

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

C. EYRAUD

Université de Lyon, France

INTRODUCTION

Les réactions dans les milieux hétérogènes semblent poser aux expérimentateurs des problèmes encore plus complexes que les réactions en milieu homogène. Par analogie avec ces dernières, il est d'usage d'exprimer les caractères cinétiques, de tout ou partie de la transformation étudiée, en terme "d'ordre réactionnel": ordre par rapport à un réactif ou un produit, voire par rapport à un catalyseur positif ou négatif.

Ces renseignements, déduits uniquement des variations de la masse respective des différentes phases, en fonction du temps, ne valent que pour des conditions expérimentales bien déterminées. Il est généralement difficile, sinon impossible, d'en déduire les mécanismes.

Pour accéder aux mécanismes réactionnels réels, il est nécessaire de mettre en oeuvre simultanément de nombreuses techniques d'étude du solide. L'équation cinétique doit alors traduire l'ensemble des hypothèses plausibles, compatibles avec toutes les données expérimentales.

Ce préambule pourrait se résumer simplement en changeant l'ordre des deux premiers mots qui forment le titre de notre exposé. Au lieu de "cinétique et mécanisme . . .", il vaudrait mieux dire "mécanisme et cinétique des réactions à l'état solide".

FACTEURS D'ÉVOLUTION

La complexité du problème apparaît déjà quand on cherche à préciser les facteurs qui déterminent l'évolution du système. Ce sont:

[1°] La diffusion

L'interpénétration des atomes de deux phases solides contiguës se fait par diffusion thermique. Par conséquent les surfaces de contact de ces phases jouent un rôle prédominant, comme d'ailleurs l'aptitude à la non-stoechiométrie, et d'une façon générale tous les défauts cristallins.

[2°] La germination

L'apparition spontanée d'une interface réactif-produit obéit à des lois particulières au système considéré et aux conditions expérimentales. Ces lois déterminent souvent les caractères cinétiques d'une partie de la réaction, et parfois même manifestent leurs effets pendant toute la durée de la réaction.

[3°] Les actes élémentaires

L'acte élémentaire le plus lent détermine la sensibilité à la température de la transformation considérée. Cette sensibilité s'exprime en "énergie d'activation". Lorsque cette dernière change brusquement, soit à certaines étapes de la réaction, soit pour certains domaines de température, les mécanismes élémentaires doivent être considérés comme différents.

Un grand nombre de facteurs influent sur les actes élémentaires. Ce sont par exemple certains éléments étrangers à la réaction, catalyseurs ou inhibiteurs. Ce sont également: la température, les contraintes mécaniques, les radiations ionisantes, les champs magnétiques ou électriques, *etc.* . . .

ESSAIS DE CLASSIFICATION

De nouvelles difficultés apparaissent lorsqu'on passe en revue, et qu'on cherche à classer les différents types de réactions à l'état solide. Un simple examen des communications retenues à ce congrès permet d'envisager trois rubriques suivant qu'on s'intéresse plus particulièrement à la nature chimique des phases en présence, aux mécanismes réactionnels, ou aux techniques expérimentales.

Le chimiste trouvera de nombreux exemples de systèmes évolutifs variés:

- (a) réactions de deux phases solides possédant au moins un élément distinct;
- (b) réactions mettant en jeu une phase gazeuse ou liquide comme réactif;
- (c) réactions au sein d'une même phase non stoechiométrique, sous l'effet d'un gradient de composition;
- (d) décomposition d'une phase solide;
- (e) transformations polymorphiques;
- (f) transformations structurales "ordre-désordre";
- (g) réaction entre cristaux contigus d'orientation différente (recristallisation d'un métal par exemple);
- (h) réaction entre grains contigus de phases identiques, se traduisant par une réduction de surface spécifique (frittage).

Le cinéticien, qui s'attache plus particulièrement à découvrir les mécanismes qui gouvernent l'évolution d'un système, trouvera dans les rapports présentés, des exemples de réactions contrôlées:

- (a) par le déplacement d'une interface réactionnelle à vitesse constante;
- (b) par la diffusion au sein d'une phase solide homogène;
- (c) par la diffusion entre interfaces réactionnelles en mouvement;
- (d) par la diffusion intergranulaire;
- (e) par la formation spontanée d'interfaces réactionnelles

Pour passer à la loi de vitesse, il est tenu compte de la coexistence possible de plusieurs mécanismes simultanés ou successifs, ainsi que de facteurs de forme:

(1°) géométrie des particules (grains en forme de sphères, de parallélépipèdes, de feuillets, *etc.* . . .);

(2°) courbe de distribution des dimensions de grains.

