

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

CEA - R 2611

**PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES
DE L'HYDROXYDE DE BERYLLIUM ;
ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{BeO} - \text{H}_2\text{O} - \text{Be}(\text{OH})_2$**

par

Alain BAUR et Alfred LECOCQ

Rapport CEA - R 2611

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

CEA-R 2611 - BAUR Alain, LECOCQ Alfred

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'HYDROXYDE DE BERYLLIUM

Sommaire. - L'étude de la décomposition hydrothermale de l'hydroxyde de béryllium a permis de déterminer l'énergie libre de formation et l'entropie. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir du produit de solubilité de ce corps. Ils donnent en outre la possibilité d'accéder à une meilleure compréhension du système $\text{BeO} - \text{H}_2\text{O} - \text{Be}(\text{OH})_2$, entre 20°C et 1500°C .

1964

26 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2611 - BAUR Alain, LECOCQ Alfred

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BERYLLIUM HYDROXIDE

Summary. - The study of the hydro-thermal decomposition of beryllium hydroxide has made it possible to determine the free energy of formation and the entropy. The results obtained are in good agreement with the theoretical values calculated from the solubility product of this substance. They give furthermore the possibility of acquiring a better understanding of the $\text{BeO}-\text{H}_2\text{O}-\text{Be}(\text{OH})_2$ system between 20 and 1800°C .

1964

26 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8°.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8°.

- Rapport C E A - R 2611 -

Direction des Matériaux et Combustibles Nucléaires

SERVICE DE CHIMIE

Section d'Etudes, Recherches et Applications Chimiques

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'HYDROXYDE DE BERYLLIUM

ETUDE DU SYSTEME $\text{BeO} - \text{H}_2\text{O} - \text{Be}(\text{OH})_2$

par .

Alain BAUR et Alfred LECOCQ

- Novembre 1964 -

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'HYDROXYDE DE BERYLLIUM

ETUDE DU SYSTEME $\text{BeO} - \text{H}_2\text{O} - \text{Be}(\text{OH})_2$

I.- INTRODUCTION - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'hydroxyde de béryllium a fait l'objet de très nombreuses recherches, aussi nous ne citerons que les résultats d'études en rapport direct avec l'objet de ce compte-rendu.

Les premiers travaux sur l'hydroxyde de béryllium ont été menés aux environs de 1930 par FRICKE et ses collaborateurs. Ce sont les données les plus anciennes en notre possession sur les constantes thermochimiques de l'hydroxyde de béryllium.

FRICKE et WULLHORST ont déterminé les chaleurs de formation des deux hydroxydes de béryllium à partir de leur chaleur de dissolution dans l'acide fluorhydrique, en comparaison de celles de l'oxyde BeO (1). Les valeurs obtenues ont permis de calculer les tensions de dissociation des deux formes allotropiques de l'hydroxyde.

FRICKE et SEVERIN, par l'étude de la stabilité thermique de l'hydroxyde α sous une pression fixe de 100 mm de mercure, observent un début de décomposition vers 95°C (2).

Pour l'hydroxyde β la dissociation commence vers 230°C , sous pression d'une atmosphère d'après TEREM (3) et DOMINE-BERGES (4).

Les travaux les plus récents concernent la glucine oxyde réfractaire utilisable comme modérateur, en particulier dans les installations nucléaires fonctionnant à haute température. La faible section de capture jointe aux propriétés thermiques remarquables de ce corps, lui donnent une place prépondérante dans le développement futur de l'énergie nucléaire. Les études modernes sur la glucine ont à nouveau attiré l'attention sur l'hydroxyde de béryllium, qui peut être considéré soit comme produit de base pour la production de l'oxyde, soit comme composé secondaire se formant dans les circuits de refroidissement par action de l'eau sur l'oxyde

D'après les travaux effectués à l'étranger par GROSSWEINER-SEIFERT (5) et YOUNG (6), puis en France au CENS par ELSTON et ses collaborateurs de la Section d'Etude des Réfractaires (7), il semble que l'oxyde de béryllium puisse réagir avec la vapeur d'eau à haute température pour donner un composé qui serait $\text{Be}(\text{OH})_2$ à l'état gazeux. L'action corrosive de l'eau entraîne des altérations des propriétés mécaniques du modérateur. En outre, elle peut être à l'origine de contamination chimique, faisant courir des risques graves au personnel employé dans les installations nucléaires. Cette réactivité de l'eau ne peut d'ailleurs être mise en doute, car certains chercheurs ont préparé des monocristaux de glucine en la transportant par voie gazeuse en présence de vapeur d'eau (8). Toutes ces études réalisées avec une pression partielle de vapeur d'eau assez faible ont été complétées par d'autres recherches sur le comportement de la glucine en présence d'eau sous pression (9). Les résultats obtenus à Saclay par la SECAE montrent que la corrosion est négligeable à 250°C sous une pression de 40 kg/cm^2 . On note également que la porosité du fritté étudié est un facteur important de la cinétique d'attaque.

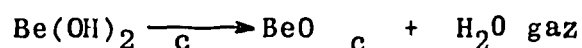
Nos études effectuées à la SERAC sur les transformations allotropiques de l'hydroxyde de béryllium ont attiré notre attention sur les problèmes de stabilité de ce corps en fonction de la température et de la pression.

Nous exposons ci-après les résultats obtenus qui permettent de mieux comprendre ces phénomènes de volatilisation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ à haute température, que LIVEY et MURRAY (10) attribuent au champ électrique important de l'ion Be^{++} . Nos résultats nous donnent en outre la possibilité de déterminer la première valeur expérimentale de l'entropie de $\text{Be}(\text{OH})_2$ cristallisé.

II.- PRINCIPE DE LA METHODE

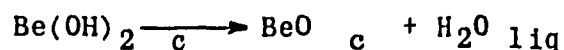
II. 1.- GENERALITES

L'hydroxyde de Beryllium, quelle que soit sa forme cristalline, se décompose sous l'action de la chaleur en donnant BeO cristallisé et H_2O vapeur suivant la réaction :



Si l'on opère sous pression de vapeur d'eau saturante, on remarque que la réaction s'effectue encore, même dans le cas où cette pression atteint plusieurs dizaines d'atmosphères,

pourvu que la température soit suffisamment élevée; cette observation nous conduit à admettre que la tension de vapeur de l'eau de dissociation croît avec la température, plus rapidement que la pression de vapeur d'eau saturante. Il est alors logique de rechercher la température pour laquelle on obtient l'égalité de ces deux pressions, et qui n'est autre que la température minimum à laquelle on peut observer, sous pression de vapeur d'eau saturante, la décomposition de l'hydroxyde. Cette température est voisine de 223°C. Il y a lieu évidemment d'opérer en présence d'un excès d'eau tel que celle-ci soit partiellement liquide; la décomposition de l'hydroxyde s'effectue alors sous la pression constante de saturation de l'eau, dont les phases vapeur et liquide sont en équilibre; dans les calculs ultérieurs d'énergies libres on pourra donc considérer la réaction



et égaliser les énergies libres de formation des deux membres c'est-à-dire : d'une part $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$ sous pression et BeO_c , d'autre part Be(OH)_2 cristallisé.

Nous connaissons d'après les travaux déjà signalés (1) l'enthalpie de formation de $\text{Be(OH)}_2 c$. Il nous est alors possible d'en calculer l'entropie.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons ensuite comprendre plus aisément les phénomènes observés, soit lors de la décomposition de l'hydroxyde, soit lors de l'action de l'eau sur la glucine à haute température.

II.2.- MODE OPERATOIRE

- DESCRIPTION DU MATERIEL -

L'appareillage utilisé est extrêmement simple. Il consiste en une série de petits autoclaves de Nickel utilisables jusqu'à la pression limite de 100 atm.

L'étanchéité de ces récipients est obtenue par écrasement d'un joint de teflon encastré dans une gorge.

La capacité utile de chaque appareil est d'environ 25 ml.

Ces autoclaves sont placés dans un four électrique dont la température est réglée à $\pm 2^\circ$ à l'aide de thermocouples Platine-Platine rhodié à 10 % de Rhodium. La limite supérieure d'utilisation du four est de 1000°C, mais la température maxima accessible nous est fixée par la

pression de vapeur de l'eau contenue dans les récipients. Elle est donc de 310°C quand on opère en pression de vapeur saturante.

