de la fréquence de germination des différents carbonates (figure IV.13). Ceci est lié à l'état de surface des grains des différents solides, qui doit avoir une forte influence sur la fréquence de germination, comme dans le cas des carbonates "scoralites", qui présentent le plus grand écart de valeurs. Les valeurs de la fréquence de germination du calcaire "Gunduz" sont faibles, comme pour la réactivité de croissance. Les valeurs de  $\gamma$  du calcaire "Rety" sont plus faibles

que celles du carbonate "PCC", dont il est le précurseur, à l'inverse de la réactivité de croissance. En échelle linéaire (figure IV.14), nous observons la même inversion des valeurs de  $\gamma$  par rapport aux valeurs de  $\phi$  pour les calcaires "Beroun" et "Dornap" qui contiennent les mêmes impuretés mais à des taux respectifs de 4 et 6 %. Un taux plus élevé d'impuretés semble alors favoriser la germination.

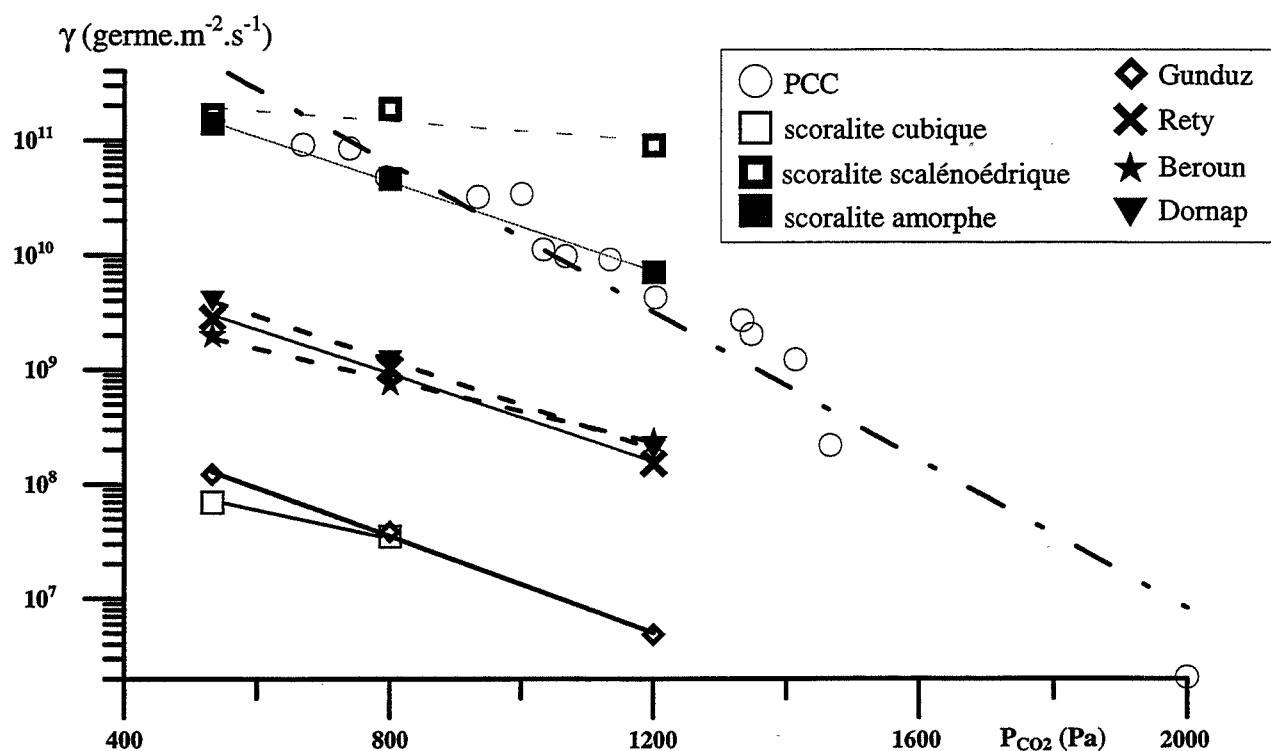


Figure IV.13 : Variation de la fréquence spécifique de germination  $\gamma$  des différents carbonates et calcaires suivant la pression de dioxyde de carbone à 700 °C

géométrie des grains	"Gunduz"		"Rety"		"Beroun"		"Dornap"	
	sphères		sphères		sphères		sphères	
$r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	1,1		0,5		0,6		0,4	
$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
533	$4,11 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^8$	$8,89 \cdot 10^{-5}$	$2,83 \cdot 10^9$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^9$	$6,22 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^9$
800	$9,97 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^7$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^9$	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$7,51 \cdot 10^8$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^9$
1200	$6,16 \cdot 10^{-7}$	$4,86 \cdot 10^6$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^8$	$9,72 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^8$	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^8$

Tableau IV.2 : Valeurs moyennes de  $\phi$  (en mole.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et de  $\gamma$  (en germe.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour les calcaires naturels avec un modèle de Mampel généralisé en géométrie sphérique

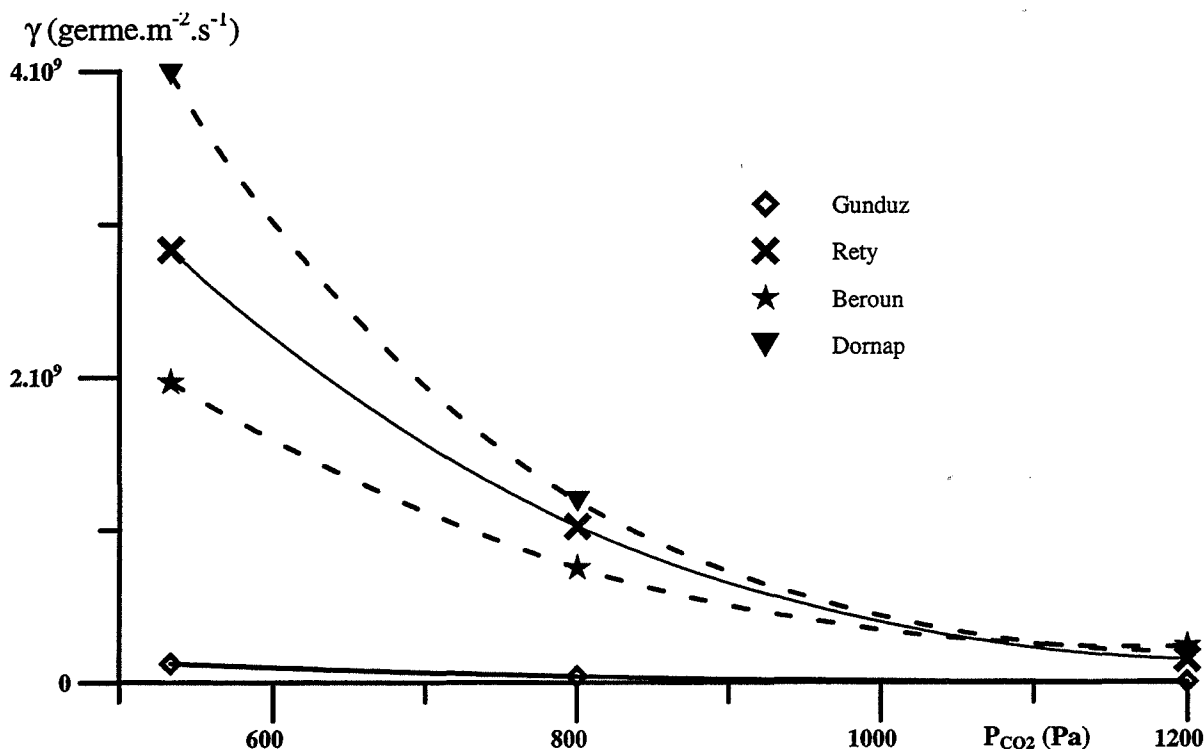


Figure IV.14 : Variation de la fréquence spécifique de germination  $\gamma$  des différents calcaires naturels suivant la pression de dioxyde de carbone à 700 °C

	"scoralite cubique"		"scoralite scalénoédrique"		"scoralite amorphe"	
géométrie des grains	sphères		cylindre		sphères	
$r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	2,2		0,13		0,04	
modèle géométrique	Mampel généralisé sphérique		Mampel généralisé cylindrique		un seul germe par grain sphérique	
$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
533	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$6,91 \cdot 10^7$	$4,29 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{11}$	$9,45 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{11}$
800	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^7$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{11}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{10}$
1200			$4,32 \cdot 10^{-6}$	$8,97 \cdot 10^{10}$	$4,64 \cdot 10^{-7}$	$7,03 \cdot 10^9$

Tableau IV.3 : Valeurs moyennes de  $\phi$  (en mole.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et de  $\gamma$  (en germe.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour les carbonates de calcium synthétiques

Dans le cas du carbonate "scoralite amorphe", les valeurs de la fréquence de germination sont élevées et cela avec de faibles valeurs de la réactivité de croissance, par rapport aux autres carbonates synthétiques. Le modèle géométrique choisi pour ce solide conçoit la formation d'un seul germe par grain, lié à la présence d'un seul "site potentiel" sur

chaque grain, les grains de la poudre ne germant pas tous en même temps, ce qui devrait correspondre à de faibles valeurs de  $\gamma$ . Le germe va croître et on peut penser que la réactivité de croissance est plutôt élevée.

Il est alors intéressant de calculer le nombre moyen de germes qui apparaissent sur chaque grain au cours de toute la transformation de celui-ci, dans le cas des carbonates synthétiques. Le rapport  $\gamma/\phi$  donne le nombre moyen de germes qui apparaît par mole de réactant consommé, en prenant les valeurs moyennes déterminées par la modélisation géométrique suivant la pression. Nous connaissons la taille initiale des grains des carbonates synthétiques (tableau II.4), nous pouvons ainsi calculer le nombre théorique de grains par mole de réactant, noté  $n_{\text{grain}}$ . Nous obtenons alors le nombre moyen de germes apparaissant sur chaque grain (au cours de toute la transformation de celui-ci), noté  $g_{\text{grain}}$ , qui est égal à :

$$\frac{\gamma/\phi}{n_{\text{grain}}}$$

. Nous récapitulons dans le tableau IV.4 les valeurs de  $n_{\text{grain}}$ , du rapport  $\gamma/\phi$  et  $g_{\text{grain}}$

suitant la pression, pour chacun des carbonates synthétiques.

		"PCC"				"scoralite cubique"		"scoralite scalénoédrique"		"scoralite amorphe"	
$n_{\text{grain}}$		$7,83 \cdot 10^{15}$		$n_{\text{grain}}$		$4,33 \cdot 10^{11}$		$1,34 \cdot 10^{15}$		$1,38 \cdot 10^{16}$	
$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	$\gamma/\phi$	$g_{\text{grain}}$		$P_{\text{CO}_2}$ (Pa)	$\gamma/\phi$	$g_{\text{grain}}$	$\gamma/\phi$	$g_{\text{grain}}$	$\gamma/\phi$	$g_{\text{grain}}$	
533	$4,77 \cdot 10^{15}$	5,49		533	$4,58 \cdot 10^{11}$	1,06	$3,87 \cdot 10^{15}$	2,89	$1,47 \cdot 10^{16}$	1	
667	$5,79 \cdot 10^{15}$	6,66		800	$8,53 \cdot 10^{11}$	1,97	$1,01 \cdot 10^{16}$	7,54	$1,45 \cdot 10^{16}$	1	
800	$5,96 \cdot 10^{15}$	6,85		1200			$2,08 \cdot 10^{16}$	15,5	$1,52 \cdot 10^{16}$	1	
933	$6,86 \cdot 10^{15}$	7,89									
999	$8,11 \cdot 10^{15}$	9,32									
1033	$2,09 \cdot 10^{15}$	2,40									
1066	$1,63 \cdot 10^{15}$	1,87									
1200	$2,20 \cdot 10^{15}$	2,53									

**Tableau IV.4** : Valeurs de  $n_{\text{grain}}$ ,  $\gamma/\phi$  et  $g_{\text{grain}}$  pour les carbonates de calcium synthétiques suivant la pression de dioxyde de carbone.



Nous déterminons ainsi des rapports  $\gamma/\phi$  globalement plus importants pour le carbonate "scoralite amorphe" que pour les autres carbonates synthétiques (tableau IV.4). Nous traçons sur la figure IV.15 le nombre moyen de germes par grain,  $g_{\text{grain}}$ , suivant la pression pour les différents carbonates synthétiques. On vérifie que  $g_{\text{grain}}$  pour le carbonate "scoralite amorphe" est bien égal à 1, comme le suppose le modèle géométrique choisi pour ce solide. Les carbonates "scoralite cubique" et "scoralite scalénoédrique" ont un nombre moyen de germes par grain

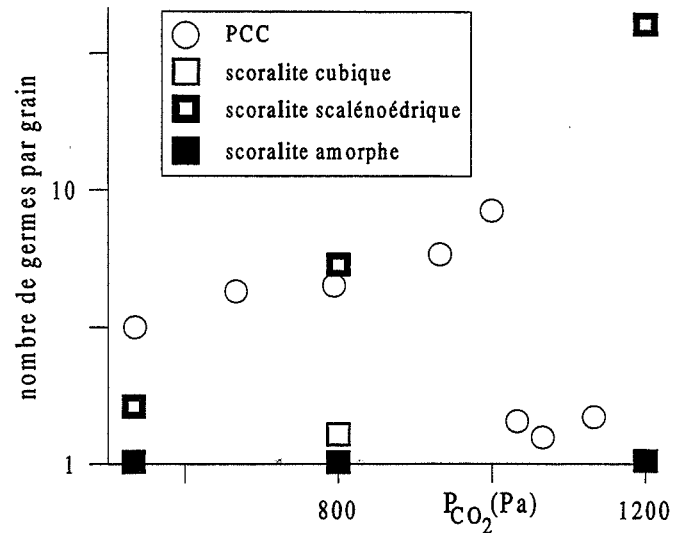


Figure IV.15 : Valeurs du nombre de germes par grain pour les carbonates synthétiques suivant la pression

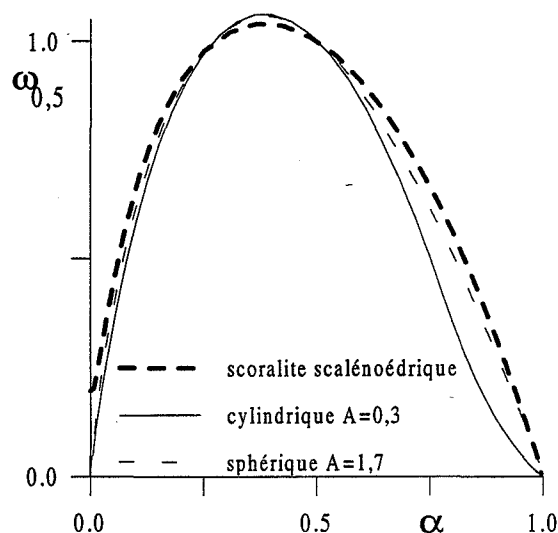
supérieur à 1, comme le suppose le modèle de Mampel généralisé, et il augmente avec la pression. Une augmentation de  $g_{\text{grain}}$  n'est pas surprenante si le processus de croissance est plus fortement ralenti que celui de germination par une augmentation de la pression. Dans le cas du carbonate "PCC", les valeurs de  $g_{\text{grain}}$  sont supérieures à 1. Dans un premier temps, elles augmentent avec la pression, puis elles diminuent fortement à partir de 1033 Pa, c'est-à-dire quand la fréquence de germination subit une brusque diminution et que nous envisageons (§ III.C.2.1) un changement de la taille des germes. L'évolution de  $g_{\text{grain}}$  pour le carbonate "PCC" ne va pas à l'encontre de cette dernière hypothèse.

