

---

# Cinétique hétérogène 3

*mécanismes et réactivité*

Michel Soustelle

*Hermes*

*Lavoisier*

---



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

#### 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 $\phi E$ (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>