

---

# Cinétique hétérogène 3

*mécanismes et réactivité*

Michel Soustelle

*Hermès*

*Lavoisier*

---

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Avant-propos</b> . . . . .	11
<b>Notations et symboles</b> . . . . .	15
<b>Chapitre 1. Réactions de décomposition des solides</b> . . . . .	19
1.1. Classifications des décompositions . . . . .	20
1.1.1. Classification selon le signe de l'enthalpie . . . . .	20
1.1.2. Classification selon l'origine de la molécule gazeuse . . . . .	20
1.1.2.1. La molécule de gaz est préformée dans le solide initial. . . . .	20
1.1.2.2. La molécule de gaz est produite par une décomposition . . . . .	20
1.1.2.3. La molécule de gaz est le résultat d'une synthèse . . . . .	21
1.2. Mesure de l'avancement par la variation de la masse . . . . .	21
1.2.1. Solides stœchiométriques . . . . .	22
1.2.2. Le solide formé n'est pas stœchiométrique. . . . .	23
1.2.3. Le solide initial n'est pas stœchiométrique. . . . .	24
1.3. Résultats expérimentaux observés. . . . .	26
1.3.1. Courbes de vitesse et d'avancement avec le temps . . . . .	26
1.3.2. Influences des pressions de gaz . . . . .	27
1.3.2.1. Gaz produit par la réaction. . . . .	27
1.3.2.2. Effet Smith-Topley sur l'influence de la vapeur d'eau dans les déshydratations . . . . .	28
1.3.2.3. Gaz étrangers à la réaction. . . . .	29
1.3.3. Influence de la température . . . . .	29
1.3.4. Décompositions non isothermes . . . . .	30
1.3.4.1. Décompositions en programmation de température . . . . .	30
1.3.4.2. Analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) . . . . .	31
1.4. Cinétiques de croissance de décomposition des solides . . . . .	32
1.4.1. Analyse qualitative de la croissance. . . . .	33
1.4.2. Mécanisme de croissance fondamental par diffusion gazeuse. . . . .	34

1.4.2.1. Les hypothèses du modèle . . . . .	34
1.4.2.2. Formulation du modèle. . . . .	35
1.4.2.3. Résolution du mécanisme . . . . .	35
1.4.2.4. Les résultats du modèle par diffusion gazeuse . . . . .	38
1.4.2.5. Influence des gaz étrangers à la réaction . . . . .	40
1.4.2.6. Le modèle de décomposition catalysée par la vapeur d'eau . . . . .	41
1.4.3. Mécanisme de croissance fondamental par diffusion de défauts . . . . .	43
1.4.4. Effet Smith-Topley . . . . .	45
1.5. La germination en décomposition des solides. . . . .	49
1.5.1. L'approche expérimentale de la germination . . . . .	49
1.5.1.1. La méthode d'observation microscopique. . . . .	49
1.5.1.2. Les méthodes d'analyse de la courbe cinétique . . . . .	50
1.5.2. Exemple de la déshydroxylation de la kaolinite . . . . .	51
1.5.3. La germination et l'effet Smith-Topley . . . . .	55
1.6. Les courbes cinétiques globales . . . . .	55
1.7. Influence de la granulométrie . . . . .	56
1.8. Croissance normale et anormale. . . . .	58
<b>Chapitre 2. Réactions entre solides . . . . .</b>	<b>61</b>
2.1. Classification des réactions entre solides. . . . .	62
2.1.1. Réactions d'addition simple. . . . .	62
2.1.2. Réactions d'addition-décomposition . . . . .	62
2.1.3. Réactions d'addition accompagnée d'une oxydo-réduction . . . . .	63
2.1.4. Réactions d'échange ou de double décomposition . . . . .	63
2.2. Les hypothèses de la modélisation . . . . .	64
2.3. Le suivi expérimental des réactions. . . . .	65
2.4. Réactivité des réactions entre solides. . . . .	66
2.4.1. Position du problème et approche expérimentale . . . . .	66
2.4.2. Structures des mécanismes réactionnels de croissance . . . . .	67
2.4.2.1. Etude des réactions d'addition simple . . . . .	68
2.4.2.2. Etude des réactions avec oxydo-réduction . . . . .	75
2.4.2.3. Etude des réactions avec décomposition. . . . .	75
2.4.2.4. Réactions de double décomposition . . . . .	76
2.4.3. Expression des réactivités, exemple : réaction du dioxyde de titane avec le carbonate de baryum . . . . .	77
2.4.3.1. Mécanisme de croissance . . . . .	77
2.4.3.2. Réactivité et influence des pressions partielles des gaz . . . . .	79
2.5. Réactance des réactions entre solides en poudres. . . . .	80
2.5.1. Les problèmes de configuration . . . . .	80
2.5.1.1. Modélisations géométriques de l'empilement des grains d'un mélange. . . . .	81
2.5.1.2. Méthode d'étude. . . . .	84
2.5.2. Réactance à l'échelle de deux grains . . . . .	87
2.5.3. Réactance à l'échelle d'une cellule granulaire . . . . .	89