#### **IV.4 - Conclusion sur la réactivité intrinsèque de différents carbonates de calcium**

L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer les courbes cinétiques et de vitesse des différents carbonates de calcium pour quelques valeurs de la pression de dioxyde de carbone à 700 °C. En reprenant les hypothèses géométriques déterminées pour le carbonate "PCC", nous avons pu comparer les courbes expérimentales avec celles issues des modèles. Nous avons utilisé un modèle de Mampel généralisé en géométrie sphérique pour les calcaires naturels et le carbonate "scoralite cubique". Le "scoralite scalénoédrique" est comparé au même type de modèle mais en géométrie cylindrique du fait de la forme de ces

grains. Quant au “scoralite amorphe”, il est représenté par un modèle avec une seule germination par grain suivie d’une croissance isotrope.

Ce choix des modèles nécessite une grande attention aux hypothèses qu’ils impliquent. C’est le cas notamment du “scoralite scalénoédrique” dont les courbes de vitesse expérimentales sont mieux représentées par un modèle de Mampel généralisé sphérique que cylindrique (figure IV.16). C’est l’observation de la forme des grains qui doit alors imposer le choix de la géométrie. En effet, nous avons remarqué qu’en choisissant le modèle de Mampel en géométrie sphérique pour le “scoralite scalénoédrique”, la fréquence de germination était croissante avec la pression de dioxyde de carbone, ce qui nous a paru peu réaliste, compte tenu de l’ensemble des résultats obtenus sur les carbonates.



**Figure IV.16 :** Comparaison d’une courbe de vitesse du carbonate “scoralite scalénoédrique” sous 533 Pa de CO<sub>2</sub> à 700 °C avec les courbes de vitesse des modèles de Mampel généralisé

Cette modélisation géométrique a permis de déterminer les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination de chaque carbonate de calcium. La nature et le taux des impuretés, de même que l’état de surface et de cristallinité des carbonates ont un rôle important sur les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  qui peuvent varier d’un facteur 10 et 5000, respectivement, pour les solides étudiés.

L’utilisation de modèles géométriques a permis de quantifier les réactivités de germination et de croissance qui sont alors indépendantes de la masse d’échantillon ou de la

taille des grains qui le composent. En définitive, elles ne dépendent que des propriétés intrinsèques du solide. Il serait intéressant de mieux connaître la localisation des impuretés (en surface ou en volume), leur nature (espèces chimiques et phase) et leur taux, afin d'exploiter plus profondément les différences mises en évidence d'un carbonate à un autre sur  $\gamma$  et  $\phi$ .





## Conclusion générale

Au cours de l'étude des transformations thermiques de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et de la décarbonatation du carbonate de calcium synthétique "PCC", nous avons obtenu par une méthode thermogravimétrique les courbes cinétiques pour plusieurs pressions, respectivement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Ces courbes du degré d'avancement en fonction du temps ont des allures de sigmoïdes, ce qui nous a amené à établir des modèles géométriques, où interviennent les deux processus de germination et de croissance, pour décrire l'évolution des transformations suivant le temps.

Des observations microscopiques des solides en cours de décomposition, nous ont permis de définir une germination en surface des solides. La croissance, quant à elle, a lieu à l'interface entre les deux phases solides, avec un développement interne. Nous avons fait l'hypothèse de régime cinétique de cas pur, ce que nous avons pu vérifier pour la croissance dans le cas de la transformation du carbonate "PCC", nous permettant de définir une fréquence spécifique de germination et une réactivité de croissance indépendante du temps. Nous avons pu ainsi définir un modèle géométrique de germination-croissance anisotrope, adapté à la géométrie des grains, pour la déshydratation, basé sur une germination en surface du solide initial avec une croissance tangentielle instantanée, suivie d'une croissance radiale. Pour la décarbonatation, nous avons utilisé un modèle de germination-croissance isotrope, basé sur le modèle de Mampel et prenant en compte des comportements différents des grains, qui décrit l'apparition de plusieurs germes à la surface des grains, suivie d'une croissance isotrope.

Ces modélisations géométriques permettent de déterminer les valeurs de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance pour chaque pression d'expérience imposée. Nous avons pu valider les variations de la réactivité de croissance en utilisant la méthode des décrochements dans le cas de la décarbonatation du carbonate de calcium synthétique "PCC". L'étude cinétique de la déshydratation d'un grain de grandes dimensions de sulfate de lithium monohydraté a confirmé les valeurs de la réactivité de croissance obtenues pour une poudre.

Dans le cas de la déshydratation, les variations de la vitesse absolue suivant la pression font apparaître un effet Smith-Topley, c'est-à-dire, quand la pression de vapeur d'eau augmente, la vitesse absolue de la transformation diminue, puis augmente jusqu'à un maximum et ensuite diminue à nouveau. Les variations de la réactivité de croissance pour ces transformations montrent un phénomène analogue à l'effet Smith-Topley. Ce phénomène apparaît pour des valeurs de la pression où les variations de la fréquence de germination montrent une brusque diminution. Dans le cas de la décarbonatation, les variations de la vitesse absolue sont monotones décroissantes, alors que les variations de la réactivité de croissance révèlent encore un phénomène analogue à l'effet Smith-Topley et dans la même zone de pression une brusque diminution des valeurs de la fréquence de germination.

Nous avons proposé un mécanisme réactionnel de germination, transposable d'un solide à l'autre et constitué de trois étapes supposées élémentaires, dans lequel la taille du "germe critique" varie avec la pression d'expérience. Pour les solides étudiés, l'étape limitante en accord avec les variations expérimentales de la fréquence de germination avec la pression (y compris la discontinuité) est celle de la précipitation du "germe critique" à partir d'un certain nombre de défauts, ce nombre fixant sa taille.

Afin d'interpréter les variations de la réactivité de croissance avec la pression, nous envisageons l'hypothèse d'un changement de la pression d'équilibre, ce qui correspondrait à un changement de l'état d'équilibre final. Les variations de la réactivité de croissance avec la pression sont interprétées, dans les deux réactions, en considérant comme limitante l'étape de création des défauts. Nous n'avons pas toutefois de modèle thermodynamique pour interpréter le changement de la pression d'équilibre, de part et d'autre de la discontinuité. Il est possible que la croissance garde une "mémoire" de la germination, ce qui peut s'expliquer en envisageant par exemple une relation entre la taille du "germe critique" et l'état de cristallinité du solide formé ou sa porosité, probablement suite à des contraintes mécaniques dues à la contraction de volume lors des transformations.

De même nous avons réalisé une modélisation géométrique de la cinétique de décarbonatation de divers calcaires et carbonates de calcium synthétiques. Cette étude a montré une forte influence de l'origine des solides sur la fréquence spécifique de germination et la réactivité de croissance.

Par une modélisation géométrique, nous avons atteint notre objectif de caractérisation de la réactivité intrinsèque d'un solide vis-à-vis de sa transformation, à l'aide de deux grandeurs : la fréquence de germination et la réactivité de croissance. Nous avons pu aussi proposer des mécanismes réactionnels interprétant les variations de ces deux grandeurs avec la pression, ce qui nous a permis de préciser l'origine de l'effet Smith-Topley, sans toutefois l'expliquer complètement.

Comme toute modélisation, elle a aussi ses limites qui sont de considérer des grains de forme simple à haut degré de symétrie et de mêmes dimensions. Il est possible toutefois d'envisager des répartitions granulométriques complexes, ce qui évidemment complique le traitement numérique.

L'intérêt de connaître les variations de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance suivant les contraintes physico-chimiques (pression, température) et le modèle géométrique correspondant à une transformation donnée est surtout d'utiliser la loi cinétique appropriée afin de déterminer les termes sources indispensables à la modélisation des fours industriels.





## Références bibliographiques

- [1] B. Delmon : "Introduction à la cinétique hétérogène", Technip, Paris, 1969
- [2] M.E. Brown, D. Dollimore et A.K. Galwey : "Reactions in the solid state", Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 22, 1980
- [3] P.W.M. Jacobs et F.C. Tompkins : "Chemistry of the solid state", Butterworth, London, 1955, chap. 7
- [4] P. Barret : "Cinétique hétérogène", Gauthier Villars, Paris, 1973
- [5] K.L. Mampel : Z. Phys. Chem., 1940, A 187, 43-57 et 235-249
- [6] D.A. Young : "Decomposition of solids", Pergamon Press, Oxford, 1966
- [7] M. Avrami : J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177
- [8] B. V. Erofe'ev : C.R. Dokl. Acad. Sci. URSS, 1946, 52, 511
- [9] W.E. Garner et H.R. Hailes : Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1933, 139, 576
- [10] E.G. Prout et F.C. Tompkins : Trans. Faraday Soc., 1940, 40, 488
- [11] H. Tanaka, N. Koga et A.K. Galwey : J. of Chemical Education, 1995, 72, 251-256
- [12] A.K Galwey, N. Koga et H. Tanaka : J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990, 86 (3), 31, 537
- [13] H. Tanaka et N. Koga : J. Phys. Chem., 1989, 93, 7793
- [14] H. Tanaka : Thermochemica Acta, 1982, 52, 195-199
- [15] V.B. Okhnikov, B.I. Yakobson et N.Z. Lyakhov : React. Kinet. Catal. Lett., 1983, Vol. 23, 1-2, 125-130
- [16] V.G. Vasil'ev et Z.V. Ershova : Russian Journal of Physical Chemistry 1972, 46 (8)
- [17] M.E. Brown, A.K. Galwey et A. Li Wan Po : Thermochemica Acta, 1992, 203, 221-240
- [18] G. Thomas : Thèse Grenoble, 1972
- [19] G. Bertrand, M. Lallemand et G. Watelle-Marion : J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 1303
- [20] D. Beruto et A.W. Searcy : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1974, 1, 70, 2145
- [21] M. Maciejewski, H.R. Oswald et A. Reller : Thermochemica Acta, 1994, 234, 315-328
- [22] M.D. Alcalá, J.M. Criado, F.J. Gotor, A. Ortega, L.A. Perez Maqueda et C. Real : Thermochemica Acta, 1994, 240, 167-173
- [23] A. Reller, R. Emmenegger, C. Padeste et H.R. Oswald : Chimia, 1991, 45, 262-266
- [24] A. Romero, E. Garcia Calvo et C. Beneitez Aparico : Thermochemica Acta, 1989, 143, 339-345

- [25] A.M. Mulokozi et E. Lugwisha : *Thermochimica Acta*, 1992, 194, 375-383
- [26] M. Maciejewski et J. Baldyga : *Thermochimica Acta*, 1985, 92, 105-108
- [27] M. Maciejewski : *J. of Thermal Analysis*, 1992, 38, 51-70
- [28] E. G. Calvo, M.A. Arranz et P. Leton : *Thermochimica Acta*, 1990, 170, 7-11
- [29] Y. Deutsch et L. Heller-Kallai : *Thermochimica Acta*, 1991, 182, 77-89
- [30] J. Zsako : *J. of Thermal Analysis*, 1973, 5, 239-251
- [31] H. Tanaka et N. Koga : *J. of Thermal Analysis*, 1990, 36, 2601-2610
- [32] T. Ozawa : *J. of Thermal Analysis*, 1970, 2, 301-324
- [33] M.E. Brown, A.K. Galwey et A. Li Wan Po : *Thermochimica Acta*, 1993, 220, 131-150
- [34] M. Polyani et K. Wigner : *Z. Phys. Chem. Abt. A*, 1935, 139, 721
- [35] H.G. Smith, S.W. Peterson et H.A. Levy : *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 5561
- [36] R.D. Shannon : *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60, 1902
- [37] B. Topley et M.L. Smith : *J. Chem. Soc.* , 1935, 321
- [38] R.C. Wheeler : *J. Can. Chem.*, 1955, 33, 546
- [39] P.D. Garn et J.E. Kessler : *Anal. Chem.*, 1960, 32, 1563
- [40] G. Thomas, J.J. Gardet, J.J. Gruffat, B. Guilhot et M. Soustelle : *J. Chim. Phys.*, 1972, 3, 375
- [41] A. Searcy et D. Beruto : *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 425
- [42] G.F.Hüttig : *Monatsch. Chem.*, 1954, 85, 365
- [43] R. Hartoulari et L.C. Dufour : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, 9, 3017
- [44] R. Hartoulari et L.C. Dufour : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, 10, 1754
- [45] L.C Dufour, R. Hartoulari et M. Moutaabbid : *Reactivity of Solids*, 1988, 5, 205-218
- [46] J. Guenot et J.M. Manoli : *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 8, 2663
- [47] J.M. Bregeault, Thèse, Paris, 1970
- [48] P. Barret : *C. R. Acad. Sci.*, 1968, 266 C, 856
- [49] I. Langmuir : *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2221
- [50] J. P. Viricelle : Thèse St Etienne, 1994
- [51] M. Soustelle et M. Pijolat : *Solid State Ionics*, 1997, 95, 33-40
- [52] J. Rouquerol : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, 31-32
- [53] J.M. Criado, A. Ortega et F. Gotor : *Thermochimica Acta*, 1990, 157, 171
- [54] H. Tanaka, N. Koga et J. Sestak : *Thermochimica Acta*, 1992, 203, 203-220
- [55] "Handbook of Chemistry", 68<sup>ème</sup> édition, 1987-1988

- [56] V.V. Boldyrev, Y.A. Gaponov, N.Z. Lyakhov, A.A. Politov, B.P. Tolochko, T.P. Shokhotshneider et M.A. Sheronov : Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., Part A, 1987, 861, 192
- [57] M. Epple et M.K. Cammenga : Solid State Ionic 1993, 63 (5), 307-311
- [58] V.B. Okhnikov, S.E. Petrov, B.I. Yakobson et N.Z. Lyakhov : React. Solids, 1987, 2, 359
- [59] A.K. Galwey, R. Spinicci et G.G.T. Guarini : Proc. R. Soc. London, Ser A , 1981, 378, 477
- [60] A.K. Galwey et G.G.T. Guarini : Proc. R. Soc. London, Ser A, 1993, 441, 313-329
- [61] M. Maciejewski et H.R. Oswald : Thermochemica Acta, 1985, 85, 39-42
- [62] V.V. Boldyrev : "Reactivity of Solids", J. Thermal Anal., 1993, 40, 1041
- [63] J.M. Criado, M. Gonzalez, J. Malek et A. Ortega : Thermochemica Acta, 1995, 254, 121-127
- [64] E.P. Hyatt, I.B. Cutler et M.E. Wadsworth : J. Am. Ceram. Soc., 1958, 41, 70-74
- [65] P.K. Gallagher et D.W. Johnson : Thermochemica Acta, 1973, 6, 67-83
- [66] J.M. Criado et J. Morales : Thermochemica Acta, 1977, 19, 305-317
- [67] N. Koga et H. Tanaka : J. of Thermal Analysis, 1988, 34, 177-188
- [68] A. Palandri, P. Gilot et G. Prado : J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993, 27, 119-130
- [69] T. Rajeswara Rao, D.J. Gunn et J.H. Bowen : Chem. Eng. Res. De., 1989, 67, 38-47
- [70] C. Satterfield et F. Feakes : A.I.Ch.E. Journal, 1959, 5, 115-122
- [71] D. Dollimore : J. Chem. Soc., 1970 (A) 2809
- [72] G. Thomas et M. Soustelle : J. Chim. Phys., 1972, 69, 1155
- [73] G.B. Frost et R.A. Campbell : Canad. J. Chem., 1953, 31, 107
- [74] G. Bertrand, M. Lallemand et G. Watelle-Marion : C.R. Acad. Sci. Paris, 1977, 284, 204
- [75] M.L. Smith et B. Topley : Proc. Roy. Soc. Lond., 1931, A134, 224
- [76] N.Z. Lyakov, V.V. Boldyrev et V.P. Isupov : Kinet. Katal., 1974, 15, 1224
- [77] E.K. Rideal : "Concepts in Catalysis", Academic Press, London 1968, p. 75
- [78] J.E. Germain : "Catalyse hétérogène", Dunod, Paris, 1958, p. 68
- [79] J.S. Rowlinson : Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 974
- [80] R. Bardel et M. Soustelle : J. Chim. Phys., 1974, 71, 21-26
- [81] S.J. Gregg et K.W. Sing : "Adsorption, Surface Area and Porosity" Second Edition, 1982

- [82] H. Naono, R. Fujiwara et M. Yagi : J. Colloid Interface Sci., 1980, 76, 74
- [83] T. Morimoto, M. Nagao et F. Tokuda : Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1533
- [84] A. Ledoux : Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 1971, 6ème série, tome I, Fasc. 4, 169-209
- [85] M. Jaroniec et R. Madey : "Physical adsorption on heterogeneous solids", 1988
- [86] M. Volmer et G. Seydell : Z. Phys. Chem., 1937, 179, 153
- [87] J.J. Gruffat et M. Soustelle : "Séminaires Chim. Etat Sol.", t. 8, 1974
- [88] F. Rouquerol, Y. Laureiro et J. Rouquerol : Solid State Ionics, 1993, 63 (5), 363-366
- [89] S. Bordère, F. Rouquerol, P.L. Llewellyn et J. Rouquerol : Thermochemica Acta, 1996, 282/283, 1-11
- [90] Pascal : "Nouveau traité de chimie minérale", éditeur Masson, 1958
- [91] W.A. Johnson et R.F. Mehl : Trans. amer. Inst. Mining. metall. Engrs, 1939, 135, 416-458
- [92] R. Bardel : Thèse St Etienne, 1978
- [93] M. Volmer et A. Weber : Z. Phys. Chem., 1925, 119, 477
- [94] J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin et M. Soustelle : J. Chim. Phys., 1964, 61,1018
- [95] F.A. Kröger : "The chemistry of imperfect Crystals", North Holland, Amsterdam, 1964, 796
- [96] M. Soustelle : "Modélisation macroscopiques des transformations physico-chimiques", édition Masson
- [97] Knocke, Kubaschewski et Hesselmann : "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", 2ème édition, 1977
- [98] D.Q. Kern : "Process heat transfer", éditeur Mc Graw-Hill, 1950
- [99] R.H. Perry et D. Green : "Perry's chemical engineers' handbook", éditeur Mc Graw-Hill, 6ème édition, 1984

## Annexe A

### Données physico-chimiques des solides étudiés

#### A.1 - Structures cristallographiques

Le sulfate de lithium monohydraté cristallise dans le système monoclinique dont les paramètres du réseau sont :  $a = 5,43 \text{ \AA}$  ,  $b = 4,83 \text{ \AA}$  ,  $c = 8,14 \text{ \AA}$  ,  $\beta = 107^{\circ}35'$  et  $Z = 2$ .

