

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.

entre les constituants du système. Or, dans la formulation des processus élémentaires de la cinétique hétérogène, on dispose d'une certaine liberté pour le choix des particules réagissantes, liberté qui n'existe pas dans le cas de la cinétique homogène où la particule est obligatoirement l'atome ou molécule réagissant et on peut mettre à profit cette liberté pour tendre vers l'idéalité. C'est ce qu'on fera, par exemple, dans le cas de l'adsorption d'un gaz en faisant intervenir les sites (Hill), c'est-à-dire en représentant le processus par l'équation :



Dans le premier cas, la phase adsorbée est traitée comme une solution de sites non volatils et du composé d'adsorption $G-s$ et peut être considérée comme idéale en l'absence d'interaction entre sites libres et sites occupés.

Dans le deuxième cas, au contraire, la phase G_{ads} est condensée et doit être caractérisée par une équation d'état qui n'est pas celle d'un gaz parfait.

De même quand on envisage une cinétique de diffusion par défauts

punctuels, par exemple d'un métal, dans une couche compacte d'oxyde en formation, on choisira comme particule diffusante, selon le type de diffusion, l'interstitiel ou la lacune dont on pourra supposer l'interaction avec le réseau négligeable.

Enfin dans l'étude d'une cinétique de dissolution d'un gaz dans un métal (O_2 dans Ti, Zr, Hf, Nb, Ta...) on s'approchera de l'idéalité en considérant la solution solide métal-oxygène comme une solution ternaire de métal, de sites octaédriques libres et de sites occupés.

Ces trois exemples montrent bien comment la considération du modèle à choisir en cinétique hétérogène peut éclairer la notion d'interaction entre constituants d'un système et par là rendre la notion d'idéalité moins abstraite.

Au total, on voit l'intérêt d'une étude sommaire de la cinétique hétérogène. Jusqu'à quel point cette étude peut être poussée au 2^e cycle est un autre problème qui mériterait une discussion approfondie.

Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène

par P. Barret ¹

La cinétique hétérogène est la partie de la cinétique chimique relative aux réactions qui mettent en jeu des corps appartenant à des phases différentes, soit comme réactifs, soit comme produits de réaction.

Les réactions solide-gaz, solide-liquide, solide-solide rentrent dans ce cadre. Il convient toutefois, en pratique, de restreindre le domaine de la cinétique hétérogène aux réactions non catalytiques (au sens de la catalyse de contact) et non électrochimiques car la cinétique de telles réactions fait traditionnellement partie intégrante de la catalyse et de l'électrochimie.

La différence d'objectif entre la catalyse de contact et la cinétique hétérogène dans un système solide-fluide est bien illustrée par la figure 1 reproduisant un schéma emprunté à un article de G. Scacchi et D. Schweich dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* (1). L'étape 4 est la réaction chimique proprement dite. Le solide n'est pas impliqué comme réactif ou produit de réaction en cinétique catalytique alors qu'il l'est en cinétique hétérogène. Toutefois, en catalyse de contact, comme en cinétique hétérogène, on doit faire appel à des disciplines comme la physico-chimie du solide et des surfaces et la diffusion, disciplines qui n'entrent pas généralement dans un cours de cinétique homogène. Des éléments de thermodynamique des surfaces sont également nécessaires pour introduire l'adsorption qui intervient en cinétique hétérogène aussi bien qu'en catalyse de contact et la germination (ou nucléation) propre à la cinétique hétérogène.

L'enseignement de cette matière se heurte à l'étrécissement des horaires qui peuvent lui être consacrés dans les cycles d'enseignement successifs :

1. Au niveau du premier cycle

Il est souhaitable que la cinétique hétérogène ne soit pas systématiquement éliminée d'un cours de cinétique chimique car les bases ne sont pas différentes de celles de la cinétique homogène. En thermodynamique chimique, c'est à partir du système le plus général, donc hétérogène, dans lequel a lieu une réaction chimique que l'on établit la relation entre les variations dn_i du nombre de

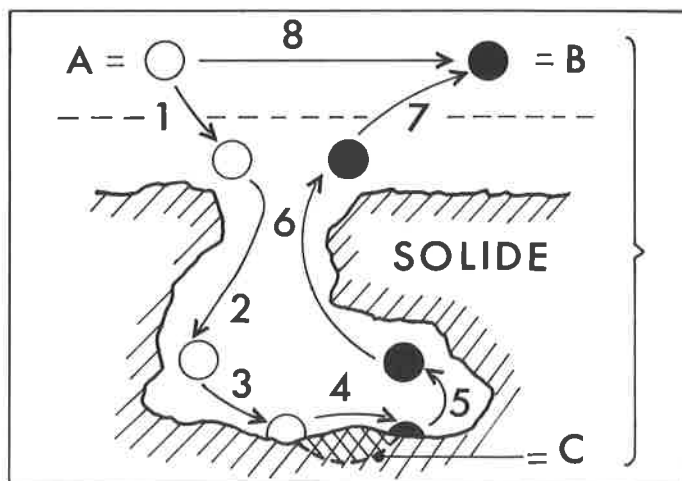


Figure 1.

1 et 7. Diffusion de A et B dans la couche limite visqueuse entourant le solide poreux.

2 et 6. Transfert de A et B dans les pores du solide par diffusion moléculaire.

3 et 5. Adsorption et désorption sur la surface active.

4. Réaction chimique proprement dite à mécanisme plus ou moins complexe; par exemple : en catalyse de contact, une isomérisation $A \rightarrow B$; en cinétique hétérogène, une réaction du type $A_{\text{gaz}} + \text{solide} \rightarrow B_{\text{gaz}} + C_{\text{solide}}$ (zone doublement hachurée).

8. Transformation chimique globale.

moles des constituants et leurs coefficients stœchiométriques ; $dn_i/\nu_i = d\xi$ dans un réacteur fermé.

Il est donc utile de montrer la généralité de la définition de la vitesse à partir du degré d'avancement ξ et du taux de conversion α et pour cela de proposer des exemples de réactions dans des systèmes chimiques hétérogènes aussi bien qu'homogènes (plan, partie II).

De là, le passage à la cinétique formelle peut être effectué en

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