2.5.3.1. Cas limite de croissance lente en régimes d'interfaces . . . . .	89
2.5.3.2. Cas limite de croissance lente en régime de diffusion d'un constituant . . . . .	95
2.5.3.3. Cas limite de croissance lente en régime de contre-diffusion de deux constituants . . . . .	95
2.5.3.4. Cas de germination-croissance à développement interne limitée par une étape d'interface interne. . . . .	102
2.5.4. Réactances à l'échelle de la poudre . . . . .	105
2.5.4.1. Passage de la cellule à la poudre . . . . .	105
2.5.4.2. Approche globale, influence des paramètres de configuration. . . . .	112
2.6. Conclusion . . . . .	115
<b>Chapitre 3. Réactions gaz-solide . . . . .</b>	<b>117</b>
3.1. Classification des réactions gaz-solide . . . . .	118
3.1.1. Classe 1 : les réactions de synthèse . . . . .	118
3.1.2. Classe 2 : les réactions de double décomposition . . . . .	118
3.2. Réactions gaz-métaux purs . . . . .	120
3.2.1. Les données expérimentales dans l'oxydation des métaux . . . . .	121
3.2.1.1. Avancement et vitesse de réaction . . . . .	121
3.2.1.2. Principales lois cinétiques . . . . .	121
3.2.1.3. Interprétation des lois cinétiques en fonction du temps . . . . .	125
3.2.1.4. Influence de la température sur les vitesses . . . . .	126
3.2.1.5. Influence de la pression du gaz sur la vitesse . . . . .	128
3.2.1.6. Nature et structure des produits formés . . . . .	129
3.2.2. Zones réactionnelles et réactions élémentaires. . . . .	129
3.2.2.1. Analyse d'une réaction . . . . .	129
3.2.2.2. Nature et modèle de la phase adsorbée . . . . .	130
3.2.2.3. Nature des particules diffusantes et des réactions d'interface . . . . .	131
3.2.2.4. Réactivité des étapes élémentaires chimiques . . . . .	138
3.2.2.5. Pression de gaz en équilibre avec le métal et le produit formé. . . . .	140
3.2.3. Régimes purs d'interface . . . . .	141
3.2.3.1. Les lois cinétiques dues aux régimes d'interface. . . . .	141
3.2.3.2. Exemple de l'oxydation de l'uranium en régimes d'interface . . . . .	142
3.2.3.3. Conclusions sur les réactivités en régimes purs d'interface . . . . .	145
3.2.4. Régimes purs de diffusion. . . . .	145
3.2.4.1. Vitesse spécifique et réactance en régime de diffusion . . . . .	145
3.2.4.2. Flux de diffusion et champ électrique . . . . .	146
3.2.4.3. Diffusion normale : étude des couches épaisses . . . . .	148
3.2.4.4. Croissance limitée par une diffusion gênée . . . . .	149
3.2.4.5. Diffusion dans des films d'épaisseur intermédiaire . . . . .	150
3.2.4.6. Croissance de films minces . . . . .	151
3.2.4.7. Croissance de films très minces. . . . .	151
3.2.4.8. Exemple de l'oxydation de l'uranium en régime de diffusion normale . . . . .	152