Il existe deux variétés cristallines du sulfate de lithium anhydre :

- $\alpha$  monoclinique jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ , dont les paramètres du réseau sont :  $a = 8,25 \text{ \AA}$  ,  $b = 4,95 \text{ \AA}$  ,  $c = 8,44 \text{ \AA}$  ,  $\beta = 107^{\circ}54'$  et  $Z = 4$ .
- $\gamma$  cubique, dont le paramètre de maille est :  $a = 7,07 \text{ \AA}$ .

La calcite est la variété la plus répandue du carbonate de calcium. Elle cristallise dans le système rhomboédrique, dont les paramètres de maille sont :  $a = 6,361 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 46^{\circ}6'$ . La maille rhomboédrique a pour maille multiple une maille hexagonale dont les paramètres sont :  $a = 4,989 \text{ \AA}$  et  $c = 17,063 \text{ \AA}$  avec  $Z = 6$ .

L'aragonite a une structure cristalline orthorhombique, dont les paramètres sont :  $a = 4,94 \text{ \AA}$  ,  $b = 7,94 \text{ \AA}$  et  $c = 5,75 \text{ \AA}$ .

La vatérite est une variété bio-minérale cristallisant dans le système hexagonal avec les paramètres :  $a = 4,12 \text{ \AA}$  et  $c = 8,556 \text{ \AA}$ .

L'oxyde de calcium cristallise dans le système cubique, dont le paramètre est :  $a = 4,768 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ .

## A.2 - Données thermodynamiques

Nous reprenons les données thermodynamiques concernant les différents solides et gaz, concernés, d'après Knocke et coll. [97] Le tableau A.1 rassemble pour chaque constituant considéré l'enthalpie standard de formation  $H_{298}^0$ , l'entropie standard de formation  $S_{298}^0$  à 298 K et la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température T (en Kelvin).

	$H_{298}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O (s)	-1734	163,44	150,94
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1435	114,95	117,46
H <sub>2</sub> O (g)	-242	188,52	34,38+7.84. 10 <sup>-3</sup> *T -4,23. 10 <sup>5</sup> * T <sup>-2</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s) calcite	-1208	93,05	104,52+2,19.10 <sup>-2</sup> *T-2,59.10 <sup>6</sup> *T <sup>-2</sup>
CaO (s)	-635	38,21	50,42+4,18.10 <sup>-3</sup> *T-8,49.10 <sup>5</sup> * T <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub> (g)	-394	213,79	51,13+4,37.10 <sup>-3</sup> *T-1,47.10 <sup>6</sup> * T <sup>-2</sup>

Tableau A.1 : Valeurs de  $H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  et  $C_p$  pour chaque constituant considéré

Nous pouvons alors calculer la variation d'enthalpie libre  $\Delta_r G^0$  de chacune des transformations étudiées en fonction de la température, ce qui nous permet de calculer la

pression d'équilibre des transformations en fonction de la température :  $P_e = K = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$  :

- pour la déshydratation  $P_e = 9333$  Pa à 80 °C
- pour la décarbonatation  $P_e = 2800$  Pa à 700 °C

Nous retenons les valeurs de l'enthalpie de réaction :

- pour la déshydratation  $\Delta_r H = 14$  kJ.mol<sup>-1</sup> à 80 °C
- pour la décarbonatation  $\Delta_r H = 173$  kJ.mol<sup>-1</sup> à 700 °C

### A.3 - Récapitulatif des impuretés contenues dans les solides

Pour le sulfate de lithium monohydraté à 99%, le fabricant est la société “Aldrich” qui indique comme impuretés : 1 ppm de calcium, 1 ppm de sodium et 1 ppm de nickel.

La société “Lhoist” nous a fournis les calcaires et les carbonates synthétiques utilisés, dont la nature et le taux des impuretés sont rassemblés dans le tableau A.2.

Carbonates de calcium	Impuretés
“PCC”	~150 ppm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et MgCO <sub>3</sub>
“scoralite cubique”	< 10 ppm
“scoralite scalénoédrique”	< 10 ppm
“scoralite amorphe”	< 10 ppm
“Gunduz”	~30 ppm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et < 5 ppm MnO
“Rety”	~150 ppm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et MgCO <sub>3</sub>
“Beroun”	< 2 % SiO <sub>2</sub> et < 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
“Dornap”	~ 2 à 3 % SiO <sub>2</sub> et ~ 2 à 3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tableau A.2 : Impuretés contenues dans les différents carbonates de calcium





## Annexe B

### La méthode thermogravimétrique utilisée

#### B.1 - Description de l'installation

La thermobalance utilisée pour l'étude cinétique est une "Setaram MTB 10-8" équipée, soit d'un four symétrique "Setaram 1000" piloté par un régulateur "Cerbère", pour la décarbonatation, soit de tubes à double parois chauffés par circulation d'huile thermorégulée, pour la déshydratation, ce dernier dispositif est représenté sur la figure B.1. Les creusets et les tiges qui les supportent sont en quartz. Un groupe de pompage constitué par une pompe à palette et par une pompe turbo-moléculaire permet de réaliser un vide primaire et secondaire jusqu'à environ  $10^{-2}$  Pa (vanne 2).

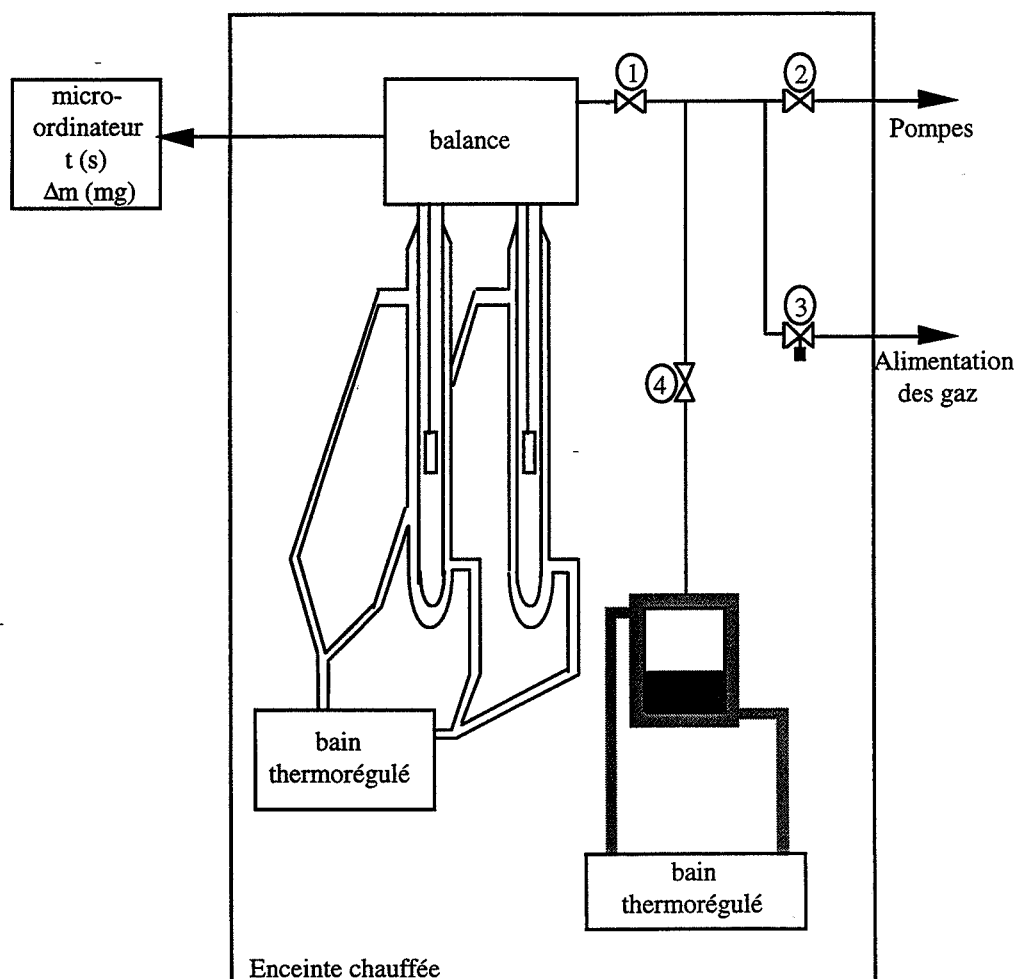


Figure B.1 : Représentation schématique de l'installation de thermogravimétrie utilisée lors de l'étude cinétique de la déshydratation

Dans le cas de la déshydratation, la pression de vapeur d'eau est fixée à l'aide d'un ballon d'eau thermorégulée (vanne 4) : la température de l'eau fixe la pression. Pratiquement, il est possible d'établir des pressions entre 67 et 10666 Pa (0,5 et 80 torrs), ce qui correspond au domaine de température de -25 C à 47 C. Pour éviter des problèmes de condensation, toute l'installation est située à l'intérieur d'une enceinte chauffée à 50 C.

Lors de la décarbonatation, le dioxyde de carbone est introduit à partir d'une bouteille reliée à une vanne microfuite (vanne 3) qui permet d'introduire le gaz et de fixer la pression.

## **B.2 - Résultats expérimentaux de perte de masse**

Le tableau B.1 rassemble les valeurs de la première perte de masse  $\Delta m_0$  et de la perte de masse totale  $\Delta m_f$  obtenues lors de plusieurs expériences de déshydratation.

$P_{H_2O}$ (Pa)	masse de l'échantillon (mg)	$\Delta m_0$ (mg)	$\frac{\Delta m_0}{m_e}$ (%)	$\Delta m_f$ (mg)	$\frac{\Delta m_f}{m_e}$ (%)	$\frac{\Delta m_f - \Delta m_0}{m_e - \Delta m_0}$ (%)
133	25,2	-0,435	-1,61	-4,038	-16,03	-14,05
	24,9	-0,400	-1,61	-3,976	-15,97	-14,13
213	50,3	-0,503	-1,00	-7,554	-15,02	-13,88
227	25,2	-0,252	-1,00	-3,819	-15,15	-14,01
	24,9	-0,251	-1,01	-3,780	-15,18	-14,03
240	24,8	-0,259	-1,05	-3,799	-15,32	-14,12
	24,8	-0,261	-1,05	-3,664	-14,78	-13,58
253	25,3	-0,249	-0,99	-3,814	-15,08	-13,95
	25,3	-0,230	-0,91	-3,786	-14,97	-13,93
	25,0	-0,228	-0,91	-3,722	-14,89	-13,85
	24,9	-0,238	-0,96	-3,746	-15,04	-13,95
267	25,1	-0,212	-0,85	-3,788	-15,10	-14,13
	25,1	-0,190	-0,76	-3,761	-14,98	-14,12
280	50,4	-0,410	-0,81	-7,489	-14,86	-13,93
	25,0	-0,206	-0,83	-3,733	-14,93	-13,99
307	50,7	-0,354	-0,70	-7,350	-14,70	-13,90
467	24,8	-0,083	-0,34	-3,543	-14,29	-13,91
667	25,1	-0,077	-0,31	-3,604	-14,36	-14,01
				moyenne	-15,04	-13,97

**Tableau B.1** : Bilans massiques pour une poudre de sulfate de lithium monohydraté

Les bilans massiques de chacune des expériences montrent que la première perte de masse diminue quand la pression de vapeur d'eau augmente ( $\frac{\Delta m_0}{m_e}$ ). Sans tenir compte de cette première perte de masse, le bilan massique ( $\frac{\Delta m_f - \Delta m_0}{m_e - \Delta m_0}$ ) correspond à la valeur théorique pour la déshydratation, soit 14,07%.

De même pour la déshydratation d'un grain seul de sulfate de lithium monohydraté, nous retrouvons ce phénomène d'une première perte de masse (tableau B.2). Là encore nous n'en tenons pas compte pour le bilan massique de la réaction ( $\frac{\Delta m_f - \Delta m_0}{m_e - \Delta m_0}$ ). Nous pouvons remarquer qu'après la première perte de masse, la transformation marque un palier (entre  $\Delta m_0$  et  $\Delta m_0'$ ) avant de se réaliser complètement.

$P_{H_2O}$ (Pa)	masse de l'échantillon (mg)	$\Delta m_0$ (mg)	$\Delta m_0'$ (mg)	$\frac{\Delta m_0}{m_e}$ (%)	$\Delta m_f$ (mg)	$\frac{\Delta m_f}{m_e}$ (%)	$\frac{\Delta m_f - \Delta m_0}{m_e - \Delta m_0}$ (%)
133	5,4	-0,081	-0,082	-1,49	-0,838	-15,52	-13,82
227	4,7	-0,058	-0,059	-1,23	-0,719	-15,30	-13,89
240	6,9	-0,026	-0,027	-0,37	-1,01	-14,64	-14,22
253	5,6	-0,007	-0,009	-0,13	-0,792	-14,14	-14
	5,7	-0,002	-0,003	-0,03	-0,793	-13,91	-13,88
667	4,9	-0,014	-0,034	-0,29	-0,709	-14,47	-14,15
					moyenne	-14,66	-13,99

Tableau B.2 : Bilans massiques pour un seul grain de sulfate de lithium monohydraté

Pour la décarbonatation des différents calcaires et carbonates synthétiques, nous déterminons une perte de masse initiale  $\Delta m_i$  pendant le chauffage initial de l'échantillon, c'est-à-dire avant le début de la décarbonatation. Elle est due à une désorption d'espèces en surface des échantillons et reste constante, par rapport à la masse initiale ( $\frac{\Delta m_i}{m_e}$ ), comme le montre le tableau B.3 pour la décarbonatation du carbonate "PCC". Ce phénomène diffère de la première perte de masse observée pour la déshydratation, celle-ci ayant lieu une fois les conditions d'expérience fixées. Nous la déduisons néanmoins de la masse de l'échantillon, pour obtenir la masse réelle d'échantillon impliquée dans la réaction. Nous pouvons alors

calculer le bilan massique de la réaction ( $\frac{\Delta m_f - \Delta m_i}{m_e - \Delta m_i}$ ), qui est récapitulé dans les tableaux

B.3 à B.5 pour les différents carbonates de calcium suivant diverses pressions de dioxyde de carbone.