Enfin *l'analyste*, qui désire connaître les possibilités de certaines techniques

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

particulières dans le domaine des études cinétiques, relèvera au cours de nos séances des exemples concernant la mise en oeuvre des moyens suivants:

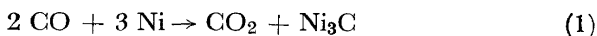
- (a) microscopie
- (b) diffraction des électrons
- (c) diffraction des rayons X
- (d) diffraction des neutrons
- (e) spectrométrie I.R.
- (f) manométrie
- (g) thermogravimétrie
- (h) traceurs radioactifs
- (i) méthode d'émanation
- (j) méthodes électrochimiques
- (k) magnétisme.

Je ne crois pas utile de discuter de l'intérêt de telle ou telle classification dans le cadre de cet exposé. Aussi me bornerai-je, à propos d'un exemple, à tracer les étapes d'une recherche de cinétique chimique. Je montrerai à cette occasion les indéterminations qui peuvent subsister malgré l'importance des moyens d'étude mis en oeuvre.

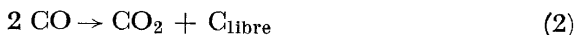
CARBURATION DU NICKEL

On sait que le système nickel-oxyde de carbone peut être le siège de trois réactions distinctes¹:

la carburation du métal



la dismutation de l'oxyde de carbone



la décomposition du carbure



Les courbes de la *Figure 1* montrent les domaines de température où les réactions (1) et (2) existent seules, et le domaine intermédiaire où les deux réactions se produisent successivement ou simultanément.

Proposons nous l'étude cinétique de la réaction (1)†.

Choix de la technique expérimentale

Les réactions (1) et (2) s'accompagnent d'une contraction de volume de 50 pour cent. La volumétrie paraît donc une méthode de choix pour suivre en continu la transformation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique.

† Les résultats qui suivent sont extraits de travaux effectués au laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, par Eyraud et Escoubès (thermogravimétrie), et par Eyraud et Faucher (volumétrie).

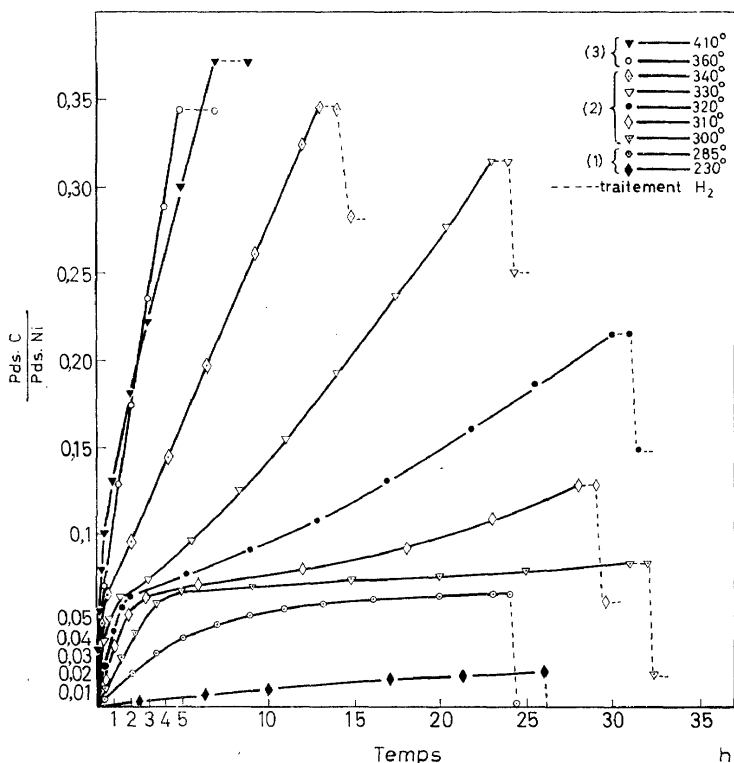


Figure 1. Les résultats d'essais thermogravimétriques dans l'intervalle 230–410°¹ (Reproduit avec la gracieuse permission de l'Académie des Sciences, Paris)

