

Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène et de la catalyse de contact

Faisant suite aux textes sur l'adsorption et la catalyse de contact, déjà publiés, cette suite d'articles résume les exposés faits, en juin 1982, à l'École de Chimie de Paris sous le patronage de la Société de Chimie physique pour aider la cinétique hétérogène à trouver sa place dans les programmes universitaires de premier, second et troisième cycles et dans ceux des Écoles d'ingénieurs.

Un exemple de travaux pratiques et de travaux dirigés de cinétique hétérogène : étude de la sulfuration du cuivre

par M. Lambertin¹ et J. P. Larpin²

L'étude de la cinétique d'oxydation des métaux constitue un exemple classique du type de travaux pratiques réalisables dans le cadre d'un enseignement de cinétique hétérogène en licence ou maîtrise.

Le système habituellement choisi (cuivre/oxygène) peut conduire à l'obtention de deux oxydes, CuO ou Cu₂O : les conditions de formation de l'un ou de l'autre sont bien définies. On peut y substituer sans inconvénient majeur le système cuivre-sulfure d'hydrogène. Les variétés de sulfure qu'il est possible d'obtenir sont plus nombreuses (ceci est dû en particulier au large domaine de non stœchiométrie de ces composés). Cependant, les conditions de formation d'un seul sulfure sont, elles aussi, bien établies.

Chacun de ces systèmes possède à la fois des avantages et des inconvénients. Dans le cas de l'oxydation, seul est présent dans l'enceinte le gaz réactif dont il est aisé de contrôler la pression. Il est en revanche nécessaire d'opérer à température élevée (900 °C) pour que la réaction soit suffisamment rapide et s'inscrive dans une durée compatible avec celle d'une séance de travaux pratiques. Or, l'observation des couches formées fournit des indications précieuses sur le mécanisme de la corrosion, en particulier dans le cas de l'emploi d'échantillons de géométrie cylindrique. La température élevée peut entraîner d'importantes perturbations (recristallisation, fluage, fissuration) ce qui diminue l'intérêt des observations ultérieures.

Dans le cas de la sulfuration, la température de travail est beaucoup plus faible (350 °C); les couches formées sont plus régulières. En

revanche, on opère avec un mélange de deux gaz dans l'enceinte : un gaz réactif (H₂S) et un gaz produit (H₂). Il s'établit donc un gradient de concentration de ces gaz au voisinage de l'échantillon. Même en admettant que la pression partielle de l'hydrogène s'uniformise facilement grâce à une diffusion rapide, il y aura une variation de la pression partielle du soufre à l'équilibre de dissociation de H₂S du fait de l'accumulation de l'hydrogène. Cet inconvénient peut être atténué en établissant une circulation gazeuse de sulfure d'hydrogène, mais cela accroît la complexité de l'appareillage. Un moyen plus simple consiste à utiliser une masse d'échantillon aussi faible que possible par rapport à la masse de sulfure d'hydrogène contenue dans le volume de la balance. Un calcul approximatif montre que, pour une masse de cuivre initiale de 10 mg et une pression de sulfure d'hydrogène de $2,7 \times 10^3$ Pa, la pression finale d'hydrogène sera au maximum de 27 Pa si le volume de la balance est d'environ 5 litres.

L'observation de quelques précautions permet d'éliminer les difficultés que pourraient rencontrer l'étudiant au cours de la manipulation : il est en particulier nécessaire de raccorder le groupe de pompage à une hotte bien ventilée pour assurer la sécurité lors de l'élimination du gaz réactif en fin de manipulation.

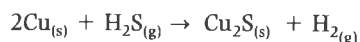
Étude de la sulfuration du cuivre

La sulfuration est réalisée sous pression de sulfure d'hydrogène pur (1 000-5 000 Pa) dans un domaine de températures compris entre 300 et 450 °C.

¹ Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, L.A. 23 du CNRS, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex.

L'étude cinétique est effectuée à l'aide d'une thermobalance à hélice de silice équipée d'un four à température contrôlée, d'un système de vide et d'introduction de gaz et d'un dispositif d'enregistrement continu de la variation de masse de l'échantillon. Ce dernier équipement n'est d'ailleurs pas absolument nécessaire car il est possible d'opérer par simple projection sur un papier millimétré en repérant le déplacement de l'image à intervalles de temps réguliers.