$P_{CO_2}$ (Pa)	masse de l'échantillon (mg)	$\Delta m_i$ (mg)	$\frac{\Delta m_i}{m_e}$ (%)	$\Delta m_f$ (mg)	$\frac{\Delta m_f - \Delta m_i}{m_e - \Delta m_i}$ (%)
533	4,8	-0,075	-1,56	-2,132	-43,54
	5,1	-0,056	-1,10	-2,258	-43,65
	5,0	-0,054	-1,08	-2,220	-43,78
800	4,9	-0,078	-1,59	-2,183	-43,66
	4,9	-0,069	-1,41	-2,186	-43,83
	5,1	-0,080	-1,57	-2,270	-43,62
	5,3	-0,051	-0,96	-2,337	-43,55
	5,2	-0,058	-1,12	-2,298	-43,52
	5,2	-0,046	-0,88	-2,296	-43,65
1200	4,9	-0,057	-1,16	-2,174	-43,72
	5,1	-0,063	-1,24	-2,253	-43,47
	4,8	-0,055	-1,15	-2,124	-43,61
	5,0	-0,042	-0,84	-2,196	-43,60
			moyenne		-43,46

Tableau B.3 : Bilans massiques pour la décarbonatation du carbonate "PCC"

$P_{CO_2}$ (Pa)	"Gunduz"			"Rety"			"Beroun"			"Dornap"		
	$m_e$	$\Delta m_f$	bilan	$m_e$	$\Delta m_f$	bilan	$m_e$	$\Delta m_f$	bilan	$m_e$	$\Delta m_f$	bilan
533	4,9	-2,18	-44,06	5	-2,2	-43,67	5,1	-2,18	-42,78	5	-2,08	-41,41
	4,8	-2,12	-43,91	5	-2,18	-43,39	5,2	-2,25	-42,97	5,1	-2,16	-41,7
800	4,9	-2,17	-44,12	5,2	-2,28	-43,67	4,8	-2,08	-43,03	5	-2,09	-41,57
	4,8	-2,13	-43,83	5	-2,19	-43,31	5,3	-2,27	-42,67	5	-2,08	-41,3
1200	4,9	-2,18	-44,19	4,8	-2,1	-43,45	4,9	-2,12	-43,05	5	-2,08	-41,34
	4,8	-2,12	-44,05									
	moyenne		-44,06	moyenne		-43,47	moyenne		-42,93	moyenne		-41,45

Tableau B.4 : Bilans massiques pour la décarbonatation des calcaires naturels

P <sub>CO2</sub> (Pa)	"scoralite cubique"			"scoralite scalénoédrique"			"scoralite amorphe"		
	m <sub>e</sub>	Δm <sub>f</sub>	bilan	m <sub>e</sub>	Δm <sub>f</sub>	bilan	m <sub>e</sub>	Δm <sub>f</sub>	bilan
533	5,1	-2,3	-44,16	5,2	-2,35	-44,23	5	-2,22	-43,77
	5,1	-2,21	-43,98	5,1	-2,29	-43,89	5,1	-2,29	-44,19
800	4,9	-2,15	-43,96	4,9	-2,24	-44,17	5,1	-2,29	-44,06
	4,8	-2,15	-44,13	5,3	-2,39	-43,82	5,3	-2,35	-43,86
1200	4,9	-2,16	-44,06	4,6	-2,08	-43,87	4,9	-2,2	-44,17
	moyenne		-44,05	moyenne		-43,97	moyenne		-44,04

Tableau B.5 : Bilans massiques pour la décarbonatation des carbonates synthétiques



## Annexe C

### Traitements des données expérimentales

#### C.1 - Calculs des paramètres géométriques d'un grain cylindro-sphérique

L'analyse d'image utilise le système "Morphopercolor", qui permet à l'aide d'une caméra de photographeur numériquement l'image des grains lors d'observations avec un microscope optique. Un calibrage avec un étalon permet de définir la surface d'un pixel. Le logiciel de traitement d'image nous donne alors la surface, le périmètre et trois longueurs caractéristiques du grain ou intercepts (suivant les directions 0, 60 et 120° par rapport à la verticale de l'image et passant par le centre du grain).

L'image donne alors la représentation du grain selon le plan de coupe axial. A l'aide des trois intercepts  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  représentés en trait gras sur la figure C.1, nous pouvons déterminer les deux axes  $a$  et  $b$  d'une ellipse (en trait fin, sur la figure C.1) passant par les extrémités de ces segments.

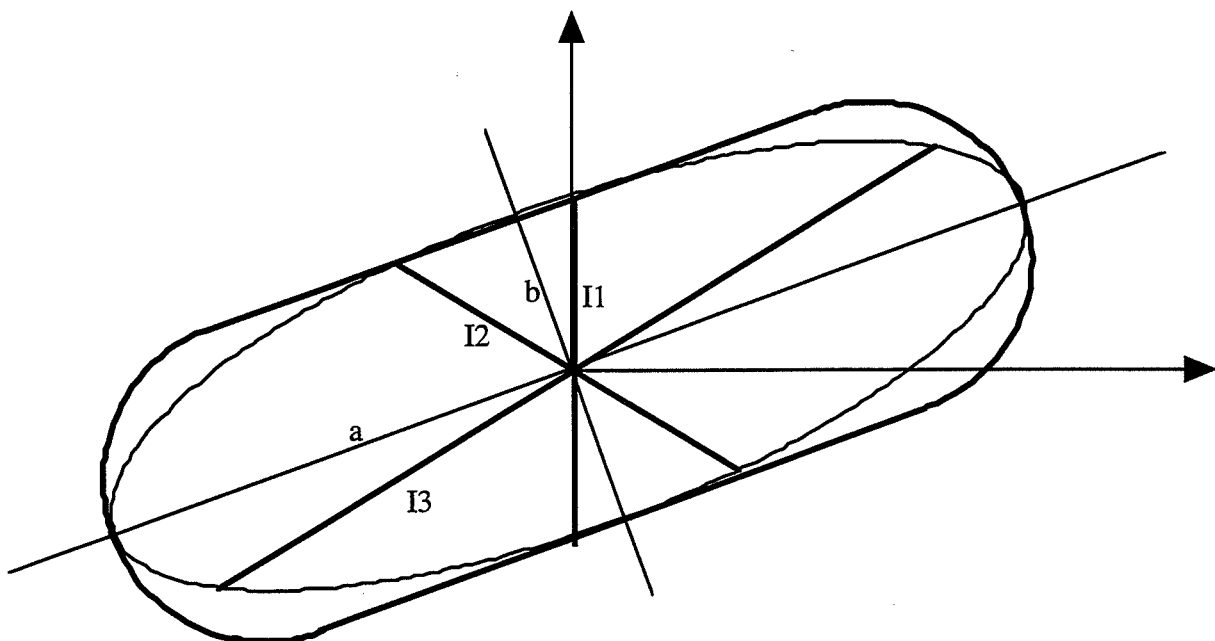


Figure C.1 : Représentation d'une ellipse et des intercepts sur un grain



Une ellipse a pour équation :  $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + cxy = 1$

Dans le repère défini sur la figure C.1, les points d'intersection de l'ellipse et des intercepts ont pour coordonnées :

$$\begin{array}{ccc}
 I_1 \begin{vmatrix} 0 \\ l_1 \\ 2 \end{vmatrix} & I_2 \begin{vmatrix} \frac{-l_2}{2} \cos 60 = \frac{-l_2}{4} \\ \frac{l_2}{2} \sin 60 = \frac{l_2 \sqrt{3}}{4} \end{vmatrix} & I_3 \begin{vmatrix} \frac{-l_3}{2} \cos 60 = \frac{-l_3}{4} \\ \frac{-l_3}{2} \sin 60 = \frac{-l_3 \sqrt{3}}{4} \end{vmatrix} \\
 I'_1 \begin{vmatrix} 0 \\ -l_1 \\ 2 \end{vmatrix} & I'_2 \begin{vmatrix} \frac{l_2}{2} \cos 60 = \frac{l_2}{4} \\ \frac{-l_2}{2} \sin 60 = \frac{-l_2 \sqrt{3}}{4} \end{vmatrix} & I'_3 \begin{vmatrix} \frac{l_3}{2} \cos 60 = \frac{l_3}{4} \\ \frac{l_3}{2} \sin 60 = \frac{l_3 \sqrt{3}}{4} \end{vmatrix}
 \end{array}$$

avec  $l_1, l_2, l_3$  les longueurs des intercepts  $I_1, I_2, I_3$ , respectivement.

En remplaçant ces valeurs dans l'équation de l'ellipse, on a un système :

$$\begin{cases}
 b^2 = \frac{l_1^2}{4} \\
 \frac{l_2^2}{16a^2} + \frac{3l_2^2}{16b^2} - c \frac{l_2^2 \sqrt{3}}{16} = 1 \\
 \frac{l_3^2}{16a^2} + \frac{3l_3^2}{16b^2} + c \frac{l_3^2 \sqrt{3}}{16} = 1
 \end{cases}$$

Ce qui nous donne :

$$\begin{cases}
 a^2 = \frac{l_1^2 l_2^2 l_3^2}{4(2l_1^2 l_2^2 + 2l_1^2 l_3^2 - 3l_2^2 l_3^2)} \\
 b^2 = \frac{l_1^2}{4} \\
 c^2 = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{l_2^2 - l_1^2}{l_1^2 l_2^2}
 \end{cases}$$

En supposant que les grains ont une géométrie de cylindre à extrémité hémisphérique (en trait gras sur la figure C.1) donc proche de l'ellipse, nous pouvons

déterminer le rayon  $r_0$  qui est égal à l'axe  $a$  et la longueur totale  $L_T$  qui est égal à  $2b$ . Nous définissons alors le paramètre de longueur  $\varepsilon$  tel que :  $L_T = (\varepsilon + 2) \cdot r_0$

## C.2 - Vérification de la stabilité thermique de l'échantillon

Les réactions étudiées étant endothermiques, comme dans notre cas, l'échantillon risque de subir un effet d'auto-refroidissement. C'est-à-dire, si le flux énergétique du réacteur est trop faible, on peut s'attendre à une diminution de la température à l'interface réactionnel  $T_I$  par rapport à la valeur affichée et contrôlée au voisinage de l'échantillon  $T_E$  dans le réacteur. La figure II.35 (§ II.B.1.2.1) montre ainsi le profil de température, courbe  $T(x)$ , envisageable entre la paroi du tube et le cœur des grains de l'échantillon. Nous devons vérifier si nos conditions expérimentales permettent de conserver une température de l'échantillon constante.

L'échange thermique entre l'interface réactionnel et les parois du tube du réacteur est réalisé par conduction, convection et rayonnement. Le flux de chaleur issu des parois est la somme de ces trois composantes :

$$\frac{dQ_T}{dt} = \frac{dQ_{\text{cond}}}{dt} + \frac{dQ_{\text{conv}}}{dt} + \frac{dQ_{\text{ray}}}{dt}$$

Il doit être suffisant pour compenser le flux consommé par la réaction :

$$\frac{dQ_R}{dt} = \Delta_r H \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\text{max}} \quad \text{où } \Delta_r H \text{ est l'enthalpie de la réaction et } \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\text{max}} \text{ la vitesse}$$

maximale de la réaction pour une pression donnée (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $533 \text{ Pa}$  (conditions les plus défavorables), l'enthalpie de la réaction  $\Delta_r H$  est égale à  $173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la vitesse maximale est égale à  $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ainsi la transformation consomme au maximum  $0,064 \text{ W}$ .

Les échanges thermiques par rayonnement et conduction sont prépondérants, nous allons les calculer dans le cas où  $(T_E - T_I)$  est égal à 2 °C, qui est l'incertitude sur la température du four.

La chaleur apportée par rayonnement est dans l'hypothèse d'un corps gris :

$$\frac{dQ_{\text{ray}}}{dt} = \varepsilon_{\text{CaCO}_3} \sigma S_{\text{CaCO}_3} (T_E^4 - T_I^4)$$

avec  $\varepsilon_{\text{CaCO}_3}$  l'émissivité totale du carbonate de calcium,  $\sigma$  la constante de la loi de Stefan-Boltzmann, qui a pour valeur  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ , et  $S_{\text{CaCO}_3}$  la surface de l'échantillon.

Les tables donnent très peu de valeurs de l'émissivité des différents solides. Nous prendrons une valeur de 0,8 d'après les valeurs données par D.Q. Kern [98] pour le marbre 0,931 à 22 °C et la brique réfractaire 0,8 à 1000 °C, l'émissivité diminuant quand la température augmente.

L'échantillon recouvre la surface du creuset qui a un diamètre de 1 cm et nous estimons que l'épaisseur du lit de poudre est de 0,5 mm. Nous assimilons l'échantillon à une "galette", ce qui nous donne une surface d'un disque, de 1 cm de diamètre, de  $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  et d'un cylindre, de 0,5 mm de haut et de 1 cm de diamètre, de  $1,57 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ . La surface de l'échantillon est alors de  $1,73 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ .

Nous obtenons ainsi, le flux de chaleur par rayonnement :  $\frac{dQ_{\text{ray}}}{dt} = 0,063 \text{ W}$

Le flux de chaleur apporté par conduction est la somme du flux à travers un cylindre et à travers deux plans. Nous avons du dioxyde de carbone dans l'espace entre les cylindres et les plans, nous prenons  $0,0682 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  comme valeur de sa conductivité thermique  $\lambda_{\text{CO}_2}$  à 1000 K d'après Perry [99]. Le flux de chaleur est alors égal à :

$$\frac{dQ_{\text{cond}}}{dt} = \left( \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{D}{d}\right)} + \frac{2S_d}{L} \right) \lambda_{\text{CO}_2} \Delta T$$

avec  $D$  le diamètre du tube de la balance (3 cm),  $d$  le diamètre de la “galette” (1 cm),  $S_d$  la surface du disque de la “galette” ( $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ ) et  $L$  la distance entre les deux plans que nous prendront égale à la moitié du tube de quartz, soit 1,5 cm.

Nous obtenons ainsi le flux de chaleur par conduction :  $\frac{dQ_{\text{cond}}}{dt} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ W}$

Dans le cas de la décarbonatation, le flux de chaleur issu des parois vaut 0,065 W pour un écart de température de 2 °C (incertitude sur la température du four). Il est donc au moins égal au flux de chaleur maximum consommé par la réaction 0,064 W. L'auto-refroidissement de l'échantillon est donc peu probable.

Pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80 °C sous 120 Pa (conditions les plus défavorables), l'enthalpie de la réaction  $\Delta_r H$  est égale à 14 kJ.mol<sup>-1</sup> et la vitesse maximale est égale à  $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$ . Ainsi la transformation consomme au maximum  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ W}$ , car les conditions expérimentales entraînent de faibles vitesses de réactions. Bien que l'on soit à une faible température, ce sont encore les échanges thermiques par rayonnement et conduction qui sont prépondérants.

Nous les calculons comme pour le carbonate de calcium en prenant la conductivité thermique de la vapeur d'eau  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$  égale à  $0,0230 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 350 K d'après [99], l'émissivité du sulfate de lithium monohydraté  $\epsilon_{\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}}$  égale à 0,6 (nous n'avons pas de valeur dans la littérature et prenons une valeur légèrement inférieure à celle du carbonate de calcium) et l'échantillon sous la forme d'un cylindre de 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (il est plus important que celui de carbonate de calcium).

Nous obtenons ainsi :  $\frac{dQ_{\text{ray}}}{dt} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ W}$

$$\frac{dQ_{\text{cond}}}{dt} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ W}$$

Le flux de chaleur issu des parois vaut  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ W}$  pour un écart de température de 0,25 °C. L'auto-refroidissement de l'échantillon est là aussi peu probable.