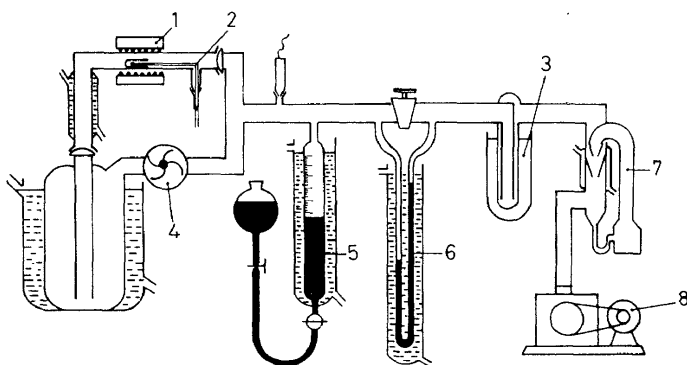
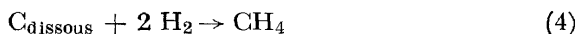


Figure 2. Volumetrie:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1: Four électrique | 5: Burette |
| 2: Thermocouple | 6: Manomètre |
| 3: Piège à azote liquide | 7: Pompe à diffusion de mercure |
| 4: Pompe à circulation de gaz | 8: Pompe à palette |

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

Elle ne peut cependant à elle seule rendre compte de l'état du carbone en phase solide: soit "carbone dissous" (sous forme de carbure, ou éventuellement et de façon très limitée en solution solide), soit "carbone libre". Il est nécessaire de lui associer une autre donnée, en l'occurrence la réduction sélective des deux formes de carbone, par l'hydrogène, selon les réactions:



La première s'effectue rapidement à température modérée (200° environ), la seconde à température beaucoup plus élevée (450° environ).

La *Figure 2* représente l'enceinte réactionnelle à volume fermé comportant une pompe à recyclage de gaz et les appareils manométriques et volumétriques.

Pour mener à bien cette étude on peut également faire appel à la thermogravimétrie². Le nickel seul étant ferromagnétique, il suffira de soumettre l'échantillon, à chaque étape de la réaction, à un champ magnétique convenable, pour apprécier l'importance relative des réactions (1) et (2).

État des réactifs

La carburation est une réaction très lente, qui conduit à une phase métastable à toute température. Si l'on désire transformer tout le nickel en carbure suivant la réaction (1), avant que les réactions (2) ou (3) ne se développent à leur tour, il est nécessaire que le métal soit à l'état extrêmement divisé. On prend par exemple du nickel "ex-formiate"³ d'une surface spécifique de l'ordre de 25 m²/g.

Par des essais préliminaires on constate que la vitesse de carburation ne varie pas avec la pression de l'oxyde de carbone entre 10 et 210 mm de mercure. Cela signifie que dans cet intervalle l'oxyde de carbone forme une couche chimisorbée saturée. Nous nous placerons donc dans ces conditions expérimentales particulièrement favorables, où l'ordre par rapport au réactif gazeux est nul.

État et rôle éventuel des produits

L'ordre est pratiquement nul par rapport à l'anhydride carbonique dans l'intervalle 25-210 mm de mercure.

Le carbone libre catalyse la réaction (3). Il est donc absolument indispensable, pour que les essais de carburation soient reproductibles, ou même tout simplement possibles, de ne jamais soumettre les échantillons de métal à des traitements thermiques préliminaires sous vide. Ceux-ci favoriseraient la formation de "carbone libre" à partir de toute espèce d'impureté carbonée. Tous les traitements thermiques de purification et de "normalisation" du nickel doivent être effectués sous hydrogène pur. Le carbone s'élimine alors à température modérée sans affecter sensiblement la surface spécifique du solide.