- CONDITIONS DE MANIPULATION -

L'hydroxyde de béryllium est placé dans la bombe avec une quantité d'eau telle qu'à la température envisagée on ait à la fois les phases aqueuses liquide et vapeur. Le rapport molaire eau/hydroxyde est supérieur à 100 si bien que la pression atteinte est celle de la vapeur saturante à la température considérée.

Les bombes après fermeture sont introduites dans le four maintenu à température constante. Elles y sont laissées pendant des intervalles de temps compris entre 2 et 16 heures. Le refroidissement des bombes s'effectue spontanément à l'air quand le temps de chauffage a été jugé suffisant. On procède ensuite à l'examen des produits de la réaction.

III.- RESULTATS OBTENUS

III.1.- ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

Les suspensions aqueuses sont filtrées; les résidus sont ensuite lavés abondamment à l'eau déminéralisée et séchés à l'air libre à température ambiante.

Pour la différenciation des produits secs nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X et l'analyse thermo-gravimétrique.

- ANALYSE DEBYE-SCHERRER -

L'emploi de cette méthode dans une autre étude nous a permis de déterminer les conditions dans lesquelles l'hydroxyde métastable quadratique se change en hydroxyde stable orthorhombique et de préciser dans quelle mesure l'accroissement de température augmente la vitesse de la réaction (11). Nous avons observé dans ce cas qu'il est possible de détecter par diffraction des rayons X la présence de 10% de l'une des formes dans un mélange des deux variétés cristallines.

Pour la décomposition de l'hydroxyde, nous avons remarqué que la sensibilité de la méthode est encore meilleure pour les mélanges BeO et hydroxyde de forme bêta où il est possible de déceler la présence de 5 % de ce corps.

La décomposition observée est donc supérieure à 90 ou 95 % suivant la nature physique du produit de départ.

- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE -

Nous avons utilisé une thermobalance "Stanton", que nous avons adaptée pour l'étude sur les produits toxiques (photo). Les courbes thermopondérales, obtenues par montée linéaire en température ($250^{\circ}\text{C heure}^{-1}$) différencient de façon très nette, les produits obtenus, selon la température à laquelle ils ont été traités.

Lorsque les hydroxydes de départ ont été chauffés à une température inférieure à 223°C , on observe, lors de la décomposition à la thermobalance, une perte de poids particulièrement rapide entre 250 et 290°C ; à cette dernière température, le taux de décomposition est déjà supérieur à 80 %; le tracé de la courbe différentielle $\frac{dP}{dt} = f(T)$, met en évidence un maximum de la vitesse de décomposition, nettement localisé aux alentours de 270°C . Ceci est caractéristique de l'hydroxyde de Beryllium dense (fig. 1).

La calcination de l'hydroxyde léger conduit à des courbes d'allure générale sensiblement identique, les températures étant toutefois abaissées de 30 à 35°C . Ainsi la majeure partie de la décomposition s'effectue entre 220 et 260°C , le taux de 80 % étant déjà atteint à cette dernière température. Le pic de la courbe différentielle situe le maximum de la vitesse de décomposition à 235°C .

Lorsque les hydroxydes de départ ont été chauffés à une température supérieure à 223°C , il en résulte pour les diagrammes de calcination une altération marquée. Suivant la température à laquelle fut conduite la décomposition pressurisée, la perte de poids totale varie tout en restant très supérieure à celle que donnerait la décomposition d'une quantité d'hydroxyde résiduel non décelable aux rayons X (moins de 5 % d'hydroxyde, ainsi qu'il a été mentionné au paragraphe précédent).

Par ailleurs les courbes thermopondérales ne sont absolument plus comparables (fig. 1), la perte de poids qui débute dès 100°C se poursuit au-delà de 550°C , température qu'il faut atteindre pour que la décomposition soit accomplie à 80 %.

La courbe thermodifférentielle laisse apparaître un maximum de la vitesse de décomposition vers 400°C (fig. 1). Mais dans aucun cas on ne retrouve les pics caractéristiques des hydroxydes.

Les résultats des analyses sont donc parfaitement concordants. Mais la thermogravimétrie laisse soupçonner, dans les produits traités à une température supérieure à 223°C, la présence d'une quantité d'eau de rétention, variable avec la température de traitement et que ne laissent pas prévoir les diagrammes de rayons X.

D'après ces résultats, nous pouvons admettre que 223°C est la température à laquelle la décomposition de l'hydroxyde devient possible, ce qui correspond à un changement de signe de la variation d'énergie libre de la réaction de décomposition de ce produit.

III.2.- CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DE $\text{Be}(\text{OH})_2$ CRISTALLISE

L'élément central de cette étude est que nous pouvons connaître de façon très précise les conditions thermodynamiques dans lesquelles s'effectue la décomposition lorsque la température est 223°C et la pression 24,2 atm. Le développement logique des calculs est donc de définir les propriétés thermodynamiques de BeO et H_2O liquide saturé à cette température pour en tirer ensuite celles de $\text{Be}(\text{OH})_2$ cristallisé.

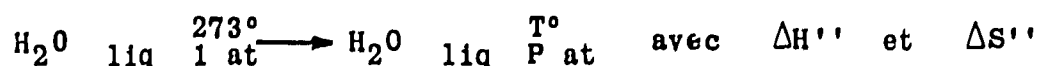
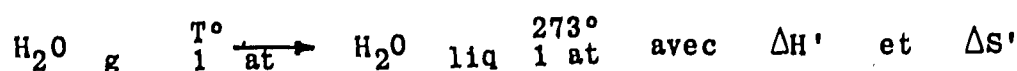
III.2.1.- ENERGIE LIBRE DE FORMATION DE H_2O LIQUIDE SATURE

Les tables de Mollier (12) donnent les valeurs de ΔH et ΔS quand on passe de l'état de référence défini par l'eau liquide à 273°K et 1 atm, à l'eau liquide ou vapeur sous une pression P et à une température T.

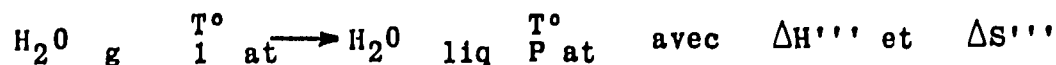
Il est donc possible à partir de ces valeurs de trouver les ΔH , ΔS et ΔF pour la formation de l'eau sous une pression P et à la température T°K à partir de l'eau vapeur à T°K et 1 atm qui devient alors notre nouvel état de référence.

Cette transformation qui n'est en fait qu'un simple changement d'origine, est intéressante car les fonctions thermodynamiques de la réaction de formation de l'eau vapeur à 1 atm et T° à partir des éléments sont bien connues et représentées soit par des développements polynomiaux de type classique, soit par des fonctions linéaires de T.

Nous avons donc les étapes successives :



addition
membre à
membre



où $\Delta H''' = \Sigma \Delta H$ $\Delta S''' = \Sigma \Delta S$ et $\Delta F''' = \Sigma \Delta H - T \Sigma \Delta S$

Entre 160°C et 300°C on obtient pour $\Delta F'''$ les valeurs suivantes exprimées en K calories par molécule gramme :

| t °C | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 | 260 | 280 | 300 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta F'''$ | 1,54 | 2,03 | 2,57 | 2,99 | 3,47 | 3,91 | 4,37 | 4,81 |

Il résulte que la compression de la vapeur d'eau jusqu'à la saturation peut être représentée par l'équation $\Delta F''' = - 8570 + 23,43 T$.cal.

Pour la formation de $\text{H}_2\text{O} \text{ g}$ à T° à partir des éléments nous adoptons la fonction linéaire suivante valable jusqu'à 2000°K

$$\Delta F_T^\circ = - 58.850 + 13,12 T \text{ calories/mol}$$

Par addition de ces deux fonctions nous obtenons la variation d'énergie libre pour la formation de l'eau liquide saturée à partir des éléments

$$\Delta F_T^\circ = - 67.420 + 36,55 T \text{ calories/mol} \quad [1]$$

$$= A_1 + B_1 T$$

Cette équation n'est utilisable que dans l'intervalle de température compris entre 160 et 300°C dans lequel elle a été établie. Nous adopterons cette fonction pour la suite des calculs.