### C.3 - Analyse des phases cristallographiques par diffraction des électrons

L'observation au microscope électronique à transmission d'échantillons de carbonate de calcium "PCC" a été complétée par l'obtention des spectres de diffraction des électrons des phases présentes. La figure C.2 représente le diffractogramme obtenu dans le cas d'un grain non décomposé de carbonate de calcium "PCC". Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse de grains décomposés à  $\alpha=0,1$  sur la figure C.3 est représentatif de la phase oxyde de calcium.

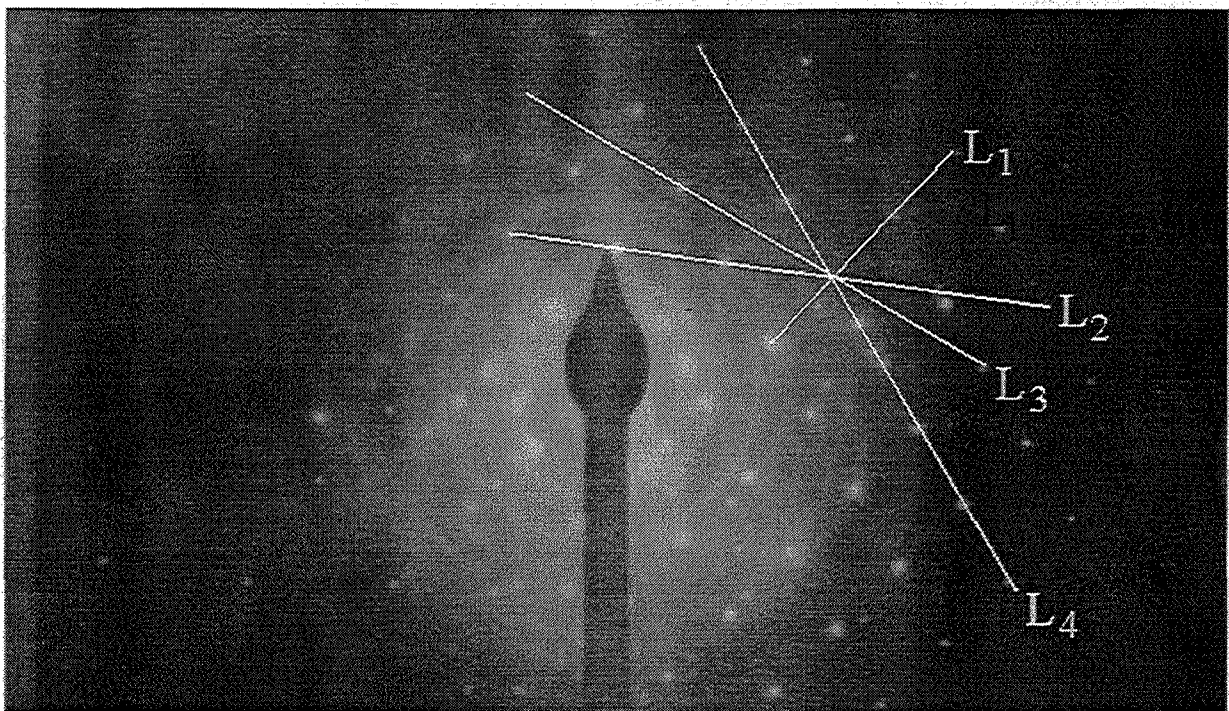
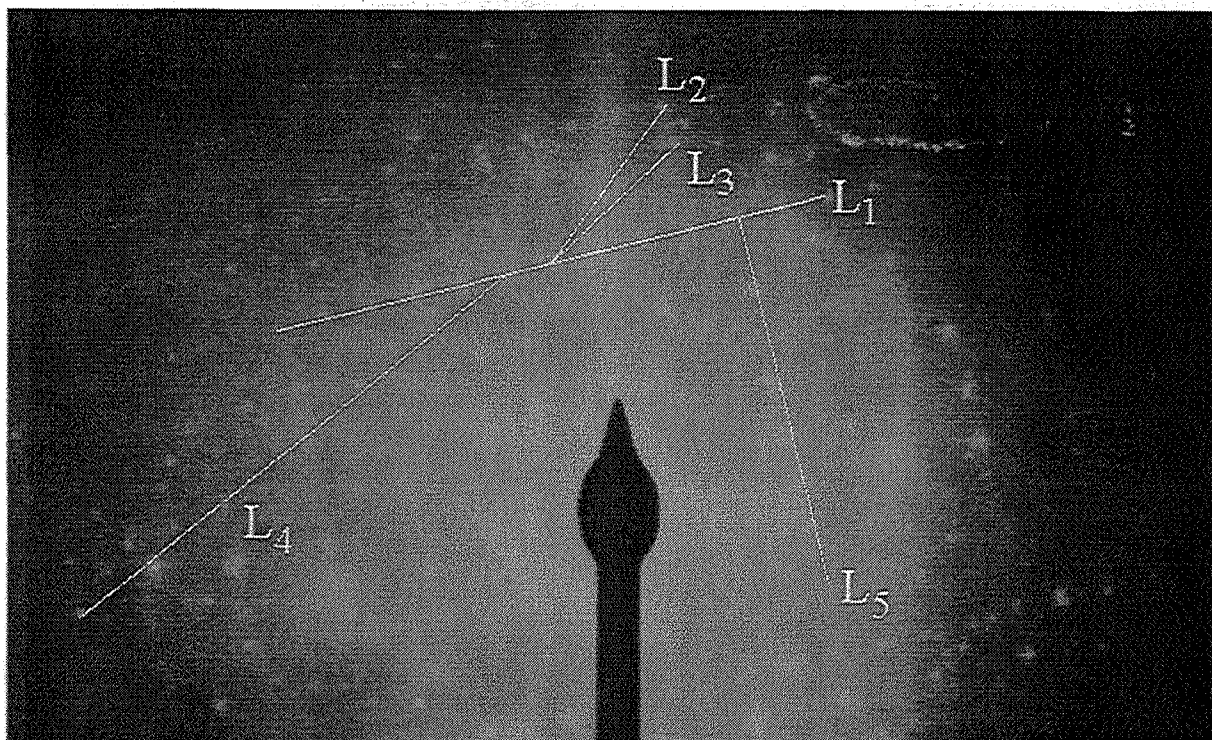


Figure C.2 : Spectre de diffraction des électrons d'un grain non décomposé de carbonate de calcium "PCC"

Nous pouvons alors déterminer la phase présente en mesurant les écarts entre les taches de diffraction selon une direction. Cette mesure est complétée par la mesure des angles entre les directions choisies. Ceci nous permet de calculer les distances  $d_{hkl}$  entre les plans cristallographiques qui sont spécifiques à chaque solide.



**Figure C.3 :** Spectre de diffraction des électrons de la phase oxyde de calcium sur des grains décomposés à  $\alpha=0,1$  de carbonate de calcium "PCC"

Les mesures sur les diffractogrammes nous donne les valeurs de  $R_{hkl}$  (en mm) qui sont reliés à celles de  $d_{hkl}$  (en Å) par la relation :  $R_{hkl} d_{hkl} = L\lambda$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau d'électrons, égale à 0,0251 Å pour le M.E.T. "Philips CM 200" et L la distance focale utilisée, dans notre cas 700 mm.

Nous mesurons les longueurs  $L_i$  représentatives des distances selon une direction pour, si cela est possible, plusieurs taches de diffractions. En ramenant ces longueurs  $L_i$  au nombre de taches, nous obtenons les valeurs de  $R_{hkl}$ . Nous pouvons alors déterminer les distances  $d_{hkl}$  correspondantes. Nous confirmons ces valeurs de  $R_{hkl}$ , par la mesure des angles  $\Omega$  entre différentes directions qui doivent correspondre aux angles théoriques entre les différents plans cristallographiques. Les tableaux C.1 et C.2 rassemblent ainsi les valeurs obtenues des distances  $d_{hkl}$  pour les diffractogrammes, respectivement, du carbonate de calcium et de l'oxyde de calcium.

$L_i$ (mm)	nb de taches	$R_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ de $\text{CaCO}_3$ (Å)
12,5	3	4,17	4,22	$d_{[0\ 1\ 1]} = 4,19$
25,5	5	5,10	3,45	$d_{[1\ 0\ 3]} = 3,44$
27,75	2	13,88	1,27	$d_{[1\ 0\ 13]} = 1,26$
41,5	5	8,30	2,12	$d_{[0\ 0\ 8]} = 2,13$

**Tableau C.1 :** Valeurs de  $R_{hkl}$  et  $d_{hkl}$  comparées aux valeurs théoriques du carbonate de calcium

$L_i$ (mm)	nb de taches	$R_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ de CaO (Å)
51	14	3,64	4,82	$d_{[1\ 0\ 0]} = 4,81$
12,5	1	12,50	1,41	$d_{[2\ 2\ 2]} = 1,39$
10,25	2	5,13	3,43	$d_{[1\ 1\ 0]} = 3,40$
32,5	4	8,13	2,16	$d_{[2\ 1\ 0]} = 2,15$
22	6	3,67	4,79	$d_{[0\ 1\ 0]} = 4,81$

**Tableau C.2 :** Valeurs de  $R_{hkl}$  et  $d_{hkl}$  comparées aux valeurs théoriques de l'oxyde de calcium

Les valeurs obtenues des coordonnées des plans cristallins [hkl] sont vérifiées par la comparaison des angles entre ces plans et les angles entre les directions  $L_i$  choisies sur le diffractogramme. Les tableaux C.3 et C.4 rassemblent les valeurs théoriques des angles entre les plans cristallins et entre les directions  $L_i$ .

$h_1k_1l_1$	$h_2k_2l_2$	$\Omega_{\text{théo}}$	$\Omega(L_i, L_j)$
0 1 1	1 0 3	57,7	$(L_1, L_2) = 57$
0 1 1	1 0 13	67,9	$(L_1, L_3) = 69$
0 1 1	0 0 8	75,8	$(L_1, L_4) = 75$

**Tableau C.3 :** Valeurs de  $\Omega_{\text{théo}}$  comparées aux valeurs mesurées  $\Omega(L_i, L_j)$  du carbonate de calcium

La diffraction des électrons nous permet de vérifier lors des observations au M.E.T. la présence des deux phases carbonate de calcium et oxyde de calcium sur des échantillons du carbonate synthétique "PCC" en cours de décomposition, notamment de

déterminer la localisation de chacune de ces phases. Ceci est important pour pouvoir repérer les germes en surface du solide initial.

$h_1k_1l_1$	$h_2k_2l_2$	$\Omega_{\text{théo}}$	$\Omega(L_i, L_j)$
1 0 0	0 1 0	90	$(L_1, L_5)=90,5$
1 0 0	1 1 0	45	$(L_1, L_3)=44$
1 0 0	2 2 2	54,7	$(L_1, L_2)=54$
1 0 0	2 1 0	26,6	$(L_1, L_4)=27$

Tableau C.4 : Valeurs de  $\Omega_{\text{théo}}$  comparées aux valeurs mesurées  $\Omega(L_i, L_j)$  de l'oxyde de calcium





## Annexe D

### Calculs détaillés des modèles géométriques et physico-chimiques

#### D.1 - Modèle de germination-croissance anisotrope pour des cylindres à extrémités hémisphériques

Nous reprenons les méthodes de calcul pour les modèles de croissance bidimensionnelle instantanée développé au § III.B.1.2. Nous prenons donc une forme géométrique de cylindre à extrémités hémisphériques de rayon  $r_0$  et de paramètre de longueur  $\varepsilon$  (figure D.1).

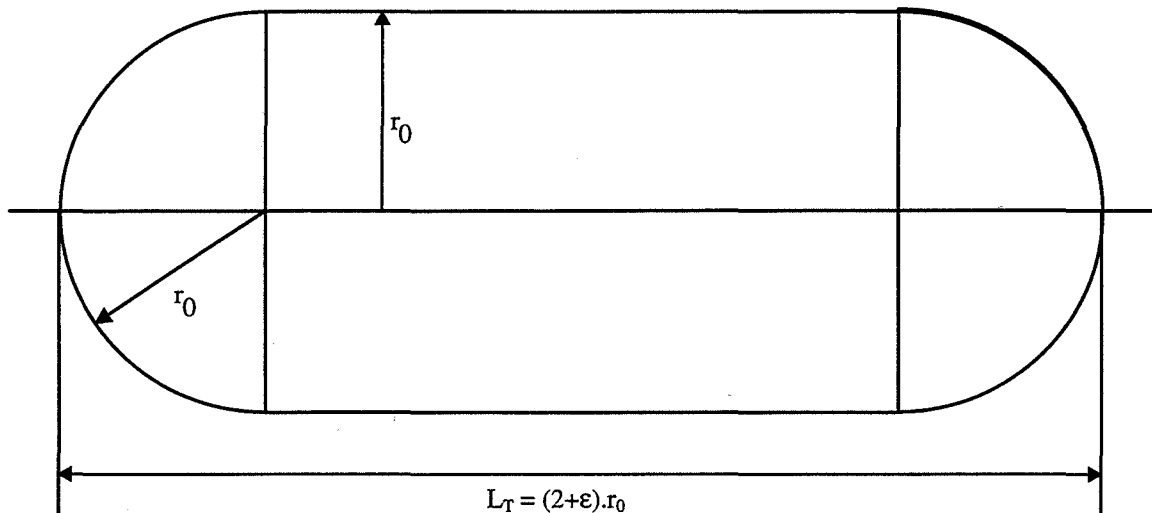


Figure D.1 : Cylindre à extrémités hémisphériques (paramètres  $r_0$  et  $\varepsilon$ )

La surface initiale d'un grain est de :  $s_0 = 4\pi r_0^2 + 2\pi \varepsilon r_0^2$ , tous les grains ayant la même taille.

On a une surface libre de germination :  $S_L(\tau) = s_0 N$ , avec  $N$  le nombre de grains qui n'ont pas encore germés à l'instant  $\tau$ . Si  $N_0$  est le nombre initial de grains, on obtient :

$$N = N_0 \exp(-\gamma s_0 \tau),$$

$$\text{donc } S_L(t) = s_0 N_0 \exp(-\gamma s_0 t) \quad (\text{D.1.1})$$

Nous avons une réactivité de croissance dont la composante radiale est la même

en tout point de la surface interfaciale, ainsi les deux demi sphères sont entièrement consommées en même temps que la partie cylindrique. Nous avons donc une surface d'interface, avec  $V_{mA}$  le volume molaire du solide initial :

$$s_i = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{mA} \phi(t-\tau)}{r_0} \right]^2 + 2\pi \epsilon r_0^2 \left[ 1 - \frac{V_{mA} \phi(t-\tau)}{r_0} \right] \quad (D.1.2)$$

Il faut donc le temps  $t_c = \frac{r_0}{V_{mA} \phi}$ , pour consommer un grain complètement. A partir de cet instant il faut déduire les grains qui ont fini de réagir.

On a donc deux périodes, pour lesquelles la dérivée de l'avancement  $\xi$  est :

$$* t < t_c \quad \frac{d\xi}{dt} = \gamma \phi \int_0^t S_L(\tau) s_i(t, \tau) d\tau \quad (D.1.3)$$

$$* t > t_c \quad \frac{d\xi}{dt} = \gamma \phi \int_{t-t_c}^t S_L(\tau) s_i(t, \tau) d\tau \quad (D.1.4)$$

Nous prenons les paramètres adimensionnés :

$$\theta = \frac{V_{mA} \phi}{r_0} t, \quad \eta = \frac{V_{mA} \phi}{r_0} \tau, \quad x = 1 - (\theta - \eta), \quad A = \frac{r_0 s_0 \gamma}{V_{mA} \phi}$$

la réactance  $d\alpha/dt$  étant égal à :  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{r_0}{n_0 V_{mA} \phi} \frac{d\xi}{dt}$  avec  $\frac{N_0}{n_0} = \frac{V_{mA}}{v_0}$ ,  $n_0$  étant le nombre initial de moles de réactant et  $v_0$  le volume initial d'un grain.