La sulfuration conduit à la formation de chalcosine orthorhombique suivant la réaction :



Les échantillons métalliques peuvent se présenter sous différentes formes : poudre, plaquettes, fils. C'est avec cette dernière géométrie que sont obtenus les résultats les plus intéressants, tant du point de vue cinétique que morphologique, lorsque le diamètre des fils choisis est suffisamment faible (0,1 à 0,2 mm).

L'étude cinétique, réalisée par les étudiants, peut être avantageusement complétée par des observations microscopiques et des analyses des échantillons, ceci dans le cadre d'une ou plusieurs autres séances de travaux pratiques.

Exploitation des résultats

Chaque manipulation a une durée de 3 à 6 heures environ. Il est dans ces conditions évident que chaque groupe d'étudiants ne pourra effectuer qu'une seule expérience. L'étude de l'influence de divers paramètres (température, pression du gaz, géométrie de l'échantillon métallique) n'est réalisable qu'en regroupant les résultats obtenus tout au long des séances successives. Il est alors logique de réaliser une exploitation collective dans le cadre des travaux dirigés. Voici un exemple de ce qu'il est possible de faire :

1. Le réacteur utilisé est-il fermé ou semi-fermé ?
2. Déterminer, à partir de la variation de masse enregistrée, le degré d'avancement ξ et le taux de conversion α en fonction du temps. Tracer les courbes $\alpha = f(t)$.
3. On considère les deux familles de courbes obtenues lors de la sulfuration de fils ($\varnothing = 0,15$ mm) à pression constante (figure 1) et à température constante (figure 2). Montrer que, dans chacun des cas, les courbes sont superposables à l'une d'entre elles par une transformation affine ($\alpha, t \rightarrow \alpha, bt$).
4. Tracer les courbes $\ln[b]_{p = cte} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\ln[b]_{T = cte} = f(\log p)$.
5. Les courbes peuvent être décrites par une équation du type $F(\alpha) = k(P, T)t$. Expliciter $k(P, T)$.

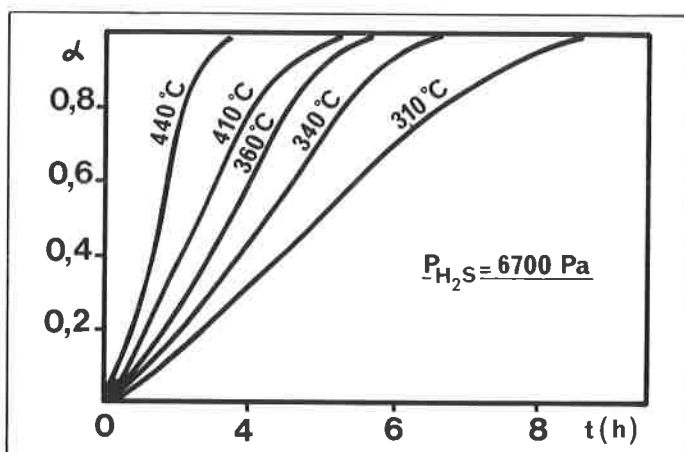


Figure 1. Sulfuration du cuivre : influence de la température.

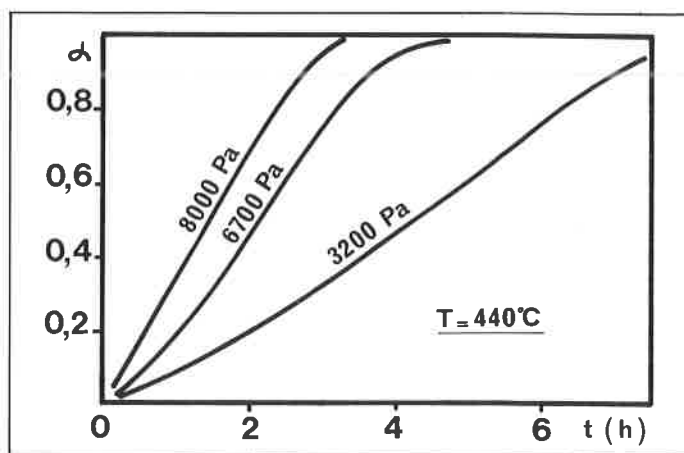


Figure 2. Sulfuration du cuivre : influence de la pression de sulfure d'hydrogène.