Il est intéressant de rapprocher cette formule de celle que l'on peut trouver dans les table (13) pour l'énergie libre de formation de $\text{H}_2\text{O} \text{ liq}$ pour l'intervalle de température 298 à 373°K

$$\Delta F_T^\circ = - 68.060 + 38,13 T \text{ cal.}$$

Comme il est possible de le voir sur la figure 2, cette fonction pourrait être extrapolée jusqu'à environ 500°K dans la mesure où le changement d'état ne peut s'effectuer.

En effet, nous trouvons par extrapolation pour $\Delta F^{\circ}_{500} = - 48.995$ calories, alors que l'équation [1] donne une variation de $- 49.195$ cal. Un écart aussi faible justifierait l'emploi d'une formule extrapolée mais nous préférons cependant l'équation [1] qui doit être plus exacte puisque les tables de Mollier ont une précision de 10^{-3} . L'erreur absolue sur le ΔF°_T de formation de l'eau peut donc être prise voisine de ± 50 calories.

Dans cette quantité l'erreur sur le ΔH intervient pour environ 20 calories.

III.2.2.- ENERGIE LIBRE DE FORMATION DE $Be(OH)_2$ CRISTALLISE

Pour trouver cette valeur, il importe de connaître les constantes relatives à la préparation de BeO à partir des éléments (13)



Dans les conditions standard

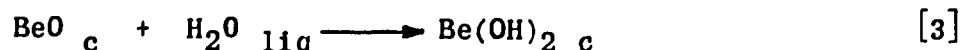
$$\Delta F^{\circ}_{2T} = - 142.900 + 23,13 T$$

$$A_2 + B_2 T$$

L'erreur absolue sur le terme constant est de ± 150 calories. L'ensemble de l'équation est exact à ± 200 calories.

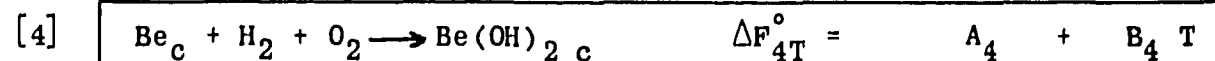
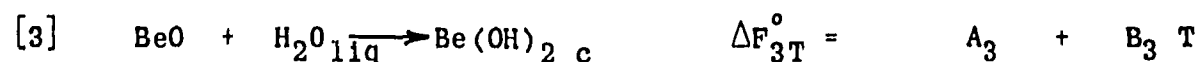
- Réaction de formation de $Be(OH)_2c$ -

Si on suppose connue la réaction de formation de l'hydroxyde à partir des oxydes



$$\Delta F^{\circ}_3 T = A_3 + B_3 T$$

on peut obtenir la variation d'énergie libre de formation de $Be(OH)_2_c$ à partir des éléments par addition des réactions [1] [2] et [3]



Nous disposons donc des relations :

$$A_4 = A_3 - 210.320 \text{ calories}$$

$$B_4 = B_3 + 59,68$$

et l'on sait en outre que :

$$\Delta F_{4T}^{\circ} = \Delta H_{4T}^{\circ} + T \Delta S_{4T}^{\circ}$$

En l'absence de données supplémentaires, nous supposerons ΔH_{4T}° constant et égal à ΔH_{4298}° soit

$$\Delta H_{4T}^{\circ} = - 216.000 \text{ cal/mole.}$$

Cette approximation se justifie par le faible écart de température dans lequel nous l'utilisons et qui nous a permis d'adopter des formules linéaires pour la représentation de tous les ΔF .

Il vaut par conséquent :

$$- 216.000 = A_3 - 210.320$$

soit

$$A_3 = - 5.780 \text{ cal/mole.}$$

Par ailleurs, les essais ont montré que le ΔF de la réaction [3] change de signe à 223°C, ce qui conduit à l'équation :

$$A_3 = - 496 B_3$$

d'où :

$$B_3 = \frac{5780}{496} = 11,65$$

$$B_4 = 71,33$$

Pour la formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ à partir des éléments on a donc :

$$\Delta F_4^{\circ} T = - 216.000 + 71,33 T \text{ calories}$$

- Précision de ces déterminations -

Le crédit qu'il faut accorder à ces valeurs dépend de la précision des grandeurs trouvées dans les tables de constantes et de la précision de la mesure sur la température de décomposition. Nous verrons plus loin que ce dernier paramètre intervient assez peu, même si nous admettons une erreur sur T de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Nous avons :

$$\delta A_1 = \pm 20 \text{ calories} \quad \delta B_1 = \pm \frac{30}{500} = \pm 0,06$$

$$\delta A_2 = \pm 150 \text{ calories} \quad \delta B_2 = \pm \frac{50}{500} = \pm 0,1$$

$$\delta A_4 = \pm 150 \text{ calories}$$

$$\delta A_3 = \delta A_4 + \delta A_1 + \delta A_2 = \pm 320 \text{ calories}$$

$$\frac{\delta B_3}{B_3} = \frac{\delta A_3}{A_3} + \frac{\delta T}{T} = \frac{320}{5780} + \frac{5}{500} = 0,0554 + 0,01 = 0,0654$$

$$\delta B_3 = 0,0654 \times 11,65 = 0,762$$

$$\delta B_4 = \delta B_1 + \delta B_2 + \delta B_3 = 0,06 + 0,1 + 0,76 = \pm 0,92$$

Pour la réaction de formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ cristallisé ceci nous donne :

$$\Delta F_4^{\circ} T = - 216.100 \pm 150 + (71,33 \pm 0,92) T \text{ calories}$$

III.2.3.- ENTROPIE DE $\text{Be}(\text{OH})_2$ c

Dans la mesure où on admet que la variation de l'énergie libre de formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ peut être représentée par l'équation ci-dessus, il découle que la variation d'entropie de cette réaction est :

$$S \text{ Be}(\text{OH})_2 - S \text{ Be} - S \text{ O}_2 - S \text{ H}_2 = 71,33 \pm 0,92$$

$$S \text{ Be}(\text{OH})_2 \text{ c} = 2,28 + 49,02 + 31,21 - 71,33$$

$$S \text{ Be}(\text{OH})_2 \text{ c} = 11,18 \pm 0,97 \text{ e.u.}$$

$$\text{Où } S \text{ Be} = 2,28 \pm 0,02$$

$$S \text{ O}_2 = 49,02 \pm 0,01$$

$$S \text{ H}_2 = 31,21 \pm 0,02$$

- Comparaison de l'entropie de l'hydroxyde de béryllium avec celle d'autres hydroxydes

Nous avons tracé les courbes de variation de l'entropie standard des hydroxydes en fonction du numéro atomique ou du poids atomique de l'élément considéré.

La comparaison n'est toutefois admissible que pour les atomes bivalents et particulièrement ceux dont les sous couches électroniques internes sont saturées. Nous avons pour

$$S_{298}^{\circ} \text{ Mg} (\text{OH})_2 = 15,1$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 18,2$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 = 19$$

$$\text{Ni}(\text{OH})_2 = 19$$

$$\text{Mn}(\text{OH})_2 = 21,1$$

$$\text{Cd}(\text{OH})_2 = 22,8$$

$$\text{Pt}(\text{OH})_2 = 26,5$$

Sur les figures 3 et 4 on peut voir que la valeur obtenue pour $\text{Be}(\text{OH})_2$ s'inscrit correctement dans l'ensemble des autres entropies.

Certaines tentatives ont été faites pour déterminer théoriquement l'entropie de $\text{Be}(\text{OH})_2$. En comparant les rayons ioniques des cations bivalents on peut par extrapolation estimer l'entropie de l'ion Be^{++} à -50 cal/degré ion gramme (14). La mesure du produit de solubilité de l'hydroxyde conduit à la valeur 13,3 pour l'entropie de ce corps. Cette valeur portée sur les figures 3 et 4 paraît un peu surestimée. Notre valeur expérimentale semble former avec celles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un ensemble plus cohérent.

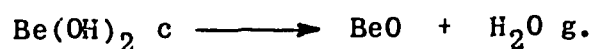
III.3.- ETUDE DU SYSTEME $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{BeO} - \text{H}_2\text{O}$

L'obtention aisée de conditions d'équilibre facilement contrôlables, en particulier pour ce qui est de la pression de vapeur d'eau dans la réaction 3, a rendu possibles les calculs précédents.

Il est cependant très intéressant d'analyser le comportement de ce système à trois composants chimiques dans des conditions d'état différentes de celles décrites précédemment.

