

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

ponctuels, 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'étroitesse 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

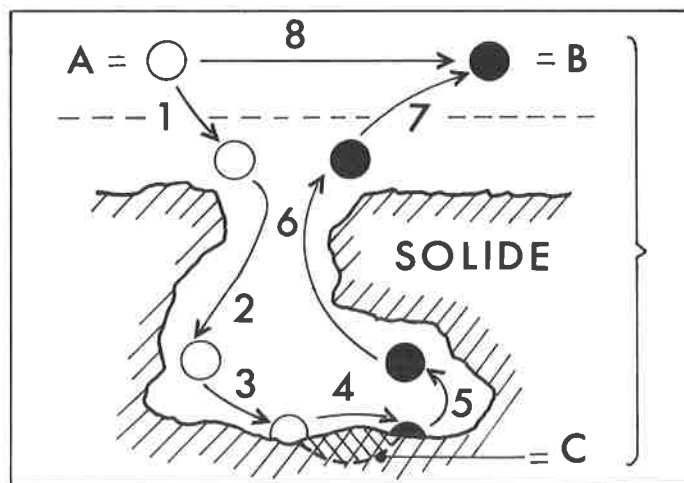


Figure 1.

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.

conservant les deux aspects homogène et hétérogène, ce qui conduit à montrer que la *notion d'ordre* n'est qu'une manière de s'exprimer pour désigner une loi puissance d'une variable intensive particulière, la concentration d'un réactif, mais que de la même façon on obtient dans le cas des systèmes hétérogènes des lois puissance d'autres variables intensives comme la pression ou la pression partielle d'un réactif gazeux, sans que cette forme de loi soit d'ailleurs la seule possible (partie II).

Si l'on parle de mécanisme (partie V), une demi-heure pourra être utilisée à montrer que cette notion existe aussi en cinétique hétérogène. Cela permettra, en même temps, de faire ressortir le caractère spécifique de la cinétique hétérogène qui est *l'identification de la réaction à un ensemble de transferts interfaciaux et de transports volumiques*. Le meilleur exemple est celui de la croissance d'une couche d'oxyde sur un métal mettant en jeu l'accumulation de nouvelles unités de construction (molécules MO) d'oxyde aux dépens de l'oxygène gazeux et des atomes métalliques. Ces partenaires doivent d'abord être transformés en ions grâce à des *étapes élémentaires* dont les espèces intermédiaires, liées aux surfaces, sont plus difficiles à préciser qu'en cinétique homogène, puis ces ions viennent se mettre en place dans le réseau de l'oxyde grâce à des *processus de diffusion*.

2. Au niveau du second cycle

Il convient de faire une distinction entre les maîtrises traditionnelles, les maîtrises spécialisées (par exemple maîtrise de Sciences et Techniques) et les Écoles d'Ingénieurs.

Maîtrises classiques

Comme c'était déjà le cas pour le premier cycle, l'exiguïté des horaires dans les maîtrises traditionnelles limite la possibilité de donner un enseignement vraiment différencié, mais, là encore, un effort doit être fait pour, d'une part, présenter une forme générale d'enseignement de la cinétique chimique intégrant la cinétique hétérogène, d'autre part, réserver quelques heures à des questions qui sont propres à cette dernière et qui peuvent être très instructives.

a) Dans la partie commune, on pourra souligner que c'est en appliquant à la cinétique homogène le concept de *taux de conversion fictif* issu de la cinétique hétérogène que le problème des *deux ordres* (en fonction du temps et en fonction des données initiales) a pu recevoir une interprétation satisfaisante. Celle-ci découle de la séparation des variables dans l'équation de vitesse, notamment de la variable α (taux de conversion), lorsque les courbes expérimentales d'avancement en fonction du temps, obtenues pour diverses valeurs imposées à une variable intensive, sont transformables en l'une d'elles dans une affinité de rapport déterminé par rapport à l'axe du temps (partie II).

S'il s'agit de courbes expérimentales, tracées en cinétique homogène à différentes valeurs de la concentration initiale d'un réactif, la détermination de l'ordre, à toute valeur constante du taux de conversion et non seulement pour $\alpha = 0$ (instant initial) conduit à une seule et même valeur, *celle de l'ordre vrai*. Pour une valeur donnée de la concentration initiale à α variable on obtient une loi puissance de $(1 - \alpha)$ mais non pas de la concentration. Il ne s'agit donc pas d'un « ordre en fonction du temps ». Ce facteur $(1 - \alpha)^q$ traduit *l'influence de l'accumulation des produits de réaction* dans la phase de même qu'en cinétique hétérogène un facteur analogue manifeste l'ingestion de sites de germination potentielle et le recouvrement latéral des germes (partie II).

Autre exemple : si l'on parle de *changement de molécularité* lié à un changement d'étape déterminante, il est opportun d'indiquer que le même phénomène se produit en cinétique hétérogène (partie V). L'exemple du mécanisme de la réaction d'oxydation d'une lame métallique à travers une couche d'oxyde protecteur pourra être repris. Si la vitesse de croissance de la couche est limitée par la

diffusion, la courbe d'avancement est *parabolique*, mais si l'étape déterminante est *interfaciale* (adsorption, transfert dans le réseau de l'oxyde d'une espèce adsorbée), la courbe d'avancement est *droite*. Cela vient de ce que les étapes élémentaires sont *localisées*; il en découle que la cinétique traduit *l'évolution du domaine d'extension* (volume, surface) auquel elles sont liées. *Un changement de régime cinétique accompagne le changement d'étape déterminante* (partie V).

Lorsqu'on aborde la théorie des vitesses absolues de réaction (partie IV), des exemples, d'ailleurs relativement simples, peuvent être pris dans des domaines où la cinétique hétérogène est concernée : *le saut élémentaire de diffusion* dans un cristal, d'une particule, atome ou ion ou *les processus d'adsorption et de désorption* dans la théorie de Langmuir.

De la même façon, lorsqu'on est amené à parler de *réactions complexes* résultant d'un ensemble de réactions simultanées, des exemples de réactions peuvent être pris dans des systèmes hétérogènes solide-gaz ou solide-liquide; on en trouve de classiques dans le grillage des sulfures, la réduction de l'anhydride tungstique, l'hydratation des constituants des ciments et du plâtre (mécanisme de Le Chatelier) (partie II).

Les exemples de points communs à la cinétique homogène et à la cinétique hétérogène pourraient être multipliés. La lecture d'un ouvrage d'enseignement sur cette dernière discipline (2) inspirera de nombreuses autres analogies.

b) En ce qui concerne les parties à traiter en quelques heures d'un enseignement plus spécifique, deux questions peuvent être abordées ou l'une d'elles seulement suivant le temps dont on dispose :

- Les espèces actives dans les systèmes comportant des solides (partie IV) : ces espèces s'identifient avec les *défauts de structure*, particulièrement les *défauts ponctuels*, lacunes, interstitiels. Cette question se rattache à la *non stœchiométrie des composés minéraux* comme les oxydes, les sulfures, et trouve sa place dans un enseignement de chimie minérale. Elle peut être reprise et utilisée pour montrer de quelle manière elle permet d'approfondir un *mécanisme*, notamment celui de la croissance d'une couche d'oxyde ou de sulfure à partir d'un métal.

- La formation de germes d'une phase condensée : On se limitera au modèle de la goutte qui se forme à partir de la vapeur sursaturée par nucléation homogène (partie III). Cela nécessite l'introduction de quelques notions de thermodynamique des surfaces. L'enthalpie libre de formation du *germe de rayon critique* s'établit facilement. Puis on exposera le principe du calcul (théorie de Volmer-Weber) qui permet d'exprimer la vitesse de nucléation. De ce calcul, on ne tirera que des idées générales, mais on montrera qu'il constitue un point de départ pour passer à la notion de *nucléation hétérogène*, puis aux *modèles de nucléation-croissance*.