Interprétation des résultats expérimentaux

La *Figure 3*, sur laquelle sont portés les résultats d'essais volumétriques,

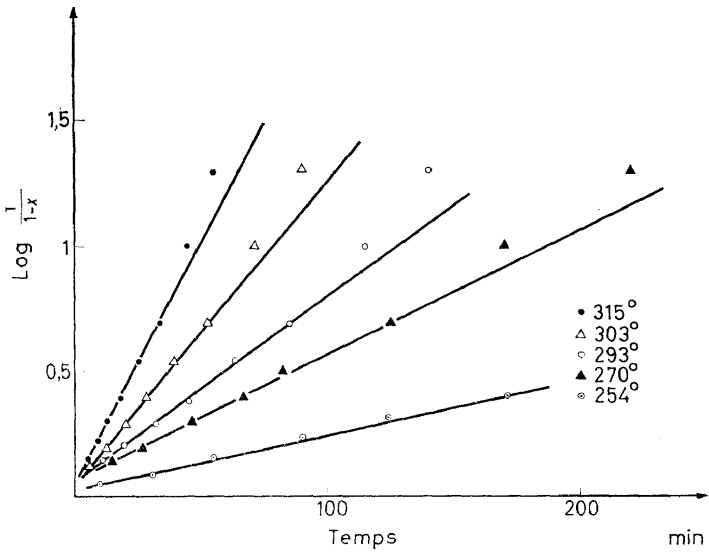


Figure 3. Les résultats d'essais volumétriques dans l'intervalle 254–315°

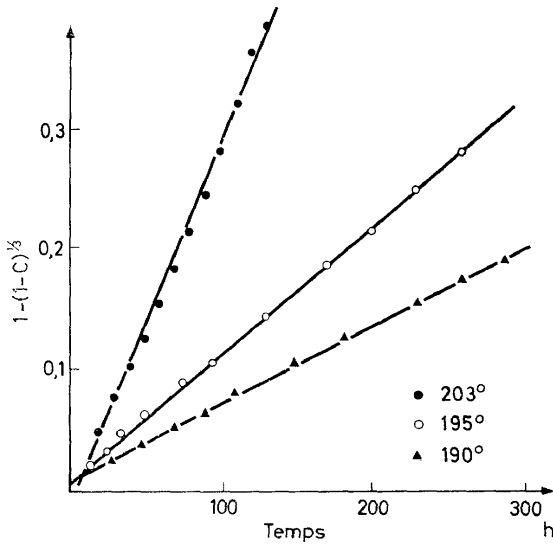


Figure 4. Les résultats d'essais thermogravimétriques dans l'intervalle 190–203°

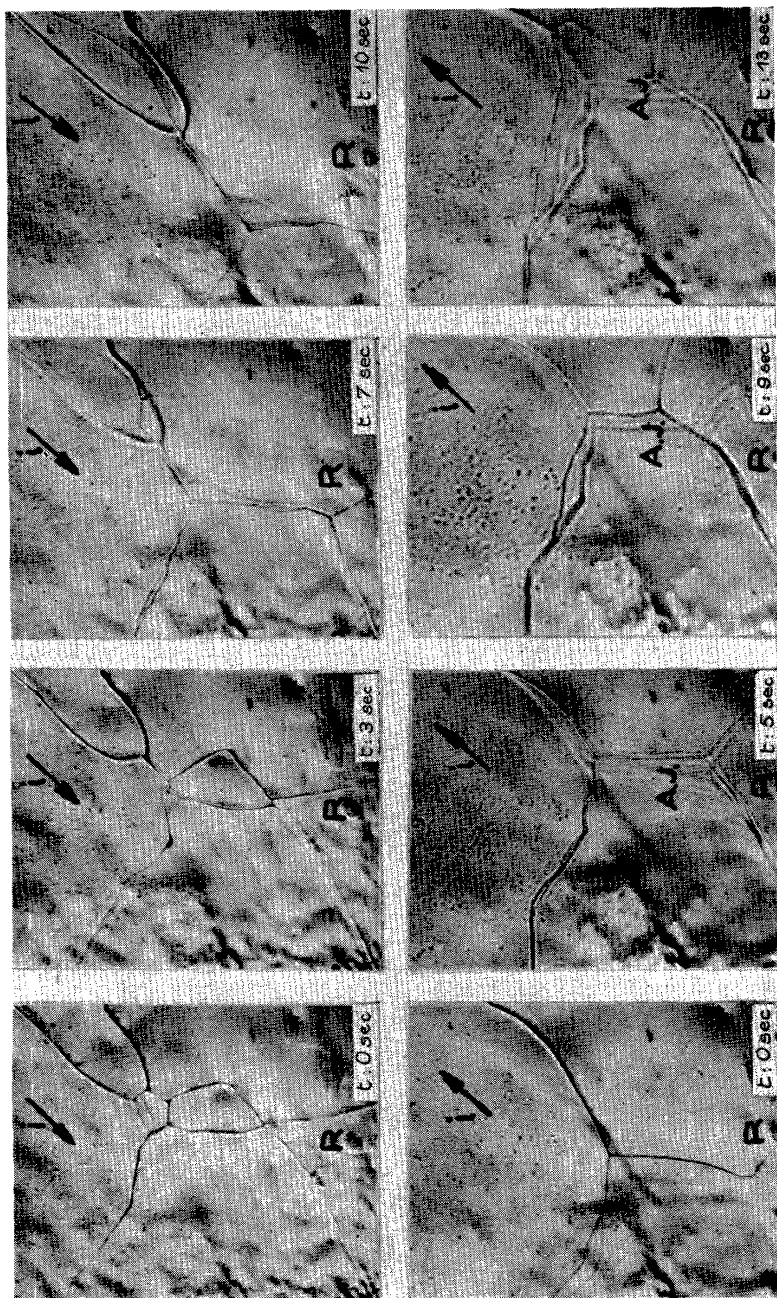


Figure 10. $G \times 160$

(Reproduit avec la gracieuse permission de l'Académie des Sciences, Paris)⁵

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

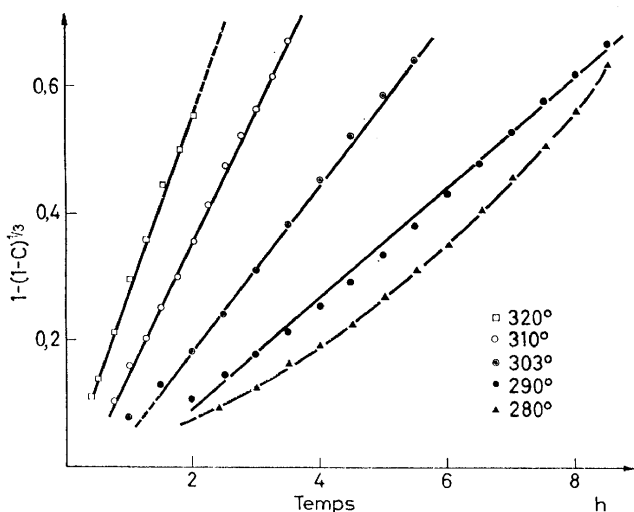


Figure 5. Les résultats d'essais thermogravimétriques dans l'intervalle 280–320°

montre que "l'ordre un" ne rend pas compte de l'évolution observée avec assez de rigueur, dans l'intervalle de température: 270–315°.

Les Figures 4 et 5 résument les résultats d'essais thermogravimétriques. Elles montrent que dans l'intervalle de température 190–203° d'une part, et 290–320° d'autre part, l'ordre 2/3 convient.

On peut dans ce cas supposer que la majorité de la réaction est sous la dépendance du déplacement à vitesse constante d'une interface réactionnelle sphérique Γ_2 , de la périphérie au coeur du grain, comme l'indique schématiquement la Figure 6.

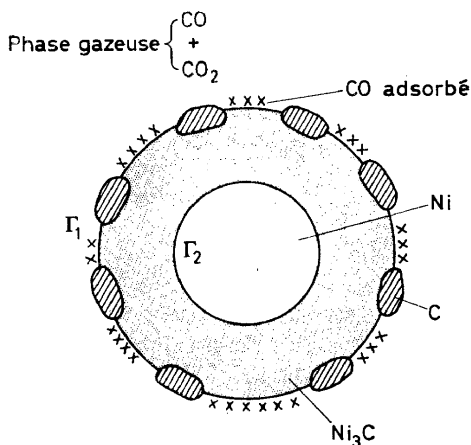


Figure 6. Schéma réactionnel

L'allure autoaccélérée de la réaction, dans le domaine de température 215–270°, apparaît nettement sur la Figure 7.

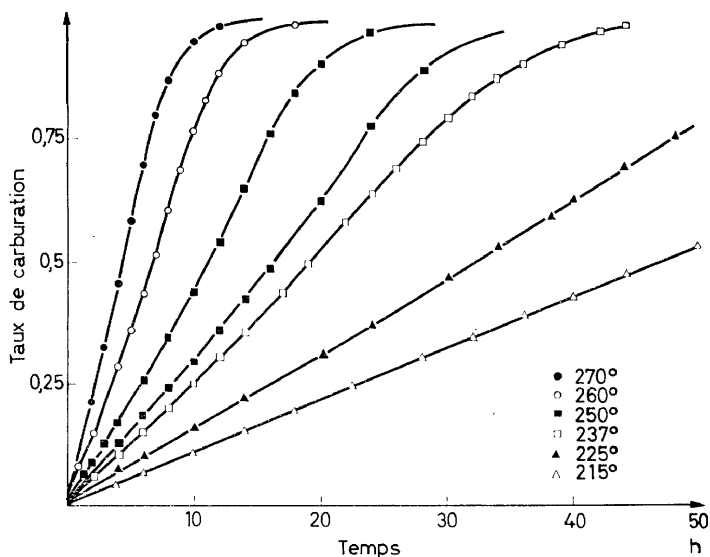


Figure 7. Les résultats d'essais thermogravimétriques dans le domaine de température 215–270°

On peut admettre que la vitesse croît par un phénomène de nucléation en chaîne selon le mécanisme de Prout et Tomkins. D'après la *Figure 8* cette hypothèse rendrait compte des résultats expérimentaux dans l'intervalle de taux de réaction 10–90 pour cent.

Au cours de l'évolution du système, la diffusion participe nécessairement aux mécanismes: migration du carbone de la périphérie au coeur du grain,

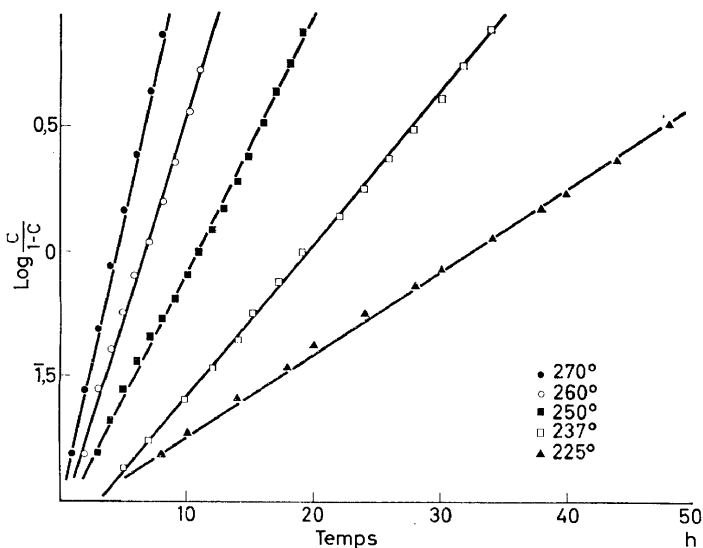


Figure 8. Les résultats d'essais thermogravimétriques dans l'intervalle 225–270°

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

ou migration du nickel vers la périphérie. On n'a donc pas le droit de négliger *a priori* l'hypothèse d'une réaction contrôlée par la diffusion.

L'expression couramment utilisée dans le cas de la symétrie sphérique et d'un milieu homogène est:

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{a^2}}$$

x = fraction de la réaction globale au temps t

D = coefficient de diffusion

a = rayon de la sphère.

On constate que nos résultats expérimentaux vérifient très mal cette loi.

L'étude aux rayons X du système réactionnel, aussi bien que les études thermogravimétriques et magnétiques associées montrent que le domaine de solution solide, s'il existe, est très limité. On doit donc envisager le mécanisme de Valensi⁴, qui tient compte à la fois de la diffusion dans la phase Ni₃C entre les plans T_1 et T_2 matérialisant les deux limites extrêmes de la non-stoechiométrie, et de l'augmentation relative de volume, Z , de la couche de produit par rapport à la couche de réactif correspondante.

$$[1 + (Z - 1)x]^{2/3} + (Z - 1)(1 - x)^{2/3} = Z + (1 - Z)^2 \frac{kt}{a_0^2}$$

a_0 = rayon initial de la sphère de nickel.

Les résultats expérimentaux obtenus par volumétrie dans l'intervalle de température 270-334° semblent très bien vérifier cette loi, comme le montre la *Figure 9*.

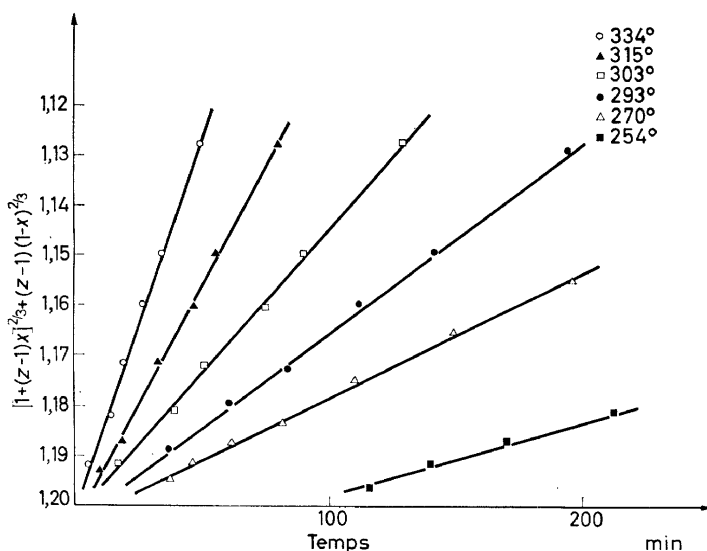


Figure 9. Les résultats expérimentaux obtenus par volumétrie dans l'intervalle 254-334°

J'ai choisi cet exemple—la carburation du nickel—pour montrer d'une part que l'étude cinétique d'une réaction peut être justiciable de plusieurs méthodes expérimentales (on notera que les méthodes volumétriques et pondérales donnent des vitesses de carburation différentes. Deux facteurs sont en cause: la texture du nickel d'une part, la mesure de la température d'autre part), d'autre part que suivant les domaines de température, des mécanismes différents peuvent être proposés, et que parfois mêmes plusieurs mécanismes sont susceptibles de rendre compte de la même réaction.

Nous avons eu l'occasion de parler des lois de vitesse en termes de mécanismes simples, réaction régie:

- (i) par le déplacement de l'interface;
- (ii) par la nucléation;
- (iii) par la diffusion.

Quand l'interface se déplace par simple translation, à vitesse constante, l'ordre est nul. C'est le cas de certaines décompositions de particules plates homodispersées ou de cristaux parallélépipédiques. Je citerai, pour terminer cet exposé un exemple pris dans le domaine de l'électrochimie en phase solide.

Déplacement électrochimique de joints de grains

Quand on fait traverser un ruban de cuivre polycristallin par un courant électrique de densité 10^5 A/cm², au voisinage du point de fusion on observe par microscopie un déplacement des joints de grains dans le sens cathode-anode⁵. A 1040° un cristal *A* se transforme en cristal *B* avec une vitesse linéaire d'environ 0,001 cm/sec, c'est-à-dire selon une cinétique d'ordre zéro. La cinématographie est la technique de choix pour suivre la réaction. Nous nous contenterons de l'observation qualitative du phénomène sur les photographies successives de la *Figure 10*. Le sens du courant est indiqué par des flèches, *R* est un repère inerte, *A.J.* sont les traces des anciens joints de grains.

Jusqu'à preuve du contraire, le mécanisme, régi par le déplacement de lacunes, serait le suivant: au voisinage du point de fusion les lignes de dislocation se transforment en lignes de lacunes. Ces défauts linéaires favorisent les déplacements ioniques suivant une composante moyenne dirigée dans le sens du champ. Ils sont sollicités en bloc vers l'anode, c'est à dire dans le sens opposé à celui des ions positifs du réseau. Les joints de grains sont les "repères vivants" du déplacement des dislocations.

CONCLUSION

Dans la discipline de la cinétique chimique, et plus particulièrement de la cinétique des réactions à l'état solide, on est généralement tenté de n'avancer un mécanisme réactionnel qu'à titre de schéma provisoire et de laisser à d'autres chercheurs le soin d'étayer ou d'infirmer la conclusion formulée. Une chose reste essentielle: préciser suffisamment les conditions expérimentales pour assurer la reproductibilité des résultats d'un laboratoire à un autre. L'interprétation peut être contestée, les résultats expérimentaux ne devraient jamais l'être.

Références

- ¹ M. Escoubès et C. Eyraud. *Compt. Rend.* **256**, 3963 (1963).
- ² I. et C. Eyraud. *Laboratoires* n° **12**, 13 (1955);
M. Baggioni, P. Eyraud, et C. Eyraud, *Vide* **102**, 565 (1962).
- ³ M. Prettre et R. Bachelard. *Rev. Chim. Acad. Rép. Populaire Roumaine* VII, n° **1**, 385 (1962).
- ⁴ R. E. Carter. *J. Chem. Phys.* **34**, 2010 (1961);
G. Valensi. *Compt. Rend.* **202**, 309 (1936).
- ⁵ C. Eyraud et J. C. Rouais. *Compt. Rend.* **258**, 5860 (1964).