
Cinétique hétérogène 3

mécanismes et réactivité

Michel Soustelle

Hermès

Lavoisier

1.4.2.1. Les limites de croissance lente des produits de réaction 38
 1.4.2.2. Les limites de croissance des produits de réaction 39
 1.4.2.3. Résolution du mécanisme 40
 1.4.2.4. Les limites de croissance des produits de réaction 41
 1.4.2.5. Influence des gaz étrangers à la réaction 42
 1.4.2.6. Mécanisme de croissance fondamentale par diffusion gazeuse 43
 1.4.2.7. Mécanisme de croissance fondamentale par diffusion gazeuse 44
 1.4.2.8. Effet Smith-Topley 45
 1.4.2.9. Passage de la phase de croissance non isotherme à isotherme 46
 1.4.2.10. Approche globale du mécanisme de croissance 47
 1.4.2.11. Les méthodes d'observation microscopiques 48
 1.4.2.12. Les méthodes d'analyse de la courbe cinétique 49
 1.4.2.13. Exemple de la déshydratation de la kaolinite 50
 1.4.2.14. La déshydratation de la kaolinite 51
 1.4.2.15. La déshydratation de la kaolinite 52

Avant-propos 11

Notations et symboles 15

Chapitre 1. Réactions de décomposition des solides 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 fondamentale 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
Chapitre 2. Réactions entre solides	61
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
Chapitre 3. Réactions gaz-solide	117
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

Chapitre 4. Transformations de solutions solides 179

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 ϕE (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
Bibliographie	229