3.2.4.9. Récapitulatif des régimes purs de diffusion . . . . .	153
3.2.5. Les régimes mixtes . . . . .	154
3.2.5.1. Régime mixte de réactions d'interfaces interne et externe . . . . .	154
3.2.5.2. Régime mixte de diffusion à travers la couche formée et de réaction d'interface externe . . . . .	157
3.3. Processus de croissance dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène . . . . .	161
3.3.1. Mécanisme par diffusion des gaz dans les pores . . . . .	161
3.3.1.1. Mécanisme général . . . . .	161
3.3.1.2. Oxyde n à lacunes anioniques . . . . .	162
3.3.1.3. Oxyde n à cations interstitiels . . . . .	164
3.3.1.4. Oxyde p à lacunes cationiques . . . . .	165
3.3.1.5. Oxyde p à anions interstitiels . . . . .	166
3.3.2. Mécanisme par diffusion de défauts en phase solide . . . . .	166
3.3.2.1. Schéma général du mécanisme . . . . .	166
3.3.2.2. Exemple de la réduction de l'oxyde ferrique . . . . .	167
3.3.3. Conclusion sur la réduction des oxydes par l'hydrogène . . . . .	169
3.3.4. Exemple de la réduction d'un oxyde d'uranium . . . . .	170
3.4. Processus de croissance dans l'oxydation des métaux par la vapeur d'eau . . . . .	172
3.4.1. Approche générale du mécanisme . . . . .	172
3.4.2. Oxyde formé à cations interstitiels . . . . .	173
3.4.3. Oxyde formé à lacunes anioniques . . . . .	174
3.4.4. Oxyde formé à lacunes cationiques . . . . .	175
3.4.5. Oxyde formé à anions interstitiels . . . . .	175
<b>Chapitre 4. Transformations de solutions solides . . . . .</b>	<b>179</b>
4.1. Généralités sur les transformations de solutions solides . . . . .	179
4.1.1. Les différents types de transformations de solutions solides . . . . .	179
4.1.1.1. Réaction sélective d'un constituant de la solution . . . . .	179
4.1.1.2. Réactions simultanées des deux constituants de la solution . . . . .	179
4.1.2. Les variations de concentrations en phase solide . . . . .	180
4.1.2.1. Conséquence sur l'expression des réactivités . . . . .	180
4.1.2.2. Conséquence sur les phénomènes de stationnarité . . . . .	181
4.1.2.3. Conséquence sur le test du $\phi E$ (paragraphe 4.4.2, volume 2) . . . . .	181
4.2. Réactions d'oxydation des alliages métalliques . . . . .	182
4.2.1. L'oxydation sélective des alliages binaires monophasés . . . . .	183
4.2.1.1. Conditions thermodynamiques de l'oxydation sélective des alliages monophasés . . . . .	183
4.2.1.2. Diffusions dans l'alliage au cours de l'oxydation sélective . . . . .	185
4.2.1.3. Les lois cinétiques de l'oxydation sélective externe . . . . .	188
4.2.2. Oxydation interne des alliages binaires monophasés . . . . .	197
4.2.2.1. Modèle quantitatif de l'oxydation interne . . . . .	197
4.2.2.2. Passage de l'oxydation interne à l'oxydation sélective externe . . . . .	203

4.2.3. Oxydation des alliages binaires monophasés avec miscibilité des composés formes . . . . .	207
4.2.3.1. Effets qualitatifs dus à la présence d'éléments d'addition dans l'oxyde . . . . .	208
4.2.3.2. Exemples de calculs quantitatifs . . . . .	209
4.2.3.3. Détermination de la concentration en élément d'addition dans l'oxyde . . . . .	212
4.2.4. Oxydation des alliages binaires monophasés avec formation de deux couches d'oxydes superposées . . . . .	215
4.2.4.1. Position du problème et exemple de mécanisme . . . . .	215
4.2.4.2. Résolution dans le cas d'un régime pur de diffusion dans l'oxyde inférieur (le moins oxydable) . . . . .	216
4.3. Variations de la composition d'une solution solide avec formation de gaz. . . . .	218
4.3.1. Degré d'avancement et réactance . . . . .	218
4.3.2. Structure spatiale du modèle . . . . .	220
4.3.3. Le régime pur de diffusion . . . . .	221
4.3.4. Exemple : variation de la stœchiométrie d'un oxyde par action de l'hydrogène. . . . .	222
4.3.4.1. Régime limité par la fixation de l'hydrogène . . . . .	223
4.3.4.2. Régime limité par le départ d'eau . . . . .	224
4.3.4.3. Régime limité par la diffusion de l'oxygène . . . . .	224
4.3.4.4. Mesures expérimentales et influence des pressions de gaz . . . . .	225
4.4. Superposition d'une variation de stœchiométrie et d'une décomposition. . . . .	225
<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>229</b>