Calculons alors le degré d'avancement  $\alpha$  dans le cas  $t < t_c$  :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{6A}{4+3\epsilon} \int_0^\theta [2x^2 + \epsilon x] \exp(-A(\theta-1+x)) dx$$

$$\text{et en intégrant : } \frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{6}{4+3\epsilon} \left\{ 2\theta^2 - \left( 4 + \epsilon + \frac{4}{A} \right) \theta - \left( 2 + \epsilon + \frac{4+\epsilon}{A} + \frac{4}{A^2} \right) (1 - \exp(-A\theta)) \right\} \quad (D.1.5.a)$$

On obtient alors le degré d'avancement :

$$\alpha = \frac{6}{4+3\epsilon} \left\{ \frac{2}{3} \theta^3 - \left( 2 + \frac{\epsilon}{2} + \frac{2}{A} \right) \theta^2 - \left( 2 + \epsilon + \frac{4+\epsilon}{A} + \frac{4}{A^2} \right) \left( \theta + \frac{1}{A} (\exp(-A\theta) - 1) \right) \right\} \quad (D.1.5.b)$$

De même pour la période où  $t > t_c$ , nous avons pour la réactance :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{6A}{4+3\varepsilon} \int_0^1 [2x^2 + \varepsilon x] \exp(-A(\theta-1+x)) dx$$

Et en intégrant :  $\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{6}{4+3\varepsilon} \left\{ \frac{1}{A} \left( \varepsilon + \frac{4}{A} \right) \exp(-A(\theta-1)) - \left( 2 + \varepsilon + \frac{4+\varepsilon}{A} + \frac{4}{A^2} \right) \exp(-A\theta) \right\}$  (D.1.6.a)

On obtient alors le degré d'avancement :

$$\alpha = \alpha_{(\theta=1)} + \frac{6}{(4+3\varepsilon)A} \left\{ \frac{1}{A} \left( \varepsilon + \frac{4}{A} \right) [1 - \exp(-A(\theta-1))] - \left( 2 + \varepsilon + \frac{4+\varepsilon}{A} + \frac{4}{A^2} \right) [\exp(-A\theta) - \exp(-A)] \right\}$$
 (D.1.6.b)

avec  $\alpha_{(\theta=1)}$  la valeur du degré d'avancement quand  $\theta$  est égal à 1 calculé avec l'expression valable pour  $t < t_c$  (D.1.5.b).

## **D.2 - Modèle de Mampel pour des grains cylindriques**

Ce modèle a été développé dans le cadre de notre étude. Nous reprenons la méthode de calcul du modèle de Mampel traité par J.P. Viricelle [50]. Nous allons d'abord déterminer la surface d'intersection entre un germe sphérique et un grain cylindrique, puis après avoir déterminé le nombre de ces intersections nous calculons le degré d'avancement et la vitesse.

### **Intersection sphère-cylindre**

Soit un grain de forme cylindrique de longueur  $L_0$  et de rayon  $r_0$ , nous supposons que la longueur est très grande devant le rayon et ainsi nous négligeons la possibilité de germination sur les extrémités.

Nous allons chercher la surface d'intersection entre un germe de rayon  $V_{mA}\phi(t-\tau)$  et un cylindre quelconque de rayon  $\rho$ , compris entre 0 et  $r_0$ .

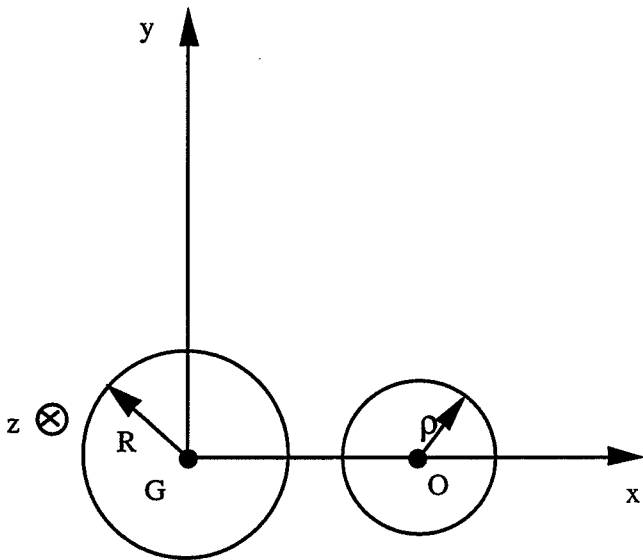


Figure D.2-a :  $\tau > t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}$ , le germe ne coupe pas le cylindre

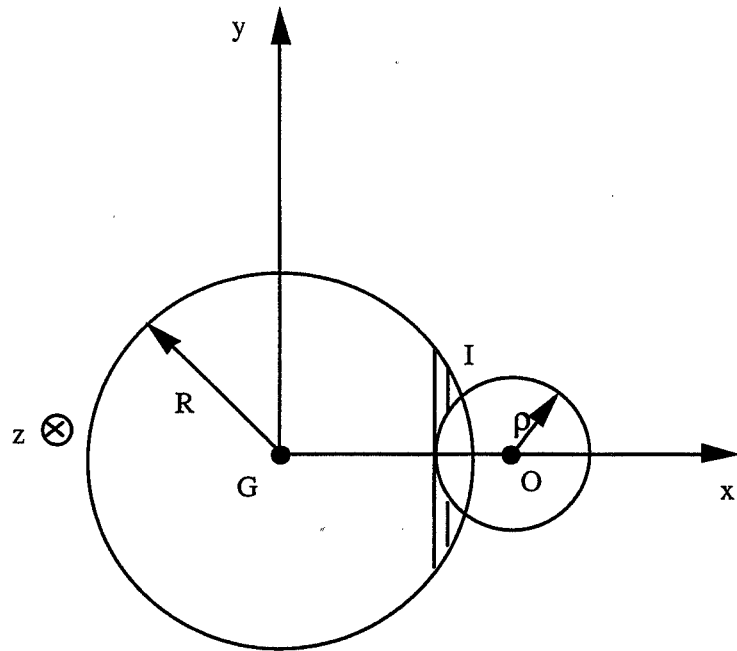


Figure D.2-b :  $t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi} < \tau < t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}$ , le germe coupe le cylindre

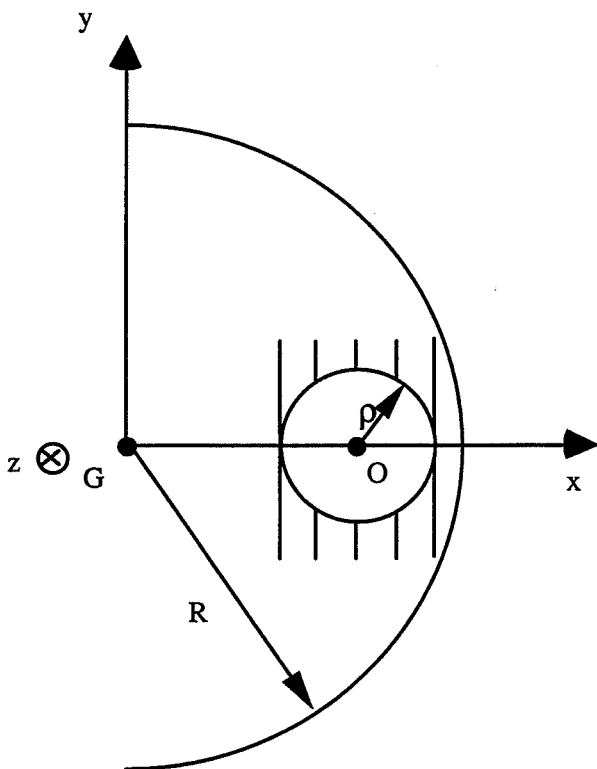


Figure D.2-c :  $\tau < t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}$ , le germe dépasse le cylindre

Nous représentons le cylindre et le germe par une vue de côté, l'axe Oz étant l'axe du cylindre (figure D.2). Le germe est représenté par le cercle de centre G et de rayon  $R = V_{m_A} \phi (t - \tau)$  et le grain par le cercle de centre O et de rayon  $\rho$ .

Soit  $L_{xy}$  la longueur de l'intersection sphère-cylindre selon l'axe z sur un intervalle  $dx$ . Pour un point  $M(x, y)$  dans le plan  $z=0$ , appartenant au cylindre  $(O, \rho)$ , on a alors :

$$\frac{L_{xy}^2}{4} = R^2 - x^2 - y^2$$

La surface d'intersection est alors :

$$S = 2 \int L_{xy} dx = 4 \int \sqrt{(R^2 - x^2 - y^2)} dx$$

Or, dans le plan  $z = 0$ , on a aussi :  $\rho^2 = (x - r_0)^2 + y^2$

On obtient donc : 
$$S = 4 \int \sqrt{(R^2 + r_0^2 - \rho^2 - 2xr_0)} dx \quad (D.2.1)$$

\* Si  $\tau > t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}$  (figure D.2-a), le germe ne coupe pas le cylindre et  $S_0 = 0$

\* Si  $t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi} < \tau < t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}$ , le germe coupe le cylindre. On intègre la surface

entre  $x = (r_0 - \rho)$  et l'abscisse du point I (figure D.2-b) d'intersection de la sphère et du cylindre

dans le plan  $z = 0$  : 
$$x_I = \frac{1}{2r_0} \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + r_0^2 - \rho^2 \right)$$

alors on a : 
$$S_1 = \frac{-4}{3r_0} \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 - \rho)^2 \right)^{3/2} \quad (D.2.2)$$

\* Si  $\tau < t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}$  (figure D.2-c), le germe dépasse le cylindre. On intègre entre

$(r_0 - \rho)$  et  $(r_0 + \rho)$ , soit :

$$S_2 = \frac{-4}{3r_0} \left[ \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 + \rho)^2 \right)^{3/2} - \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 - \rho)^2 \right)^{3/2} \right] \quad (D.2.3)$$

Remarque : Si  $\rho = 0$ , on a  $S_1 = 0$ , mais comme  $t - \tau > \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}$  alors  $\rho > r_0 - V_{m_A} \phi (t - \tau)$

Nous avons alors deux cas soit :  $r_0 > V_{m_A} \phi (t - \tau)$  et donc  $\rho > 0$

soit :  $r_0 < V_{m_A} \phi (t - \tau)$  dans ce cas  $\rho$  peut être nul

Mais, dans ce dernier cas le germe a dépassé le cylindre et on prendra  $S_2$ .

### Taux de non transformation d'un cylindre de rayon $\rho$

La fraction de surface non transformée est :  $w(\rho, t) = \exp - \int NS_g(t, \tau, \rho) d\tau$

avec  $N$  le nombre de calottes par unité de surface sur le cylindre de rayon  $\rho$  découpées par les germes apparus à la surface du grain.

$$\text{si } 0 < \tau < t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}, \text{ alors } N = \frac{r_0 \gamma}{\rho}$$

$$\text{si } \tau > t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}, \text{ alors } N = 0$$

Nous avons alors trois périodes de temps :

$$* 0 < t < \frac{r_0}{V_{m_A} \phi}$$

- si  $\rho < r_0 - V_{m_A} \phi t$  les germes ne coupent pas le cylindre  $w(\rho, t) = 1$

- si  $\rho > r_0 - V_{m_A} \phi t$  les germes coupent le cylindre :

$$w(\rho, t) = \exp - \int_0^{t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_1(t, \tau, \rho) d\tau \quad (\text{D.2.4})$$

$$* \frac{r_0}{V_{m_A} \phi} < t < \frac{2r_0}{V_{m_A} \phi}$$

$$\text{- si } \rho < V_{m_A} \phi t - r_0 \quad w(\rho, t) = \exp - \left[ \int_0^{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_2 d\tau + \int_{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}}^{t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_1 d\tau \right] \quad (\text{D.2.5.a})$$

$$\text{- si } \rho > V_{m_A} \phi t - r_0 \quad w(\rho, t) = \exp - \int_0^{t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_1 d\tau \quad (\text{D.2.5.b})$$

$$* t > \frac{2r_0}{V_{m_A} \phi} \text{ alors} \quad w(\rho, t) = \exp - \left[ \int_0^{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_2 d\tau + \int_{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}}^{t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}} \frac{r_0}{\rho} \gamma S_1 d\tau \right] \quad (\text{D.2.6})$$

## Calcul du degré d'avancement

Le degré d'avancement est la somme sur  $\rho$  de toutes les fractions de surfaces

transformées :

$$\alpha = \int_0^{r_0} \frac{2\rho}{r_0^2} [1 - w(\rho, t)] d\rho \quad (D.2.7)$$

Nous avons toujours trois périodes :

\*  $0 < t < \frac{r_0}{V_{m_A} \phi}$

$$\alpha(t) = \frac{2}{r_0^2} \int_{r_0 - V_{m_A} \phi t}^{r_0} \rho \left[ 1 - \exp\left(\frac{-4\gamma}{3\rho} I_1\right) \right] d\rho$$

\*  $\frac{r_0}{V_{m_A} \phi} < t < \frac{2r_0}{V_{m_A} \phi}$

$$\alpha(t) = \frac{2}{r_0^2} \left[ \int_{r_0 - V_{m_A} \phi t}^{r_0} \rho \left[ 1 - \exp\left(\frac{-4\gamma}{3\rho} I_1\right) \right] d\rho + \int_0^{r_0 - V_{m_A} \phi t} \rho \left[ 1 - \exp\left(\frac{-4\gamma}{3\rho} I_2\right) \right] d\rho \right]$$

\*  $t > \frac{2r_0}{V_{m_A} \phi}$

$$\alpha(t) = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \rho \left[ 1 - \exp\left(\frac{-4\gamma}{3\rho} I_2\right) \right] d\rho$$

avec

$$I_1 = \int_0^{t - \frac{r_0}{V_{m_A} \phi}} \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 - \rho)^2 \right)^{3/2} d\tau$$

$$I_2 = \int_0^{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}} \left[ \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 - \rho)^2 \right)^{3/2} - \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 + \rho)^2 \right)^{3/2} \right] d\tau$$

et

$$+ \int_{t - \frac{r_0 + \rho}{V_{m_A} \phi}}^{t - \frac{r_0 - \rho}{V_{m_A} \phi}} \left( V_{m_A}^2 \phi^2 (t - \tau)^2 + (r_0 - \rho)^2 \right)^{3/2} d\tau$$



En utilisant les paramètres sans dimension :  $\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t$ ,  $A = \frac{r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \phi}$ ,  $\varphi = \frac{r_0 - \rho}{r_0}$ ,

on obtient pour trois intervalles de  $\theta$  :

\* si  $\theta < 1$

$$\alpha_1 = 2 \int_0^\theta (1-\varphi) \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta(2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} - 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) \right] \right] \right] d\varphi \quad (D.2.8.a)$$

et

$$\frac{d\alpha_1}{d\theta} = \frac{8A}{3} \int_0^\theta (\theta^2 - \varphi^2)^{3/2} \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta(2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} - 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) \right] \right] d\varphi \quad (D.2.8.b)$$

\* si  $1 < \theta < 2$

$$\alpha_2 = 2 \int_0^{2-\theta} (1-\varphi) \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta(2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} - 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) \right] \right] \right] d\varphi$$

$$+ 2 \int_{2-\theta}^1 (1-\varphi) \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta \left[ (2\theta^2 - 5(2-\varphi)^2) \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2} - (2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} \right] + 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) - 3(2-\varphi)^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2}}{(2-\varphi)} \right) \right] \right] \right] d\varphi \quad (D.2.9.a)$$

et

$$\frac{d\alpha_2}{d\theta} = \frac{8A}{3} \int_0^{2-\theta} (\theta^2 - \varphi^2)^{3/2} \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta(2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} - 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) \right] \right] d\varphi$$

$$- \frac{8A}{3} \int_{2-\theta}^1 \left[ (\theta^2 - (2-\varphi)^2)^{3/2} - (\theta^2 - \varphi^2)^{3/2} \right] \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta \left[ (2\theta^2 - 5(2-\varphi)^2) \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2} - (2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} \right] + 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) - 3(2-\varphi)^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2}}{(2-\varphi)} \right) \right] \right] d\varphi \quad (D.2.9.b)$$

\* si  $\theta > 2$

$$\alpha_{3=2} \int_0^1 (1-\varphi) \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta \left[ (2\theta^2 - 5(2-\varphi)^2) \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2} - (2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} \right] + 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) - 3(2-\varphi)^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2}}{(2-\varphi)} \right) \right] \right] \right] d\varphi \quad (\text{D.2.10.a})$$

et

$$\frac{d\alpha_3}{d\theta} = \frac{8A}{3} \int_0^1 \left[ (\theta^2 - (2-\varphi)^2)^{3/2} - (\theta^2 - \varphi^2)^{3/2} \right] \exp \left[ \frac{-A}{6(1-\varphi)} \left[ \theta \left[ (2\theta^2 - 5(2-\varphi)^2) \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2} - (2\theta^2 - 5\varphi^2) \sqrt{\theta^2 - \varphi^2} \right] + 3\varphi^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \varphi^2}}{\varphi} \right) - 3(2-\varphi)^4 \ln \left( \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - (2-\varphi)^2}}{(2-\varphi)} \right) \right] \right] d\varphi \quad (\text{D.2.10.b})$$

### D.3 - Modèle de Mampel généralisé pour des grains cylindriques

Nous reprenons les équations (III.16) et (III.17) exposées au § III.B.2.3.2, qui deviennent en géométrie cylindrique:

$$\alpha = DA \int_0^\theta \alpha_i \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{D.3.1}),$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = DA \int_0^\theta \frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{D.3.2}),$$

avec les paramètres adimensionnés :  $\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t$ ,  $\eta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} i$ ,  $A = \frac{r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \phi}$ ,  $D = \frac{2\pi L_0}{r_0}$  ;

$i$  étant l'instant de la première germination et  $D$  un paramètre de forme dû à la géométrie cylindrique, qui reprend les dimensions des grains définies précédemment.

Le degré d'avancement  $\alpha_i$  et la réactance  $d\alpha_i/d\theta$  sont donnés par les expressions de Mampel (D.2.8.a à D.2.10.b) en remplaçant  $\theta$  par  $(\theta - \eta)$ , ce qui correspond au changement

d'origine des temps. Les trois domaines de temps ( $\theta \leq 1$ ), ( $1 \leq \theta \leq 2$ ), ( $\theta \geq 2$ ) deviennent respectivement ( $\theta - \eta \leq 1$ ), ( $1 \leq \theta - \eta \leq 2$ ), ( $\theta - \eta \geq 2$ ) et l'on note  $\alpha_1^i$ ,  $\alpha_2^i$ ,  $\alpha_3^i$  les degrés d'avancements correspondants. Ainsi la relation (D.3.1) donnant le degré d'avancement global s'exploite de la manière suivante :

\*  $\theta \leq 1$  : alors  $0 \leq \theta - \eta \leq 1$ , l'expression de Mampel utilisée est celle correspondante au premier domaine de temps (D.2.8.a) (en remplaçant  $\theta$  par  $(\theta - \eta)$ ) :

$$\alpha = DA \int_0^{\theta} \alpha_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

\*  $1 \leq \theta \leq 2$  :

si  $0 \leq \eta \leq \theta - 1$ , c'est-à-dire  $1 \leq \theta - \eta \leq 2$ , l'expression de Mampel utilisée est celle du second domaine de temps (D.2.9.a)

si  $\theta - 1 \leq \eta \leq \theta$ , c'est-à-dire  $0 \leq \theta - \eta \leq 1$ , l'expression de Mampel utilisée est celle du premier domaine de temps (D.2.8.a)

La relation (D.3.1) s'écrit donc :

$$\alpha = DA \int_0^{\theta-1} \alpha_2^i \exp(-A\eta) d\eta + DA \int_{\theta-1}^{\theta} \alpha_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

\*  $\theta \geq 2$ : de manière analogue au second cas, on distingue plusieurs domaines de temps :

si  $0 \leq \eta \leq \theta - 2$ , c'est-à-dire  $\theta - \eta \geq 2$ : on utilise l'expression  $\alpha_3^i$  (D.2.10.a)

si  $\theta - 2 \leq \eta \leq \theta - 1$ , c'est-à-dire  $1 \leq \theta - \eta \leq 2$  : on utilise l'expression  $\alpha_2^i$  (D.2.9.a)

si  $\theta - 1 \leq \eta \leq \theta$ , c'est-à-dire  $0 \leq \theta - \eta \leq 1$  : on utilise l'expression  $\alpha_1^i$  (D.2.8.a)

La relation (D.3.1) s'écrit donc :

$$\alpha = DA \int_0^{\theta-2} \alpha_3^i \exp(-A\eta) d\eta + DA \int_{\theta-2}^{\theta-1} \alpha_2^i \exp(-A\eta) d\eta + DA \int_{\theta-1}^{\theta} \alpha_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

La relation D.3.2 permettant de calculer  $d\alpha/d\theta$  s'exploite de façon analogue à la relation D.3.1 selon les différents domaines de temps.

#### D.4 - Modèle de Mampel en géométrie sphérique

En géométrie sphérique, les calculs se conduisent de la même manière que précédemment pour des cylindres. Nous utilisons les paramètres adimensionnés :

$$\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t, A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \phi}, \varphi = \frac{r_0 - \rho}{r_0}$$

Les lois cinétiques et les lois de réactance obtenues pour chacun des domaines de temps sont les suivantes :

$$* \theta < 1 : \quad \alpha_1 = 1 - (1 - \theta)^3 - 3 \int_0^\theta (1 - \varphi)^2 \exp\left[\frac{-A}{12} \left(\frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1 - \varphi}\right)\right] d\varphi \quad (\text{D.4.1.a})$$

$$\frac{d\alpha_1}{d\theta} = \frac{3A}{4} \int_0^\theta (1 - \varphi)(\theta^2 - \varphi^2) \exp\left[\frac{-A}{12} \left(\frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1 - \varphi}\right)\right] d\varphi \quad (\text{D.4.1.b})$$

\*  $1 < \theta < 2$  :

$$\alpha_2 = 1 - 3 \int_0^{2-\theta} (1 - \varphi)^2 \exp\left[\frac{-A}{12} \left(\frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1 - \varphi}\right)\right] d\varphi - 3 \exp(-A\theta) \int_{2-\theta}^1 (1 - \varphi)^2 \exp\left[\frac{A}{3} (\varphi^2 - 2\varphi + 4)\right] d\varphi \quad (\text{D.4.2.a})$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\theta} = \frac{3A}{4} \int_0^{2-\theta} (1 - \varphi)^2 (\theta^2 - \varphi^2) \exp\left[\frac{-A}{12} \left(\frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1 - \varphi}\right)\right] d\varphi + 3A \exp(-A\theta) \int_{2-\theta}^1 (1 - \varphi)^2 \exp\left[\frac{A}{3} (\varphi^2 - 2\varphi + 4)\right] d\varphi \quad (\text{D.4.2.b})$$

$$* \theta > 2 : \quad \alpha_3 = 1 - 3 \exp(-A\theta) \int_0^1 (1 - \varphi)^2 \exp\left[\frac{A}{3} (\varphi^2 - 2\varphi + 4)\right] d\varphi \quad (\text{D.4.3.a})$$

$$\frac{d\alpha_3}{d\theta} = 3A \exp(-A\theta) \int_0^1 (1-\phi)^2 \exp\left[\frac{A}{3}(\phi^2 - 2\phi + 4)\right] d\phi \quad (\text{D.4.3.b})$$

Le modèle de Mampel généralisé en géométrie sphérique se calcule alors de manière analogue à celui en géométrie cylindrique présenté au § D.3, en utilisant les équations (III.16) et (III.17) avec les équations que nous venons d'écrire (D.4.1.a) à (D.4.3.b).

### **D.5 - Modèle à un germe par grain avec une germination lente**

Ce modèle considère l'apparition d'un seul germe par grain, ceux-ci ne germant pas tous en même temps, suivie d'une croissance isotrope du germe. Nous nous basons sur le modèle limite d'une germination instantanée "unique" sur tous les grains d'une poudre, suivie d'une croissance isotrope d'après P.W.M. Jacobs et F.C. Tompkins [3], dont la loi degré

d'avancement temps est :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{V_{m_A} \phi t}{r_0} \right)^3 - \frac{3}{16} \left( \frac{V_{m_A} \phi t}{r_0} \right)^4 \quad (\text{D.5.1})$$

avec des grains sphériques de rayons  $r_0$  et une réactivité de croissance isotrope  $\phi$ .

L'équation (D.5.1) correspond au degré d'avancement de l'ensemble des grains nés à l'instant 0. Nous nous proposons de traiter le calcul comme celui de la généralisation du modèle de Mampel. Nous envisageons qu'un seul germe apparaît à l'instant  $i$  sur un ensemble de grains. Le degré d'avancement de cette population de grain a donc un degré d'avancement égal à :

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \left( \frac{V_{m_A} \phi (t - i)}{r_0} \right)^3 - \frac{3}{16} \left( \frac{V_{m_A} \phi (t - i)}{r_0} \right)^4 \quad (\text{D.5.2})$$

Le degré d'avancement global est alors comme dans le cas d'un Mampel généralisé la somme sur tous les instants  $i$  de germination du degré d'avancement de chacune

des populations de grains, soit :

$$\alpha = A \int_0^\theta \alpha_i \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{D.5.3.a})$$

et la réactance 
$$\frac{d\alpha}{d\theta} = A \int_0^\theta \frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta \quad (D.5.3.b)$$

avec les paramètres adimensionnés :  $\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t, \eta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} i, A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \phi}$

Nous avons deux domaines de temps :

\*  $\theta - \eta < 2$  :  $\alpha_i = \frac{1}{2}(\theta - \eta)^3 - \frac{3}{16}(\theta - \eta)^4$  et  $\frac{d\alpha_i}{d\theta} = \frac{3}{2}(\theta - \eta)^2 - \frac{3}{4}(\theta - \eta)^3$

\*  $\theta - \eta > 2$  :  $\alpha_i = 1$  et  $\frac{d\alpha_i}{d\theta} = 0$

Nous pouvons alors calculer le degré d'avancement global et la réactance globale :

\*  $\theta < 2$  : on a toujours  $\theta - \eta < 2$

$$\alpha = \left( \frac{3}{A^3} + \frac{9}{2A^4} \right) \exp(-A\theta) - \frac{3}{16}\theta^4 + \left( \frac{1}{2} + \frac{3}{4A} \right) \theta^3 - \left( \frac{3}{2A} + \frac{9}{4A^2} \right) \theta^2 + \left( \frac{3}{A^2} + \frac{9}{2A^3} \right) \theta - \left( \frac{3}{A^3} + \frac{9}{2A^4} \right) \quad (D.5.4.a)$$

et 
$$\frac{d\alpha}{d\theta} = - \left( \frac{3}{A^2} + \frac{9}{2A^3} \right) \exp(-A\theta) - \frac{3}{4}\theta^3 + \left( \frac{3}{2} + \frac{9}{4A} \right) \theta^2 - \left( \frac{3}{A} + \frac{9}{2A^2} \right) \theta + \left( \frac{3}{A^2} + \frac{9}{2A^3} \right) \quad (D.5.4.b)$$

\*  $\theta > 2$  : quand  $\theta - \eta > 2$  on a  $\alpha_i = 1$  et  $\frac{d\alpha_i}{d\theta} = 0$ , on intègre alors  $\frac{d\alpha}{d\theta} = A \int_{\theta-2}^\theta \frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta$  et

$$\alpha = \alpha_{(\theta=2)} + A \int_2^\theta \left( \frac{d\alpha}{d\theta} \right) d\theta$$
, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \alpha_{(\theta=2)} + \left( \frac{3}{A^3} + \frac{9}{2A^4} \right) [\exp(-A\theta) - \exp(-2A)] + \frac{3}{4}\theta^3 - \left( \frac{3}{A^2} - \frac{6}{A^3} + \frac{9}{2A^4} \right) [\exp(-A(\theta-2)) - 1] \quad (D.5.5.a)$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = - \left( \frac{3}{A^2} + \frac{9}{2A^3} \right) \exp(-A\theta) + \frac{3}{4}\theta^3 + \left( \frac{3}{A} - \frac{6}{A^2} + \frac{9}{2A^3} \right) \exp(-A(\theta-2)) \quad (D.5.5.b)$$

## D.6 - Calculs des lois de vitesse du mécanisme réactionnel de croissance

Nous reprenons le mécanisme réactionnel de croissance proposé au § III.C.1.1.2. Il comporte 3 étapes élémentaires que nous rappelons dans le tableau D.6.1 pour chacune des décompositions étudiées.

	$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})_g$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + (\text{CO}_2)_g$
(1)	$\left( \text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \text{H}_2\text{O} - \sigma_1$	$\left( \text{CO}_3_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \text{CO}_2 - \sigma_1$
(2)	$\text{H}_2\text{O} - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_g + \sigma_1$	$\text{CO}_2 - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{CO}_2)_g + \sigma_1$
(3)	$\left( 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{SO}_4_{\text{SO}_4} + \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} \rightleftharpoons \left( 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{SO}_4_{\text{SO}_4} \right)_{(\text{A})}$	$\left( \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} \rightleftharpoons \left( \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_{\text{O}} \right)_{\text{CaO}}$

**Tableau D.6.1** : Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel de croissance pour la déshydratation et la décarbonatation

Les calculs sont effectués dans le cas d'un régime cinétique de cas pur, c'est-à-dire nous supposons qu'une étape est limitante, les deux autres étant à l'équilibre.

La constante de vitesse de l'étape (i) est notée  $k_i$  et la constante d'équilibre de cette étape est notée  $K_i$ . La constante d'équilibre de la réaction globale est alors :  $K = K_1 K_2 K_3 = P_e$ , avec  $P_e$  la pression d'équilibre de la réaction de croissance, à la température considérée.

La conservation des sites atomiques dans le solide initial permet d'écrire :

$\left[ \text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right] + \left[ \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right] = 1$  et  $\left[ \text{CO}_3_{\text{CO}_3} \right] + \left[ \text{O}_{\text{CO}_3} \right] = 1$ , pour la suite nous exprimons la concentration des défauts par la variable  $\chi$ . Nous écrivons aussi la conservation des sites

d'adsorption :  $[\sigma_1 - \text{H}_2\text{O}] + [\sigma_1] = 1$  et  $[\sigma_1 - \text{CO}_2] + [\sigma_1] = 1$  , pour la suite nous exprimons la concentration des sites d'adsorption occupés par la variable  $\delta$ .

Nous pouvons exprimer les vitesses de chacune des étapes :

$$\phi_{(1)} = k_1(1-\delta) \left( 1 - \frac{\delta\chi}{K_1(1-\delta)} \right)$$

$$\phi_{(2)} = k_2\delta \left( 1 - \frac{(1-\delta)P}{K_2\delta} \right)$$

$$\phi_{(3)} = k_3\chi \left( 1 - \frac{1}{K_3\chi} \right)$$

- **L'étape (1) est limitante**

Les étapes (2) et (3) sont à l'équilibre :  $K_2 = \frac{(1-\delta)P}{\delta}$  et  $K_3 = \frac{1}{\chi}$

La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2), d'après l'hypothèse de pseudo-stationarité on a:  $v_{\text{exp}} = \phi_{(2)} = \phi_{(1)}$

L'expression de la vitesse est donc :  $\phi_{[1]} = k_1(1-\delta) \left( 1 - \frac{\delta\chi}{K_1(1-\delta)} \right)$ . Nous pouvons par

l'intermédiaire des constantes d'équilibre  $K_2$  et  $K_3$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{1}{K_3}, \quad \frac{\delta}{(1-\delta)} = \frac{P}{K_2}, \quad \delta = \frac{P}{K_2 + P}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (1) :  $\phi_{[1]} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + P} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right)$

- **L'étape (2) est limitante**

Les étapes (1) et (3) sont à l'équilibre :  $K_1 = \frac{\delta\chi}{(1-\delta)}$  et  $K_3 = \frac{1}{\chi}$



La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2) :

$$v_{\text{exp}} = \phi_{(2)}$$

L'expression de la vitesse est donc :  $\phi_{[2]} = k_2 \delta \left( 1 - \frac{(1-\delta)P}{K_2 \delta} \right)$ . Nous pouvons par

l'intermédiaire des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_3$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{1}{K_3}, \quad \delta = \frac{K_1 K_3}{1 + K_1 K_3}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (2) :  $\phi_{[2]} = k_2 \frac{K_1 K_3}{1 + K_1 K_3} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right)$

- **L'étape (3) est limitante**

Les étapes (1) et (2) sont à l'équilibre :  $K_1 = \frac{\delta \chi}{(1-\delta)}$  et  $K_2 = \frac{(1-\delta)P}{\delta}$

La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2), d'après l'hypothèse de pseudo-stationarité on a :  $v_{\text{exp}} = \phi_{(2)} = \phi_{(3)}$

L'expression de la vitesse est donc :  $\phi_{[3]} = k_3 \chi \left( 1 - \frac{1}{K_3 \chi} \right)$ . Nous pouvons par l'intermédiaire

des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{K_1 K_2}{P}, \quad \delta = \frac{P}{K_2 + P}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (3) :  $\phi_{[3]} = k_3 \frac{K_1 K_2}{P} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right)$

## D.7 - Calculs des lois de vitesse du mécanisme réactionnel de germination

Nous reprenons le mécanisme réactionnel de germination proposé au § III.C.1.2.2. Il comporte 3 étapes élémentaires que nous rappelons dans le tableau D.7.1 pour chacune des décompositions étudiées.

	$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})_g$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + (\text{CO}_2)_g$
(1)	$\left( \text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} + \text{H}_2\text{O} - \sigma_1$	$\left( \text{CO}_3_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \sigma_1 \rightleftharpoons \left( \text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} + \text{CO}_2 - \sigma_1$
(2)	$\text{H}_2\text{O} - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_g + \sigma_1$	$\text{CO}_2 - \sigma_1 \rightleftharpoons (\text{CO}_2)_g + \sigma_1$
(3)	$\left( 2n\text{Li}_{\text{Li}} + n\text{SO}_4_{\text{SO}_4} + n\text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right)_{(\text{H})} \rightleftharpoons n \left( 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{SO}_4_{\text{SO}_4} \right)_{(\text{A})}$	$\left( n\text{Ca}_{\text{Ca}} + n\text{O}_{\text{CO}_3} \right)_{\text{CaCO}_3} \rightleftharpoons n \left( \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_{\text{O}} \right)_{\text{CaO}}$

**Tableau D.7.1** : Etapes élémentaires du mécanisme réactionnel de germination pour la déshydratation et la décarbonatation

Les calculs sont effectués dans le cas d'un régime cinétique de cas pur, c'est-à-dire nous supposons qu'une étape est limitante, les deux autres étant à l'équilibre.

La constante de vitesse de l'étape (i) est notée  $k_i$  et la constante d'équilibre de cette étape est notée  $K_i$ . L'équation bilan s'écrit alors  $n\text{SG} = n\text{S} + n\text{G}$ . La constante d'équilibre de la réaction est alors :  $K^n = K_1^n K_2^n K_3 = \Pi_e^n$ , avec  $\Pi_e$  la pression d'équilibre de la réaction de germination.

La conservation des sites atomiques dans le solide initial permet d'écrire :

$\left[ \text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right] + \left[ \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \right] = 1$  et  $\left[ \text{CO}_3_{\text{CO}_3} \right] + \left[ \text{O}_{\text{CO}_3} \right] = 1$ , pour la suite nous exprimons la concentration des défauts par la variable  $\chi$ . Nous écrivons aussi la conservation des sites

d'adsorption :  $[\sigma_1 - \text{H}_2\text{O}] + [\sigma_1] = 1$  et  $[\sigma_1 - \text{CO}_2] + [\sigma_1] = 1$  , pour la suite nous exprimons la concentration des sites d'adsorption occupés par la variable  $\delta$ .

Nous pouvons exprimer les vitesses de chacune des étapes :

$$g_{(1)} = k_1(1-\delta) \left( 1 - \frac{\delta\chi}{K_1(1-\delta)} \right)$$

$$g_{(2)} = k_2\delta \left( 1 - \frac{(1-\delta)P}{K_2\delta} \right)$$

$$g_{(3)} = k_3\chi^n \left( 1 - \frac{1}{K_3\chi^n} \right)$$

• **L'étape (1) est limitante**

Les étapes (2) et (3) sont à l'équilibre :  $K_2 = \frac{(1-\delta)P}{\delta}$  et  $K_3 = \frac{1}{\chi^n}$

La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2), d'après l'hypothèse de pseudo-stationarité on a :  $g_{\text{exp}} = g_{(2)} = g_{(1)}$

L'expression de la vitesse est donc :  $g_{[1]} = k_1(1-\delta) \left( 1 - \frac{\delta\chi}{K_1(1-\delta)} \right)$ . Nous pouvons par

l'intermédiaire des constantes d'équilibre  $K_2$  et  $K_3$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{1}{K_3^{1/n}}, \quad \frac{\delta}{(1-\delta)} = \frac{P}{K_2}, \quad \delta = \frac{P}{K_2 + P}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (1) :  $g_{[1]} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + P} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right)$

- **L'étape (2) est limitante**

Les étapes (1) et (3) sont à l'équilibre :  $K_1 = \frac{\delta\chi}{(1-\delta)}$  et  $K_3 = \frac{1}{\chi^n}$

La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2) :

$$g_{\text{exp}} = g_{(2)}$$

L'expression de la vitesse est donc :  $g_{[2]} = k_2 \delta \left( 1 - \frac{(1-\delta)P}{K_2 \delta} \right)$ . Nous pouvons par

l'intermédiaire des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_3$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{1}{K_3^{1/n}}, \quad \delta = \frac{K_1 K_3^{1/n}}{1 + K_1 K_3^{1/n}}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (2) :  $g_{[2]} = k_2 \frac{K_1 K_3^{1/n}}{1 + K_1 K_3^{1/n}} \left( 1 - \frac{P}{\Pi_e} \right)$

- **L'étape (3) est limitante**

Les étapes (1) et (2) sont à l'équilibre :  $K_1 = \frac{\delta\chi}{(1-\delta)}$  et  $K_2 = \frac{(1-\delta)P}{\delta}$

La vitesse expérimentale est donnée par la perte de masse, c'est-à-dire la vitesse de l'étape (2), d'après l'hypothèse de pseudo-stationarité on a :  $g_{\text{exp}} = g_{(2)} = ng_{(3)}$

L'expression de la vitesse est donc :  $g_{[3]} = nk_3 \chi^n \left( 1 - \frac{1}{K_3 \chi^n} \right)$ . Nous pouvons par

l'intermédiaire des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  exprimer les concentrations  $\chi$  et  $\delta$  :

$$\chi = \frac{K_1 K_2}{P}, \quad \delta = \frac{P}{K_2 + P}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la vitesse de l'étape (3) :  $g_{[3]} = nk_3 \frac{K_1^n K_2^n}{P^n} \left( 1 - \frac{P^n}{\Pi_e^n} \right)$

### **D.8 - Calcul de l'influence de la pression sur la taille du "germe critique"**

Dans le cas de la décomposition de solides, la formation d'un germe du solide final correspond à un certain nombre d'étapes élémentaires et la dernière est l'annihilation de  $n_c$  défauts. Cette création d'un petit domaine du solide final est accompagnée de l'apparition d'interfaces entre les solides initial, noté 1, et final, noté 2, et entre le solide 2 et la phase gazeuse G, ainsi que de la disparition localement de l'interface entre le solide 1 et le gaz G. La germination conduit alors à une variation d'enthalpie libre moléculaire égale à :

$$\Delta g_{n_c} = n_c \Delta g_3 + \gamma_{1,2} s_{1,2} + (\gamma_{2,G} s_{2,G} - \gamma_{1,G} s_{1,G}) \quad (D.8.1)$$

avec  $\gamma_{i,j}$  les tensions superficielles correspondant aux surfaces  $s_{i,j}$  et  $\Delta g_3$  la variation d'enthalpie libre moléculaire due à la disparition d'un défaut, qui est un terme de volume.

En supposant que le germe est un petit cube et en passant aux grandeurs molaires,

on obtient : 
$$\Delta G_{n_c} = n_c \Delta G_3 + n_c^{2/3} N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left[ 5\gamma_{1,2} + \gamma_{2,G} - \left( \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right)^{2/3} \gamma_{1,G} \right] \quad (D.8.2)$$

avec  $V_{m_i}$  les volumes molaires de chacun des solides. Nous définissons le terme  $\Delta G_s$  qui est représentatif de la variation d'enthalpie due aux phénomènes superficiels :

$$\Delta G_s = N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left[ 5\gamma_{1,2} + \gamma_{2,G} - \left( \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right)^{2/3} \gamma_{1,G} \right] \quad (D.8.3)$$

L'évolution de la taille du germe est fonction de l'évolution des deux termes  $\Delta G_3$  et  $\Delta G_s$  avec la pression du gaz G. Nous reprenons le raisonnement de J. Gruffat et M. Soustelle [53] pour déterminer l'influence de la pression sur ces deux termes.

$\Delta G_3$  est la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation de  $n_c$  lacunes, ramenée à une lacune. Nous pouvons calculer son affinité en la supposant équilibrée :

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 - \frac{RT}{n_c} \text{Ln} x^{n_c} \quad (\text{D.8.4})$$

si  $x$  désigne la fraction molaire en lacunes dans le solide 1. L'équilibre entre les lacunes et le

gaz G permet d'écrire :

$$\frac{xP}{1-x} = K_1 K_2 \quad \text{d'où} \quad x = \frac{K_1 K_2}{P + K_1 K_2}$$

en reprenant les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  des étapes (1) et (2) du mécanisme réactionnel de germination précédemment proposé.

Nous obtenons alors en reportant la valeur de  $x$  dans l'équation (D.8.4) :

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 - RT \text{Ln} \frac{K_1 K_2}{P + K_1 K_2} \quad (\text{D.8.5})$$

Si la réaction de formation des lacunes n'est pas équilibrée, la fraction molaire  $x$  sera inférieure à celle calculée ci-dessus et  $\Delta G_3$  sera supérieur à la valeur lorsque l'équilibre est atteint.

$\Delta G_s$  est représentatif de la variation d'enthalpie due aux phénomènes superficiels. Si l'on considère le solide 1 dans une enceinte vide de tout gaz, la variation d'enthalpie libre due à la création d'une surface unité serait  $\gamma_{1,v}$ , qui représente la tension superficielle du solide  $S_1$  dans le vide. La variation d'enthalpie libre due à l'adsorption sur une surface vierge placée sous la pression  $P$  est  $\Delta G_{\text{ads}}$ . La variation d'enthalpie libre globale due à la création d'une surface unité sous la pression  $P$  est donc :

$$\gamma_{1,G} = \gamma_{1,v} + \Delta G_{\text{ads}}$$

Soit  $N_{01}$  le nombre de sites d'adsorption par unité de surface, en admettant l'adsorption suivant Langmuir,  $\Delta G_{\text{ads}}$  est égal à :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT N_{01} \text{Ln}(1 + K_2 P)$$

en reprenant la constante d'équilibre  $K_2$  de l'étape (2) du mécanisme réactionnel de germination précédemment proposé.

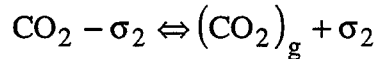
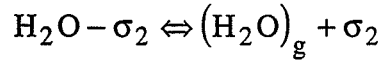
Si nous appliquons cette relation aux interfaces  $S_1/G$  et  $S_2/G$ , on obtient la variation de  $\Delta G_s$  avec la pression :

$$\Delta G_s = \Delta G_s^0 - N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left\{ RT N_{02} \text{Ln}(1 + K_4 P) - \left[ \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right]^{2/3} RT N_{01} \text{Ln}(1 + K_2 P) \right\} \quad (\text{D.8.6})$$

où  $\Delta G_s^0$  est la variation d'enthalpie libre des phénomènes de surface par rapport au vide dans

le cas de la création d'un germe :  $\Delta G_s = N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left[ 5\gamma_{1,2} + \gamma_{2,v} - \left( \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right)^{2/3} \gamma_{1,v} \right]$  et avec

$N_{01}$  et  $N_{02}$  la densité de sites d'adsorption respectivement en surface des solides 1 et 2. Dans cette équation  $K_4$  est la constante d'équilibre d'adsorption du gaz sur le solide 2, qui s'écrit :



selon la décomposition considérée,  $\sigma_2$  étant un site d'adsorption en surface du solide 2.

Dans le cas où la germination est possible, c'est-à-dire si la somme  $n_c \Delta G_3 + n_c^{2/3} \Delta G_s$  est négative, nous obtenons les variations de  $n_c$ , le nombre de défauts impliqués dans la formation d'un germe, avec la pression :

$$n_c = \frac{\left[ \Delta G_s^0 - N_A^{2/3} V_{m_2}^{2/3} \left\{ RTN_{02} \ln(1 + K_4 P) - \left[ \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \right]^{2/3} RTN_{01} \ln(1 + K_2 P) \right\} \right]^3}{\left[ \Delta G_3^0 - RT \ln \left( \frac{K_1 K_2}{P + K_1 K_2} \right) \right]^3} \quad (D.8.7)$$

dans cette expression seules les valeurs entières de  $n_c$  sont valables.





Nom : Vincent Bouineau

**Titre : EXPERIMENTATION ET MODELISATION DES REACTIONS DE  
DECOMPOSITION ISOTHERME-ISOBARE DES SOLIDES : APPLICATION AU  
SULFATE DE LITHIUM MONOHYDRATE ET AU CARBONATE DE CALCIUM**

**Spécialité : Génie des procédés**

**Mots clés :** sulfate de lithium monohydraté,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
sulfate de lithium anhydre,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$   
carbonate de calcium, calcite,  $\text{CaCO}_3$   
oxyde de calcium,  $\text{CaO}$   
déshydratation  
décarbonatation  
cinétique  
mécanismes de germination-croissance, modèles géométriques  
physico-chimie, mécanismes réactionnels

**Résumé :**

La décomposition d'un solide  $S_1$  en un solide  $S_2$  et un gaz  $G$  :  $S_1 \rightarrow S_2 + G$ , peut être décrite par les processus de germination et de croissance de la nouvelle phase. Le but de ce travail est de modéliser les réactions de décomposition de solides suivantes : la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et la décarbonatation du carbonate de calcium. Pour cela, nous construisons un modèle complet comportant un modèle géométrique et deux mécanismes réactionnels de croissance et de germination pour représenter les résultats expérimentaux.

Les courbes cinétiques ont été obtenues par analyse thermogravimétrique, en isotherme et isobare sous pression de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone fixée. Afin de représenter ces résultats expérimentaux, il a été choisi un modèle de germination-croissance anisotrope pour la déshydratation et un modèle de germination-croissance isotrope, ou modèle de Mampel généralisé, pour la décarbonatation.

Une modélisation géométrique peut permettre de déterminer la réactivité de croissance  $\phi$  et la fréquence de germination  $\gamma$ . Nous avons étudié les variations de celles-ci en fonction des contraintes physico-chimiques température et pression du gaz produit. La méthode des décrochements et l'étude de grains uniques ont permis de valider les valeurs des vitesses obtenues.

A ce stade, la modélisation physico-chimique, c'est-à-dire l'établissement des mécanismes réactionnels détaillés propre à chacun des deux processus, est effectuée. La comparaison des vitesses théoriques issues des modèles aux variations expérimentales a permis de valider le mécanisme. L'effet Smith-Topley observé sur les variations expérimentales peut alors être expliqué par une variation de la taille des germes en fonction de la pression.

De plus, l'étude de calcaires naturels a permis de faire apparaître une forte influence des impuretés sur les réactivités spécifiques de croissance et les fréquences spécifiques de germination lors de leur décomposition.