III.3.1.- DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{Be}(\text{OH})_2$ c

A l'aide des résultats précédents, nous pouvons étudier la réaction [5]



$$\Delta F_5^{\circ} T = \sum \Delta F_T^{\circ} \text{ de formation à partir des éléments}$$

$$\Delta F_2^{\circ} T \text{ BeO} = -142.900 \pm 150 + (23,13 \pm 0,1) T$$

$$\Delta F_6^{\circ} T \text{ H}_2\text{O g} = -58.850 \pm 10 + (13,12 \pm 0,02) T \text{ (réf. 13)}$$

$$-\Delta F_4^{\circ} T \text{ Be}(\text{OH})_2 = +216.100 \pm 150 - (71,33 \pm 0,92) T$$

| | | | | | | |
|------------------------|---|----------|---|-----|---|------------------|
| $\Delta F_5^{\circ} T$ | = | + 14.350 | ± | 310 | - | (35,08 ± 1,04) T |
|------------------------|---|----------|---|-----|---|------------------|

Dans ces conditions la température à laquelle la réaction de décomposition doit se poursuivre de façon spontanée serait théoriquement

$$T = \frac{14.350}{35,08} = 410^{\circ}\text{K} = 137^{\circ}\text{C}.$$

Cette valeur n'est pas entièrement aberrante bien que l'accumulation successive des erreurs donne pour ce résultat une imprécision de $\pm 21^{\circ}\text{C}$. En effet, l'expérience a montré que dans certains cas d'hydroxydes imparfaitement cristallisés le début de décomposition apparaît vers 150°C .

Nous pouvons tenter une autre comparaison.

FRICKE et WULLHORST étudiant la dissociation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ ont trouvé des tensions de vapeur variables suivant la nature physique de l'hydroxyde et la température de calcination de BeO .

Pour la forme β qui nous intéresse ces auteurs trouvent 2,5 et 7,7 mm de mercure, suivant que la température de calcination de l'oxyde utilisé est 400°C ou 600°C .

L'application de la formule obtenue pour $\Delta F_5 T$ donne une valeur comprise entre 0,25 et 1,67 mm de mercure, ce qui est un résultat assez satisfaisant.

Nous avons porté sur la figure n° 5 la pression de vapeur de l'eau saturée et celle de l'eau produite par la réaction [5]. Nous voyons que la première demeure supérieure jusqu'à environ 500°K . C'est là le fait essentiel permettant aux transformations amorphe \rightarrow alpha \rightarrow bêta, de se produire, car en présence d'eau liquide la réaction de décomposition a un ΔF_T positif et n'évolue pas de façon spontanée.

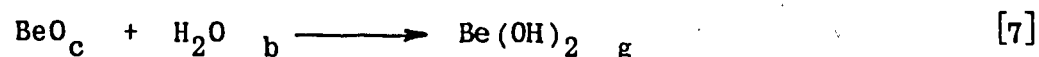
(Il s'agit de la réaction inverse de la réaction 3)

$$\Delta F_3 T = - 5.780 \pm 320 + (11,65 \pm 0,752) T$$

III.3.2.- REACTION DE LA GLUCINE AVEC LA VAPEUR D'EAU

Des travaux importants ont été réalisés dans ce domaine, en particulier à Saclay par la Section d'Etude des Réfractaires (7).

Reprenant les travaux de Seifert-Grossweiner et ceux de Young, Morize et ses collaborateurs ont déterminé la variation de la constante d'équilibre K_p de la réaction



Les valeurs obtenues par les différents expérimentateurs divergent légèrement car il est difficile de savoir si l'équilibre de la réaction est atteint dans le courant gazeux qui s'écoule sur l'oxyde chauffé.

Pour la réaction [7] Grossweiner trouve

$$\begin{array}{l} \Delta F_T = 41.500 - 7,45 T \\ \text{Pour Young} \quad \Delta F_T = 42.500 - 9,44 T \\ \text{Pour Morize} \quad \Delta F_T = 49.400 - 15,4 T \end{array}$$

Les écarts entre ces différentes fonctions proviennent de ce qu'elles représentent en fait les écarts entre les énergies de formation des trois composants de la réaction.

Si nous suivons le chemin inverse de celui parcouru précédemment, nous pouvons déterminer l'énergie libre de formation de $\text{Be}(\text{OH})_2$ gaz pour chaque groupe de mesures.

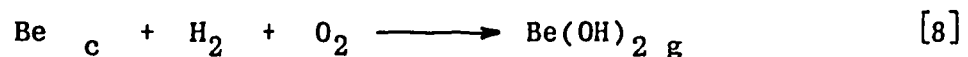
Ceci nous donne :

$$\begin{array}{l} \text{Pour Seifert} \quad \Delta F_{8T}^\circ = - 160.250 + 28,80 T \text{ calories} \\ \text{Pour Young} \quad \Delta F_{8T}^\circ = - 159.250 + 26,81 T \text{ calories} \\ \text{Pour Morize} \quad \Delta F_{8T}^\circ = - 152.350 + 20,85 T \text{ calories} \end{array}$$

Ce qui donne à 1673°K

$$- 112.070 \quad - 114.400 \quad \text{et} \quad - 117.470 \text{ calories}$$

pour la réaction [8]



Nous avons une certaine compensation des termes négatifs les plus grands par des termes positifs les plus importants.

Ces valeurs sont parfaitement comparables si on tient compte du fait qu'elles proviennent d'expériences menées dans des conditions de températures où les mesures précises sont particulièrement délicates (fig. 6).

III.3.3.- CORRODABILITE DE LA GLUCINE

A partir des énergies libres de formation de $\text{Be(OH)}_2 \text{ c}$ et $\text{Be(OH)}_2 \text{ g}$, il existe un calcul qu'il est tentant de faire. C'est celui de la détermination de la température théorique de sublimation de Be(OH)_2 cristallisé, c'est-à-dire la température à laquelle l'hydroxyde se sublimerait s'il ne s'était pas décomposé auparavant.

Bien qu'il semble en être autrement, cette détermination ne présente pas un intérêt purement spéculatif, car on peut en tirer deux résultats importants :

1°/ Pour la réaction [9] $\text{Be(OH)}_2 \text{ c} \longrightarrow \text{Be(OH)}_2 \text{ g}$

- avec Seifert $\Delta F_{9 \text{ T}} = + 55.850 - 42,3 \text{ T}$

- avec Young $\Delta F_{9 \text{ T}} = + 56.850 - 44,3 \text{ T}$

- avec Morize $\Delta F_{9 \text{ T}} = + 63.750 - 50,26 \text{ T}$

ce qui conduit aux températures de sublimation théoriques 1320°K, 1283°K, 1268°K, soit 1020° \pm 30° centigrades.

Ceci montre l'homogénéité des mesures effectuées sur Be(OH)_2 gaz (voir figure n° 6).

2°/ Ce résultat n'est probablement pas sans rapport avec le fait que la corrosion de la glucine s'amorce aux environs de 1100°C (réf. 9). Il est possible que le complexe $[\text{BeO} - \text{H}_2\text{O}]_n$ qui donne naissance à $\text{Be(OH)}_2 \text{ g}$ soit lié à la formation momentanée de $\text{Be(OH)}_2 \text{ c}$ susceptible de se sublimer. Le mécanisme de la corrosion s'effectuerait en deux temps : formation initiale de Be(OH)_2 solide sur la matrice d'oxyde, puis sublimation de l'hydroxyde retrouvé dans les gaz sous forme de Be(OH)_2 gazeux.

Sur la figure 7 nous avons rassemblé l'ensemble des résultats concernant ce système à 5 phases.

Les points A. B. C. et D. de la figure sont caractéristiques des équilibres étudiés.

Les points B. et C. ont été définis précédemment.

Le point A. correspond à l'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique et le point D. à la sublimation de Be(OH)_2 .

CONCLUSION

Au cours des calculs suivant l'étude expérimentale nous avons été amenés à faire quelques approximations.

En premier lieu nous avons admis la linéarité de ΔF en fonction de T. Ceci suppose un ΔS constant quel que soit T. On peut accepter cette hypothèse quand il n'y a pas de changement d'état de l'un des composants de la réaction. Par ailleurs, nous n'avons pas tenu compte des légers écarts d'énergie libre qu'entraînent les variations de pression sur les solides $\text{Be}(\text{OH})_2$ et BeO . Ils sont très faibles vis à vis des erreurs rencontrées au cours des calculs.

La méthode que nous avons employée pour cette étude nous a conduits à l'entropie de $\text{Be}(\text{OH})_2$ solide. Il ne fait pas de doute que les procédés usuels de détermination de l'entropie à partir de la variation de C_p en fonction de T fournissent des résultats plus précis; cependant notre mesure qui est liée à la décomposition de l'hydroxyde de béryllium présente l'avantage d'être utilisable sans ambiguïté pour la compréhension de cet autre phénomène très voisin qu'est l'action de l'eau sur la glucine à haute température.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer notre gratitude envers Monsieur GUILLEMAUD, du Service de Minéralogie, qui effectua l'ensemble des analyses cristallines citées dans ce mémoire.

-0-

-0-

-0-

B I B L I O G R A P H I E

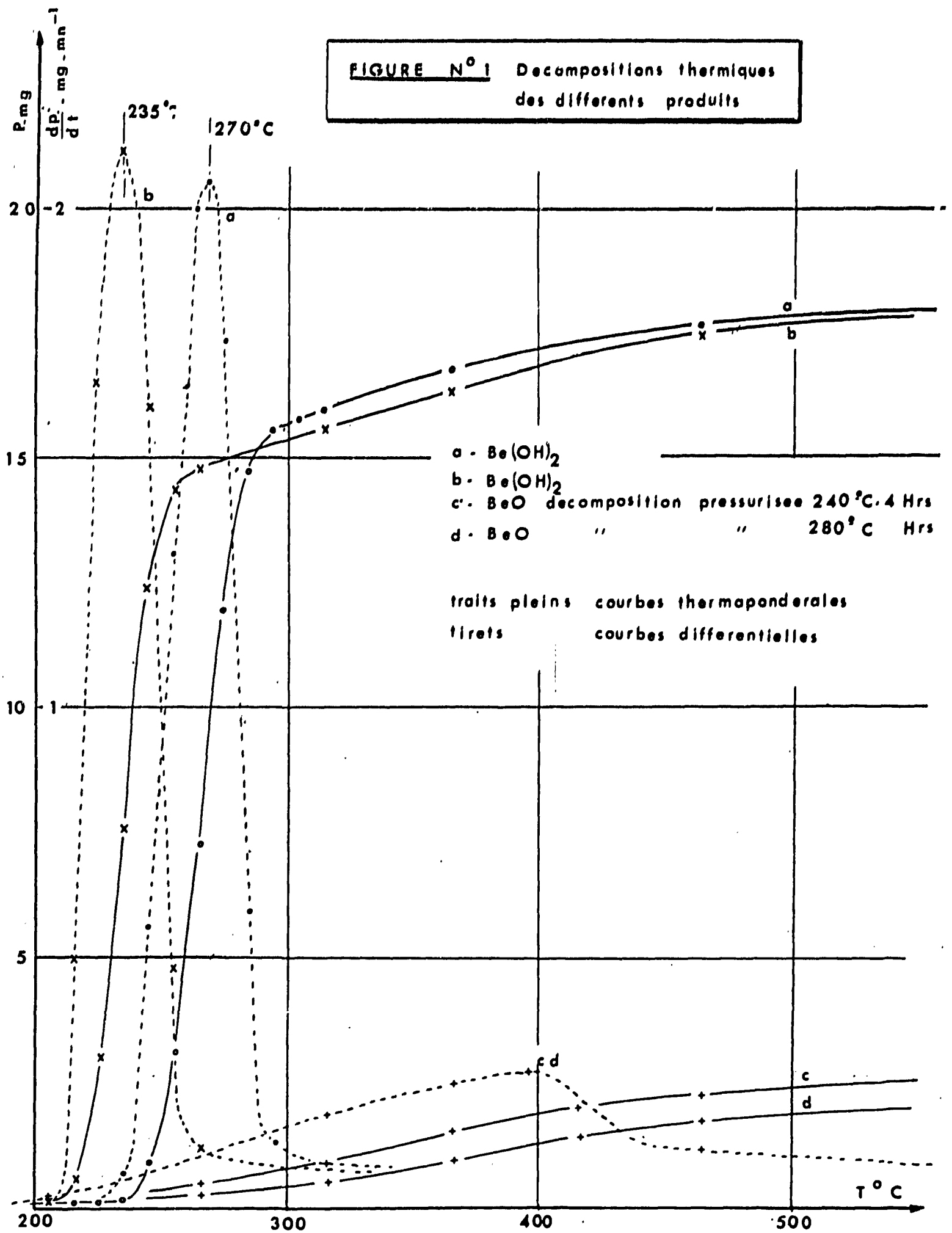
- (1) FRICKE et WULLHORST - Z anorg. Chem. 205 - 127 - 1932
- (2) FRICKE et SEVERIN - Z anorg. Chem. 205 - 287 - 1932
- (3) TEREM - Rev. Fac. Sci. Istamboul. 8. A - 99 - 1943
- (4) DOMINE-BERGES - Ann. Chim. [12] - 5 - 106 - 1960
- (5) GROSSWEINER-SEIFERT - J. Am. Chem. Soc. 74. p. 2701 (1952)
- (6) YOUNG - NAA - SR - 4446
- (7) MORIZE-ROUDIER-BISSON - DM/948
- (8) AUSTERMAN-HOPKINS - NAA - SR - 6420
- (9) CAILLAT-ELSTON - Rapport CEA N° 984 - A/CONF. 15/P.1147
- (10) LIVEY-BRETT-DENTON-MURRAY - AERE M/R 1794
- (11) ARMEL GUILLEMAUT et ALFRED LECOCQ - C.R. Acad. Sci. Paris, 257, 1260-62
- (12) Tables de MOLLIER - E. SCHMIDT
- (13) Contributions to the data on theoretical metallurgy
JAMES P. COUGHLIN - B. 542. Bureau of mines.
- (14) W.M. LATIMER - Oxidation potentials -
Prentice Hall N.Y. - 1938

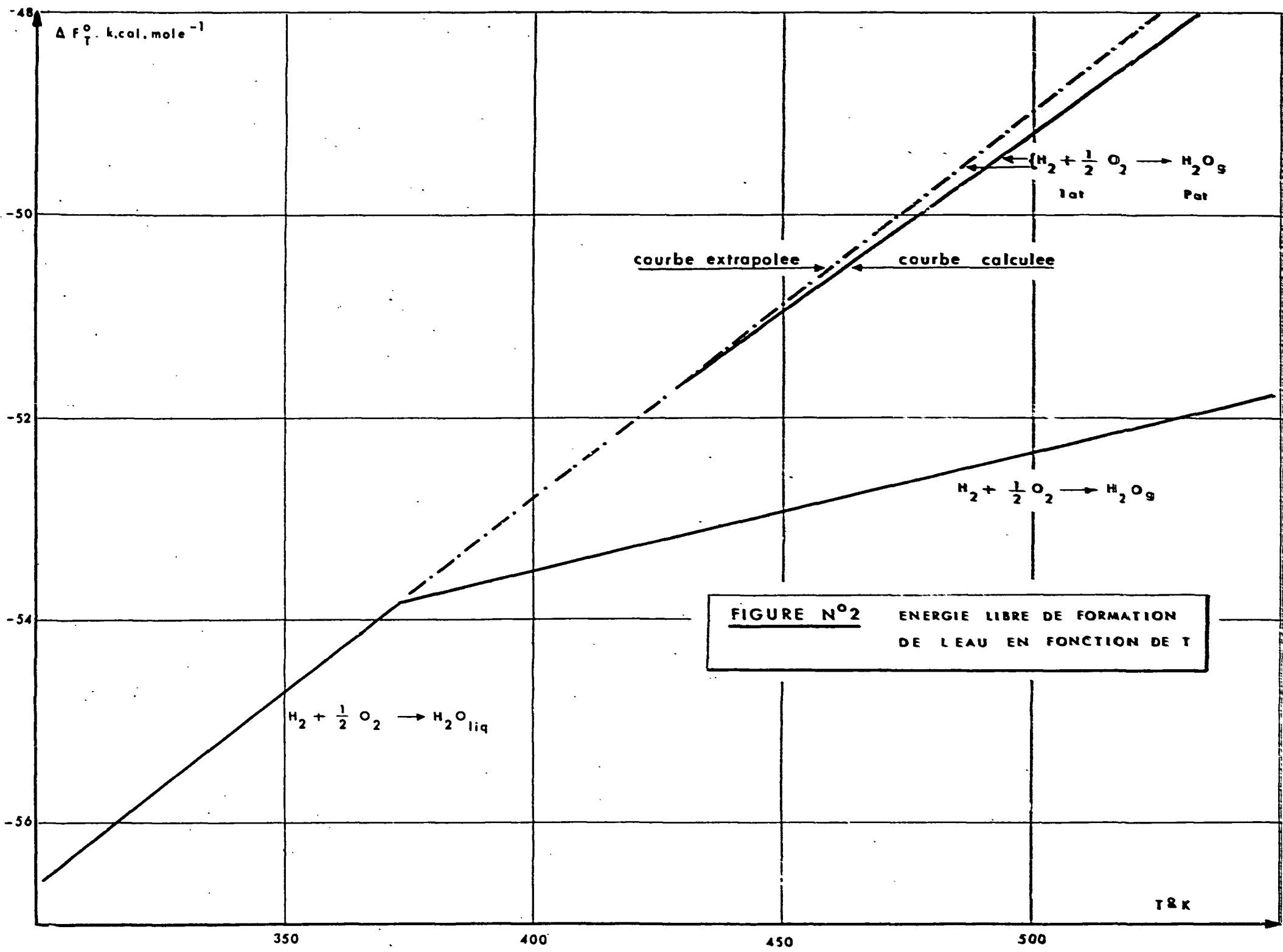
x

x

x

FIGURE N° 1 Decompositions thermiques des differents produits





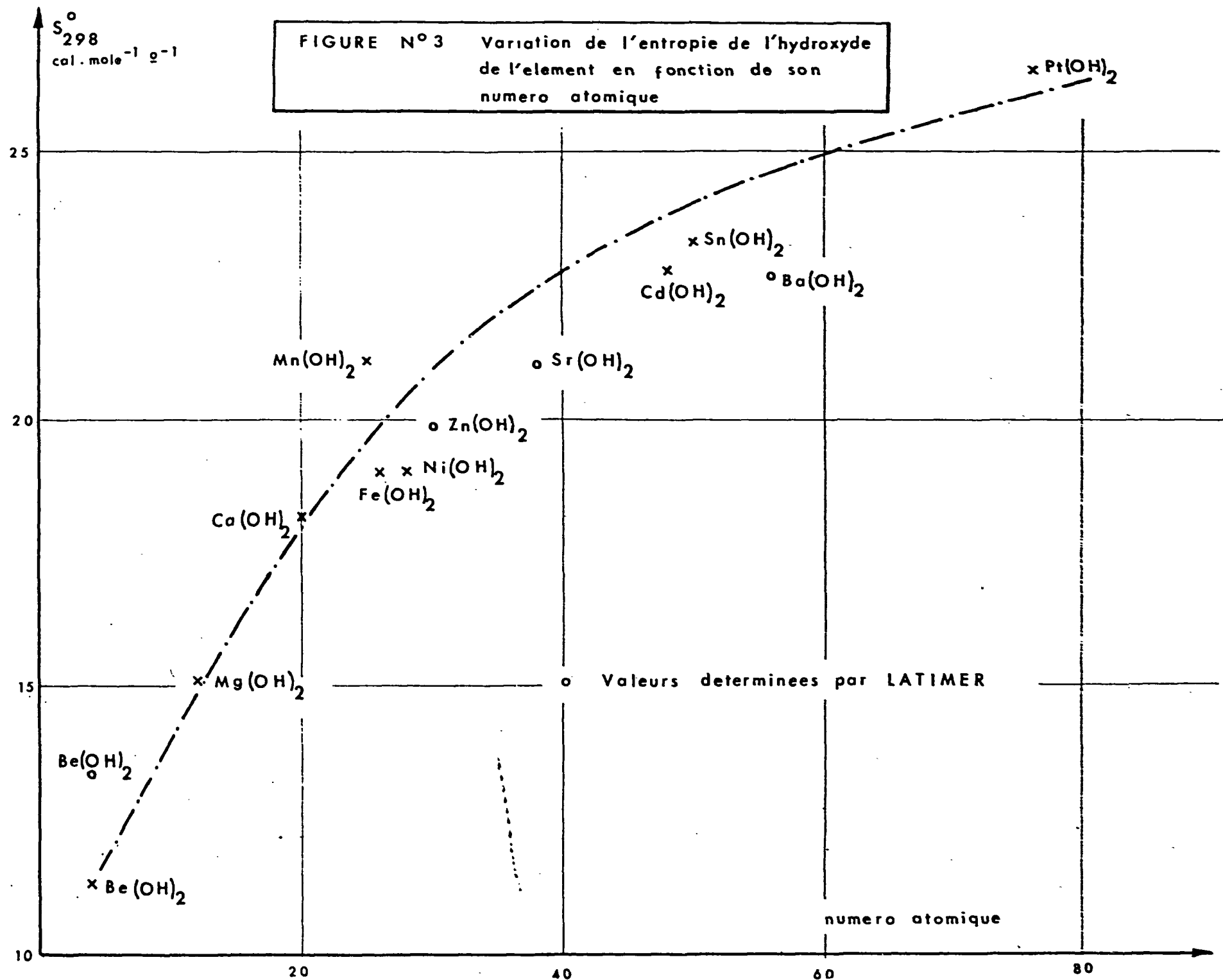
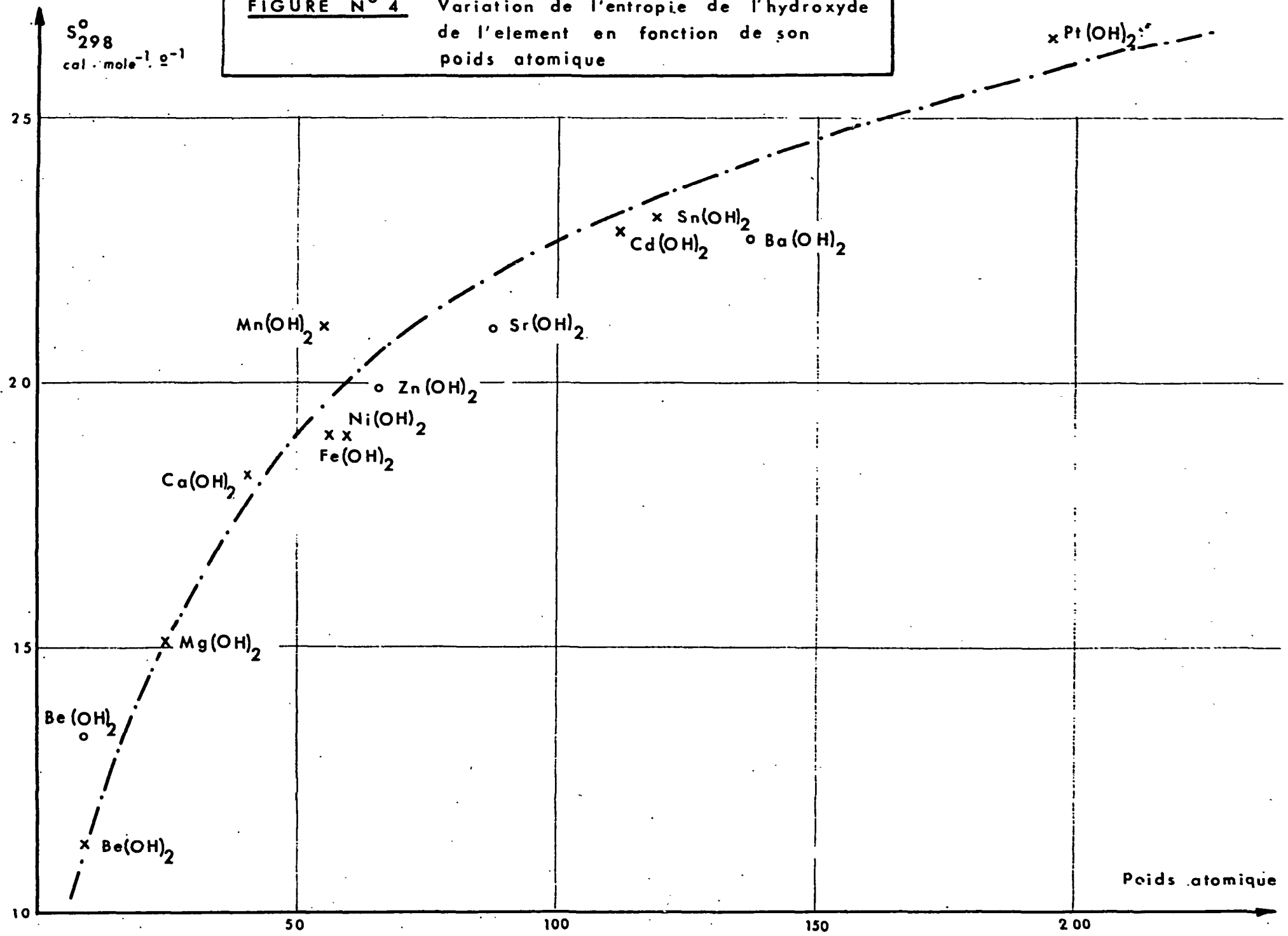
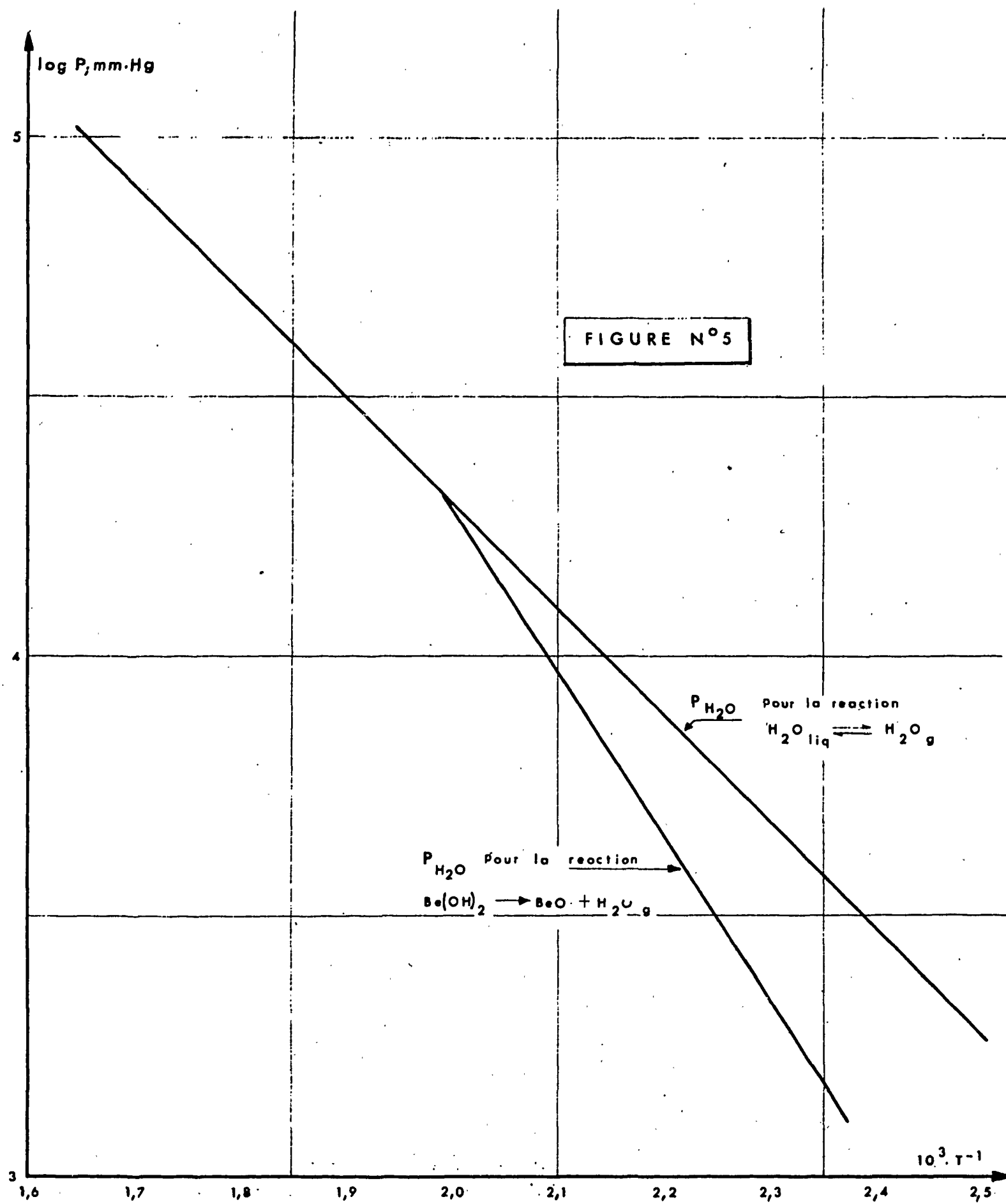


FIGURE N° 4 Variation de l'entropie de l'hydroxyde de l'element en fonction de son poids atomique





ΔF_T^0 : kcal.mole⁻¹
de formation de Be(OH)₂ crist.
et de Be(OH)₂ gaz.

FIGURE N° 6

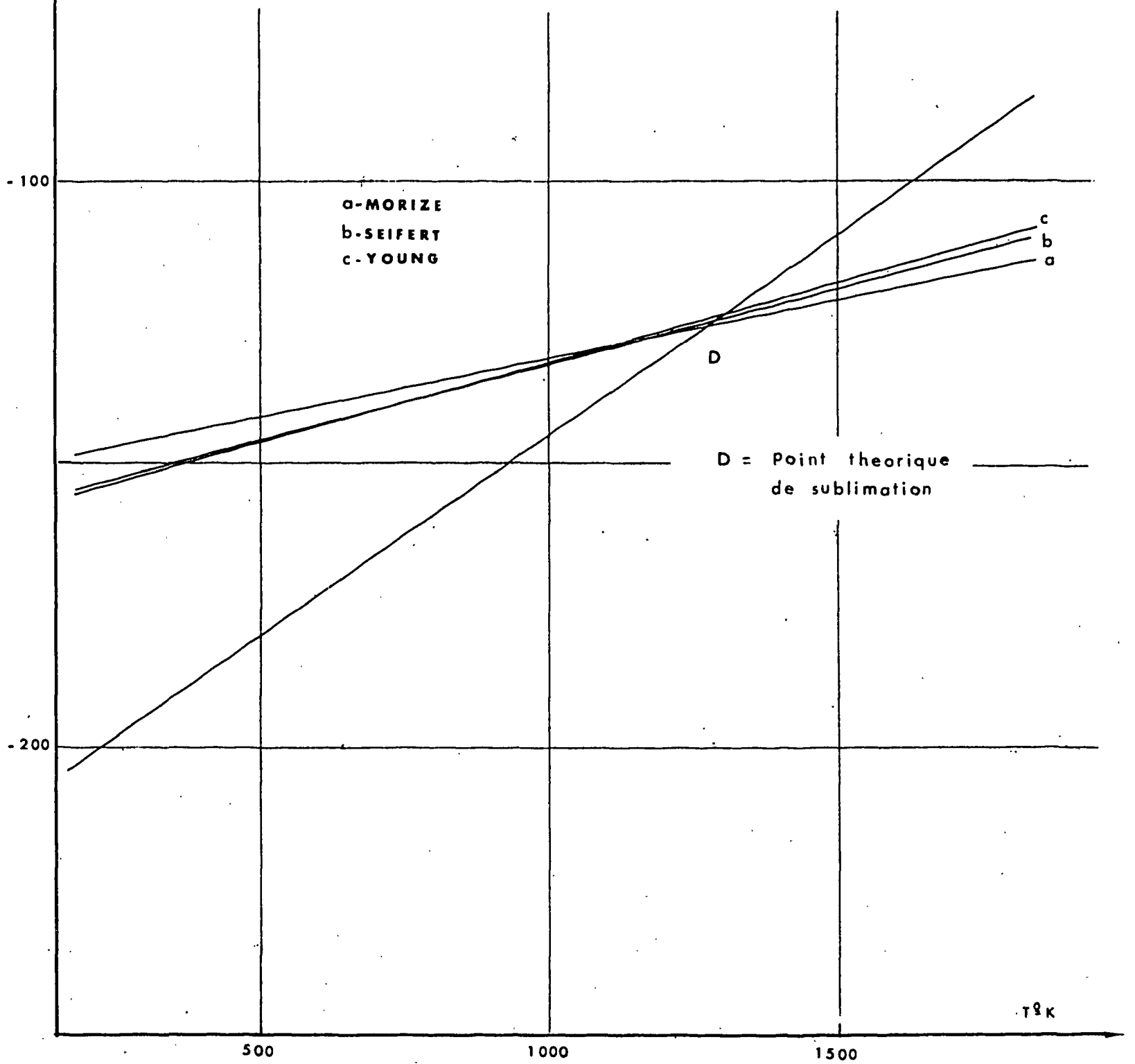
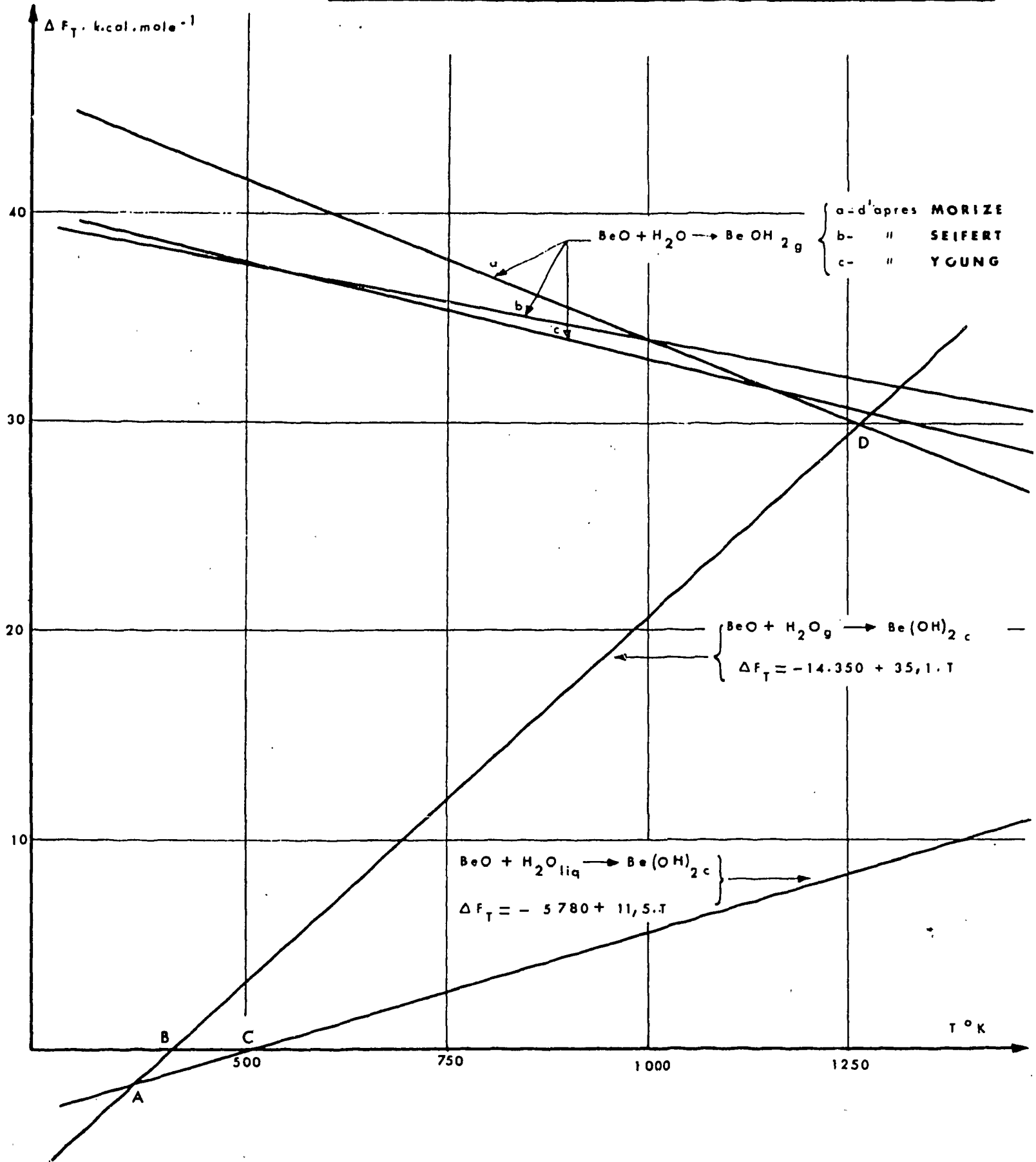
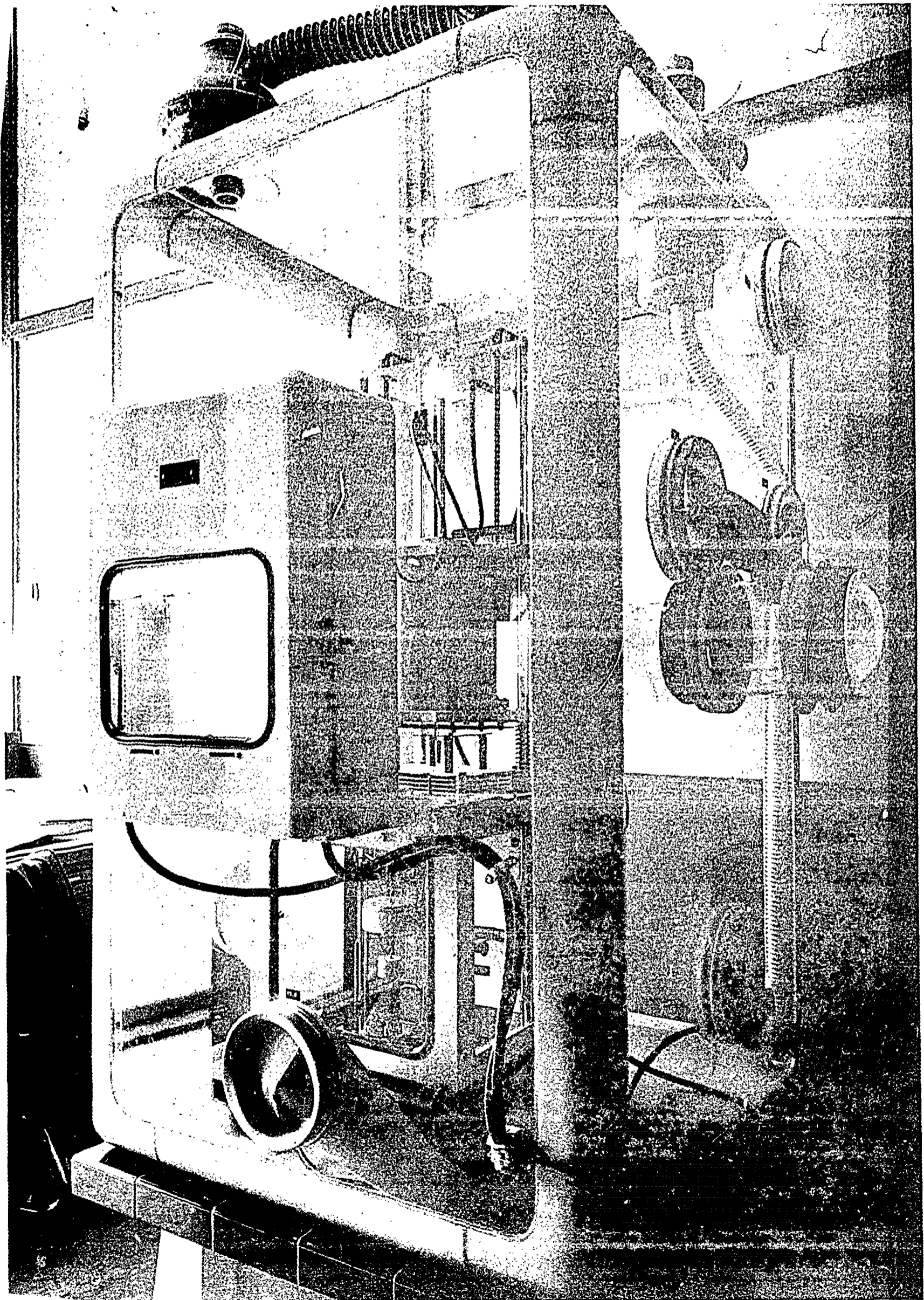


FIGURE N° 7 VARIATION D'ENERGIE LIBRE DES REACTIONS.
 SYSTEME: - BeO - Be(OH)_{2g} - Be(OH)_{2c} - H₂O_g - H₂O_{liq}





FINN