6. La combinaison des étapes interfaciales externes (indice e), internes (indice i) et de la diffusion dans la couche protectrice au cours de la corrosion d'un métal conduit à une expression de la forme (loi des lenteurs) :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_e S_e} + \frac{1}{k_D C} + \frac{1}{k_i S_i}$$

où $v = \frac{d\xi}{dt}$ est la vitesse globale de la réaction, k_e , k_i , k_D : des constantes de réaction interfaciale externe, interfaciale interne et de diffusion, S_e et S_i les aires des interfaces externe et interne séparant respectivement la couche de l'atmosphère gazeuse et du métal, C un facteur géométrique lié à la forme de la couche et tel que $\frac{1}{C} = \int_i^e \frac{dr}{S_r}$.

6. a) Si l'échantillon est une plaquette de faible épaisseur par rapport aux dimensions de ses faces, et si ω est le volume de sulfure contenant une mole de métal, exprimer par rapport à v la vitesse d'accroissement d'épaisseur de la couche $\frac{dX}{dt}$ et la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ exprimée avec le taux de conversion α . Prévoir par le calcul quelle sera la forme des courbes X ou $\alpha = f(t)$ lorsque l'étape déterminante est localisée à l'interface externe ou à l'interface interne et lorsque la vitesse est réglée par la diffusion.

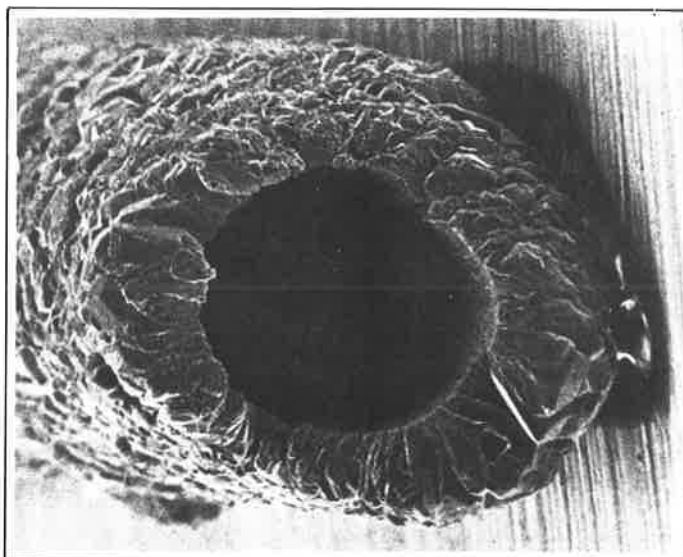


Figure 3. Fil de cuivre totalement sulfuré (diamètre intérieur du tube = 0,15 mm).

6. b) En écrivant de façon simplifiée les étapes interfaciales dans les quatre cas limites d'écart à la stœchiométrie (cations interstitiels, lacunes anioniques; lacunes cationiques, anions interstitiels) et, en admettant que le défaut soit non dissocié, exprimer les constantes k_e , k_D et k_i en fonction de la pression du réactif gazeux et de la pression d'équilibre.

7. a) L'observation d'un échantillon (fil de cuivre) totalement sulfuré montre que l'on obtient un tube de chalcosine (figure 3) dont le diamètre intérieur est égal à celui du fil d'origine. En déduire s'il s'agit d'une diffusion cationique ou anionique. Sachant qu'il s'agit d'un semi-conducteur p , quel est alors le type d'écart à la stœchiométrie ?

7. b) En tenant compte de ce résultat, établir l'expression de la lenteur $\frac{dt}{d\alpha}$ en faisant intervenir le coefficient d'expansion Δ qu'on exprimera par rapport à ω . En déduire les expressions de $F(\alpha) = k(P, T)t$ suivant l'étape déterminante.

7. c) Même question dans le cas où l'échantillon métallique initial

est de symétrie sphérique.

8. Comment, à partir des diverses expressions établies ci-dessus, peut-on exploiter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la thermobalance pour caractériser l'étape déterminante ?