Maîtrises spécialisées ou Écoles d'ingénieurs

Notamment lorsqu'il s'agit de maîtrises spécialisées dans les matériaux ou des options correspondantes des Écoles d'ingénieurs, les données du problème peuvent être *totalement inversées* et il est possible que ce soit à travers la cinétique hétérogène que se fasse l'initiation des élèves à la cinétique chimique.

Les caractères spécifiques de la cinétique hétérogène feront naturellement l'objet de plus amples développements. Les aspects expérimentaux avec le problème du réacteur et des instruments de mesure (partie I) seront approfondis en les reliant à des notions communes avec le génie chimique : réacteurs fermés, semi-fermés, ouverts, transferts de chaleur et de matière dans les systèmes solide-gaz. En seront déduits les divers cas de figure qui permettent de suivre expérimentalement dans des conditions contrôlées la cinétique d'une réaction dans un système hétérogène en fonction de la nature du système et, s'il contient des solides, de leur état de division, leur porosité, leur disposition dans le réacteur (lit fluidisé, inconsolidé, consolidé).

Seront également décrites les techniques expérimentales associées permettant l'étude des réactions complexes par analyse des phases intermédiaires : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage avec sondes à dispersion en énergie et en longueurs d'onde, en liaison avec un programme de TD et de TP et en vue d'applications pratiques : corrosion, traitements des minerais, etc.

En ce qui concerne la *nucléation* (partie III), au lieu de se contenter du modèle de la condensation d'une goutte à partir d'une vapeur, il sera intéressant de traiter, si cela n'a pas été fait dans un cours de métallurgie, la thermodynamique de la nucléation à partir d'une solution (cela peut être une solution solide). On en tirera une expression plus générale de la variation d'enthalpie libre correspondant à une *fluctuation stable* (théorie de Borelius) ou à un *germe stable* (théorie de Becker), et si la spécialisation de la maîtrise l'exige, des développements plus importants seront susceptibles de conduire à la théorie de la décomposition spinodale et à la *cinétique de précipitation dans les alliages*.

Si ce n'est pas le cas, l'enseignement peut être orienté vers la cinétique de nucléation hétérogène et vers le calcul de l'avancement à partir de *modèles de nucléation-croissance* tels que ceux très classiques d'Avrami et Erofeev (partie III).

Ainsi se trouveront privilégiés dans ce type d'enseignement les aspects pratiques (Sciences de l'Ingénieur) de la cinétique hétérogène, en insistant sur les conditions de mise en œuvre correcte des techniques expérimentales et des moyens de mesure et sur la *modélisation*, aux dépens des aspects théoriques et de l'étude des mécanismes.

3. Au niveau du troisième cycle

En raison du caractère pluridisciplinaire de la cinétique hétérogène, le programme complet (se reporter au plan) peut être développé en insistant plus ou moins sur telle ou telle discipline de base. La notion d'*interface* (partie IV) doit être approfondie puisque les processus élémentaires y sont localisés, ainsi que celle d'*imperfection cristalline* car lorsque les systèmes hétérogènes comportent des solides, les transformations que ceux-ci subissent impliquent la création de défauts aboutissant à un état quasi stationnaire de sursaturation locale (partie V).

Les échanges de matière entre phases adjacentes ont lieu par l'intermédiaire des *espèces adsorbées* sur des sites, comme en cinétique catalytique (partie IV). Mais les défauts superficiels à haute énergie réticulaire constituent également des *sites de nucléation potentielle*, points de départ de la formation des nouvelles phases condensées produits de réaction.

Les connaissances cristallographiques sont fondamentales pour développer tout ce qui concerne l'*épitaxie*, la *topotaxie*, la *cohérence des interfaces* et la perte progressive de cohérence entre un germe et la matrice avec formation de *dislocations de raccordement*. Les *structures superficielles bidimensionnelles* prennent une importance toute particulière au cours de la période initiale des réactions (partie IV).

À côté des aspects microscopiques et microstructuraux *nécessaires à la compréhension des mécanismes*, dont des exemples pourront être traités en détail, prennent place les *aspects macroscopiques* de l'évolution des systèmes hétérogènes.

Dans tous les cas où la nucléation tridimensionnelle des produits solides de réaction doit être prise en compte en même temps que la croissance des germes, l'étude des différents types de *modèles dits de*

nucléation-croissance s'impose pour établir l'expression du volume total des germes nés et en cours de croissance à l'instant t . On en déduit l'expression du taux de conversion α en fonction du temps. Les approches (Avrami, Erofeev, Allnatt et Jacobs, Mampel, Prout et Tompkins, etc.) s'adaptant aux différents cas classiques pourront être exposées dans leurs principes, et leurs résultats confrontés à différents exemples expérimentaux afin de former les étudiants aux *techniques de modélisation* (partie III).

Les cas apparemment plus simples où le phénomène étudié se réduit à la croissance d'une couche, comme dans la corrosion sèche des métaux, pourront être traités comme illustration du rôle des processus de diffusion dans les *composés non stœchiométriques* (oxydes, sulfures, nitrures), etc.

Là encore, plusieurs approches peuvent être proposées, suivant que l'on part d'une formulation de cinétique classique adaptée à l'écriture de la vitesse des différentes étapes ou de la transposition thermodynamique de la première loi de Fick dans l'hypothèse des quasi-équilibres interfaciaux. Il s'agit alors de la *théorie de Wagner* prenant en compte le transport simultané dans la couche des deux espèces d'ions et des électrons en raison des propriétés semi-conductrices du composé non stœchiométrique.

La théorie est maintenant développée dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles (partie V).

L'approche linéaire de la thermodynamique irréversible permet aussi de traiter le problème du couplage entre le transfert de chaleur et le processus chimique interfacial afin d'exprimer l'influence de l'effet thermique dans un milieu mauvais conducteur de la chaleur sur les valeurs réelles des variables intensives (partie V).

L'influence de la perméabilité aux flux de gaz d'un échantillon solide pulvérulent sur la vitesse de réaction sera également proposée à l'étude, ce qui permettra de déterminer les conditions pratiques à respecter pour que le système évolue dans deux cas limites bien définis : Le régime de diffusion et le régime d'attaque uniforme (appelé parfois régime chimique). Il sera fort utile d'étendre cette étude au cas des mélanges gazeux afin de faire prendre conscience aux étudiants des écueils expérimentaux à éviter qui, si l'on y prenait garde, conduiraient à de graves erreurs d'interprétation (partie I).

Un choix de quelques ouvrages à consulter est donné dans la bibliographie.

Bibliographie

- (1) G. Scacchi et D. Schweich. « Définition générale et mesure de la vitesse d'une réaction chimique »; *Bulletin de l'Union des Physiciens*, mai 1982, 664, 827.
- (2) P. Barret. « Cinétique hétérogène ». *Techniques de l'Ingénieur*, 1980, 5, J 1160-1 à 1163-3.
- (3) P. Barret. « Cinétique hétérogène » (ouvrage de 574 p.). Gauthier-Villars, Paris 1973.
- (4) B. Delmon. « Introduction à la cinétique hétérogène » (ouvrage de 695 p.), Technip (1968).
- (5) M. Destriau, G. Dorthe et R. Ben Aïm, « Cinétique et dynamique chimique », Technip, Paris (1981).
- (6) J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » (ouvrage de 198 p.). Collection « Le Chimiste ». Presses Universitaires de France, Paris (1972).
- (7) J. Burke, « La cinétique des changements de phase dans les métaux » (ouvrage de 247 p.). Masson (1968).