Publications à consulter

- G. Pawlowski, Thèse de 3^e Cycle, Dijon 1971.
- M. Lambertin, Thèse d'Etat, Dijon 1975.
- G. Pawlowski, C. Mathiron, D. Delafosse et J. C. Colson, « Étude cinétique et morphologique de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène et la vapeur de soufre à très basse pression du cuivre en poudre et en fil. I. « Sulfuration par le sulfure d'hydrogène », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 555.
- M. Lambertin et J. C. Colson, « Étude cinétique et morphologique de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène et la vapeur de soufre à très basse pression du cuivre en poudre et en fil. II. Sulfuration par la vapeur de soufre à très basse pression », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 561.

L'apport de la cinétique hétérogène à la compréhension des mécanismes généraux de la cinétique chimique

par J. Besson ¹

La cinétique chimique des systèmes homogènes s'est développée progressivement à partir de la fin du XIX^e siècle et a, peut-on dire, atteint sa maturité sinon son aspect définitif, dès 1935 avec la publication de la théorie d'Eyring dite aussi « théorie des vitesses absolues » ou « théorie du complexe activé », mais pour des étudiants qui abordent cette théorie, la notion même de « complexe activé » conserve encore une certaine imprécision.

D'autres difficultés, d'ailleurs liées à la précédente, se présentent quand on veut définir avec précision, ce qu'on appelle « chemin énergétique » d'une réaction et en particulier l'abscisse choisie (*coordonnée de réaction*) pour représenter ce chemin. En fait il existe dans l'esprit des étudiants une confusion souvent totale entre cette coordonnée de réaction qui s'applique à l'acte élémentaire et le degré d'avancement du processus global.

Enfin, on rencontre évidemment en cinétique comme en thermodynamique les problèmes dus à la nécessité d'utiliser les activités au lieu des concentrations quand le système n'est pas idéal ce qui est évidemment le cas général. L'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique sont d'ailleurs liés dans la théorie d'Eyring puisqu'on y fait intervenir un équilibre entre réactifs et complexe activé : or, chacun sait que la notion d'activité est loin d'être évidente a priori et qu'elle pose des problèmes au niveau de l'enseignement.

Aux deux difficultés que nous venons de signaler (notion de complexe activé et de coordonnées de réaction, emploi des activités en cinétique), la cinétique hétérogène apporte, avec une façon différente de présenter les phénomènes, des éclaircissements qui semblent bien perçus par les étudiants.

1. Nature et localisation du complexe activé Coordonnée de réaction

Une réaction hétérogène fait intervenir un déplacement spatial d'au moins une espèce réagissante, ce qui permet à la fois de donner une

signification physique à la notion de coordonnée de réaction et de préciser la nature et la localisation du complexe activé. L'exemple, sinon le plus simple, du moins le plus instructif que l'on puisse donner est celui d'une réaction électrochimique au contact d'une électrode, par exemple du type :



Pour un système ion-électrode, la considération des courbes d'énergie potentielle de l'oxydant et du réducteur (données en première approximation par la formule de Morse) permet alors de visualiser immédiatement la position du complexe activé et le chemin énergétique suivi par le système.

En fait, le problème est évidemment plus complexe dans le cas envisagé ici, car il faut tenir compte de l'énergie potentielle des électrons et c'est là un point qui joue un rôle très important dans l'élaboration des théories quantiques du transfert électronique. Mais, ce point peut être passé sous silence dans une présentation élémentaire. Il suffira d'indiquer que l'allure générale des courbes n'est pas modifiée.

Le cas de la *chimie-sorption* et celui de la *diffusion* se traitent de façon analogue. Dans tous les cas, la notion de *coordonnée de réaction* prend un sens physique précis. Elle se confond avec une « coordonnée spatiale » qui n'est autre que l'abscisse d'une particule matérielle.

2. La notion d'idéalité (et d'activité) en cinétique hétérogène

Le deuxième point sur lequel la cinétique hétérogène peut apporter des éclaircissements est celui de l'idéalité d'un système, notion qui, comme nous l'avons rappelé plus haut, reste généralement bien vague dans l'esprit des étudiants.

L'idéalité se définit classiquement comme l'absence d'interactions

¹ Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, ERA 368 du CNRS, Domaine Universitaire, B.P. 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères.