Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne
N° d'ordre : 35 C.I

THESE

présentée par

Dominique INGRAIN

pour obtenir
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

MECANISMES ET LOIS CINETIQUES DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE. SYNTHESE DE $CoMoO_4$

Soutenue à Saint-Etienne, le 11 Février 1983,
devant la Commission d'Examen

MM.	M. BILLY	Président
	P. COURTINE	Examinateurs
	J.C. NIEPCE	
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	
	F. VAN DEN BUSSCHE	

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne
N° d'ordre : 35 C.I

THESE

présentée par

Dominique INGRAIN

pour obtenir
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

MECANISMES ET LOIS CINETIQUES DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE. SYNTHESE DE $CoMoO_4$

Soutenue à Saint-Etienne, le 11 Février 1983,
devant la Commission d'Examen

MM.	M. BILLY	Président
	P. COURTINE	Examinateurs
	J.C. NIEPCE	
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	
	F. VAN DEN BUSSCHE	

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur	: M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation	: M. J. LEVASSEUR
Directeur des Recherches	: M. J. LEVY
Secrétaire Général	: Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Gestion
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LEVY	Jacques	Métallurgie
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	HABIB	Michel	Informatique
	PERRIN	Michel	Géologie
	VERCHERY	Georges	Matériaux
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle	FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM.	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Chimie
	LE COZE	Jean	Métallurgie
	THEVENOT	François	Chimie
	TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Métallurgie
	GUILHOT	Bernard	Chimie
	THOMAS	Gérard	Chimie

A tous ceux qui

me sont chers,

Le présent travail a été effectué au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et pour la confiance et la sollicitude qu'il a témoignées à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur G. THOMAS, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour les conseils avisés et l'aide efficace qu'il n'a cessé de m'apporter.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur M. BILLY de l'Université de Limoges qui a bien voulu juger ce travail et de l'honneur qu'il me fait en ayant accepté la présidence de ce jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. COURTINE de l'Université de Technologie de Compiègne ainsi qu'à Monsieur le Professeur J.C. NIEPCE de l'Université de Dijon pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux en acceptant de s'associer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur F. VAN DEN BUSSCHE ingénieur de la Société Rhône-Poulenc d'avoir bien voulu participer à ce jury.

C'est avec grand plaisir enfin que j'adresse à toute l'équipe du Professeur SOUSTELLE, ainsi qu'à tous mes camarades, mes sincères remerciements pour la gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve, aussi bien dans mon travail de recherche que dans la vie de tous les jours ; ma gratitude va tout particulièrement à Madame ROGER pour sa contribution à la réalisation de ce mémoire et à Madame BLANC qui s'est acquittée avec talent du lourd travail de dactylographie.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION

- I - ETUDE THEORIQUE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

I.1) ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

I.1.1 - GENERALITES ET HYPOTHESES

I.1.2 - ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS EN SYMETRIE PLANE

I.1.2.1. - Le composé ABO_2 possède des défauts prédominants A

a) ABO_2 de type n possède des interstitiels A

α) AO est stoechiométrique
β) AO est de type p
γ) AO est de type n

b) ABO_2 de type p possède des lacunes A

I.1.2.2. - Le composé ABO_2 possède des défauts prédominants B

a) ABO_2, de type n, possède des interstitiels B

b) ABO_2, de type p, possède des lacunes B

I.1.2.3. - Etapes réactionnelles faisant intervenir un cycle d'oxygène en phase gazeuse

a) ABO_2 possède des défauts prédominants de type A

b) ABO_2 possède des défauts prédominants de type B

I.1.2.4. - Extension des mécanismes aux réactions avec dégagement gazeux

a) ABO_2 de type n possède des interstitiels A
b) ABO_2 de type p possède des lacunes A
c) ABO_2 de type n possède des interstitiels B
d) ABO_2 de type p possède des lacunes B

I.1.3 - EXTENSION DES MECANISMES REACTIONNELS A LA SYMETRIE SPHERIQUE

I.1.3.1. - Diffusion de A à travers ABO_2

I.1.3.2. - Diffusion de B à travers ABO_2

I.1.4. - CAS GENERAL

I.2) LOIS CINETIQUES THEORIQUES POUR LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

I.2.1. - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES DES LOIS CINETIQUES THÉORIQUES POUR LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

I.2.2. - NOUVEAU MODELE CINETIQUE : A DIFFUSE A TRAVERS LA COUCHE DE PRODUIT AB FORME

I.2.3. - CAS GENERAL : NOUVEAU MODÈLE CINETIQUE, A et B DIFFUSENT SIMULTANEMENT A TRAVERS LA COUCHE DE PRODUIT AB FORME

I.2.4. - INFLUENCE D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET D'UNE DISTRIBUTION DE PARTICULES SUR LES LOIS CINETIQUES

I.2.4.1. - Influence d'une distribution granulométrique de grains A sur les lois cinétiques

a) Influence de la variation du rayon moyen μ des grains A sur la loi cinétique

b) Influence de l'écart type σ d'une granulométrie de rayon moyen μ constant

I.2.4.2. - Influence d'une distribution de particules B sur l'évolution du degré d'avancement de la réaction

a) Calcul de la loi cinétique $\lambda(t)$ et étude de ses paramètres.

α) Influence de aN_S sur la loi cinétique

β) Influence de e_1 sur la loi cinétique

b) Simplification de la loi cinétique $\lambda(t)$ pour des temps t petits ; influence de la composition n du mélange

- II - MÉTHODES D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES RÉACTIONS SOLIDE-SOLIDE

II.1) ETUDE MORPHOLOGIQUE DES POUDRES

II.1.1. - TAMISAGE

II.1.2. - GRANULOMETRIE LASER

II.1.3. - MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE

II.1.4. - ADSORPTION ; MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE B.E.T.

II.1.5. - MELANGE DES POUDRES

II.2) CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES ANALYSE CHIMIQUE - METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE D'UNE REACTION SOLIDE-SOLIDE.

II.2.1. - DIFFRACTION DE RAYONS X A TEMPERATURE AMBIANTE ET A HAUTE TEMPERATURE

II.2.2. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

II.2.3. - MESURE DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

II.2.4. - MESURE DE POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE. EFFET SEEBECK

II.2.5. - ANALYSE CHIMIQUE

a) Spectrophotométrie d'absorption atomique

b) Spectroscopie de fluorescence X

II.2.6. - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

- III - ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE DU MOLYBDATE DE COBALT

III.1) ETUDE DES REACTANTS Co_3O_4 et MoO_3 ET DU MOLYBDATE DE COBALT $CoMoO_4$

III.1.1. - ETUDE DES REACTANTS Co_3O_4 et MoO_3

III.1.1.1. - L'oxyde de cobalt Co_3O_4

III.1.1.2. - L'oxyde de molybdène MoO_3

III.1.2. - ETUDE DU PRODUIT DE SYNTHESE $CoMoO_4$

III.1.2.1. - Rappel bibliographique

III.1.2.2. - Préparation et analyse des échantillons

III.1.2.3. - Etude de la forme basse température $CoMoO_4$ (b)

III.1.2.4. - Etude de la forme haute température $CoMoO_4$ (a)

III.1.2.5. - Etude de la transformation polymorphique $CoMoO_4$(b)→$CoMoO_4$(a)

III.1.3. - CARACTERISATION DU PRODUIT DE REACTION $CoMoO_4$

III.2) LOI CINETIQUE ET MECANISME DE LA REACTION DE SYNTHESE DE $CoMoO_4$

III.2.1. - OBTENTION DES COURBES CINETIQUES

III.2.2. - RECHERCHE DE LA LOI CINETIQUE

III.2.2.1. - Etude expérimentale

III.2.2.2. - Recherche de la loi cinétique

III.2.3. ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

III.2.3.1. - Rappels et hypothèses

III.2.3.2. - $CoMoO_4$ de type p possède des lacunes de molybdène

III.2.3.3. - $CoMoO_4$ de type p possède des lacunes de cobalt

III.2.3.4. - $CoMoO_4$ de type n possède des interstitiels de cobalt ou de molybdène

III.3) ETUDE DES PARAMETRES JOUANT SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION DE SYNTHESE DE $CoMoO_4$

III.3.1. - INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

III.3.1.1. - Influence de la température

III.3.1.2. - Influence de la pression d'oxygène

III.3.2. - INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONFIGURATION

III.3.2.1. - Influence de la granulométrie de l'oxyde de molybdène

III.3.2.2. - Influence de la composition du mélange réactionnel

a) Etude expérimentale

b) Interprétation des résultats expérimentaux

. Mise en évidence et modélisation d'une distribution de grains de Co_3O_4 à la surface de MoO_3

. Influence de la distribution de particules sur la loi cinétique, interprétation des résultats expérimentaux

. Loi cinétique simplifiée pour des temps t petits ; influence de la composition n du mélange

- CONCLUSION

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Un grand nombre de matériaux préparés industriellement mettent en jeu des réactions à l'état solide ; ils sont couramment utilisés (1,2) comme :

- céramiques à caractère isolant et réfractaire (composés à base de silice, d'alumine, de magnésie, de zircone ou de chromite).

- matériaux spécifiques à la technologie des télécommunications, de l'informatique, de l'électronique grâce à leurs propriétés physiques et électriques (spinelles et ferrites, titanates, silicates).

- ciments (réaction entre silice et calcite ou entre alumine et calcite).

L'intérêt industriel de ces matériaux est tel que de nombreuses réactions solide-solide ont été étudiées ; beaucoup de facteurs, dont certains encore peu connus malgré de nombreuses études, interviennent dans les processus de synthèse à l'état solide. L'objet de ce travail est de préciser le déroulement de ces réactions et l'influence de ces facteurs.

Cette étude comprendra deux grandes parties :

*la première partie sera consacrée à l'étude théorique des réactions solide-solide. Les mécanismes de ces réactions seront

abordés en symétrie plane, puis en symétrie sphérique. Les lois cinétiques correspondantes seront données. Ensuite, nous étudierons l'influence des paramètres de configuration du mélange solide sur la cinétique de réaction dans le cas particulier où l'échantillon est constitué de gros grains A tapissés par une poudre finement divisée B. Cette étude mettra en évidence l'influence, sur la vitesse de réaction, des paramètres suivants :

- variables définissant la distribution granulométrique des grains A (écart type et rayon moyen appartenant à une tranche granulométrique donnée).

- paramètres définissant une distribution de grains B à la surface des grains A (composition du mélange, taille des grains A et B, nature des constituants)

* la deuxième partie traitera de l'aspect expérimental de notre travail. Elle comprendra deux chapitres : l'un ayant trait aux techniques expérimentales utilisées, l'autre à l'étude de la réaction solide-solide entre l'oxyde de molybdène MoO_3 et l'oxyde de cobalt Co_3O_4.

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

Le produit de réaction est le molybdate de cobalt $CoMoO_4$, oxyde double bien connu industriellement, pour son pouvoir catalytique sélectif de nombreuses réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de désulfuration, et de liquéfaction du charbon (3,4,5, 32, 33, 34, 35, 36).

Les résultats expérimentaux, décrivant les variations des principaux paramètres influant sur la vitesse de réaction, permettront d'illustrer quelques aspects de l'étude théorique.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE DES REACTIONS

SOLIDE - SOLIDE

- CHAPITRE I -

ETUDE THEORIQUE DES REACTIONS SOLIDE - SOLIDE

On désigne sous le terme général de réaction solide-solide toute réaction dont l'écriture chimique globale se met sous la forme :

$$\underset{\text{(solide)}}{S_1} + \underset{\text{(solide)}}{S_2} \rightarrow \underset{\text{(solide)}}{S_3}$$

ou bien :

$$\underset{\text{(solide)}}{S_1} + \underset{\text{(solide)}}{S_2} \rightarrow \underset{\text{(solide)}}{S_3} + \underset{\text{(solide ou gaz)}}{P}$$

On distingue deux grands types de réactions :

- les réactions d'addition

$$\underset{\text{(solide)}}{S_1} + \underset{\text{(solide)}}{S_2} \rightarrow \underset{\text{(solide)}}{S_3}$$

ou

$$\underset{\text{(solide)}}{S_1} + \underset{\text{(solide)}}{S_2} \rightarrow \underset{\text{(solide)}}{S_3} + \underset{\text{(gaz)}}{G}$$

Ce type de réaction intervient dans la préparation d'un grand nombre de matériaux comme nous l'avons vu au cours de l'introduction.

- les réactions d'échange

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

ou $$AB + CD \rightarrow AD + BC$$

Ces réactions d'échange sont souvent utilisées pour des purifications à l'état solide dans l'industrie métallurgique (1, 6).

L'étude théorique de ces réactions solide-solide ne sera envisagée que pour un seul type de réaction, celui d'addition avec ou sans dégagement gazeux. Deux approches, complémentaires l'une de l'autre, seront présentées :

- tout d'abord, à l'aide de la symbolique des défauts de structure, nous envisagerons des mécanismes réactionnels permettant de comprendre le déroulement de ces réactions solide-solide.

- puis, à ces différents mécanismes réactionnels correspondront des lois d'évolution du degré d'avancement λ au cours du temps t prenant en compte les caractéristiques morphologiques d'un mélange réactionnel où de gros grains entourés d'une poudre finement divisée réagissent avec celle-ci.

CHAPITRE I

1ère PARTIE

I.1 - ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS.

La compréhension des mécanismes des réactions solide-solide nécessite la connaissance des phénomènes de transport de matière assurant la création et la croissance de la nouvelle phase.

Aussi, pour mieux situer et mieux comprendre les mécanismes des réactions solide-solide, nous commencerons cette étude par un rappel bibliographique des différentes notations utilisées.

La plupart des réactions à l'état solide ne peuvent avoir lieu que si les réactants sont en contact intime lors des premiers instants de réaction. WAGNER (8,15) a montré qualitativement et quantitativement que des processus de diffusion à l'état solide permettaient à la nouvelle phase de se développer entre les réactants . Ainsi la réaction $Hg\ I_2 + 2Ag\ I \rightarrow Ag_2\ Hg\ I_4$ avance grâce à un transport de matière à contre-courant entre les interfaces.

D'autres réactions telles que :

$$ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow Zn\ Fe_2O_4 \qquad (7)$$

$$MgO + Al_2O_3 \rightarrow Mg\ Al_2O_4 \qquad (8,9,10)$$

ont confirmé ces diffusions à contre-courant où les espèces diffusantes sont cationiques (Mg^{2+}, Fe^{3+},Al^{3+}). Souvent le transport de matière ne s'effectue que dans un sens ; c'est le cas des réactions suivantes :

$$ZnO + Al_2O_3 \rightarrow Zn\ Al_2O_4 \qquad (7,11,12)$$

$$CoO + Cr_2O_3 \rightarrow Co\ Cr_2O_4 \qquad (13,14)$$

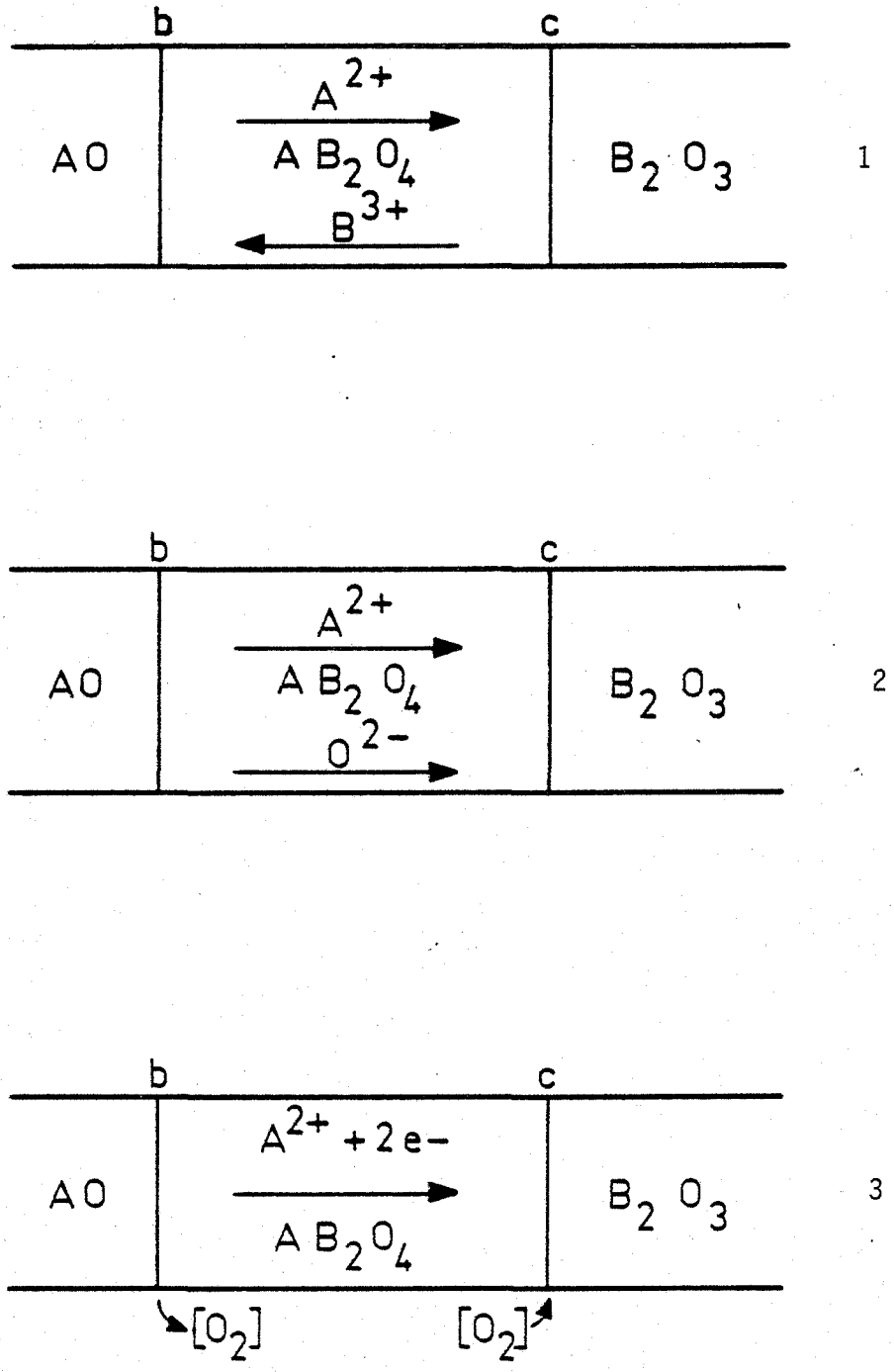


FIGURE I.1. - Elaboration d'un spinelle (d'après SCHMALZRIED)

1) par contre-diffusion cationique
2) par simple diffusion cationique sans participation de l'oxygène gazeux
3) par simple diffusion cationique avec participation de l'oxygène gazeux.

Ces modèles ne font intervenir que la diffusion des cations à travers l'oxyde ; mais SCHMALZRIED (13,16,17) et HAUFFE (14) ont proposé également des mécanismes de formation de spinelles en faisant apparaître des transports de matière sous forme ionique avec ou sans participation de l'oxygène gazeux *(figure I.1)*.

La plupart des travaux scientifiques effectués sur les mécanismes des réactions solide-solide laissent un grand nombre de points dans l'ombre. A partir d'un exemple simple, la réaction entre AO et BO pour former un produit ABO_2, suivant l'équation

$$<AO> + <BO> \rightarrow <ABO_2> ,$$

nous essaierons de lever ces indéterminations. En particulier, nous préciserons la nature des espèces diffusantes cationiques et anioniques, sous forme de lacunes ou d'interstitiels, défauts de structure du produit ABO_2, responsable du transport de matière. Nous écrirons les processus interfaciaux à partir des réactions élémentaires entre les éléments de structure des solides en présence, en proposant éventuellement le processus par lequel la phase gazeuse participe à la réaction. Puis, nous étendrons cette étude des mécanismes aux réactions solide-solide avec dégagement gazeux de type :

$$<AO> + <B_2O_3> \rightarrow <AB_2O_3> + \frac{1}{2}[O_2]$$

I.1.1) GENERALITES ET HYPOTHESES.

Les hypothèses utilisées pour l'écriture et la compréhension des mécanismes au niveau des réactions solide-solide sont du même type que celles proposées pour l'étude des réactions gaz-solide (18). Les hypothèses suivantes resteront valables pour les différents types de mécanismes envisagés :

- Le produit ABO_2 issu des deux composés AO et BO forme une couche homogène continue.

- La vitesse de propagation de la réaction dans les couches est limitée par la diffusion des défauts de structure

prédominants présents ; ces défauts ponctuels neutres sont des lacunes anioniques ou cationiques, anions ou cations interstitiels, associés à des électrons ou trous d'électrons.

- Les réactants AO et BO peuvent comporter des défauts de structure permettant ainsi au sein d'une même phase le transport de matière vers les interfaces réactionnels.

- Les composés solides ont une très faible pression de vapeur saturante et leur transport par phase gazeuse n'intervient pas au niveau de la réaction.

Les notations quasi-chimiques utilisées sont celles employées par BESSON (18) mais la présence de mêmes espèces dans plusieurs phases et à différents interfaces nous oblige à indicer les éléments de structure pour préciser la phase et l'interface auxquels ils se rapportent (19). Les phases AO, ABO_2, BO auront respectivement les indices 1, 2, 3 et les interfaces $O_2|AO$, $AO|ABO_2$, $ABO_2|BO$, $BO|O_2$ seront respectivement désignés par les indices a, b, c, d.

Les symboles ci-dessous illustrent notre notation :

$|<O^{2-}>^{O}_{2-}|^{c}_{2}$: anion d'oxygène de la phase ABO_2 situé à l'interface c dans un site normal du réseau 2.

$|<\quad>^{2+}_{2-}|^{c}_{3}$: lacune anionique chargée de la phase BO située à l'interface c.

Pour qu'il y ait propagation de la réaction, il faut qu'il y ait diffusion d'espèces dans la nouvelle phase formée. Les cations A et B diffuseront sous forme interstitielle ou lacunaire ; le déplacement de l'oxygène pourra s'effectuer soit à l'état solide soit par l'intermédiaire de la phase gazeuse.

Vu leur taille, les ions O^{2-} ne peuvent diffuser qu'à l'état de lacune. Pour simplifier la compréhension des processus réactionnels, nous n'étudierons pas le cas général où A et B diffusent à travers ABO_2, mais nous nous ramènerons à l'étude de cas simples étudiés. Cette étude sera conduite dans un cas

limite idéal où le défaut de l'oxyde ABO_2 prédominant est d'origine cationique ; la présence ou l'absence de défaut anionique dû à l'oxygène fera éventuellement intervenir la phase gazeuse.

Par analogie avec les mécanismes d'oxydation des métaux (18), la réaction globale sera décomposée en plusieurs stades :

- demi-réactions d'interface entre phases solides qui créent ou consomment des particules δ (défauts cationiques) ou π (défauts anioniques) diffusant dans les divers réseaux ; ces réactions étant elles-mêmes la superposition d'étapes élémentaires (20),

- des sauts de particules d'une phase solide à une autre,

- des réactions traduisant l'avancement des interfaces (sauts hétérogènes),

- des processus de diffusion (sauts homogènes),

- des réactions d'échange de molécules entre phase solide et phase gazeuse : désorption, adsorption.

Nous allons envisager les quatre cas où ABO_2 est un solide à A interstitiel, B interstitiel, A lacunaire et B lacunaire, et décrire les mécanismes correspondants. Une première étude sera faite en symétrie plane de façon à simplifier les mécanismes ; la deuxième prendra en considération une symétrie sphérique plus proche de la réalité : on assimile généralement les grains d'une poudre à des sphères.

I.1.2) ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS EN SYMETRIE PLANE.

La réaction commence par une période transitoire où se forment les interfaces séparant les trois phases AO, ABO_2 et BO. Ensuite l'élaboration du composé ABO_2 peut s'effectuer

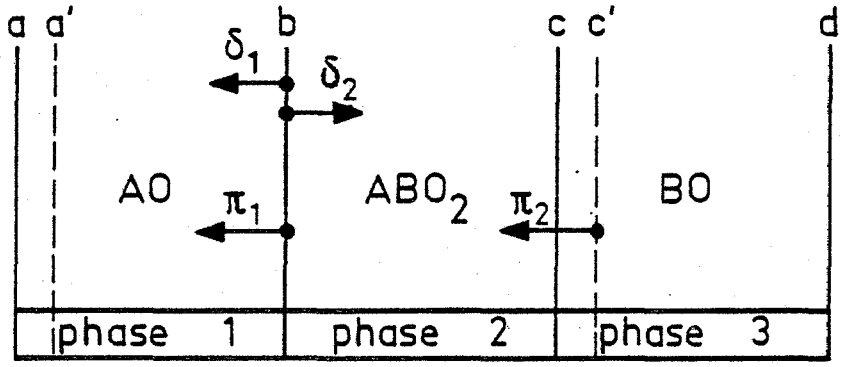


FIGURE I.2.1.

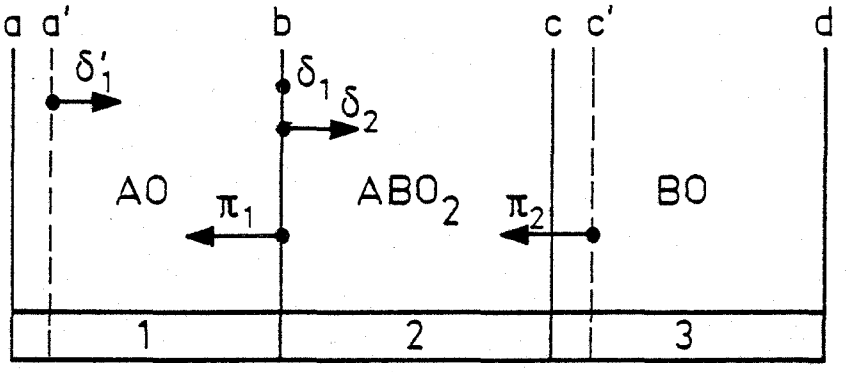


FIGURE I.2.2.

FIGURES I.2. - Sens de diffusion des défauts δ et Π dans le composé $A_{1+x}BO_{2-y}$ et déplacement des interfaces

2.1. : avec AO stoechiométrique ou AO_{1-z} ou $A_{1-z}O$

2.2. : avec $A_{1+z}O$

selon deux mécanismes éventuellement simultanés faisant intervenir un cycle en phase gazeuse ou la diffusion de l'oxygène sous forme lacunaire à travers ABO_2. Nous étudierons tout d'abord le cas où ABO_2 possède des lacunes anioniques et des défauts de cations A.

I.1.2.1. - Le composé ABO_2 possède des défauts prédominants A.

a) ABO_2 de type n possède des interstitiels A

Ecrivons le composé ABO_2 en utilisant la notation étendue des éléments de structure :

$$A_{1+x}\,BO_{2-y} = |\langle A^{2+}\rangle^{o}_{2+}| + |\langle B^{2+}\rangle^{o}_{2+}| + (2-y)\,|\langle O^{2-}\rangle^{o}_{2-}| + x\delta_2 + y\pi_2$$

δ_2 et π_2 sont les associations neutres de défauts existants dans ABO_2 et susceptibles de diffuser

$$\delta_2 = |(A^{o})^{o}|_2 \text{ ou } |(A^{+}),(e^{-})^{-}|_2 \text{ ou } |(A^{2+})^{2+},2(e^{-})^{-}|_2$$

$$\pi_2 = |\langle 2e^{-}\rangle^{o}_{2-}|_2 \text{ ou } |\langle e^{-}\rangle^{+}_{2-},(e^{-})^{-}|_2 \text{ ou } |\langle\ \rangle^{2+}_{2-},2(e^{-})^{-}|_2$$

Les figures I.2.1 et I.2.2 indiquent la disposition respective des phases et le sens de diffusion des défauts δ ou π définis ci-dessus.

A l'interface b le saut d'un ion A^{2+} du réseau AO (phase 1) dans le réseau ABO_2 (phase 2) crée dans ce dernier le défaut δ_2 sous forme d'interstitiel et dans la phase 1, une lacune cationique δ_1 :

$$|(\ )|^{b}_{2} + |\langle A^{2+}\rangle^{o}_{2+}|^{b}_{1} \rightarrow \delta_2 + \delta_1$$

$$\delta_1 \equiv |\langle 2h^{+}\rangle^{o}_{2+}|^{b}_{1} \text{ ou } |\langle h^{+}\rangle^{-}_{2+},(h^{+})^{+}|^{b}_{1} \text{ ou } |\langle\ \rangle^{2-}_{2+},2(h^{+})^{+}|^{b}_{1}$$

- La particule δ_2 diffuse à travers ABO_2 jusqu'à l'interface c où elle réagit avec une unité de construction du réseau 3 pour former une unité de construction du réseau 2.

$$\delta_2 + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{3} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \pi_2 + |(\ )|^{c}_{2}$$

Au cours de cette réaction, une lacune d'oxygène π_2 du réseau ABO_2 est créée et l'interface c s'est déplacé en c' après la disparition d'une unité de BO.

- Le défaut π_2 créé en c va diffuser vers l'interface b où il va être consommé (échange d'oxygène entre les phases 1 et 2 sans réaction chimique)

$$\pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow \pi_1 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2}$$

Cette réaction s'accompagne de la création d'une lacune Π_1 dans le réseau AO.

$$\pi_1 \equiv |<2e^->^{o}_{2-}|^{b}_{2} \text{ ou } |<e^->^{+}_{2-},(e^-)^-|^{b}_{2} \text{ ou } |<\ >^{2+}_{2-},\ 2(e^-)^-|^{b}_{2}$$

- Les défauts π_1 et δ_1 créés à l'interface b dans le réseau 1 peuvent diffuser à travers le composé AO. La manière dont ils vont diffuser dépend de la stoechiométrie du composé AO.

α) *AO est stoechiométrique* (figure I.2.1)

Les défauts δ_1 et π_1 diffusent à travers AO pour s'annihiler à l'interface a :

$$\delta_1 + \pi_1 \rightarrow 0$$

Cet interface a se déplace en a' après consommation d'une unité de construction AO.

Nous sommes en présence d'une réaction de coeur, analogue à celles trouvées lors de l'étude de l'oxydation ou sulfuration de métaux ou alliages (21,22,23,24).

β) *AO est du type p*

Nous n'étudierons que le cas où le défaut est lacunaire cationique car les interstitiels anioniques sont peu probables.

$$A_{1-z}O \equiv (1-z)|<A^{2+}>^{o}_{2+}| + z\ \delta_1 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|$$

Le défaut δ_1 créé en b est identique à celui du composé AO ; nous nous ramenons au cas où AO est stoechiométrique.

γ) AO est de type n

Deux cas sont à envisager :

AO a un défaut lacunaire anionique

$$A\,O_{1-z} \equiv |<A^{2+}>^{o}_{2+}| + (1-z)|<O^{2-}>^{o}_{2-}| + z\ \Pi_1$$

Le défaut Π_1 créé en b est identique à celui du composé AO ; nous nous ramenons au cas α.

AO a un défaut interstitiel cationique (figure I.2.2.)

$$A_{1+z}O \equiv |<A^{2+}>^{o}_{2+}| + z\ \delta_1' + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|$$

avec $$\delta_1' \equiv |\ (A^{2+})^{2+},\ 2(e^-)^-\ |_1$$

A l'interface b, le défaut δ_1 peut réagir avec δ_1' venant de l'interface a :

$$\delta_1^b + \delta_1'^b \rightarrow 0$$

A l'interface a, la lacune anionique Π_1 ayant diffusé à travers AO permet la création du défaut δ_1'

$$|()|^{a'}_1 + \Pi_1^a + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{a}_1 \rightarrow \delta_1'^{a'}$$

L'interface a se déplace en a' (réaction de "coeur").

Nous venons d'étudier le cas où le composé ABO_2 de type n possède des interstitiels A ; envisageons maintenant l'étude de ABO_2 de type p possédant des lacunes de A.

b) ABO_2 de type p possède des lacunes A.

Le composé ABO_2 peut s'écrire :

$$A_{1-x}\,BO_{2-y} \equiv (1-x)\,|<A^{2+}>^{o}_{2+}| + |<B^{2+}>^{o}_{2+}| + (2-y)|<O^{2-}>^{o}_{2-}| + x\ \delta_2 + y\ \Pi_2$$

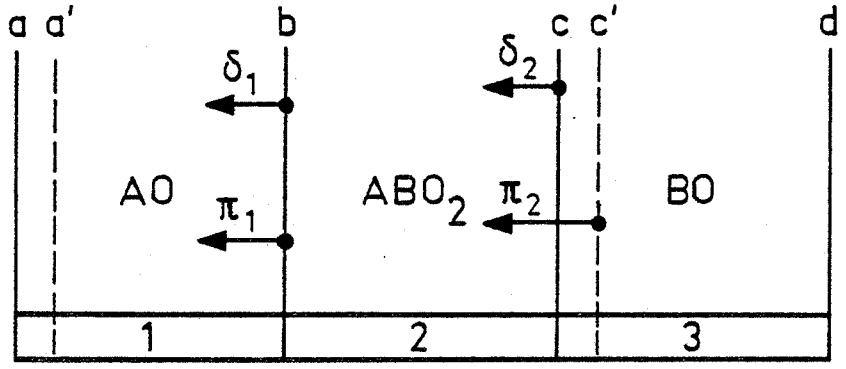


FIGURE I.3.1.

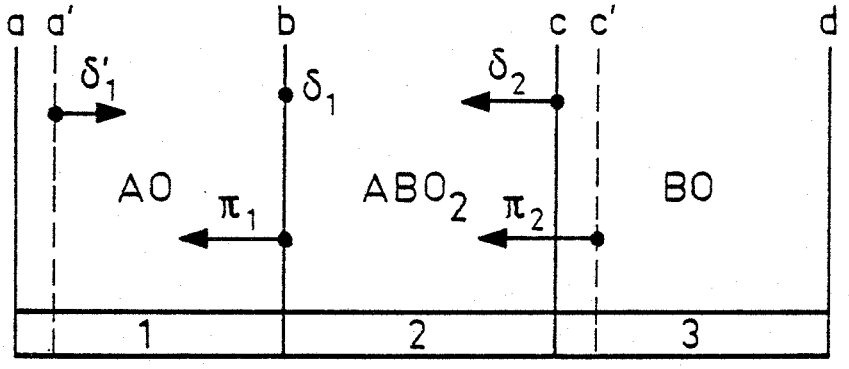


FIGURE I.3.2.

FIGURE I.3. - Sens de diffusion des défauts δ et Π dans le composé $A_{1-x}BO_{2-y}$ et déplacement des interfaces.

3.1. : avec AO stoechiométrique ou AO_{1-z} ou $A_{1-z}O$

3.2. : avec $A_{1+z}O$

avec δ_2 et Π_2 défauts présents dans ABO_2 pouvant diffuser :

$$\delta_2 \equiv |<2h^+>{}^{o}_{2+}|_2 \text{ ou } |<h^+>{}^{-}_{2+},(h^+)^+|_2 \text{ ou } |<>{}^{2-}_{2+},\ 2(h^+)^+|_2$$

$$\Pi_2 \equiv |<2e^->{}^{o}_{2-}|_2 \text{ ou } |<e^->{}^{+}_{2-},(e^-)^-|_2 \text{ ou } |<>{}^{2+}_{2-},\ 2(e^-)^-|_2$$

Les figures I.3.1 et I.3.2 nous donnent la disposition respective des phases et le sens de diffusion des défauts δ ou Π définis ci-dessus.

- Le saut d'un ion A^{2+} du réseau ABO_2 dans le réseau BO, provoque dans ce dernier, lorsqu'il est en concentration suffisante, la précipitation de la phase ABO_2 en créant les défauts Π_2 et δ_2 :

$$|<A^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{c}_{2}+|<B^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{c}_{3}+|<O^{2-}>{}^{o}_{2-}|^{c}_{3}\rightarrow|\delta_2|^{c}+|\Pi_2|^{c'}+|<B^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{c'}_{2}$$
$$+|<O^{2-}>{}^{o}_{2-}|^{c'}_{2}+|<A^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{c'}_{2}$$

L'interface c se déplace en c'.

- Les lacunes δ_2 et Π_2 diffusent à travers ABO_2 jusqu'à l'interface b. A cet interface, elles sont comblées par des sauts hétérogènes de particules de la phase AO dans la phase ABO_2.

$$\delta_2+|<A^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{b}_{1}\rightarrow\delta_1+|<A^{2+}>{}^{o}_{2+}|^{b}_{2}$$

$$\Pi_2+|<O^{2-}>{}^{o}_{2-}|^{b}_{1}\rightarrow\Pi_1+|<O^{2-}>{}^{o}_{2-}|^{b}_{2}$$

avec

$$\delta_1 \equiv |<2h^+>{}^{o}_{2+}|_1 \text{ ou } |<h^+>{}^{-}_{2+},(h^+)^+|_1 \text{ ou } |<>{}^{2-}_{2+},2(h^+)^+|_1$$

$$\Pi_1 \equiv |<2e^->{}^{o}_{2-}|_1 \text{ ou } |<e^->{}^{+}_{2-},(e^-)^-|_1 \text{ ou } |<>{}^{2+}_{2-},2(e^-)^-|_1$$

- Les défauts δ_1 et Π_1 créés à l'interface b dans le réseau 1 diffusent à travers ce réseau. L'étude des réactions aux interfaces a et b dépend de la stoechiométrie du composé AO ;

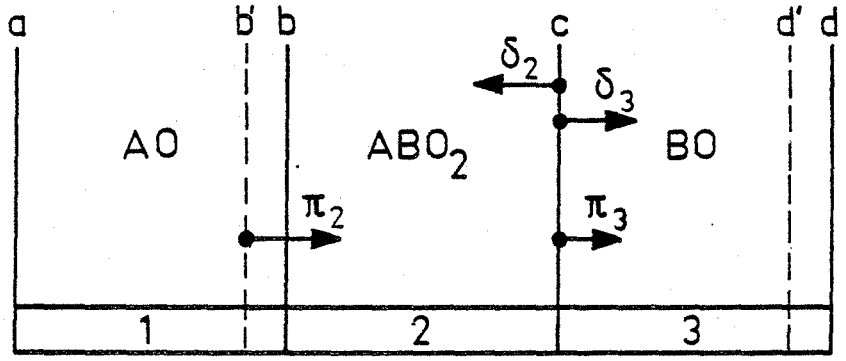


FIGURE I.4.1.

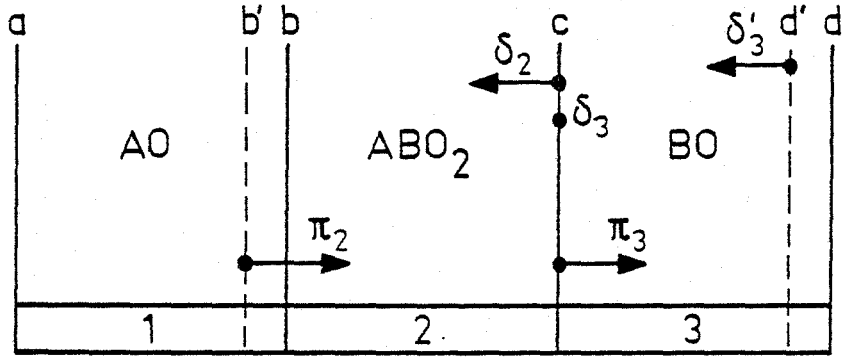


FIGURE I.4.2.

FIGURES I.4. - Sens de diffusion des défauts δ et Π dans le composé $AB_{1+x}O_{2-y}$ et déplacement des interfaces

4.1 : avec BO stoechiométrique ou BO_{1-z} ou $B_{1-z}O$

4.2 : avec $B_{1+z}O$

elle se traite comme dans le cas précédent. Les figures I.3.1 et I.3.2 présentent les déplacements des interfaces et la diffusion des défauts dans le cas où ABO_2 possède des lacunes de cations A.

Nous venons de traiter les cas où ABO_2 possède des imperfections de réseau dues uniquement à l'espèce A. Nous nous proposons maintenant de faire l'étude des mécanismes réactionnels lorsque les défauts prédominants dans ABO_2 sont de type cationique lacunaire ou interstitiel B.

I.1.2.2. - Le composé ABO_2 possède des défauts prédominants B.

En remplaçant réciproquement B par A dans les composés ABO_2, AO et BO, l'étude pour ABO_2 possédant des défauts cationiques dus à B est analogue à celle faite précédemment. Dans ce cas, seules les réactions aux interfaces et les schémas réactionnels seront donnés. Envisageons tout d'abord le cas où ABO_2 de type n possède des interstitiels B.

a) ABO_2, de type n, possède des interstitiels B.

Les figures I.4.1. et I.4.2. nous donnent la disposition des phases et le sens de diffusion des défauts δ et Π.

Le composé $AB_{1+x}\ O_{2-y}$ possède les défauts :

$$\delta_2 \equiv |(B^{o})^{o}|_2 \text{ ou } |(B^{+})^{+},(e^{-})^{-}|_2 \text{ ou } |(B^{2+})^{2+},2(e^{-})^{-}|_2$$

et $$\Pi_2 \equiv |<2e^{-}>^{o}_{2-}|_2 \text{ ou } |<e^{-}>^{+}_{2-}, (e^{-})^{-}|_2 \text{ ou } |<>^{2+}_{2-}, 2(e^{-})^{-}|_2$$

les réactions d'interface sont :

interface c : réactions d'échange de cations B et d'anions oxygène :

$$|(\ )|^{c}_{2} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{3} \rightarrow \delta_2 + \delta_3$$

avec $\delta_3 \equiv |<\ >^{2-}_{2+},\ 2\ (h^{+})^{+}|$

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \Pi_3$$

avec $\Pi_3 \equiv |<\ >^{2+}_{2-}\ ,\ 2(e^{-})^{-}|$

interface b : création d'une unité de construction du produit final et disparition d'une unité AO :

$$\delta^{b}_{2} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{1} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + \Pi_2 + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |(\ )|^{b}_{2}$$

si BO est interstitiel cationique (figure I.4.2), on a :

$$B_{1+z}O \equiv |<B^{2+}>^{o}_{2+}| + z\ \delta_3' + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|$$

avec $\delta_3' \equiv |(B^{2+})^{2+}\ ,\ 2(e^{-})^{-}|$

Le défaut δ_3 créé à l'interface c peut réagir avec δ_3' défaut majoritaire de BO venant de l'interface d :

$$\delta_3{}^{c} + \delta_3'{}^{c} \rightarrow |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{d}_{3} + |(\ )|^{c}_{3}$$

A l'interface d, la lacune anionique Π_3 ayant diffusé à travers BO permet la création du défaut δ_3' et il disparait une unité de construction BO (réaction de "coeur"),

$$|(\ )|^{d'}_{3} + \Pi^{d}_{3} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{d}_{3} \rightarrow \delta_3'{}^{d'}$$

l'interface d se déplace en d'.

Tous les autres cas du composé BO se ramènent au cas où BO est stoechiométrique (figure I.4.1).

Les défauts δ_3 et Π_3 diffusent à travers BO pour donner à l'interface d :

$$\delta_3 + \Pi_3 \rightarrow 0$$

Cet interface d se déplaçant en d' par consommation d'une unité de BO.

Nous venons d'étudier le cas où ABO_2 possède des interstitiels B, envisageons maintenant le sens de diffusion des défauts δ et Π et le déplacement des interfaces à travers le composé ABO_2 possédant des lacunes de B.

b) ABO_2 de type p possède des lacunes B.

Les figures I.5.1 et I.5.2 rendent compte des sens de diffusion des défauts et la disposition des phases.

Le composé $AB_{1-x}O_{2-y}$ possède les défauts suivants (éventuellement ionisés) :

$$\delta_2 \equiv |<2h^+>^{o}_{2+}|_2$$

$$\Pi_2 \equiv |<2e^->^{o}_{2-}|_2$$

les réactions d'interface sont :

interface b : création de ABO_2 et disparition de AO

$$|<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{1} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow |\delta_2|^{b}_{2} + |\Pi_2|^{b'}_{2} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{c'}_{2} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c'}_{2} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c'}_{2}$$

interface c : réactions d'échange de B^{2+} et O^{2-}

$$\delta_2 + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{3} \rightarrow |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} + \delta_3$$

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \Pi_3$$

avec

$$\delta_3 \equiv |<>^{2-}_{2+},\ 2(h^+)^+|$$

$$\Pi_3 \equiv |<>^{2+}_{2-},\ 2(e^-)^-|$$

interface d :

Ces réactions sont identiques au cas précédent et dépendent de la nature des défauts existants dans BO.

- Les déplacements des interfaces réactionnels dépendent de l'origine ionique des défauts (A ou B), mais sont indépendants de la nature de ces défauts (lacunaires ou interstitiels). Quand A est l'espèce diffusante prédominante dans ABO_2, seuls les interfaces a et c se déplacent ; si l'espèce diffusante prédominante est B, seuls les interfaces b et d se déplacent.

- Au cours de l'étude de ces mécanismes, nous avons fait intervenir la diffusion de l'oxygène sous forme lacunaire. D'après les figures I-2-3-4-5, la création et la disparition de ces lacunes s'effectuent aux interfaces mobiles. Il est possible d'envisager un mécanisme faisant intervenir un cycle d'oxygène en phase gazeuse. Les étapes réactionnelles correspondantes sont données dans le paragraphe suivant.

I.1.2.3. - Etapes réactionnelles faisant intervenir un cycle d'oxygène en phase gazeuse.

Les phénomènes d'adsorption, de piégeage et de désorption de l'oxygène traduisant un cycle d'oxygène pour ces différents mécanismes réactionnels ont lieu aux interfaces mobiles. Ces interfaces mobiles sont différents suivant que ABO_2 possède des défauts de A ou des défauts de B.

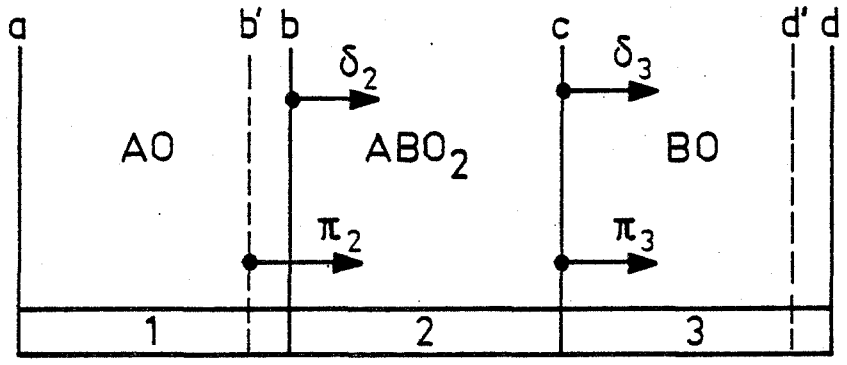


FIGURE I.5.1.

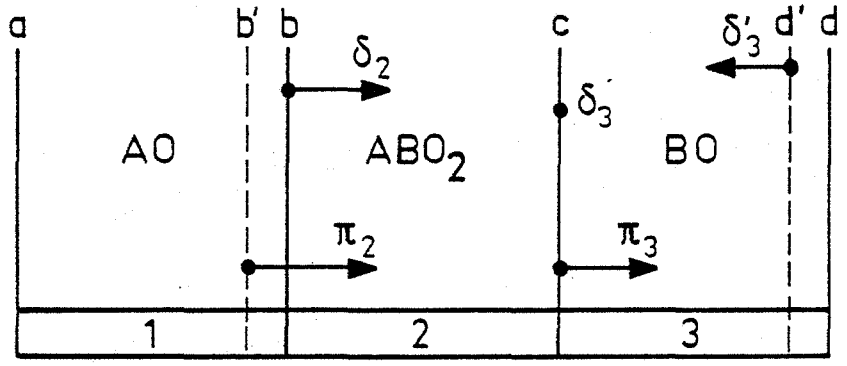


FIGURE I.5.2.

FIGURE I.5.- Sens de diffusion des défauts δ et Π dans le composé $AB_{1-x}O_{2-y}$ et déplacement des interfaces

5.1. : avec BO stoechiométrique ou BO_{1-z} ou $B_{1-z}O$

5.2. : avec $B_{1+z}O$

Etudions le cas où ABO_2 possède des défauts prédominants de type A.

a) ABO_2 possède des défauts prédominants de type A.

Quelle que soit la nature du défaut prédominant A, lacune de A ou interstitiel de A (figures I.2 et I.3), les interfaces mobiles, a et c, sont les mêmes.

A l'interface c, une lacune d'oxygène $\amalg_2$ est créée ; elle pourra être comblée et les équations traduisant ce phénomène sont les suivantes :

. adsorption d'oxygène sur des sites σ

$$\frac{1}{2}\, O_2 + \sigma \rightarrow O\text{-}\sigma$$

. piégeage de l'oxygène adsorbé dans la lacune $\amalg_2$ créée

$$\amalg_2 + O\text{-}\sigma \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c'}_{2}$$

A l'interface a se produit le dégagement d'oxygène ; il dépend de la nature des défauts du composé AO, donc de la stoechiométrie de AO. Deux cas sont envisagés :

- AO stoechiométrique ou AO_{1-z} défaut lacunaire anionique ou $A_{1-z}O$ défaut lacunaire cationique.

- $A_{1+z}O$ défaut interstitiel cationique.

. AO stoechiométrique ou AO_{1-z} ou $A_{1-z}O$

Le défaut δ_1 créé dans le composé AO au cours de la réaction $AO+BO \rightarrow ABO_2$ est une lacune cationique A

avec $\delta_1 = |<2h^{+}>^{o}_{2+}|$

A l'interface a, il va réagir avec un oxygène en site normal qui s'adsorbera sur un site σ' :

$$\delta_1^{a} + \sigma' + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{a}_{1} \rightarrow O\text{-}\sigma'$$

suivi de la désorption de l'oxygène :

$$O^{-}\,\sigma' \rightarrow \frac{1}{2}\,O_2 + \sigma'$$

$\underline{\underline{A_{1+z}O}}$

Le composé $A_{1+z}O$ possède un défaut interstitiel cationique δ_1'

$\delta_1' = |(A^o)^o|$ ou $|(A^+)^+, (e^-)^-|$ ou $|(A^{2+})^{2+}, 2(e^-)^-|$

A l'interface a, le saut d'un ion A^{2+} superficiel dans le réseau AO, va créer dans ce dernier le défaut δ_1' qui réagit avec un oxygène en site normal :

$$|<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{a}_{1} \rightarrow \delta_1' + |<>^{2-}_{2+}, 2(h^+)^{+}|^{a}_{1}$$

$$|<>^{2-}_{2+}, 2(h^+)^{+}|^{a}_{1} + |<O^{2-}>^{2+}_{2-}|^{a}_{1} + \sigma' \rightarrow O^{-}\sigma'$$

La disparition d'une unité de construction du réseau 1 est suivie de la désorption

$$O^{-}\,\sigma' \rightarrow \frac{1}{2}\,O_2 + \sigma'$$

Nous venons de traiter le cas où le composé ABO_2 présentait des défauts prédominants A ; pour ABO_2 possédant des défauts prédominants B, l'étude est analogue.

b) ABO_2 possède des défauts prédominants de type B.

Dans ce cas, les interfaces b et d sont mobiles quelle que soit la nature du défaut prédominant B dans ABO_2 (figures I.4 et I.5).

A l'interface b, l'oxygène gazeux se fixe et vient combler la lacune II_2.

FIGURE I.6.1.

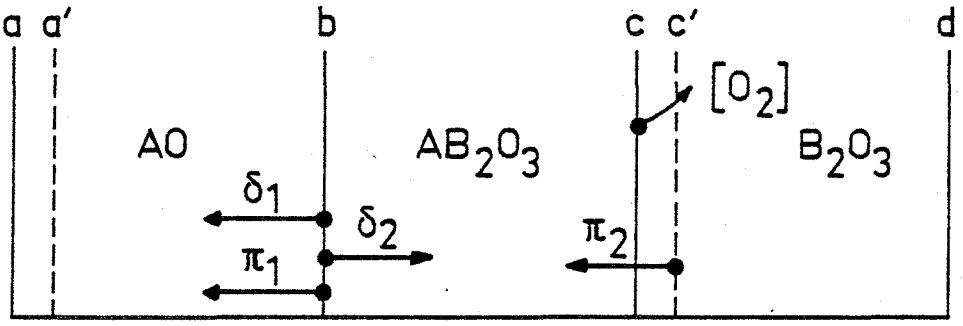


FIGURE I.6.2.

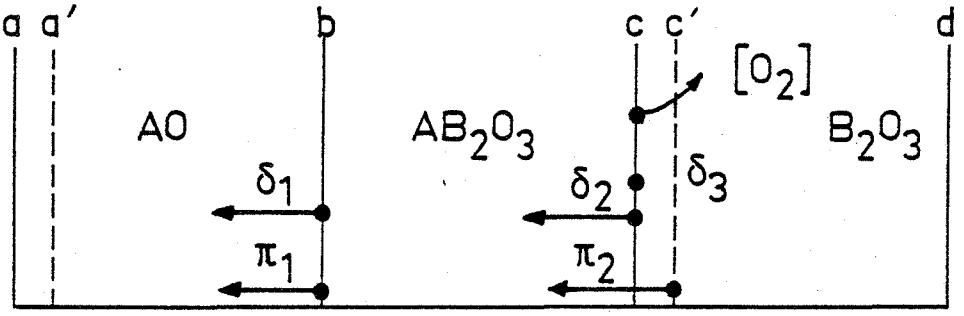


FIGURE I.6.3.

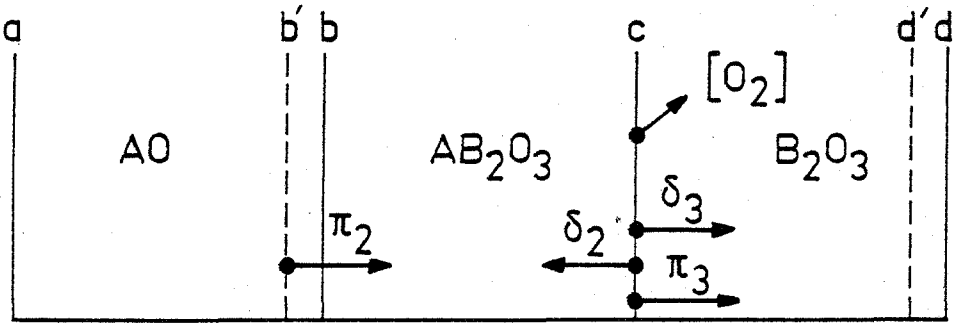
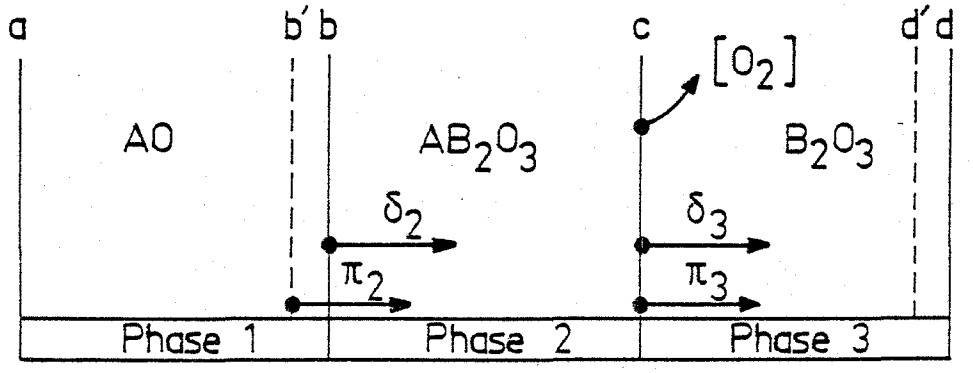


FIGURE I.6.4.



FIGURES I.6. - Sens de diffusion des défauts δ et Π et déplacement des interfaces pour la réaction solide-solide

$$\langle AO \rangle + \langle B_2O_3 \rangle \rightarrow \langle AB_2O_3 \rangle + \frac{1}{2}[O_2]$$

6.1 : avec $A_{1+x}\ B_2\ O_{3-y}$ de type n possédant des interstitiels A

6.2 : avec $A_{1-x}\ B_2\ O_{3-y}$ de type p possédant des lacunes A

6.3 : avec $A\ B_{2+x}\ O_{3-y}$ de type n possédant des interstitiels B

6.4 : avec $A\ B_{2-x}\ O_{3-y}$ de type p possédant des lacunes B

A l'interface d, la destruction d'une unité BO s'accompagne du dégagement gazeux d'oxygène avec consommation (ou apparition) de la particule diffusante prédominante du réseau BO soit δ_3(ou $\delta_3^!$).

I.1.2.4. - Extension des mécanismes aux réactions avec dégagement gazeux.

L'étude menée précédemment va être étendue aux systèmes solide-solide avec dégagement gazeux selon le cas simple suivant :

$$<AO> + <B_2O_3> \rightarrow <AB_2O_3> + \frac{1}{2}\,[O_2]$$

les atomes B du composé B_2O_3 ont même valence. Un cas plus compliqué, réaction à l'état solide entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène où les atomes de cobalt ont des valences différentes, sera étudié ultérieurement.

Ces réactions avec dégagement gazeux mettent en jeu un mécanisme rédox qui, dans notre cas particulier, a lieu entre les éléments O^{2-} et B^{3+} ; l'élément O^{2-} est oxydé et libéré sous forme de gaz $[O_2]$ et l'élément B^{3+} est réduit à l'état de B^{2+}. Nous limiterons notre étude à la présentation des réactions d'interface pour des composés AO et B_2O_3 stoechiométriques; les autres cas ont été envisagés au paragraphe I.1.2.1. L'ensemble des schémas réactionnels, où sont représentés le sens de diffusion des défauts et le déplacement des interfaces, est donné par les figures I.6. Suivant le type de défaut prédominant du composé AB_2O_3, nous aurons :

a) AB_2O_3 de type n possède des interstitiels A.

La figure I.6.1. donne la disposition des phases et le sens des défauts δ et II.

Le composé AB_2O_3 peut s'écrire $A_{1+x}B_2O_{3-y}$.

Il possède les défauts :

$$\delta_2 \equiv |(A^o)^o|_2 \quad \text{ou} \quad |(A^+)^+, (e^-)^-|_2 \quad \text{ou} \quad |(A^{2+})^{2+}, 2(e^-)^-|_2$$

$$\text{et } \Pi_2 \equiv |<2e^->^o_{2-}|_2 \quad \text{ou} \quad |<e^->^+_{2-}, (e^-)^-|_2 \quad \text{ou} \quad |<>^{2+}_{2-}, 2(e^-)^-|_2$$

La réaction progresse grâce aux étapes interfaciales suivantes :

interface b : réactions d'échange de cations A et d'anions d'oxygène O.

$$|()|^b_2 + |<A^{2+}>^o_{2+}|^b_1 \rightarrow \delta_1 + \delta_2$$

avec $\delta_1 \equiv |<>^{2-}_{2+}, 2(h^+)^+|_1$

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^o_{2-}|^b_1 \rightarrow |<O^{2-}>^o_{2-}|^b_2 + \Pi_1$$

avec $\Pi_1 \equiv |<>^{2+}_{2-}, 2(e^-)^-|_1$

interface c : mécanisme rédox et construction d'une unité AB_2O_3

Le défaut δ_2 (interstitiel A^{2+}) diffuse à travers AB_2O_3 ; à l'interface c, il devient :

$$\delta_2 \rightarrow |(A^{2+})^{2+}|^c_2 + 2(e^-)^-$$

et réagit avec un anion oxygène du réseau 3 suivant l'équation :

$$|(A^{2+})^{2+}|^c_2 + |<O^{2-}>^o_{2-}|^c_3 + \sigma \rightarrow |<>^{2+}_{2-}|^c_3 + O\text{-}\sigma + |(A^o)^o|^c_2$$

suivi de la désorption de l'oxygène, produit de la réaction globale

$$O\text{-}\sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}[O_2],$$

de la réduction d'un cation B^{3+},

$$|<B^{3+}>^{o}_{3+}|^{c}_{3} + (e^{-})^{-} \rightarrow |<B^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3}$$

et de la construction d'une unité du réseau AB_2O_3

$$|<>^{2+}_{2-}|^{c}_{3} + 2|<B^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + 2|<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} + |(A^{o})^{o}|^{c}_{2} \rightarrow$$

$$2|<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} + 2|<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} + \Pi_2^{c'}$$

interface a : disparition d'une unité de AO.

Les défauts δ_1 et Π_1 diffusent à travers AO et viennent s'annihiler en a. L'interface a se trouve déplacé en a' :

$$\delta_1^a + \Pi_1^a \rightarrow 0$$

b) AB_2O_3 de type p possède des lacunes de A.

La figure I.6.2 rend compte du sens de diffusion des défauts et de la disposition des phases.

Le composé AB_2O_3 se met sous la forme : $A_{1-x}B_2O_{3-y}$ il possède les défauts suivants :

$$\delta_2 \equiv |<2h^{+}>^{o}_{2+}|_2$$

et $$\Pi_2 \equiv |<2e^{-}>^{o}_{2-}|_2$$

Les réactions d'interfaces sont :

interface c : mécanisme rédox et construction d'une unité de AB_2O_3.

A l'interface c, le saut de l'ion A^{2+} crée dans le réseau de AB_2O_3 le défaut δ_2 et dans le réseau B_2O_3 le défaut δ_3 :

$$|(\ )|^{c}_{3+} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2} \rightarrow \delta_2 + \delta_3$$

avec $\delta_3 \equiv |(A^{2+})^{2+},\ 2(e^-)^-|_3$

qui réagit avec un anion oxygène du réseau BO.
L'équation de cette réaction est analogue à celle du cas précédent ; elle sera suivie du dégagement d'oxygène, de la réduction d'un cation B^{3+}, puis de la construction d'une unité de AB_2O_3 (cf. cas précédent).

Les équations des réactions d'échange des cations A et d'anions oxygène à l'interface b et de la disparition d'une unité de construction AO à l'interface a, ont été décrites au paragraphe a.

c) AB_2O_3 de type n possède des interstitiels B.

Sur la figure I.6.3 sont représentés les déplacements d'interfaces et les sens de diffusion des défauts δ et Π .

Le composé AB_2O_3, possédant des lacunes B, peut se formuler $AB_{2+x}O_{3-y}$, avec les défauts :

$$\delta_2 \equiv |(B^{o})^{o}|_2$$

et $$\Pi_2 \equiv |<2e^->^{o}_{2-}|_2$$

Les réactions d'interfaces obtenues sont :

interface b : élaboration de réseau AB_2O_3

$$2\delta_{2+}|<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{1} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow 2|<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2} + 2\ \Pi_2^{b'}$$

interface c : mécanisme rédox et échange d'ions oxygène.

A l'interface c, le saut d'un ion A^{3+} crée dans le réseau B_2O_3 une lacune B (défaut δ_3) et dans le réseau AB_2O_3 le défaut δ_2 (interstitiel B).

$$|(\ )|^{c}_{2+} + |<B^{3+}>^{o}_{3+}|^{c}_{3} \rightarrow \delta_2 + \delta_3$$

où δ_3, égal à $|<\ >^{3-}_{3+}, 3(h^+)^+|_3$ ou $|<h^+>^{2-}_{3+}, 2(h^+)^+|_3$ ou $|<2h^+>^{-}_{3+}, (h^+)^+|_3$

réagit avec un ion oxygène du réseau B_2O_3 suivant l'équation :

$$2(h^+)^+ + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} + \sigma \rightarrow |<\ >^{2+}_{2-}|^{c}_{3} + O\text{-}\sigma$$

suivi du dégagement d'oxygène au cours de la désorption :

$$O - \sigma \rightarrow \frac{1}{2}[O_2] + \sigma$$

A cet interface se produit aussi un échange d'oxygène entre le réseau AB_2O_3 et B_2O_3 :

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \Pi_3$$

avec $\Pi_3 \equiv |<\ >^{2+}_{2-}, 2(e^-)^-|_3$

interface d : disparition d'une unité de B_2O_3.

A travers B_2O_3 vont diffuser de l'interface c à l'interface d, les défauts Π_3 lacune d'oxygène neutre, $|<\ >^{2+}_{2-}|_3$ lacune d'oxygène chargée et $|<2h^+>^{-}_{3+}|_3$ lacune de B chargée ; elles s'annihilent, en consommant une unité de construction B_2O_3.

$$2\Pi^{d}_{3} + |<\ >^{2+}_{2-}|^{d}_{3} + 2|<2h^+>^{-}_{3+}|^{d}_{3} \rightarrow 0$$

d) AB_2O_3 de type p possède des lacunes B.

L'ensemble des déplacements d'interface et des sens de diffusion des différents défauts est donné par la figure I.6.4.

Le composé AB_2O_3, de type p, possède les défauts :

$$\delta_2 \equiv |< 2h^+ >^{o}_{2+}|$$

$$\Pi_2 \equiv |< 2e^- >^{o}_{2-}|$$

la réaction progresse grâce aux réactions d'interface suivantes :

interface b : élaboration du réseau AB_2O_3

Le saut d'un ion B^{2+} dans le réseau AO crée dans ce dernier, lorsqu'il est en concentration suffisante, la précipitation de la nouvelle phase AB_2O_3.

$$2|<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{1} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow 2\,\delta^{b}_{2} + 2|<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2}$$

$$+ |<A^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2} + 2\,\Pi^{b'}_{2}$$

interface c : mécanisme rédox et échange d'ion oxygène.

Les défauts Π_2 et δ_2 vont diffuser à travers AB_2O_3 et réagir à l'interface c :

- échange d'ion

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \Pi_3$$

avec $\Pi_3 \equiv |<2e^->^{o}_{2-}|_3$ lacune d'oxygène

- le défaut δ_2 neutre peut se dissocier

$$\delta_2 \rightarrow |<>^{2-}_{2+}|^{c}_{2} + 2(h^+)^+$$

et réagir avec un ion oxygène du réseau B_2O_3 :

$$\sigma + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} + 2(h^+)^+ \rightarrow O\text{-}\sigma + |<>^{2+}_{2-}|^{c}_{3}$$

suivi de la désorption,

$$O\text{-}\sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}[O_2]$$

de la réduction d'un cation B^{3+}

$$2|<B^{3+}>^{o}_{3+}|^{c}_{3} + |<>^{2-}_{2+}|^{c}_{2} \rightarrow 2|<B^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + |<2(h^{+})>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

et enfin l'échange d'ion B^{2+} entre les réseaux AB_2O_3 et B_2O_3

$$|<B^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + \delta_2 \rightarrow |<2h^{+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + |<B^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

interface d : disparition d'une unité de B_2O_3.

Les défauts Π_3, $|<2h^{+}>^{-}_{3+}|_3$ et $|<>^{2+}_{2-}|_3$

vont diffuser à travers B_2O_3 et venir s'annihiler à l'interface d

$$2\,\Pi^{d}_{3} + 2|<2h^{+}>^{-}_{3+}|^{d}_{3} + |<>^{2+}_{2-}|^{d}_{3} \rightarrow 0$$

l'interface d se trouve ainsi déplacé en d'.

Les mécanismes obtenus précédemment pour une réaction solide-solide avec dégagement gazeux conduisent à des déplacements d'interfaces analogues à ceux de la réaction solide-solide sans dégagement gazeux. Lorsque A est l'espèce diffusante prédominante, sous forme lacunaire ou interstitielle, dans AB_2O_3, seuls les interfaces a et c se déplacent ; si l'espèce diffusante prédominante est B, sous forme lacunaire ou interstitielle, seuls les interfaces b et d se déplacent. Par contre, le mécanisme rédox, oxydation d'ion O^{2-} en O_2 et réduction d'ion B^{3+} en ion B^{2+}, se produit à l'interface c séparant les composés AB_2O_3 et B_2O_3.

Tous ces mécanismes ont été étudiés en symétrie plane pour en faciliter la compréhension, mais la réalité nous oblige à étendre notre étude à la symétrie sphérique ; en effet, on assimile généralement les grains d'une poudre à des sphères (ou parfois à des cubes).

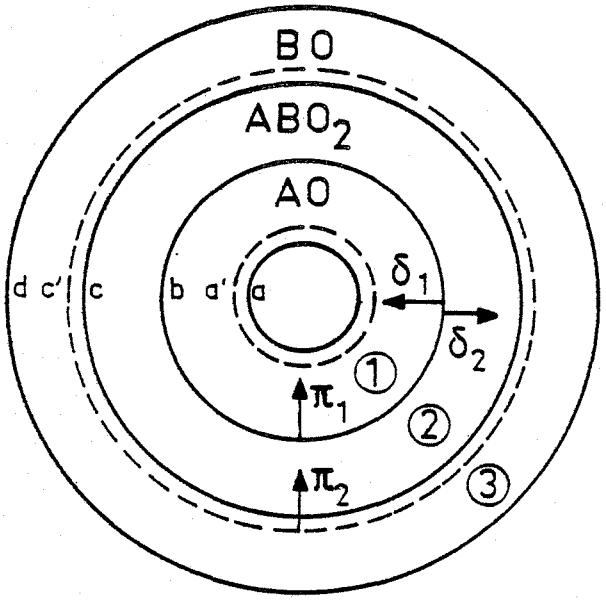


FIGURE I.7.1.

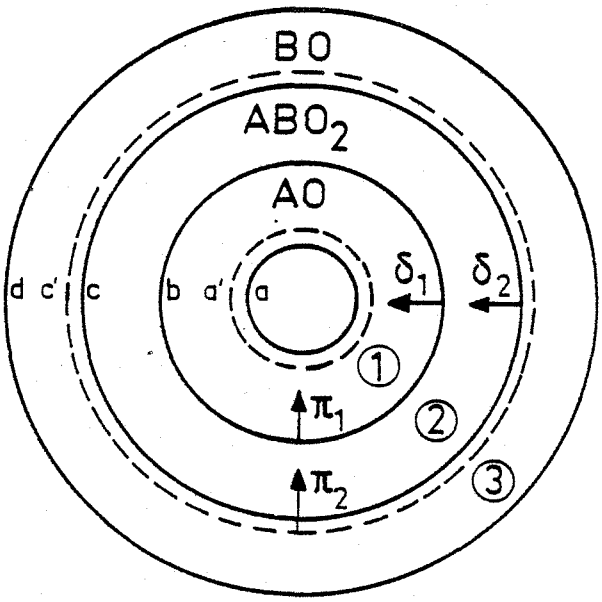


FIGURE I.7.2.

FIGURES I.7. - Disposition des phases, déplacement des interfaces et sens de diffusion des défauts en symétrie sphérique quand la seule espèce cationique A diffuse - Formation d'un évidement central.

7.1. - Cas de $A_{1+x}BO_{2-y}$ avec AO stoechiométrique ou AO_{1-z} ou $A_{1-z}O$

7.2. - Cas de $A_{1-x}BO_{2-y}$ avec AO stoechiométrique ou AO_{1-z} ou $A_{1-z}O$

I.1.3) EXTENSION DES MECANISMES REACTIONNELS A LA SYMETRIE SPHERIQUE.

Les mécanismes réactionnels proposés, en symétrie plane, pour les réactions solide-solide sans dégagement gazeux sont du type :

$$<AO> + <BO> \rightarrow <ABO_2>$$

et les réactions solide-solide avec dégagement gazeux du type :

$$<AO> + <B_2O_3> \rightarrow <AB_2O_3> + \frac{1}{2}\,[O_2]$$

restent valables en symétrie sphérique. Nous représenterons simplement sur les figures I.7 et I.8 la disposition des phases et le sens de diffusion des défauts δ et Π dans le cas d'une réaction solide-solide sans dégagement gazeux. Pour la réaction solide-solide avec dégagement gazeux, les schémas réactionnels se déduisent aisément des précédents (figures I.7 et I.8) par analogie à ceux obtenus en symétrie plane. La symétrie sphérique conduit cependant à une particularité que nous allons souligner maintenant.

I.1.3.1. - Diffusion de A à travers ABO_2.

Deux cas se présentent :

- le composé ABO_2, de type n, possède des interstitiels A : $|\,(A^{2+})^{2+},\ 2(e^-)^-\,|$ (figure I.7.1)
- le composé ABO_2, de type p, possède des lacunes A : $|<>^{2-}_{2+},\ 2(h^+)^+\,|$ (figure I.7.2)

A chaque instant, la réaction s'accompagne d'un déplacement des interfaces a et c *en créant au centre de la sphère un évidement progressif ("réaction de coeur")*. Le déplacement de l'interface a se fait par la disparition des unités de réseau AO au cours de l'annihilation des défauts δ_1 et Π_1;

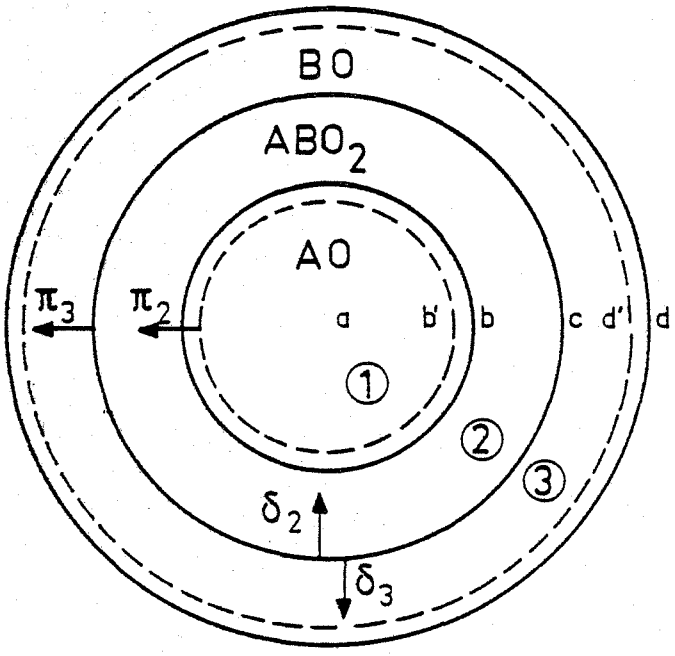


FIGURE I.8.1.

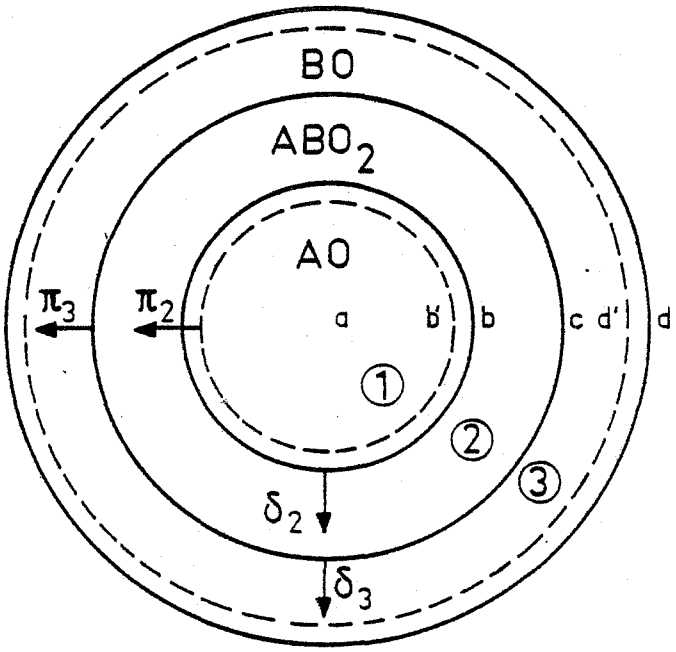


FIGURE I.8.2.

FIGURES I.8. - Disposition des phases, déplacement des interfaces et sens de diffusion des défauts en symétrie sphérique quand la seule espèce diffusante est B.

8.1. : Cas de $AB_{1+x}O_{2-y}$ avec BO stoechiométrique ou BO_{1-z} ou $B_{1-z}O$

8.2. : Cas de $AB_{1-x}O_{2-y}$ avec BO stoechiométrique ou BO_{1-z} ou $B_{1-z}O$

ainsi, un vide apparaît et s'accroît au centre des grains AO.

I.1.3.2. - Diffusion de B à travers ABO_2.

Deux cas sont à envisager :

- le composé ABO_2, de type n, possède des interstitiels B

$|(B^{2+})^{2+}, 2(e^-)^-|$ (figure I.8.1)

- le composé ABO_2, de type p, possède des lacunes B :

$|< >^{2-}_{2+}, 2(h^+)^+|$ (figure I.8.2)

Dans ce cas, les interfaces b et d évoluent au cours du temps et aucun évidement de matière n'apparaît au centre des grains AO.

A ce mécanisme réactionnel (figuresI.8), définissant la disposition des phases, le déplacement des interfaces et le sens de diffusion des défauts en symétrie sphérique, correspond une loi cinétique, établie par VALENSI (25), puis par CARTER (26) ; cette loi prend, comme régime limitant, la diffusion en milieu sphérique à l'état stationnaire. Une étude approfondie correspondant à ces mécanismes réactionnels et un rappel des lois cinétiques seront proposés, dans le paragraphe I.2.

I.1.4) CAS GENERAL.

Il s'agit de la diffusion simultanée mais indépendante des espèces A ou B (soit sous forme interstitielle ou par lacune), à travers le composé ABO_2 formé. Cette étude se ramène à la superposition des cas simples étudiés au cours des paragraphes précédents (paragraphes I.1.2.1 et I.1.2.2.).

L'ensemble des mécanismes proposés précédemment a permis de comprendre, qualitativement à partir des phénomènes de transport, comment pouvait se créer et croître une nouvelle phase au cours d'une réaction à l'état solide. A cet aspect théorique et qualitatif des mécanismes réactionnels, nous nous proposons, dans ce qui suit, d'étudier les lois cinétiques correspondantes décrivant la variation du degré d'avancement λ en fonction du temps t.

CHAPITRE I

2ème PARTIE

I-2 - LOIS CINETIQUES THEORIQUES POUR LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE.

Au cours de l'étude précédente, nous avons étendu l'ensemble des mécanismes réactionnels au cas de la symétrie sphérique ; celle-ci est plus proche de la réalité car généralement les grains d'une poudre sont des sphéroïdes. Aussi, les calculs de lois cinétiques, qui vont être menés ci-après, tiendront compte de cette symétrie sphérique.

Pour simplifier les écritures et en éviter les lourdeurs, nous considérerons la réaction solide-solide suivante :

$$<A> + <B> \rightarrow <AB>$$

Il est bien rare que les granulométries de deux poudres, dans notre cas A et B, soient identiques ; aussi, nous nous placerons, tout au cours de cette étude, dans un cas extrême, où le rayon moyen des grains de l'un des deux produits est très petit devant l'autre (nous prendrons $r_B << r_A$).

Cette étude commencera par un résumé des principaux travaux théoriques traitant des lois cinétiques des réactions solide-solide. Puis, nous proposerons de nouvelles lois cinétiques et préciserons tout au cours de ces rappels bibliographiques et calculs à quels mécanismes réactionnels correspondent ces lois.

I.2.1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES DES LOIS CINETIQUES THEORIQUES POUR LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE.

Dans le cadre des réactions solide-solide, la plupart des lois cinétiques proposées partent de l'hypothèse que le régime de diffusion à l'état solide est le régime limitant.

Un premier modèle a été proposé par JANDER (27) en 1927. Il admet les hypothèses suivantes :

. une sphère de rayon r_o d'un produit A est complètement entourée de grains B,

. la réaction avance uniformément dans les grains A pour former un produit AB, d'épaisseur y,

. la réaction est régie par un processus de diffusion unidirectionnel et à coefficient constant $\frac{dy}{dt} = k/y$.

. le volume molaire du produit formé est égal à celui du produit A dans lequel la réaction avance.

Dans ces conditions, la relation entre le temps t et λ, degré d'avancement de la réaction par rapport au composé A (rapport du volume de A ayant réagi au volume de A initial), s'écrit :

$$\frac{2kt}{r_o^2} = \left[1 - (1-\lambda)^{1/3}\right]^2 \qquad [1]$$

- Une première amélioration a été apportée à ce modèle en considérant la diffusion en milieu sphérique et non unidirectionnelle. La résolution de l'équation de FICK en coordonnées sphériques conduit à l'équation de GINSTLING-BROUNSHTEIN (28):

$$1 - \frac{2}{3}\lambda - (1-\lambda)^{2/3} = \frac{2kt}{r_o^2} \qquad [2]$$

Dans cette équation $k = D\, V_B\, C_1$ où D est le coefficient de diffusion de B dans AB, V_B le volume molaire de B et C_1 la concentration de B à l'interface B/AB. On suppose nulle la concentration de B à l'interface A/AB .

- La deuxième amélioration du modèle de JANDER consiste à faire intervenir, en plus de la diffusion en milieu sphérique, le coefficient d'expansion z_A, rapport du volume molaire du produit formé à celui du réactant A. Le calcul mené par VALENSI (25) puis par CARTER (26) nous donne l'expression suivante :

$$\left[1+(z_A-1)\lambda\right]^{2/3} + (z_A-1)(1-\lambda)^{2/3} = z_A+2(1-z_A)\frac{kt}{r_o^2} \qquad [3]$$

où k est la constante cinétique de la réaction.

- Dans la suite de nos calculs, nous adopterons une constante k_B. En tenant compte des coefficients d'expansion z_A et z_B, la constante k s'écrit :

$$k = k_B \frac{z_B}{z_A} \qquad [4]$$

où k_B représente la constante de diffusion de l'espèce B dans le solide AB. L'équation [3] devient alors :

$$\left[1+(z_A-1)\lambda\right]^{2/3} + (z_A-1)(1-\lambda)^{2/3} = z_A+2(1-z_A)\frac{z_B}{z_A}\frac{k_B}{r_o^2}t \qquad [5]$$

- Par calculs analogues à l'équation [5] et pour $z_A=1$, l'équation $\lambda(t)$ s'identifie à celle de GINSTLING-BROUNSHTEIN (28) et s'écrit :

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\lambda - \frac{1}{2}(1-\lambda)^{2/3} = \frac{z_B\ k_B}{r_o^2}\ t \qquad [6]$$

L'expression [5] donnant $\lambda(t)$ pour différentes valeurs de z_A se simplifie pour les faibles degrés d'avancement λ en utilisant des développements limités, elle devient :

$$\lambda = \alpha\sqrt{t} \quad (7) \text{ avec } \lambda << 1$$

et

$$\alpha = \sqrt{\frac{18\ k_B}{r_o^2}\ \frac{z_B}{z_A^2}}$$

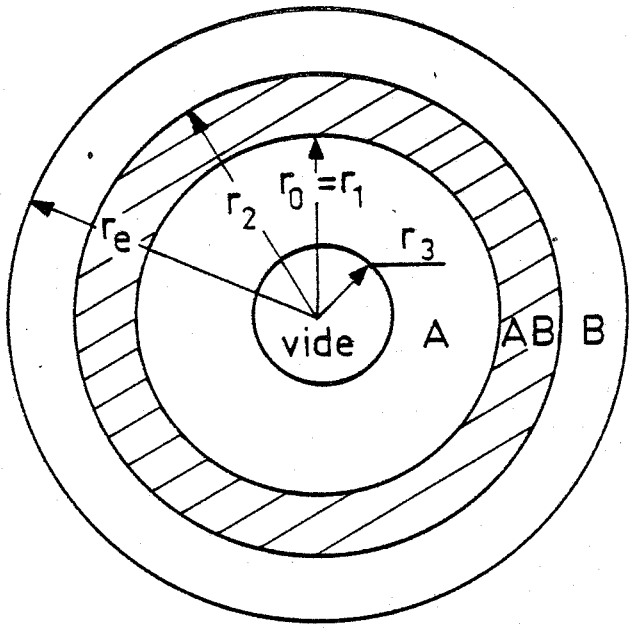


FIGURE I.9. - Modèle réactionnel (diffusion de A dans AB).

On retrouve la loi de diffusion en symétrie plane ; cette approximation est d'autant meilleure que r_0 est grand, car on se trouve alors dans le cas où le rayon de courbure des grains peut être considéré comme infini.

Ces différents modèles cinétiques nous donnent la relation $\lambda(t)$, degré de réaction des grains A au cours du temps t, *dans le seul cas* où la réaction avance dans les grains sphériques A en donnant un produit AB. Les mécanismes réactionnels correspondant à ces modèles cinétiques sont donnés au paragraphe I.1.3, figures I.8.1 et I.8.2. Il est important de noter à ce stade que les travaux des auteurs, ayant décrit ces lois cinétiques, n'ont considéré *implicitement* qu'un seul cas : la diffusion de B soit par lacunes, soit sous forme interstitielle et nous avons montré au cours du temps t qu'aucun évidement de matière n'apparaît alors au centre des gros grains.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'effectuer également le calcul du degré d'avancement λ au cours du temps t dans le cas où la réaction avance grâce à la diffusion de A dans AB, en tenant compte des facteurs d'expansion z et des constantes diffusionnelles. D'autre part, l'étude du cas où la réaction avance simultanément dans les grains A et B sera envisagée.

I.2.2) NOUVEAU MODELE CINETIQUE : A diffuse à travers la couche de produit AB formé.

Nous admettrons pour le modèle ci-dessous (figure I.9) les hypothèses suivantes :

- Le composé A est constitué de grains sphériques entourés d'une poudre B divisée assez finement pour admettre que les grains B forment un continuum de matière (figure I.9)

- La cinétique de formation de AB est limitée par un processus de diffusion d'espèces A (ions interstitiels ou lacunes) dans AB.

- L'interface où s'élabore le composé final AB est unique.

- L'avancement de l'interface réactionnel se fait au détriment de B.

- L'interface A/AB reste immobile par rapport au centre de la sphère.

- Une réaction de coeur annihile les lacunes de A créées à l'interface A/AB. Celles-ci diffusent dans A de façon à assurer le renouvellement de la matière à l'interface A/AB immobile. Ainsi une cavité sphérique se forme au sein de chaque grain A et son rayon augmente au cours du temps.

Le modèle cinétique proposé donnera la relation $\lambda(t)$, degré de réaction λ des grains A au cours du temps t, *dans le seul cas* où l'interface avance dans la couche de B ; les mécanismes réactionnels correspondants à cette nouvelle loi cinétique sont décrits sur les figures I.7.1 et I.7.2 du paragraphe I.1.3. Ils proposent la diffusion de A soit par lacunes, soit sous forme interstitielle et précisent qu'un évidement progressif se crée au centre des gros grains.

Soit r_o le rayon initial des grains A et r_1 le rayon de la surface extérieure des grains A au temps t (Dans le cas présent on a toujours $r_1=r_o$). Soit r_3, le rayon de la sphère vide créée au cours de la réaction A + B → AB. Soit r_2 le rayon externe instantané de la couronne sphérique composée du produit A qui n'a pas encore réagi et du produit AB formé. Soit r_e le rayon externe de la couronne sphérique composée du produit final AB lorsque A a complètement réagi avec B.

- La quantité de A présente au temps t est :

$$Q_A = \frac{4}{3} \Pi \ r_o^3 - \frac{4}{3} \Pi \ r_3^3 \qquad [7]$$

- La quantité de matière A qui diffuse au temps t à travers la surface $4\pi r_o^2$ est calculée à partir de la deuxième équation de FICK à l'état stationnaire $\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right) = 0$ (29).

Si V_A et D_A désignent le volume molaire de A et le coefficient de diffusion de la particule diffusante A lacunaire ou interstitielle, nous aurons :

$$\frac{1}{V_A} \frac{dQ_A}{dt} = + \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_o} D_A \, 4\pi \, r_o^2$$

$$\frac{dQ_A}{dt} = -4\pi \, k_A \frac{r_2 \, r_o}{r_2 - r_o} \qquad [8]$$

avec $k_A = V_A \, D_A \, (C_2^A - C_o^A)$

k_A caractérise l'espèce diffusante A dans le milieu AB où la concentration est C_o^A à l'interface réactionnel A/AB et C_2^A à l'interface AB/B.

- Soit λ le degré d'avancement de la réaction par rapport à A (fraction de A ayant réagi au temps t) :

$$\lambda = \frac{4/3 \, \pi \, r_3^3}{4/3 \, \pi \, r_o^3}$$

$$\lambda = \left(\frac{r_3}{r_o}\right)^3 \qquad [9]$$

- Au temps t, le nombre de moles du produit A ayant disparu est égal au nombre de moles de produit AB. En tenant compte des volumes molaires V_A et V_{AB} des composés A et AB, on obtient la relation suivante :

$$(4/3 \, \pi \, r_2^3 - 4/3 \, \pi \, r_o^3)/V_{AB} = 4/3 \, \pi \, r_3^3/V_A$$

$$r_2^3 - r_o^3 = z_A \, r_3^3 \qquad [10]$$

avec $$z_A = \frac{V_{AB}}{V_A}$$

- En différentiant l'équation [7] et en l'égalant à [8], on obtient :

$$\frac{r_3^2\,(r_2-r_o)\,dr_3}{r_o\,r_2} = k_A\,dt \qquad [11]$$

- En reportant la valeur de r_2 calculée à partir de la relation [7] dans l'équation [11], on obtient le degré d'avancement λ (t) défini par l'expression suivante :

$$\boxed{\frac{1}{3}\,\lambda\,z_A - \frac{1}{2}\,(1+\lambda\,z_A)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{k_A\,z_A\,t}{r_o^2}} \qquad [12]$$

- si $z_A = 1$, cette équation devient :

$$\boxed{\frac{1}{3}\,\lambda - \frac{1}{2}(1+\lambda)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{k_A t}{r_o^2}} \qquad [13]$$

- pour des degrés d'avancement petits, l'équation [12] s'écrit :

$$\lambda = \alpha\sqrt{t} \qquad [14]$$

avec $$\alpha = \sqrt{\frac{18\;k_A}{z_A\;r_o^2}} \qquad [15]$$

on retrouve la loi de diffusion plane comme dans le cas de CARTER.

Les expressions [12] et [13] donnent les variations avec le temps du degré d'avancement λ de la réaction.

Cette loi cinétique nouvelle est une fonction de trois paramètres k_A, z_A et r_o qui dépendent de la nature des constituants en présence et de la taille des grains A.

Comparons notre loi cinétique avec celle de VALENSI-CARTER. Les figures I.10 et I.11 nous donnent l'évolution de λ en fonction de $\frac{t}{r_o^2}$ exprimé en unité arbitraire, lorsque z_A et z_B varient.

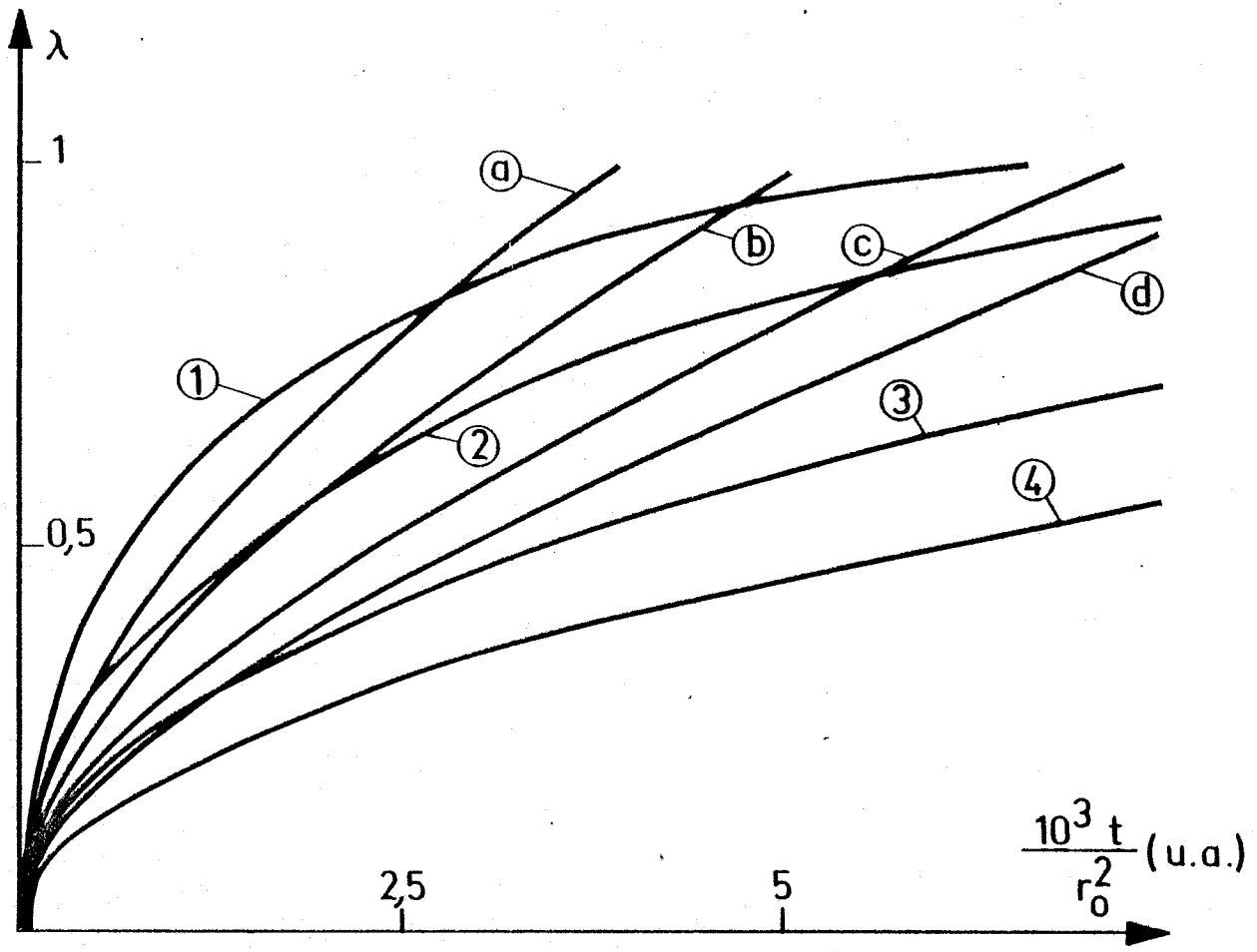


FIGURE I.10. - Comparaison de notre loi cinétique avec celle de CARTER. Influence de z_A.

avec $k_A = k_B = 1$ u.a. , $z_B = 2,5$

Notre loi	a- $z_A = 1$	Loi de Carter	1- $z_A = 1$
	b- $z_A = 1,5$		2- $z_A = 1,5$
	c- $z_A = 2,5$		3- $z_A = 2,5$
	d- $z_A = 3,5$		4- $z_A = 3,5$

Pour des coefficients de diffusion identiques, lorsque z_B est constant et z_A augmente, notre loi cinétique montre que le degré d'avancement λ , obtenu au bout d'un même temps t de réaction, diminue (figure I.10) ; par contre, les courbes $\lambda(t)$ à z_A constant sont indépendantes de z_B (figure I.11).

La loi VALENSI-CARTER est une fonction de quatre paramètres z_A, z_B, k_B et r_o. L'étude de l'évolution de ces courbes conduit aux résultats suivants (pour k_B et r_o déterminés) :

- à z_B constant, une augmentation de z_A diminue le taux de réaction (figure I.10)
- à z_A constant, une augmentation de z_B augmente λ pour un même temps de réaction (figure I.11).

I.2.3) CAS GENERAL : NOUVEAU MODELE CINETIQUE, A et B DIFFUSENT SIMULTANEMENT A TRAVERS LA COUCHE DE PRODUIT AB FORME.

L'équation de CARTER modifiée [5] et l'équation [12] nous donnent respectivement le degré d'avancement λ au cours du temps quand B diffuse seul à travers le produit AB formé et A diffuse seul à travers le produit AB formé.

Les calculs suivants vont permettre de donner le degré d'avancement λ en fonction du temps dans le cas où la réaction de formation de AB avance grâce à deux processus réactionnels parallèles : diffusion de A d'une part et diffusion de B d'autre part à travers la couche AB.

Les hypothèses considérées précédemment restent valables. La figure I.12 précise la signification des rayons instantanés r_o, r_1, r_2, r_3 analogues aux rayons définis précédemment.

Les deux processus étant parallèles, le volume de A ayant réagi pour chacun d'eux peut être évalué de la façon suivante :

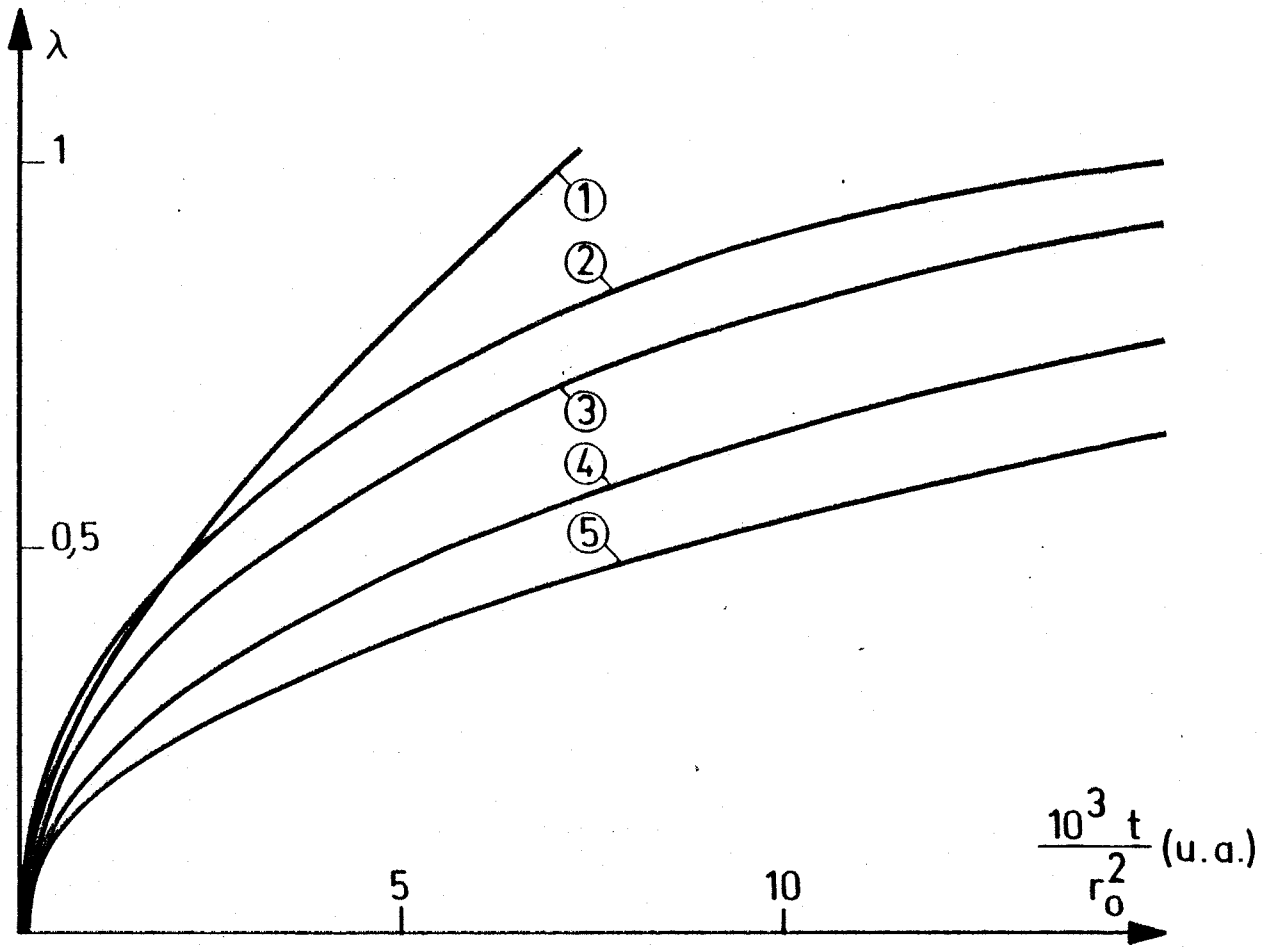


FIGURE I.11.- Comparaison de notre loi cinétique avec celle de CARTER. Influence de z_B.
avec $k_A = k_B = 1$ u.a., $z_A = 2,5$

1 - notre loi, quel que soit z_B
2 - Loi de Carter : $z_B = 3,5$
3 - " " : $z_B = 2,5$
4 - " " : $z_B = 1,5$
5 - " " : $z_B = 1$

- pour le processus de diffusion de A dans AB (noté P_1) :

$$(v_A)_{P_1} = \frac{4}{3} \pi r_3^3 \qquad [16]$$

- pour le processus de diffusion de B dans AB (noté P_2) :

$$(v_A)_{P_2} = \frac{4}{3} \pi r_o^3 - \frac{4}{3} \pi r_1^3 \qquad [17]$$

d'où

$$Q_A = \frac{4}{3} \pi r_o^3 - (v_A)_{P_1} - (v_A)_{P_2} \qquad [18]$$

La seconde équation de FICK permet de calculer la variation de volume de A restant dû à chacun des processus P_1 et P_2 :

$$\left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_1} = - \left(\frac{dv_A}{dt}\right)_{P_1}$$

$$\left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_1} = - 4 \pi k_A \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \qquad [19]$$

$$\left(\frac{dQ_B}{dt}\right)_{P_2} = 4 \pi k_B \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \qquad [20]$$

avec $$k_A = V_A D_A (C_1^A - C_2^A) > 0 \qquad [21]$$

et $$k_B = V_B D_B (C_2^B - C_1^B) > 0 \qquad [22]$$

Les espèces diffusantes B du réseau AB arrivant à l'interface A/AB réagissent avec les A superficiels du réseau A d'où la relation :

$$\frac{1}{V_B} \left(\frac{dQ_B}{dt}\right)_{P_2} = \frac{1}{V_A} \left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_2} \qquad [23]$$

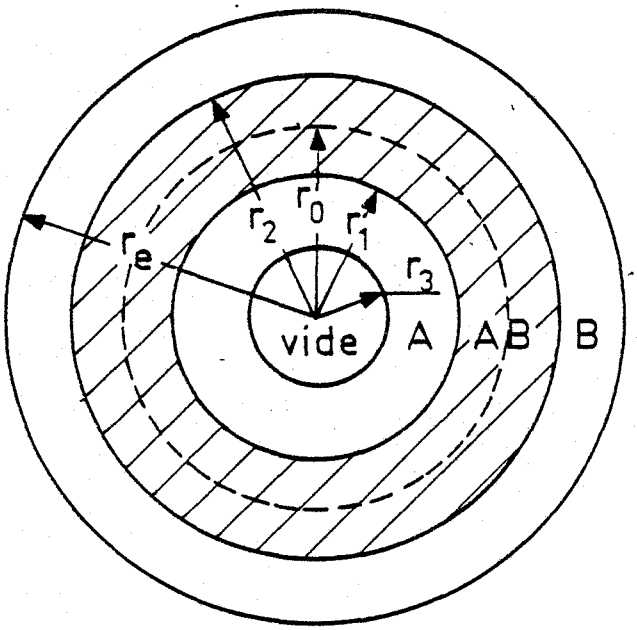


FIGURE I.12. - Modèle réactionnel
(diffusion simultanée de A et B dans AB).

et l'équation [20] se met sous la forme :

$$\left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_2} = -\frac{z_B}{z_A}\, 4\,\Pi\, k_B\, \frac{r_2\, r_1}{r_2 - r_1} \qquad [24]$$

Comme les processus P_1 et P_2 sont en parallèle , la vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$\frac{dQ_A}{dt} = \left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_1} + \left(\frac{dQ_A}{dt}\right)_{P_2}$$

$$\frac{dQ_A}{dt} = -\,4\,\Pi\,\left(k_A + \frac{k_B\, z_B}{z_A}\right)\,\frac{r_2\, r_1}{r_2 - r_1} \qquad [25]$$

Le degré d'avancement λ de la réaction peut être défini comme le rapport du volume de AB formé au volume respectif de A initial.

$$\lambda = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_o^3\, z_A} \qquad [26]$$

ou comme le rapport du volume de A ayant réagi au volume de A initial

$$\lambda = \frac{r_o^3 + r_3^3 - r_1^3}{r_o^3} \qquad [27]$$

Calculons la relation $\lambda(t)$ en résolvant le système d'équations [16] à [26] .

Dérivons [16] et [17] par rapport au temps et portons cette valeur dans les équations [19] et [24].

$$r_3^2 \frac{dr_3}{dt} = k_A \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \qquad [28]$$

$$r_1^2 \frac{dr_1}{dt} = -k_B \frac{z_B}{z_A} \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \qquad [29]$$

ces deux dernières équations permettent de calculer r_3 en fonction de r_1

$$r_3^2 \frac{dr_3}{dt} = - \frac{k_A}{k_B} \frac{z_A}{z_B} r_1^2 \frac{dr_1}{dt} \qquad [30]$$

soit $$r_3^3 = \frac{z_A k_A}{z_B k_B} (r_o^3 - r_1^3) \qquad [31]$$

La relation $r_2(r_1)$ s'obtient à partir des équations [26], [27] et [31] :

$$r_2^3 = r_1^3 + z_A (r_o^3 - r_1^3) \left(1 + \frac{z_A k_A}{z_B k_B}\right) \qquad [32]$$

Formons la différence, membre à membre, des égalités [28] et [29] pour obtenir l'expression de la vitesse globale de la réaction :

$$\frac{dQ_A}{dt} = r_3^2 \frac{dr_3}{dt} - r_1^2 \frac{dr_1}{dt} = \left(k_A + k_B \frac{z_B}{z_A}\right) \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \qquad [33]$$

Portons dans [33] les valeurs de r_3 et r_2 fonction de r_1 sachant que :

$$r_3^2 \frac{dr_3}{dt} = - \frac{z_A k_A}{z_B k_B} r_1^2 \frac{dr_1}{dt} \qquad [34]$$

on obtient :

$$\frac{r_1^2 \; dr_1}{\left[r_1^3+z_A(r_o^3-r_1^3)(1+\frac{z_A\,k_A}{z_B\,k_B})\right]^{1/3}} - r_1\,dr_1 = \frac{z_B\,k_B}{k_A}\,dt \qquad [35]$$

En intégrant entre les instants zéro et t :

$$\frac{r_o^2}{2} - \frac{r_1^2}{2} + \frac{1}{2\gamma}\left[(\gamma r_1^3+r_o^3(1-\gamma))^{2/3} - r_o^2\right] = \frac{z_B\,k_B}{z_A}\,t \qquad [36]$$

avec

$$\gamma = 1-z_A(1+\frac{z_A\,k_A}{z_B\,k_B}) \qquad [37]$$

Exprimons maintenant r_1 en fonction de r_o et λ et reportons cette valeur dans l'équation de ci-dessus :

$$r_1 = r_o\left[1 - \frac{z_B\,k_B}{z_A\,k_A + z_B\,k_B}\,\lambda\right]^{1/3} \qquad [38]$$

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma} - \left[1-\frac{z_Bk_B}{z_Ak_A+z_Bk_B}\,\lambda\right]^{2/3} + \frac{1}{\gamma}\left[1-\frac{\gamma\,z_Bk_B}{z_Ak_A+z_Bk_B}\lambda\right]^{2/3} = \frac{2z_Bk_B}{z_A\,r_o^2}\,t \qquad [39]$$

qu'on peut mettre sous la forme :

$$1 - \left[1+\frac{(z_A-1)z_Bk_B+z_A^2k_A}{z_Ak_A+z_Bk_B}\,\lambda\right]^{2/3} + \frac{(z_A-1)z_Bk_B+z_A^2k_A}{z_Bk_B}\left[1-(1-\frac{z_Bk_B}{z_Ak_A+z_Bk_B}\,\lambda)^{2/3}\right]$$

$$= \frac{2}{z_A}((z_A-1)z_Bk_B+z_A^2k_A)\;\frac{t}{r_o^2} \qquad [40]$$

- pour des degrés d'avancement faibles et en utilisant les développements limités au second ordre, la relation [40] devient :

$$\lambda = \alpha \sqrt{t}$$

avec $$\alpha = \sqrt{18 \frac{z_B k_B + z_A k_A}{z_A^2 \; r_o^2}}$$

caractérisant les espèces diffusantes, les réactants et la taille des grains. On retrouve la loi de diffusion en couche plane.

- l'équation [40] se simplifie lorsqu'on se ramène aux 2 cas simples étudiés : si $k_A << k_B$, on obtient :

$$(1+(z_A-1)\lambda)^{2/3}+(z_A-1)(1-\lambda)^{2/3}=z_A+ \frac{(1-z_A)z_B}{z_A} \; k_B \; \frac{t}{r_o^2}$$

relation identique à [5] (loi de CARTER),

et si $k_B << k_A$, on obtient :

$$\frac{1}{3} \lambda \; z_A - \frac{1}{2} \; (1 + \lambda z_A)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{z_A \; k_A}{r_o^2} \; t$$

relation identique à [12].

La loi cinétique du cas général, lorsque A et B diffusent simultanément à travers AB, est une expression de cinq paramètres z_A, z_B, k_A, k_B et r_o (expression [40]).

Les graphes I.13 et I.14 montrent l'évolution des courbes en fonction de k_A, k_B, z_A et z_B pour une valeur de r_o déterminée.

Pour $z_A = z_B = 1,5$, la figure I.13 donne les variations des graphes $\lambda(t)$ pour quelques couples de valeurs (k_A, k_B). La figure I.14 permet de rendre compte de l'évolution des courbes en fonction de z_A, z_B pour $k_A = k_B = 1$ (unité arbitraire).

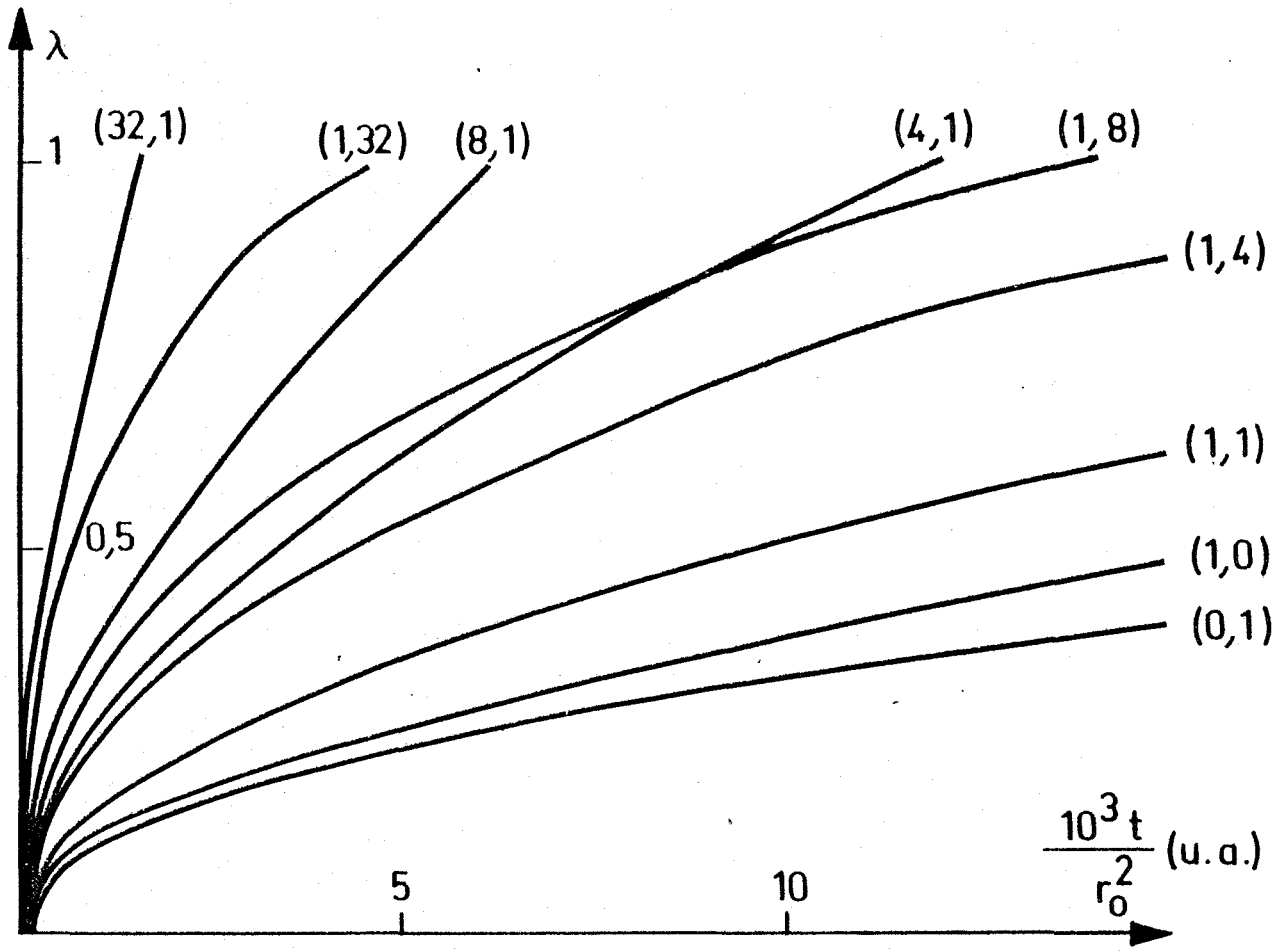


FIGURE I.13. - Loi générale (diffusion simultanée de A et B)
Influence des constantes cinétiques k_A et k_B avec $z_A = z_B = 1,5$
Les valeurs de k_A et k_B sont données par le symbole (k_A, k_B).

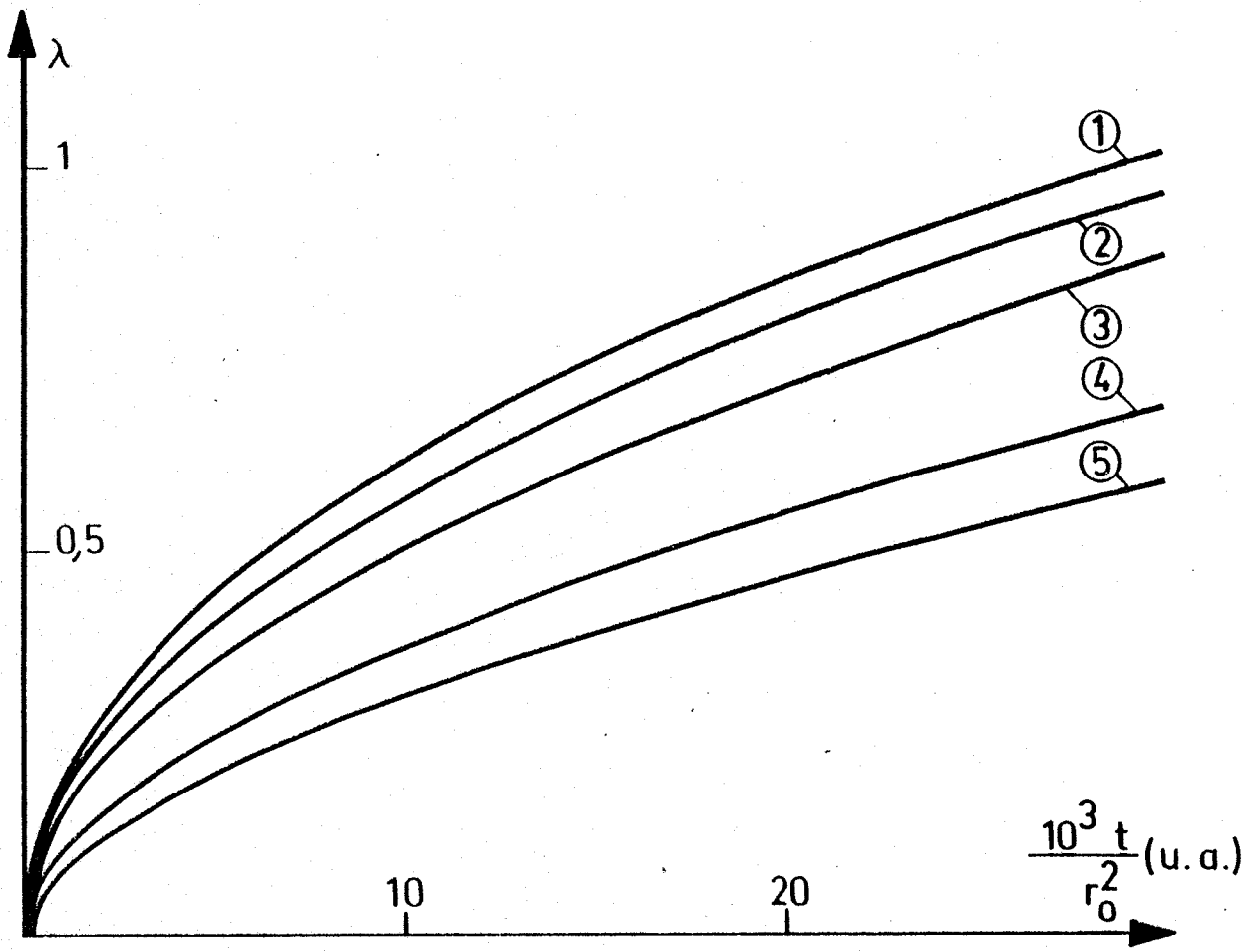


FIGURE I.14. - Loi générale - Influence de z_A et z_B avec $k_A=k_B=1$.

z_A	1,5	1,5	1,5	2,5	3,5
z_B	3,5	2,5	1,5	1,5	1,5
numéro de courbe	1	2	3	4	5

I.2.4) INFLUENCE D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET D'UNE DISTRIBUTION DE PARTICULES SUR LES LOIS CINETIQUES.

Les lois cinétiques, calculées précédemment à partir d'un modèle où de gros grains A sont tapissés par des grains B très fins, sont fonction d'un certain nombre de paramètres :

- z coefficient d'expansion
- k constante de diffusion
- r_A rayon des gros grains A.

L'influence des deux premiers paramètres z et k a été étudiée ; nous allons maintenant envisager l'influence du rayon des grains A, notamment lorsque la poudre est constituée d'un ensemble de grains présentant une distribution granulométrique.

Par ailleurs, le modèle cinétique choisi prenait comme hypothèse de gros grains A entourés d'une poudre B divisée assez finement formant ainsi un continuum de matière autour de ces grains. Or, nous n'avons considéré aucune distribution de particules B à la surface des grains A au cours du calcul des lois cinétiques ; aussi, une étude, prenant en compte une distribution de particules B à la surface des grains A et en assimilant la surface des grains A à un plan (simplification des lois cinétiques en loi de diffusion plane pour des degrés d'avancement faibles), complètera l'étude de l'influence des rayons des grains sur la cinétique réactionnelle.

I.2.4.1. - Influence d'une distribution granulométrique de grains A sur les lois cinétiques.

La distribution granulométrique de grains A choisie pour cette étude sera représentée par une loi de LAPLACE-GAUSS ou "loi normale quelconque" (30).

La probabilité de trouver des particules dont le rayon est compris entre r_1 et r_2 est donnée par :

$$\int_{r_1}^{r_2} f(r_A)dr_A$$

avec $f(r_A) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\Pi}} e^{-\frac{t^2}{2}}$

avec $t = \frac{r_A - \mu}{\sigma}$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} f(r_A)dr_A = 1$

- σ : écart-type
- μ : rayon moyen (paramètre moyen)
- r_A : rayon d'un grain A.

On étudiera, d'une part, l'influence du rayon moyen μ (tableau 1) sur les lois cinétiques ; d'autre part, l'influence de l'étalement de la distribution des grains à rayon moyen μ_o constant (tableau 2, figure I.15) (en faisant varier σ).

$\phi_A(\mu m)$	$r_A(\mu m)$	$\mu(\mu m)$	$\sigma(\mu m)$
0 - 50	0 - 25	12,5	5,365
50 - 100	25 - 50	37,5	5,365
90 - 140	45 - 70	57,5	5,365
150 - 200	75 - 100	87,5	5,365
350 - 400	175 - 200	187,5	5,365

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES TRANCHES GRANULOMETRIQUES DE A.

ϕ_A(µm)	r_A(µm)	μ_o(µm)	σ(µm)
0 - 800	0 - 400	200	85,80
150 - 650	75 - 325	200	53,6
350 - 450	175 - 225	200	10,7
400	200	200	0

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES DES TRANCHES GRANULOMETRIQUES DE RAYON MOYEN μ_o CONSTANT.

a) Influence de la variation du rayon moyen µ des grains A sur la loi cinétique.

Lorsque A diffuse à travers AB par lacunes ou sous forme d'interstitiels, le degré d'avancement λ d'un grain de rayon r, au cours du temps, est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{3}\lambda z_A - \frac{1}{2}(1+\lambda z_A)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{k_A z_A}{r_A^2} t \quad [12] \quad \text{(Loi A)}$$

avec $z_A = \dfrac{\text{volume molaire de AB}}{\text{volume molaire de A}}$ et k_A = constante de diffusion.

En faisant intervenir la loi de distribution $f(r_A)$ (Laplace-Gauss) des différentes tranches granulométriques du composé A dans l'équation [12] , on obtient un réseau de courbes $\lambda(t)$ représenté sur la figure I.16.1. Pour un même temps de réaction, le degré d'avancement λ est d'autant plus important que la granulométrie de A est faible.

Lorsque B diffuse à travers AB, par lacunes ou sous forme d'interstitiels, l'équation donnant le degré d'avancement λ au cours du temps t (25, 26) s'écrit :

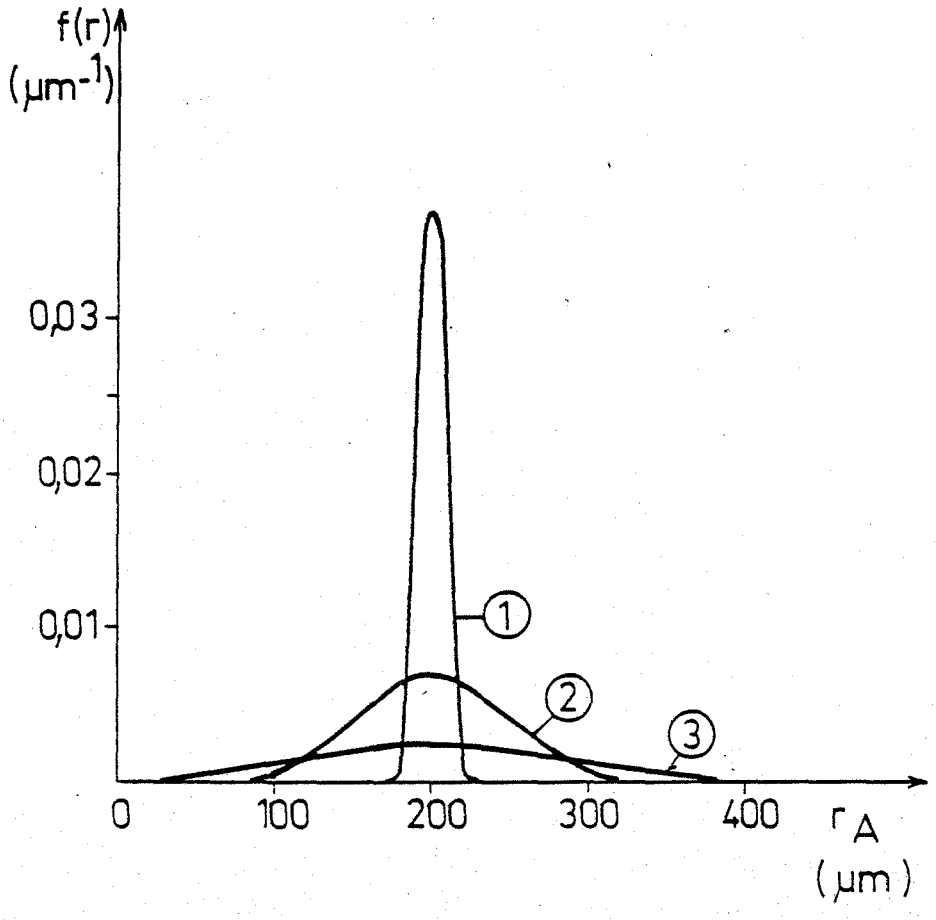


FIGURE I.15.

Influence de l'écart-type σ sur la loi de distribution des rayons de grains pour $\mu_o = 200\mu m$
1 - σ = 10,7µm ; 2 - σ = 53,6µm ; 3 - σ = 85,8µm

$$\left[1+(z_A-1)\lambda\right]^{2/3}+(z_A-1)(1-\lambda)^{2/3}=z_A+2(1-z_A)\frac{z_B}{z_A}\,\frac{k_B}{r_A^2}t \quad [5] \text{ (Loi B)}$$

$$z_B = \frac{\text{volume molaire de AB}}{\text{volume molaire de B}}$$

k_B = constante de diffusion

La figure I.16.2 nous donne l'ensemble des courbes $\lambda(t)$ obtenues à partir de l'équation [5] et de la distribution $f(r_A)$ pour les différentes tranches granulométriques de A : pour un même temps de réaction, le degré d'avancement est d'autant plus important que la granulométrie de A est faible.

A partir des graphes I.16.1 et I.16.2, on remarque que pour un temps de réaction, une tranche granulométrique donnés et des constantes de diffusion k_A k_B égales, le degré d'avancement λ est plus important dans le cas où A diffuse à travers AB.

b) Influence de l'écart-type σ d'une granulométrie de rayon moyen μ_o constant.

Les courbes $\lambda(t)$ représentées sur les figures I.17.1 et I.17.2 montrent respectivement l'influence de l'écart-type σ d'une granulométrie de A d'un rayon moyen μ_o constant sur les lois cinétiques données par les équations [12] et [5]. Cet écart-type traduit l'étalement de la courbe de distribution des grains.

Pour chaque loi cinétique étudiée, la variation de σ (à μ_o, k_A, k_B, z_A, z_B constants) donne des variations identiques sur les courbes $\lambda(t)$: les courbes $\lambda(t)$ obtenues avec la distribution granulométrique ($350\mu m \leqslant \phi_A \leqslant 450\mu m$, écart-type=10,7µm)

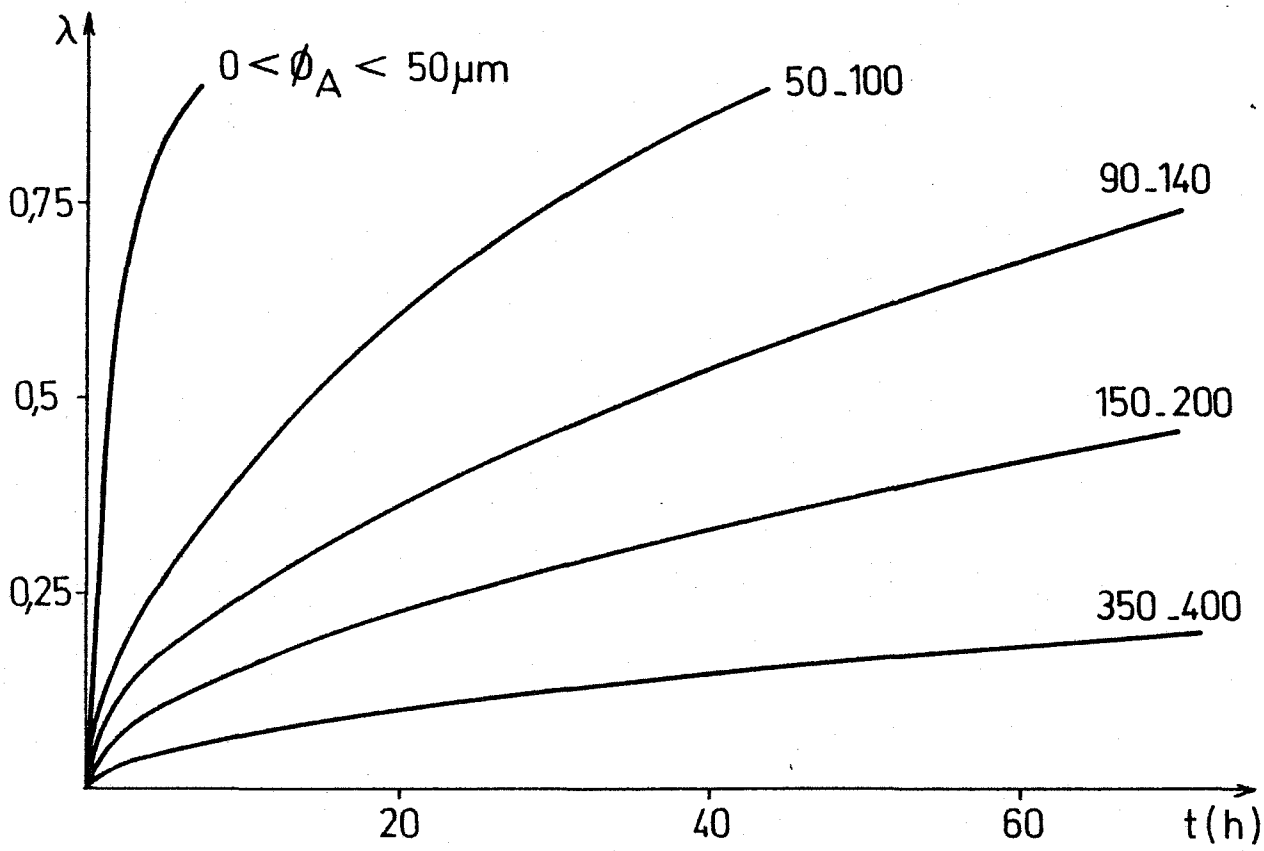


FIGURE I.16.1. - Influence du diamètre moyen des grains de A sur l'évolution des courbes cinétiques de la loi A
$k_A = 1,5\mu m^2.h^{-1}$; $z_A = 1,5$; $\sigma = 5,4\mu m$

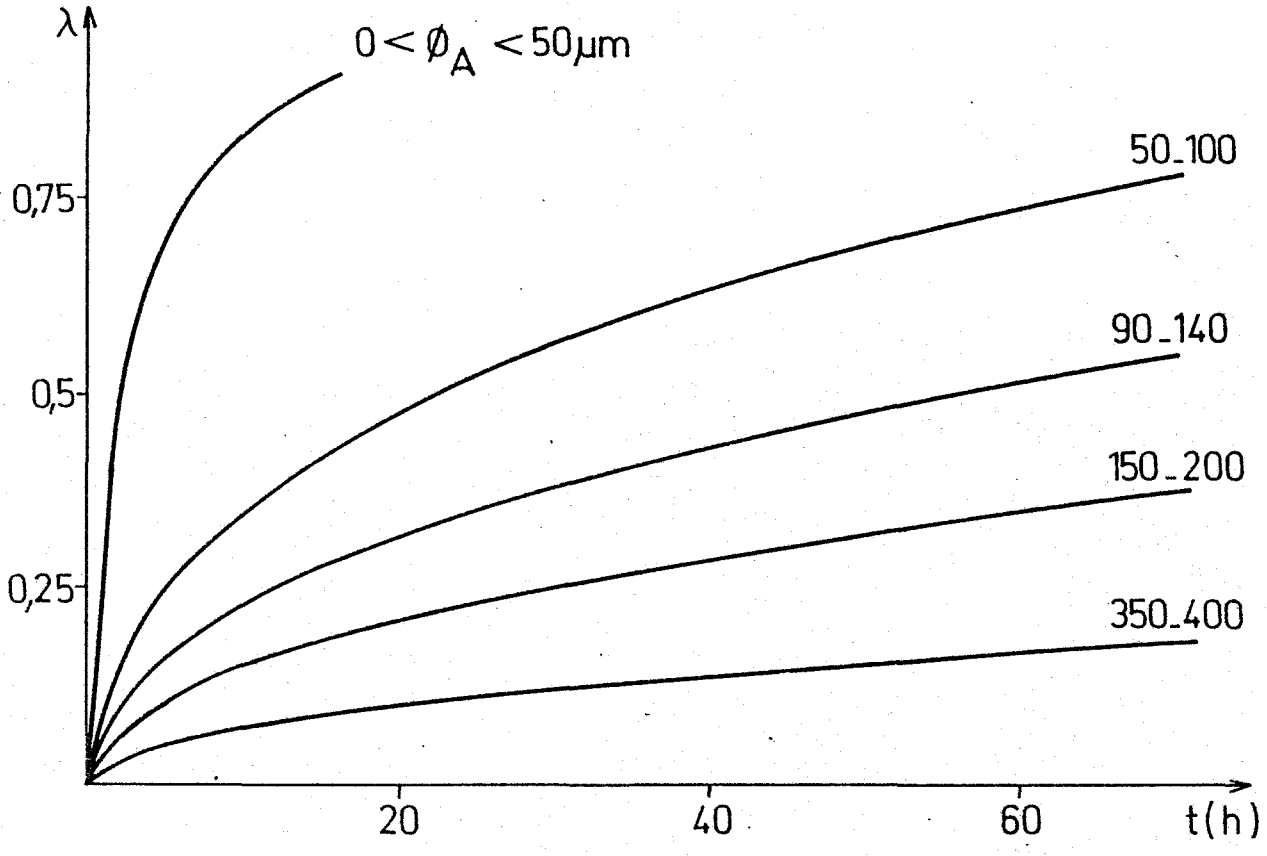


FIGURE I.16.2. - Influence du diamètre moyen des grains de A sur l'évolution des courbes cinétiques de la loi B
$k_B = 1,5\mu m^2.h^{-1}$; $z_A = 1,5$; $z_B = 1,5$; $\sigma = 5,4\mu m$

et sans distribution granulométrique (ϕ_A=400µm) se superposent pour les deux lois cinétiques étudiées. Pour des granulométries plus dispersées, lorsque l'écart-type σ croît, le degré d'avancement λ, pour un même temps de réaction, croît également. On remarque ainsi que la distribution granulométrique n'a pratiquement pas d'influence sur le degré d'avancement λ lorsque celle-ci est peu étalée ; il s'établit une compensation du degré d'avancement entre les grains de rayon légèrement supérieur à μ_o et les grains de rayon légèrement inférieur à cette valeur.

I.2.4.2. - Influence d'une distribution de particules B sur l'évolution du degré d'avancement de la réaction.

L'étude des lois cinétiques précédentes (diffusion de A à travers AB, diffusion de B à travers AB et contre-diffusion de A et B à travers AB) en milieu sphérique, a permis de déterminer l'influence de z coefficient d'expansion, de k constante de diffusion et de r_A, rayon des grains A par une distribution de LAPLACE-GAUSS.

Le modèle choisi supposait aucune distribution des fines particules B, formant ainsi un continuum de matière régulièrement réparti autour des gros grains A. Nous allons maintenant envisager une distribution non uniforme des particules B à la surface des grains A et les hypothèses considérées au cours de ce calcul sont les suivantes :

- une réaction à l'état solide entre de gros grains A tapissés de fines particules B

- une distribution du nombre de particules B supposées toutes de même dimension e_1 à la surface des grains A modélisée grâce à une loi de POISSON.

- une réaction solide-solide supposée limitée par la diffusion dans le composé AB final.

- le composé A sera en excès par rapport au composé B et le calcul du degré d'avancement λ_B au cours du temps t sera effectué par rapport au composé B le moins abondant.

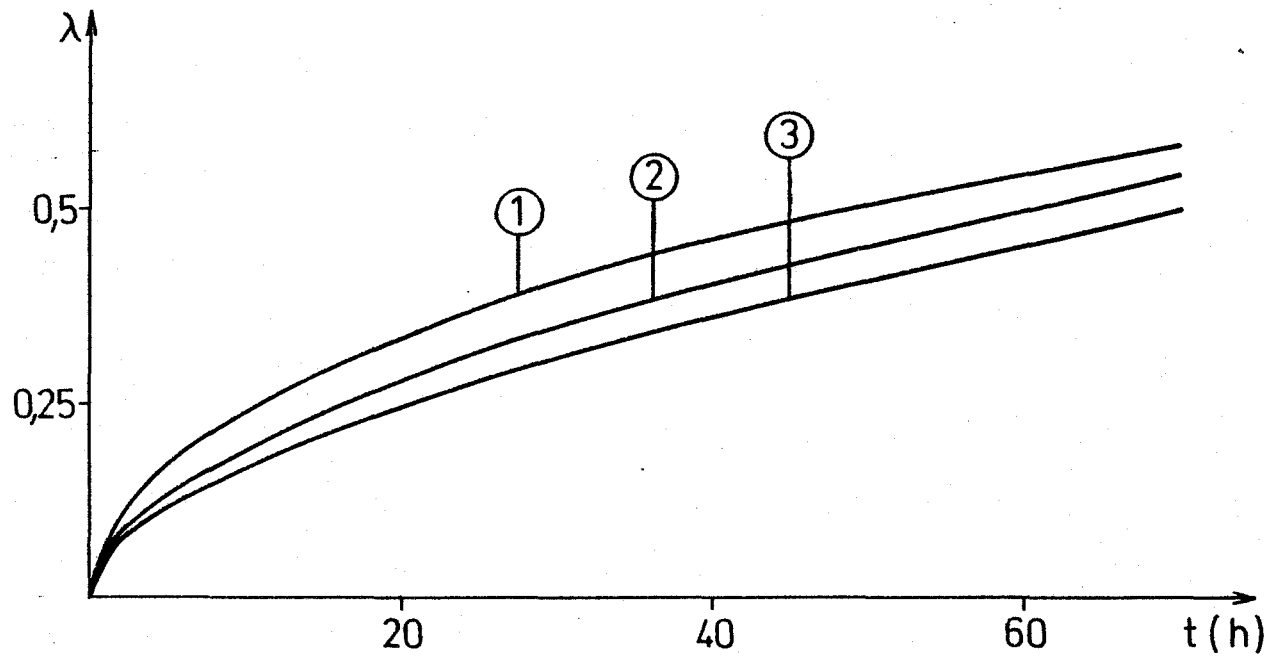


FIGURE I.17.1. Influence de l'écart-type σ d'une granulométrie de rayon moyen μ_o constant sur l'évolution des courbes cinétiques de la loi A

$k_A = 9\mu m^2.h^{-1}$; $z_A = 1,5$

1 - $0 < \phi_A < 800\mu m$

2 - $150\mu m < \phi_A < 650$ m

3 - $350\mu m < \phi_A < 450\mu m$; $\phi_A = 400\mu m$

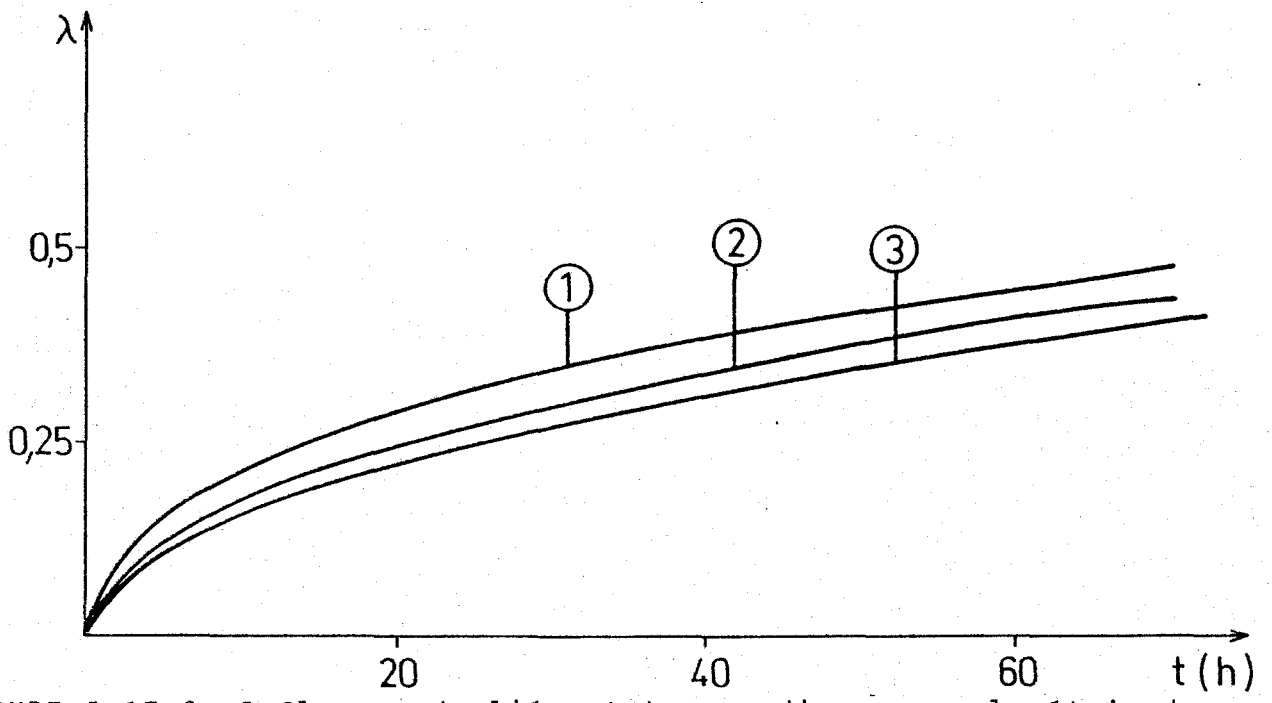


FIGURE I.17.2. Influence de l'écart-type σ d'une granulométrie de rayon moyen μ_o constant sur l'évolution des courbes cinétiques de la loi B

$k_B = 9\mu m^2.h^{-1}$; $z_A = 1,5$; $z_B = 1,5$

1 - $0 < \phi_A < 800\mu m$

2 - $150\mu m < \phi_A < 650\mu m$

3 - $350\mu m < \phi_A < 450\mu m$; $\phi_A = 400\mu m$

- les lois cinétiques précédentes (loi A, loi B ou loi AB) prenant en compte une symétrie sphérique, se simplifient pour de faibles degrés d'avancement ($\lambda_A \leqslant 20\%$) en une loi de diffusion analogue à celle obtenue en couche plane (cf § I.2). Au cours du calcul du degré d'avancement λ_B par rapport au composé le moins abondant B, nous nous placerons dans des conditions telles que l'approximation des lois précédentes en une loi de diffusion en couche plane restera valable (λ_A calculé par rapport au composé le plus abondant A soit $\leqslant 20\%$).

a) Calcul de la loi cinétique $\lambda(t)$ et étude de ses paramètres.

. Modélisation d'une distribution de grains B à la surface des gros grains A.

Nous nous proposons de modéliser la répartition des grains très fins B à la surface des gros grains A comme un empilement caractérisé par les paramètres suivants (figure I.18) :

- e_1 : épaisseur d'un grain B assimilé à un cube
- s_1 : aire de la surface de contact d'un grain B
- N_i : nombre de piles ayant i grains de B
- $N_s = \sum_{i=o}^{\infty} N_i$: nombre total de piles de B

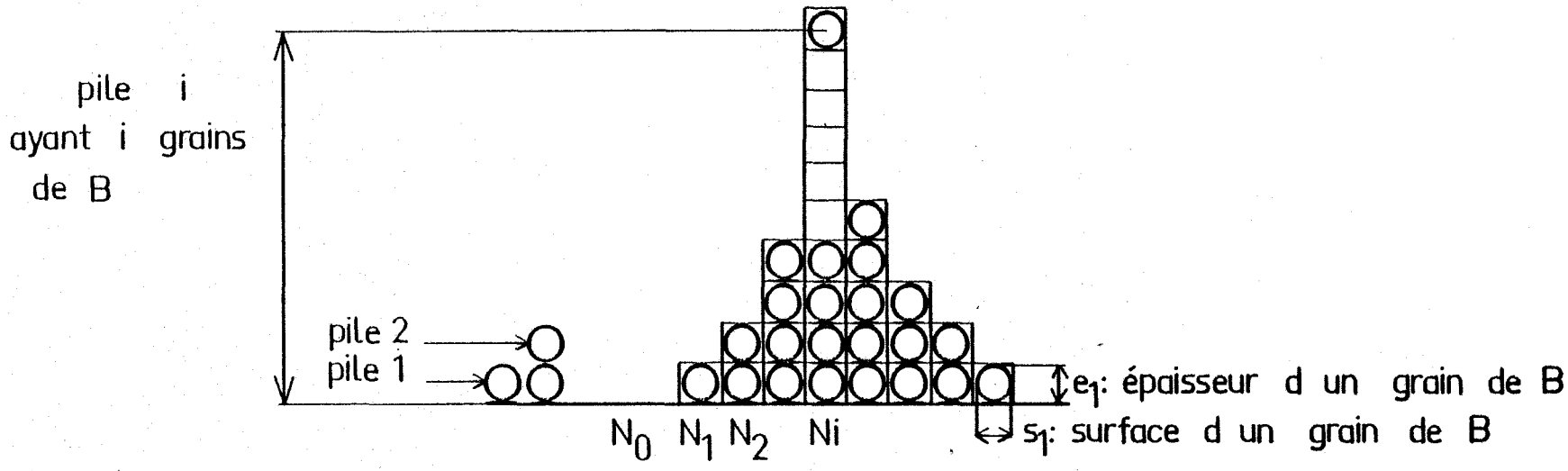
En supposant que la loi de distribution du nombre de piles suit une loi de POISSON, le pourcentage de piles ayant i molécules sera donné par :

$$P_i = \frac{N_i}{N_s} = e^{-aN_s} \frac{(aN_s)^i}{i!}$$

avec $aN_s = \Sigma i \; P_i = \bar{i}$

aN_s représente le nombre moyen de grains de B contenus dans une pile.

La surface des gros grains A offerte aux grains fins B vaut :



Ni : nombre de piles ayant i grains de B

FIGURE I.18. Modèle d'empilement des grains de B à la surface de A

$$S_2 = N_s \times s_1$$

$$S_2 = s_1 \sum_{i=o}^{\infty} Ni$$

. Influence de la distribution de particules sur la loi cinétique $\lambda(t)$.

Admettons cette loi de distribution de particules et prenons la diffusion comme phénomène limitant à travers la couche de produit AB formé. Nous chercherons ici l'expression de la loi cinétique $\lambda(t)$ prenant en compte cette distribution. Pour cela, nous définirons le degré d'avancement de la réaction λ comme le rapport du volume V(t) du composé B transformé au temps t en produit AB au volume initial V_o du composé B.

$$\lambda(t) = \frac{V(t)}{V_o}$$

La loi de diffusion valable dans chaque pile est définie par la relation :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{X}$$

$$\text{soit } X = \sqrt{kt}$$

où X est l'épaisseur de AB formé et k la constante de diffusion. En tenant compte de la variation des volumes molaires quand on passe de B à AB, on a :

$$z_B \, X' = \sqrt{kt}$$

où X' représente l'épaisseur du nombre de grains B consommée dans une pile i de surface constante et z_B le rapport des volumes molaires de AB et B.

- Calculons d'abord le volume de B transformé en AB à un instant t tel que $0<t<t_1$ où t_1 représente le temps nécessaire pour que la première couche de grains de B soit consommée :

$$t_1 = \frac{e_1^2 \; z_B^2}{k}$$

Ce volume V(t) est donné par :

$$V(t) = \frac{s_1}{z_B} \sqrt{kt} \sum_{j=1}^{\infty} N_j$$

avec $N_j = N_s \; e^{-aN_s} \cdot \frac{(aN_s)^j}{j!}$

- Après le temps $t_1 = z_B^2 \; \frac{e_1^2}{k}$, et avant le temps t_2 où les piles de 2 grains ont été entièrement transformées, on a :

$$V(t) = \frac{s_1}{z_B} \left[N_1 \sqrt{kt_1} + \sum_{j=2}^{\infty} N_j \sqrt{kt} \right]$$

- Calculons maintenant V(t) quand $t_i < t < t_{i+1}$, avec

$$t_i = \frac{(i \; e_1 \; z_B)^2}{k}$$

$$V(t) = \frac{s_1}{z_B} \left[\sum_{j=1}^{i} N_j \sqrt{kt_j} + \sum_{j=i+1}^{\infty} N_j \sqrt{kt} \right]$$

En développant l'expression de N_j, et en posant $j = \frac{\sqrt{kt_j}}{e_1 \; z_B}$

on obtient :

$$V(t) = s_1 \; N_s \; e^{-aN_s} \left[e_1 \sum_{1}^{i} \frac{(aN_s)^j}{(j-1)!} + \frac{\sqrt{kt}}{z_B} \sum_{i+1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!} \right]$$

Le volume initial de B est représenté par le volume d'un grain multiplié par le nombre de grains :

$$V_o = s_1 e_1 \sum_{j=1}^{\infty} j N_j$$

$$V_o = s_1 e_1 N_s e^{-aN_s} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{(j-1)!}$$

$$V_o = s_1 e_1 aN_s^2$$

Le degré d'avancement peut maintenant se calculer :

$$\lambda(t) = \frac{V(t)}{V_o}$$

$$\boxed{\lambda(t) = \frac{e^{-aN_s}}{aN_s} \left[\sum_{j=1}^{i} \frac{(aN_s)^j}{(j-1)!} + \frac{\sqrt{kt}}{e_1 z_B} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!} \right]} \quad \text{(Loi C)}$$

Cette loi cinétique dépend des paramètres e_1, aN_s, k. aN_s et e_1 peuvent être déterminés expérimentalement, et z_B fixé par les caractéristiques des mailles cristallographiques des composés en présence.

Examinons maintenant la détermination et l'influence de aN_s.

α) <u>influence de aN_s sur la loi cinétique</u>

aN_s est représenté, dans la loi de POISSON considérée, par la grandeur :

$$\bar{i} = \sum_{i=o}^{\infty} i \frac{N_i}{N_s}$$

On peut l'écrire aussi sous la forme :

$$aN_s = \frac{V_o}{e_1 S_2}$$

$$aN_s = \frac{m_1}{\rho_1 \; e_1 \; S_2} \quad \text{avec} \quad Vo = \frac{m_1}{\rho_1}$$

$$aN_s = \frac{m_1}{\rho_1 \; e_1 \; Sg_2 \; m_2}$$

$$aN_s = \frac{n_1}{n_2} \; \frac{M_1}{M_2} \; \frac{1}{\rho_1 \; e_1 \; Sg_2}$$

avec :

- M_1 : masse molaire de B
- M_2 : masse molaire de A
- ρ_1 : densité de B
- Sg_2 : surface de A en $m^2.g^{-1}$
- e_1 : épaisseur d'un grain de B
- m_1 : masse de B présente dans le mélange
- m_2 : masse de A présente dans le mélange
- n_1 : nombre de moles de B présentes dans le mélange
- n_2 : nombre de moles de A présentes dans le mélange.

Si $n = \frac{n_2}{Qn_1}$ représente la composition du mélange, on peut écrire :

$aN_s = \frac{c}{n}$ où c est une constante

et $Q = \frac{\nu_2}{\nu_1}$ représente le rapport des coefficients stoechiométriques de la réaction $\nu_1 \; S_1 + \nu_2 \; S_2 \rightarrow S_3$ (dans le cas de la réaction $A + B \rightarrow AB$ $\quad Q = 1$)

$$c = \frac{M_1}{Q.M_2} \; \frac{1}{\rho_1 \; e_1 \; Sg_2}$$

Le paramètre aN_S rend compte des caractéristiques du mélange ; il dépend de :

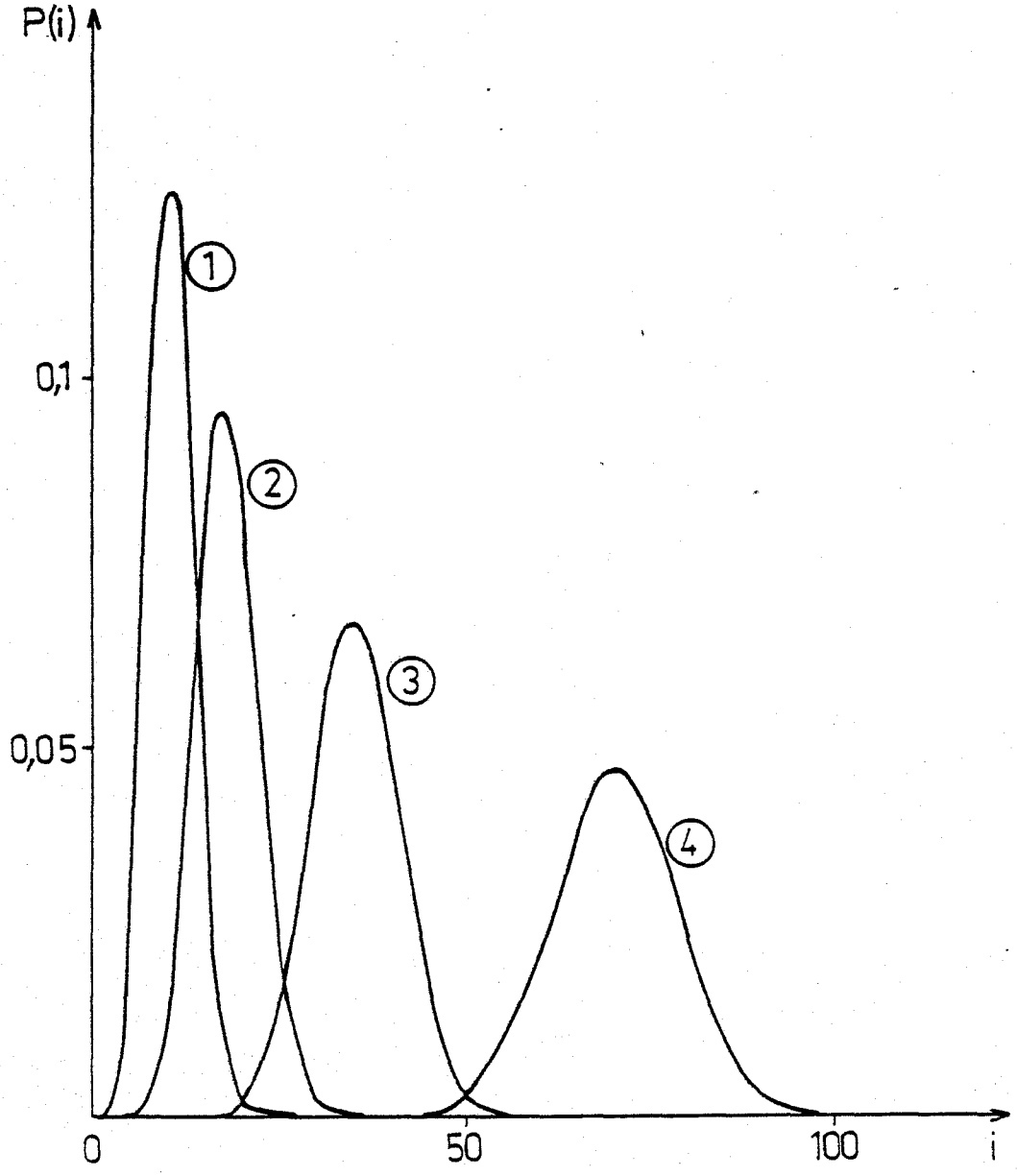


FIGURE I.19. - Loi de probabilité de POISSON

$$P(i) = e^{-aN_S} \frac{(aN_S)^i}{i!}$$

pour différentes valeurs du paramètre moyen aN_S

1- $aN_S = 10$ 3 - $aN_S = 35,3$

2- $aN_S = 17,7$ 4 - $aN_S = 70,7$

- $n = \frac{n_2}{Qn_1}$ représentant la composition du mélange

- M_1, ρ_1 et e_1 caractérisant le composé B,

- M_2 et Sg_2 caractérisant le composé A,

et il définit la loi de distribution de piles de grains B, loi de POISSON qui s'écrit :

$$P_i = e^{-aN_s} \frac{(aN_s)^i}{i!}$$

Faisons varier le paramètre moyen $\bar{i} = aN_s$ de la loi de distribution (figure I.19) et étudions son influence sur le degré d'avancement λ(Loi C). L'ensemble des courbes obtenues est représenté sur la figure I.20. Pour un même temps de réaction, le degré d'avancement λ est d'autant plus important que le paramètre moyen aN_s décroît. M_1, M_2, ρ_1 et e_1 étant fixes, aN_s diminue :

. soit en augmentant $Sg_2(m^2.g^{-1})$, la surface externe des grains A offerte au composé B (dans ce cas, on diminue la taille des grains A),

- soit en augmentant n (dans ce cas, la quantité de produit B diminue par rapport au composé A).

Nous venons d'étudier l'influence de aN_s sur la loi cinétique $\lambda(t)$; envisageons maintenant l'influence de l'épaisseur e_1 d'un grain B.

β) Influence de e_1 sur la loi cinétique

En récrivant la loi cinétique (loi C)

$$\lambda(t) = \frac{e^{-aN_s}}{aN_s} \left[\sum_{j=1}^{i} \frac{(aN_s)^j}{(j-1)!} + \frac{\sqrt{kt}}{e_1 z_B} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!} \right]$$

le paramètre e_1, épaisseur d'un grain B, intervient à deux niveaux :

- en modifiant la valeur de aN_s, donc la distribution des grains B à la surface du composé A,

- sur le deuxième terme de l'expression cinétique en

$$\frac{\sqrt{kt}}{e_1 \, z_B} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!}$$

Pour différentes valeurs de e_1, aN_s varie et l'ensemble des courbes représentant la loi de distribution des grains B est donné par les figures I.21 a. et I.21 b.

Pour n, M_1, M_2, ρ_1 et Sg_2 fixés, si e_1 croît, le nombre de grains B diminue et a fortiori aN_s, paramètre moyen de la loi de POISSON, diminue.

A partir de e_1 et aN_s, les courbes cinétiques λ (t) ont été calculées ; elles sont présentées sur la figure I.22. Pour un même temps de réaction, le degré d'avancement λ est plus important lorsque l'épaisseur e_1 des grains B est faible.

b) Simplification de la loi cinétique $\lambda(t)$ pour des temps t petits ; influence de la composition n du mélange.

Lorsqu'on se place près de l'origine des temps, la loi cinétique précédente $\lambda(t)$ (Loi C) se simplifie : on retrouve alors une expression voisine de la loi parabolique :

$$\lambda = \frac{e^{-aN_s}}{aN_s} \frac{\sqrt{kt}}{e_1 \, z_B} \sum_{1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!} \quad \text{si } t < t_1$$

avec $$\sum_{1}^{\infty} \frac{(aN_s)^j}{j!} = e^{aN_s} - 1$$

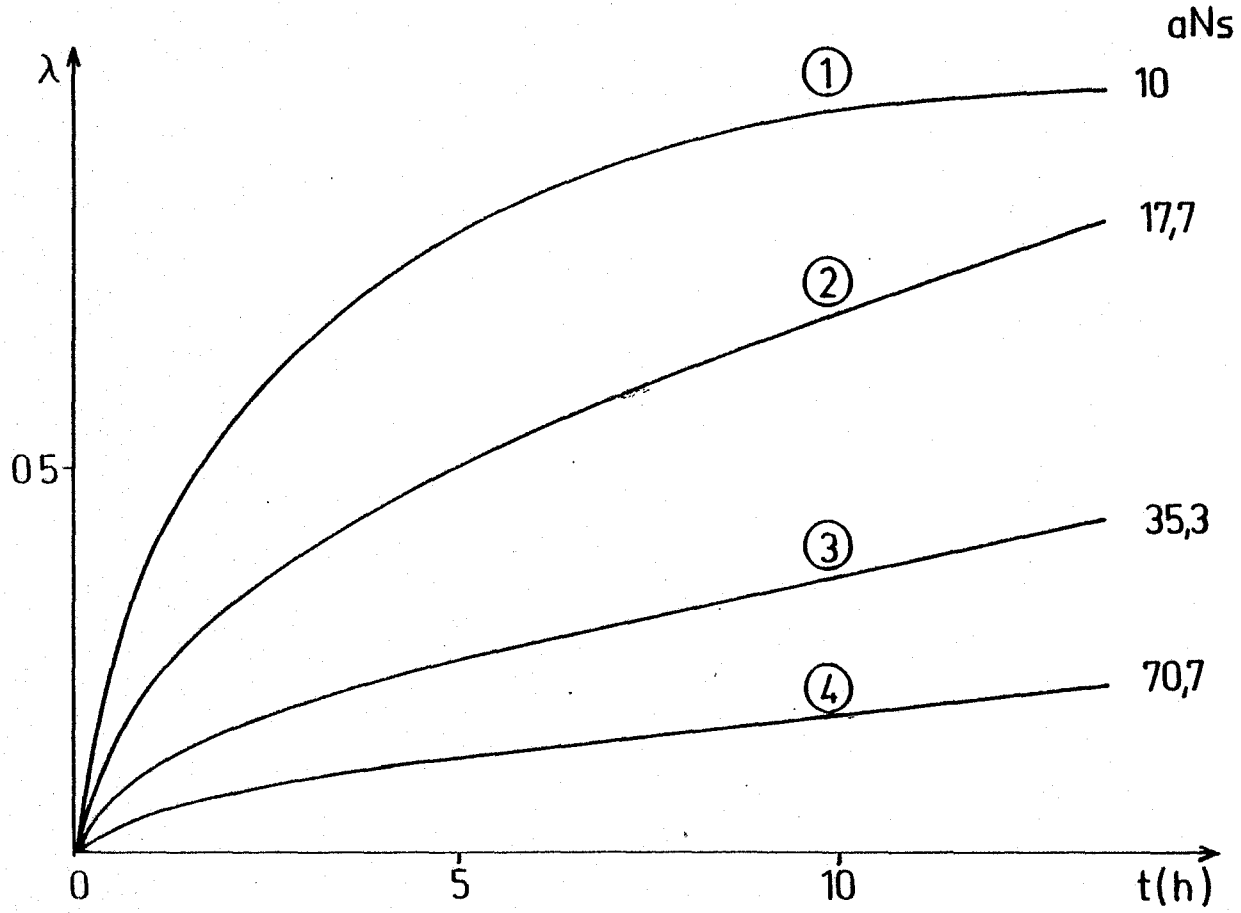


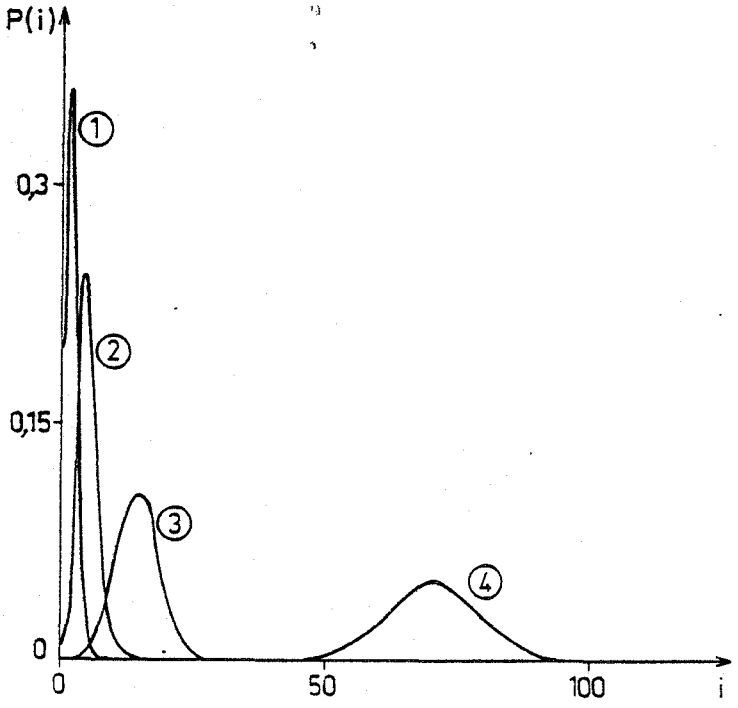
FIGURE I.20. - Influence du paramètre moyen aN_S de la loi de probabilité de POISSON sur le degré d'avancement λ de la réaction (Loi C)

avec $Sg_2 = 65\ cm^2/g.$

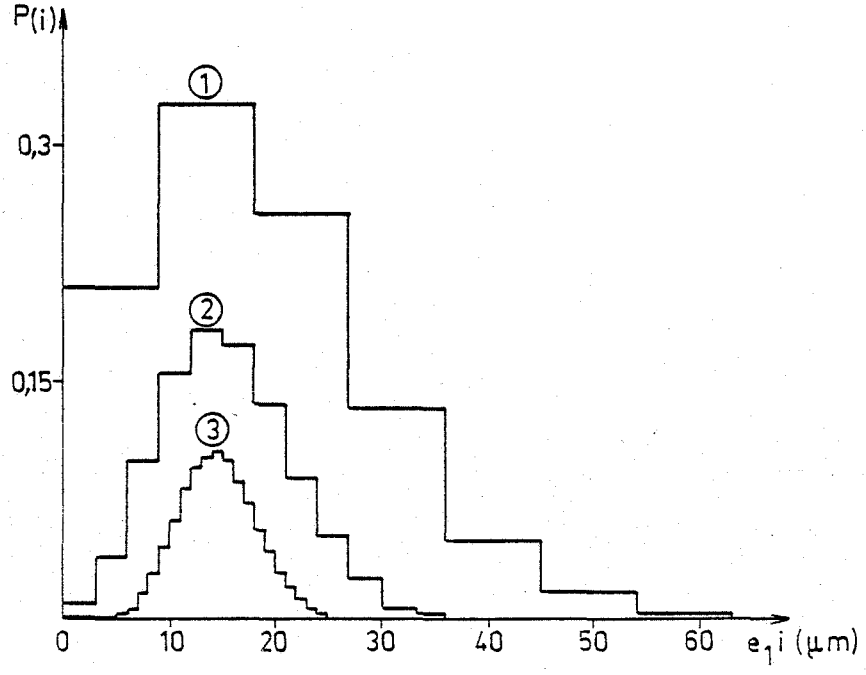
$e_1 = 0,2 \mu m$

$z_B = 1,57$

$k = 2,5\ 10^{-5}\ cm.\ h^{-\frac{1}{2}}$



21a.- loi de probabilité P(i)



21b.- loi de probabilité $P(e_1 i)$

FIGURES I.21. - Loi de probabilité de POISSON $P(i) = e^{-aN_S} \frac{(aN_S)^i}{i!}$ pour différentes valeurs de l'épaisseur e_1 des grains B

	e_1 (µm)	aN_S
1	9	1,57
2	3	4,71
3	1	14,13
4	0,2	70,7

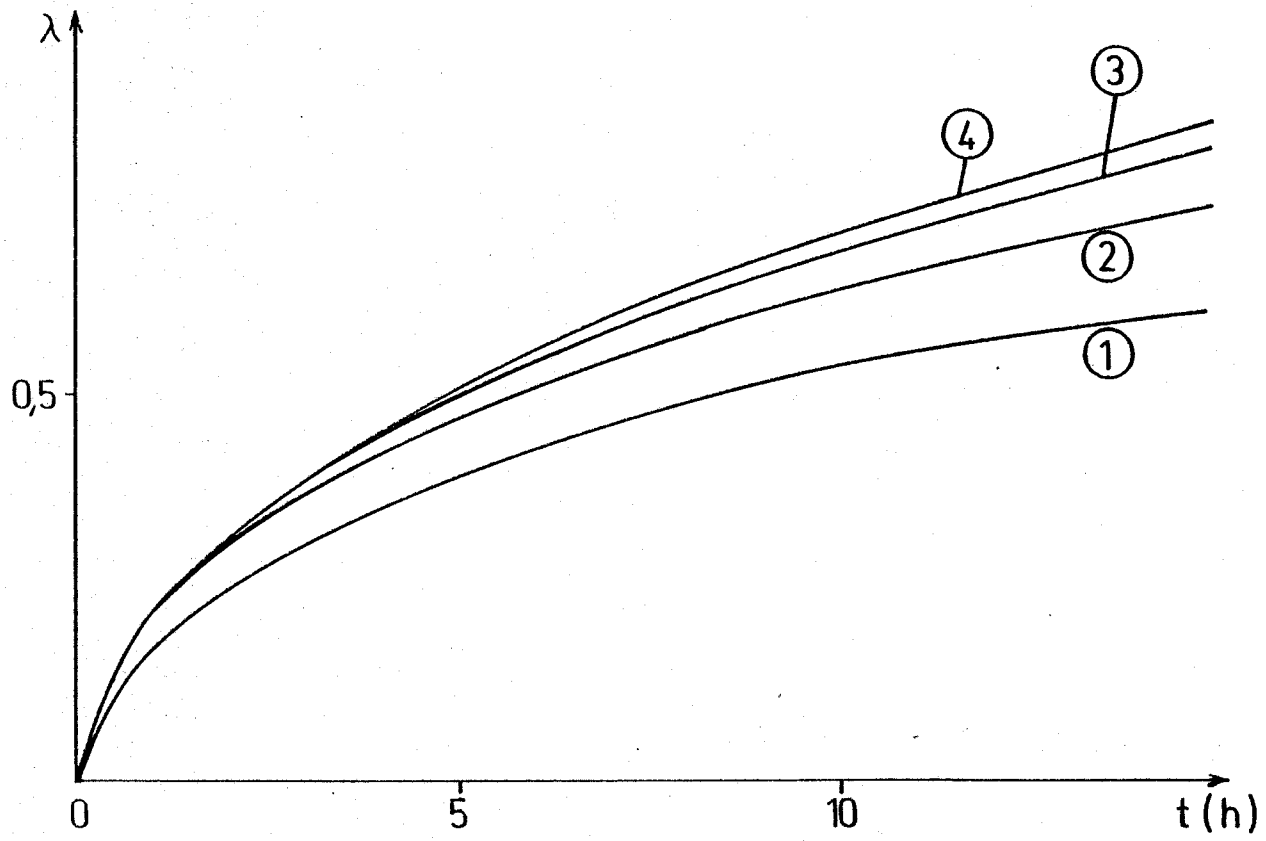


FIGURE I.22. - Influence de l'épaisseur e_1 des grains B sur le degré d'avancement λ de la réaction (loi C) avec $Sg_2 = 65\ cm^2.g^{-1}$, $z_B = 1,57$, $k^B = 2,5.\ 10^{-5} cm.\ h^{-\frac{1}{2}}$

et

	$e_1(\mu m)$	aN_S
1	9	1,57
2	3	4,71
3	1	14,13
4	0,2	70,7

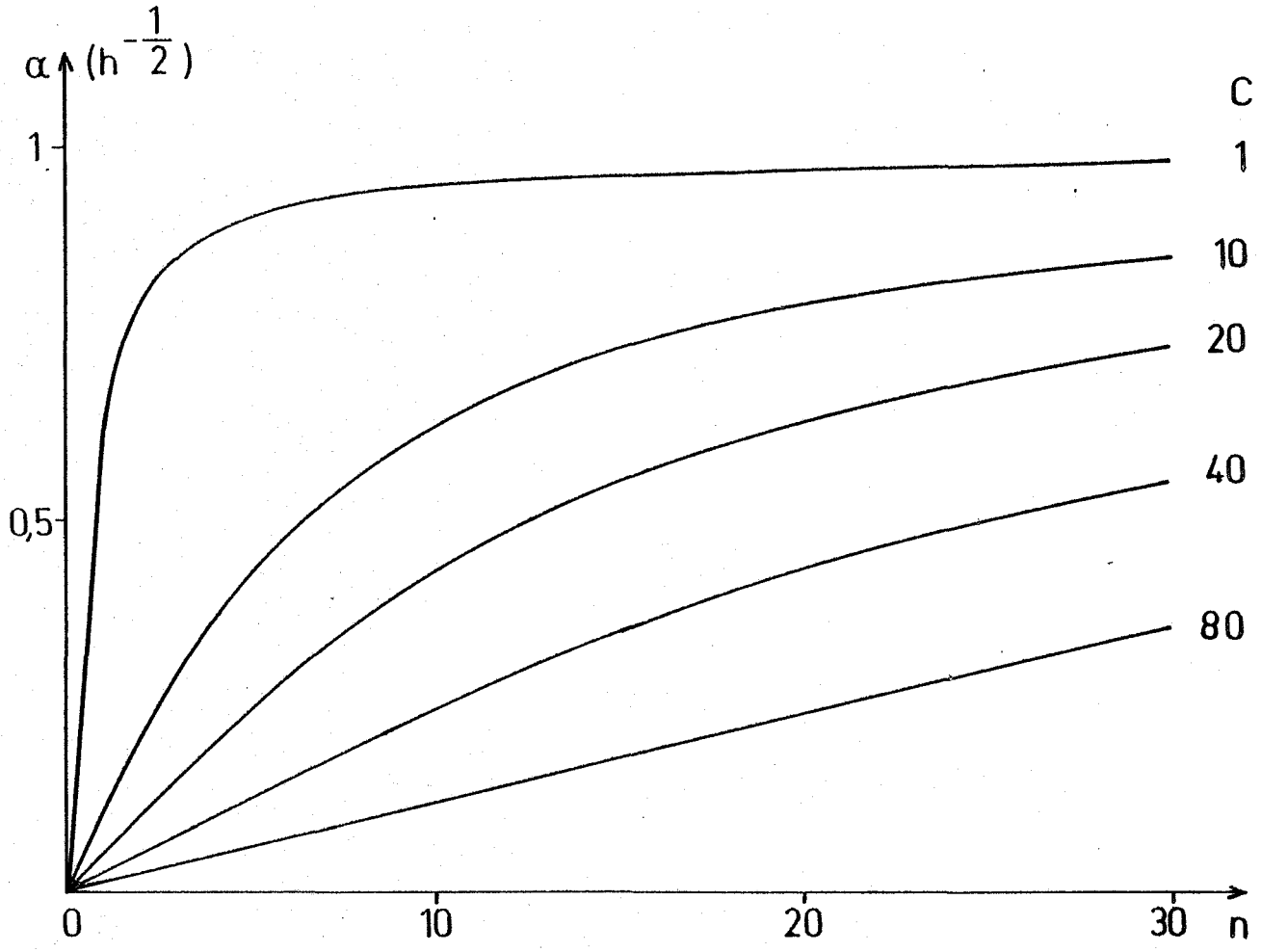


FIGURE I.23. - Influence du paramètre c sur les courbes $\alpha(n)$

avec $c = \dfrac{M_1}{Q\ M_2\ \rho_1\ e_1\ Sg_2}$

et $K = 1$ et $Q = 1$

d'où :

$$\lambda = \frac{e^{-aN_S}}{aN_S}\,(e^{aN_S} - 1)\quad \frac{\sqrt{kt}}{e_1\ z_B}$$

soit en fonction de la composition n :

$$\lambda = (1-e^{-\frac{c}{n}})\ \frac{n}{c}\quad \frac{\sqrt{kt}}{e_1\ z_B}$$

Tout autre paramètre restant constant, la variation de λ , calculé par rapport au constituant B le moins abondant dans le mélange en fonction de la composition n près de l'origine, est représentée par la fonction :

$$\alpha = \frac{d\,\lambda}{d(\sqrt{t})}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{k}}{e_1\ z_B}\ \frac{n}{c}(1 - e^{-\frac{c}{n}})$$

en posant

$$K = \frac{\sqrt{k}}{e_1\ z_B}$$

on a : $\alpha = K\ \frac{n}{c}(1 - e^{-\frac{c}{n}})$

Cette fonction continue monotone possède deux équivalents :

1°) quand $\frac{n}{c} << 1$, alors $\alpha \sim \frac{n}{c}$; le degré d'avancement obtenu au bout du même temps t (petit), est proportionnel à n.

2°) quand $\frac{n}{c} >> 1$, alors $\alpha = K$; le degré d'avancement obtenu est indépendant de n.

On retrouve ici les cas limites théoriques présentés précédemment (31) lors de l'étude de l'influence de la composition d'un mélange appliquée à la réaction

$$Ba\ CO_3 + Ti\ O_2 \rightarrow Ba\ Ti\ O_3 + CO_2$$

Le réseau des courbes $\lambda(n)$, obtenu pour différentes valeurs de c, est présenté sur la figure I.23 ; les équivalents de la fonction $\alpha(n)$ définis précédemment sont vérifiés sur ce graphe.

CHAPITRE II

METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS SOLIDE - SOLIDE

- CHAPITRE II-

MÉTHODES D'ÉTUDE EXPERIMENTALE DES RÉACTIONS SOLIDE-SOLIDE

L'étude expérimentale d'une réaction solide-solide avec dégagement gazeux du type :

$$<AO> + <B_2O_3> \rightarrow <AB_2O_3> + \frac{1}{2}\,[O_2]$$

nécessite la connaissance et l'utilisation des techniques classiques de la chimie-physique des solides.

Les techniques expérimentales employées pour suivre l'évolution des principaux facteurs agissant sur les réactions solide-solide peuvent se classer en deux groupes :

- d'une part, l'ensemble des techniques caractérisant ou fixant les paramètres de configuration et permettant l'étude morphologique des produits :

. tamisage, granulométrie, microscopie électronique à balayage, surface spécifique B.E.T., ..., définissant les formes, dimensions, état de surface de chacun des réactants du mélange.

. celles influant sur le mode de mélange, la composition et la compacité du mélange (paramètres relatifs au mélange des deux solides).

- d'autre part, l'ensemble des techniques permettant de caractériser et de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques d'un système telles que :

. thermogravimétrie, diffraction de rayons X à température croissante, analyse thermique différentielle pouvant définir la nature, la stabilité thermique des produits obtenus et suivre la cinétique réactionnelle.

. analyse chimique (absorption atomique, fluorescence X, diffraction X) contrôlant la pureté des produits utilisés et obtenus.

. conductivité, pouvoir thermo-électrique..., caractérisant la nature du semi-conducteur.

II.1) ETUDE MORPHOLOGIQUE DES POUDRES.

La morphologie des réactants avant et après mélange est l'un des principaux facteurs jouant sur leur réactivité. Les différentes techniques utilisées pour obtenir une poudre de granulométrie fixée et caractériser la morphologie des grains sont les suivantes :

II.1.1) TAMISAGE.

C'est une méthode d'analyse granulométrique encore largement utilisée, bien que très ancienne. Elle consiste à faire passer sur une surface comprenant des vides calibrés un corps granulaire. Différentes techniques peuvent être utilisées : tamisage à sec, tamisage humide. Les réactants des différents mélanges réactionnels, oxyde de cobalt et oxyde de molybdène, ont été tamisés manuellement à sec. Différentes tranches granulométriques de ces produits ont été obtenues après passage sur une série de tamis à mailles carrées de dimension allant de 20µm à 800µm.

II.1.2) GRANULOMETRIE LASER.

Elle permet de déterminer la distribution granulométrique d'une poudre et de contrôler éventuellement les différentes tranches granulométriques d'un produit tamisé.

La granulométrie laser repose sur le phénomène de diffraction d'une onde électro-magnétique par les contours géométriques de particules en suspension dans un gaz ou dans un liquide.

L'étude des distributions granulométriques a été conduite sur un granulomètre à laser "MALVERN AUTOSIZER 1.1." (photographie n°1). Cet appareil se compose de trois parties :

- émission du rayonnement : l'émetteur laser est un laser à gaz hélium-néon fournissant un faisceau lumineux rouge de longueur d'onde $\lambda = 0,63\mu m$.

- porte-échantillon : c'est une cellule fermée par deux lames transparentes à faces parallèles entre lesquelles est mis en suspension dans l'eau ou l'alcool, l'échantillon à analyser.

- système de détection et de calcul : il comprend un objectif et un ensemble de cellules photoélectriques, analysant l'intensité lumineuse de chaque anneau de diffraction, couplées à un mini-ordinateur. L'analyse de l'intensité des mesures de diffraction, traitée directement sur mini-ordinateur à partir d'un modèle établi à l'aide de sphères, conduit à la répartition granulométrique de l'échantillon.

II.1.3) MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE.

Cette méthode d'analyse granulométrique par examen microscopique permet d'atteindre, outre la détermination de la granularité, de nombreux paramètres morphologiques tels que état de surface, répartition de rayons de courbures, degrés d'angulosité, de rondeur, de sphéricité, de cristallinité, assemblage de grains, etc...

L'ensemble des examens microscopiques des différents réactants, des mélanges de poudre avant et après réaction a été réalisé sur un microscope électronique à balayage (M.E.B.) "CAMECA MEB 07".

II.I.4) ADSORPTION - MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE B.E.T.

Afin de mieux caractériser les produits de réaction, nous avons évalué leurs surfaces spécifiques au moyen d'un analyseur "MICROMERITICS 2100 D". Cet appareil utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température suivant le principe B.E.T. Cette surface spécifique B.E.T. est basée sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon.

II.1.5) MELANGE DES POUDRES.

L'opération du mélange des poudres, pour obtenir les mélanges réactionnels, a été faite dans des conditions très douces ; une agitation modérée des réactants secs a permis de garder intacte la granulométrie de chacun des composés. L'appareillage que nous avons utilisé est un mélangeur "TURBULA".

II.2) CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES ; ANALYSE CHIMIQUE ; METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE D'UNE REACTION SOLIDE-SOLIDE.

L'étude du mécanisme de synthèse d'une réaction solide-solide nécessite la connaissance de l'évolution du degré d'avancement au cours du temps de cette réaction ; il dépend de la nature, des caractéristiques semi-conductrices, de la stabilité des réactants et des produits formés.

Toutes les techniques expérimentales qui ont été nécessaires à l'étude de la réaction solide-solide entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène suivant l'équation :

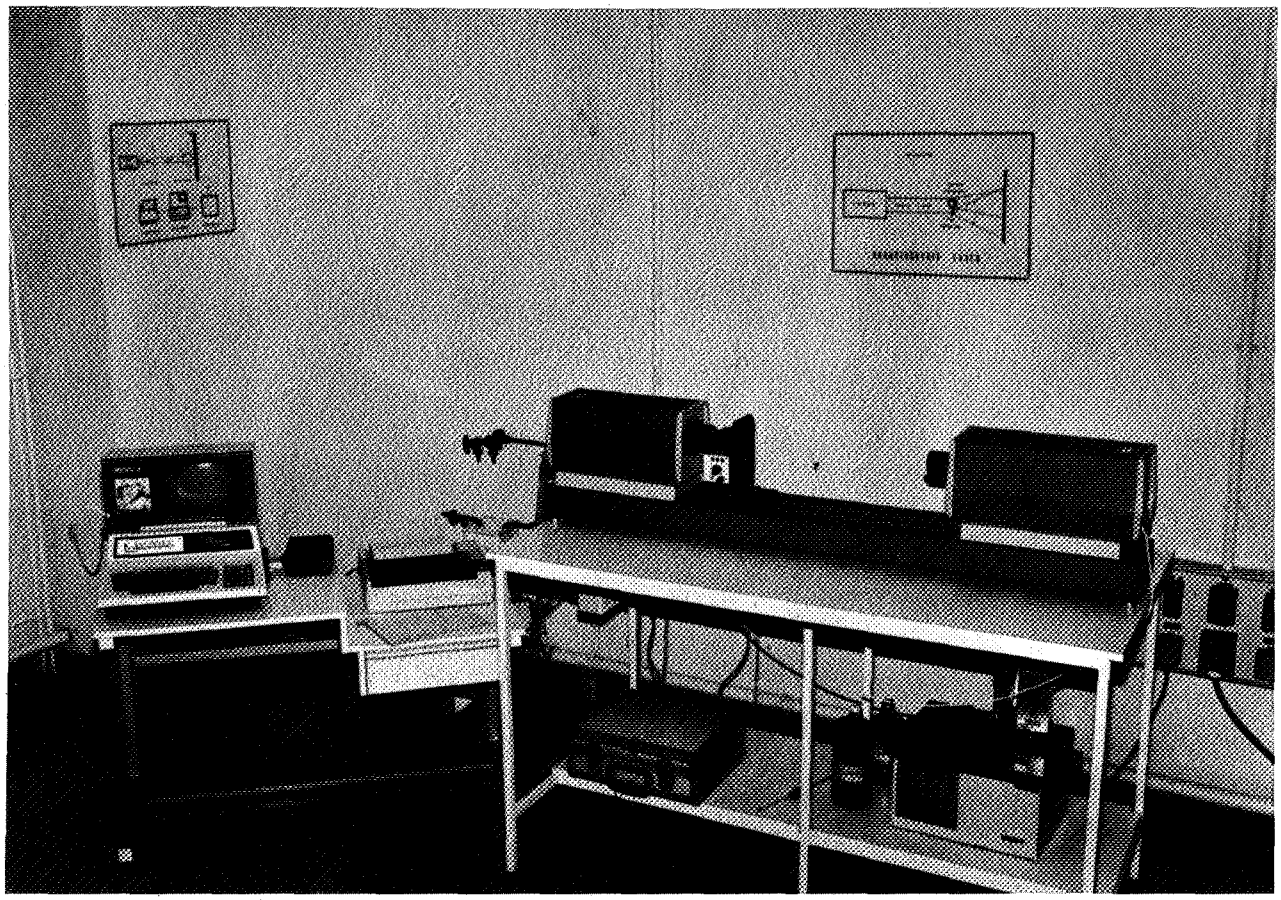
$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3<CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

sont présentées ci-après :

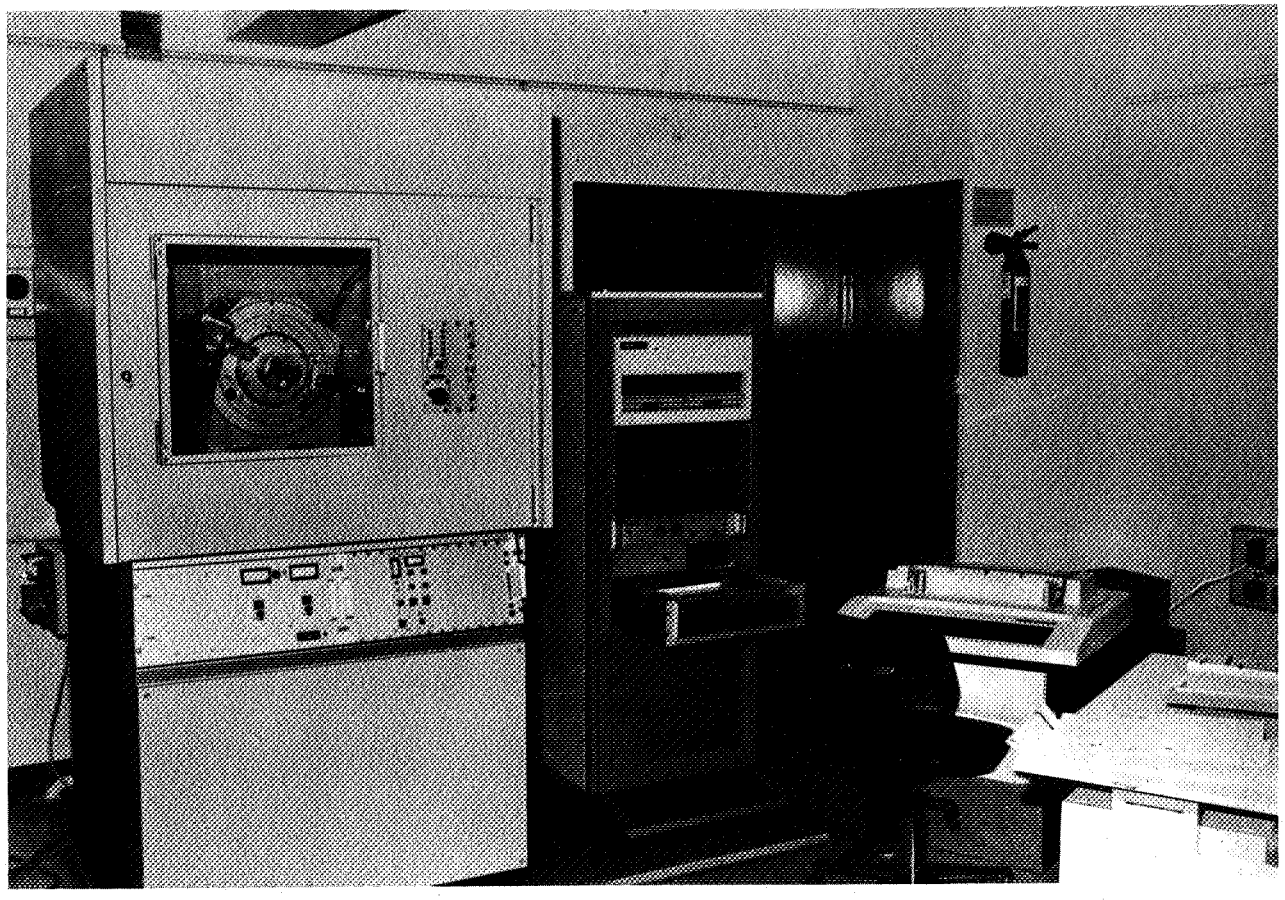
II.2.1) DIFFRACTION DE RAYONS X A TEMPERATURE AMBIANTE ET A HAUTE TEMPERATURE.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre "SIEMENS D 500" équipé du système informatique "DACO+" et d'un mini-ordinateur "DEQ PDP 11/23" permettant l'analyse automatique des échantillons (photographie n°2). Le générateur à rayons X possède un tube à anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,5418 Å) et le montage effectué (méthode de BRAGG-BRENTANO) permet d'obtenir des clichés par réflexion.

Les diagrammes de diffraction des rayons X, effectués à température ambiante, ont été obtenus par diffraction sur des poudres finement broyées.



PHOTOGRAPHIE n°1. - Granulomètre à laser



PHOTOGRAPHIE n°2. - Installation de radiocristallographie automatisée.

A température croissante, les clichés de diffraction des rayons X obtenus ont permis de suivre :

- la transformation allotropique du molybdate de cobalt en fonction de la température,

- la réaction de synthèse du molybdate de cobalt en fonction de la température.

Ces études ont nécessité l'utilisation d'une chambre chauffante "ANTON PAAR" montée sur le diffractomètre automatique. La température du système est donnée par un thermocouple Pt-Pt Rh 10% soudé au porte échantillon en platine posé sur un barreau en Pt (élément chauffant). Un second thermocouple situé au dessus de l'échantillon permet d'évaluer la variation de température entre le barreau et l'échantillon. Une régulation P.I.D. couplée à l'ordinateur assure une bonne stabilité de la température du système. Un ensemble de pompes à palettes et à diffusion "ALCATEL" permet d'effectuer soit sous vide, soit sous atmosphère contrôlée, les clichés de diffraction des rayons X.

II.2.2) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Nous avons utilisé une A.T.D. "DUPONT 990" comprenant :

- un programmateur - enregistreur permettant un échauffement linéaire du four,

- une cellule de mesure haute température, munie de thermocouples Pt - Pt Rh 13%, pouvant atteindre 1600°C.

Les échantillons à analyser, 10 mg environ, sont introduits dans des creusets en platine. Le produit de référence est de l'alumine anhydre, composé inerte dans l'intervalle de température considéré.

La cellule haute température, équipée d'un dispositif à balayage gazeux, permet d'effectuer des mesures d'A.T.D., sous atmosphère contrôlée.

II.2.3) MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

Les mesures de conductance sont déterminées d'après la loi d'Ohm :

$$U = \frac{I}{\sigma}$$

U : f. e. m (V)
I : intensité (A)
σ : conductance (ohm^{-1})

Cette relation peut s'écrire d'une autre manière en tenant compte de la densité de courant et de la conductivité :

$$\vec{J} = \gamma \vec{E}$$

J : densité de courant ($A.m^{-2}$)
γ : conductivité ($ohm^{-1}. m^{-1}$)
E : champ électrique ($V.m^{-2}$)

où γ dépend de la concentration des défauts du solide ou porteurs de charges et de leur mobilité :

$$\gamma = e\ (n.\mu n + p.\mu p)$$

p et n : concentration/m^3 du porteur positif ou négatif
μp et μn : mobilité du porteur positif ou négatif ($m^2 v^{-1} s^{-1}$)
e : $1,6 \times 10^{-19} C$.

Le nombre de porteurs et leur mobilité dépendent de la température ; il est donc possible de mener une étude de conductance en fonction de la température. Tout composé chimique est en équilibre avec la pression partielle de chacun de ses constituants ; la concentration en défauts du solide est fonction de la pression partielle du gaz de chacun des éléments chimiques du solide, on peut étudier la variation de conductance en fonction de cette pression et déterminer le type de défaut prédominant.

$$\sigma \sim \sigma_o\ P_X^{\ \pm \frac{1}{n}}$$

σ : conductance (ohm^{-1})

P_X : pression partielle du constituant X (mm Hg)

n : dépend du défaut et de l'atomicité du gaz

Les mesures de conductance électrique ont été réalisées sur des pastilles de diamètre 13 mm, pressées à 8000 $kg.cm^{-2}$. Les contacts, situés aux extrémités de la

pastille ainsi obtenue, sont assurés par de la pâte de platine. La pastille est placée dans un tube en quartz chauffé par un four. Un programmateur-régulateur de température "SETARAM" PRT 3000 , couplé à ce four, assure une montée linéaire en température. Le thermocouple en chromel alumel situé au niveau de la pastille indique la température ; les mesures de conductance sont effectuées à partir d'un pont "WAYNE KERR" B 331 délivrant un courant alternatif de 1590 Hz. L'ensemble des mesures $\sigma(T)$, conductance en fonction de la température, est transcrit sur un enregistreur "SEFRAM" XY.

II.2.4) MESURES DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE. EFFET SEEBECK.

Lorsque la température d'un solide n'est pas uniforme, un flux thermique s'établit, tendant à annuler le gradient de température : c'est le phénomène de conduction de la chaleur. Cette énergie peut être transportée soit par les porteurs libres, soit par les vibrations des atomes.

Pour les métaux, ce sont les électrons de la bande de conduction qui transportent la quasi-totalité de l'énergie. Par contre, dans le cas des semi-conducteurs, où la concentration en porteurs libres est très faible, ce mécanisme n'est pas prépondérant pour transporter la chaleur, mais il permet de calculer l'effet thermoélectrique.

Si un cristal est soumis à un gradient thermique, un flux d'énergie se crée ; les électrons de potentiel électrochimique élevé diffusent vers la partie froide du cristal et les électrons de faible potentiel vers la partie chaude. Pour que ce double flux puisse s'effectuer sans altération de la neutralité électrique, un champ électrique s'établit : c'est l'effet Seebeck (effet thermoélectrique). Nous pouvons écrire l'équation de l'effet thermoélectrique :

$$\vec{J} = \sigma' \vec{\varepsilon} + \mathcal{M} \overrightarrow{\nabla T}$$

$\vec{J}$: densité de courant

$\vec{\varepsilon}$: champ électrique

$\overrightarrow{\nabla T}$: gradient thermique

σ', $\mathcal{M}$: scalaires

qui devient :

$$\vec{\varepsilon} = \rho \vec{J} + \alpha \overrightarrow{\nabla T}$$

ρ : résistivité

α : coefficient de Seebeck

On détermine α, coefficient de Seebeck, à partir des mesures de f.e.m. et de températures dans un cristal, soumis à un flux thermique, où aucun courant ne circule. On peut écrire si $\vec{J} = \vec{0}$:

$$\alpha = \frac{\vec{\varepsilon}}{\overrightarrow{\nabla T}}$$

$$\alpha = - \frac{\overrightarrow{\nabla V}}{\overrightarrow{\nabla T}}$$

suivant une seule direction :

$$\alpha = - \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

avec $\alpha > 0$ pour un cristal de type p

$\alpha < 0$ pour un cristal de type n

La valeur α, calculée à partir des f.e.m. ΔV et des températures T_1, T_2 mesurées, détermine le type de conductivité du cristal.

Les mesures d'effet Seebeck sont effectuées sur des pastilles aux extrémités desquelles sont soudés deux thermocouples en chromel-alumel. L'échantillon est placé dans un tube de quartz chauffé par un four "ADAMEL" à régulation automatique.

L'appareillage permet d'opérer sous atmosphère contrôlée ou sous vide dynamique. Un ensemble de pompes à palettes et à diffusion d'huile "EDWARDS" équipé de jauges "PIRANI 10" et "PENNING 8" permet d'obtenir un vide dynamique maximum de 10^{-7}torr . Les mesures de f.e.m. (ΔV) et de températures ($\Delta T = T_1 - T_2$) délivrées par les thermocouples chromel-alumel à l'aide d'un commutateur-inverseur, sont lues sur un multimètre digital "KEITLEY" 177 μv D M M.

II.2.5) ANALYSE CHIMIQUE.

Elle a pour but de doser les éléments chimiques des composés (réactants et produit de réaction) d'en connaître leur pureté et d'en vérifier leur stoechiométrie. Deux techniques sont utilisées :

- la spectrophotométrie d'absorption atomique,
- la spectroscopie de fluorescence X.

a) Spectrophotométrie d'absorption atomique.

L'appareillage utilisé pour effectuer les analyses chimiques est un "PERKIN-ELMER 303".

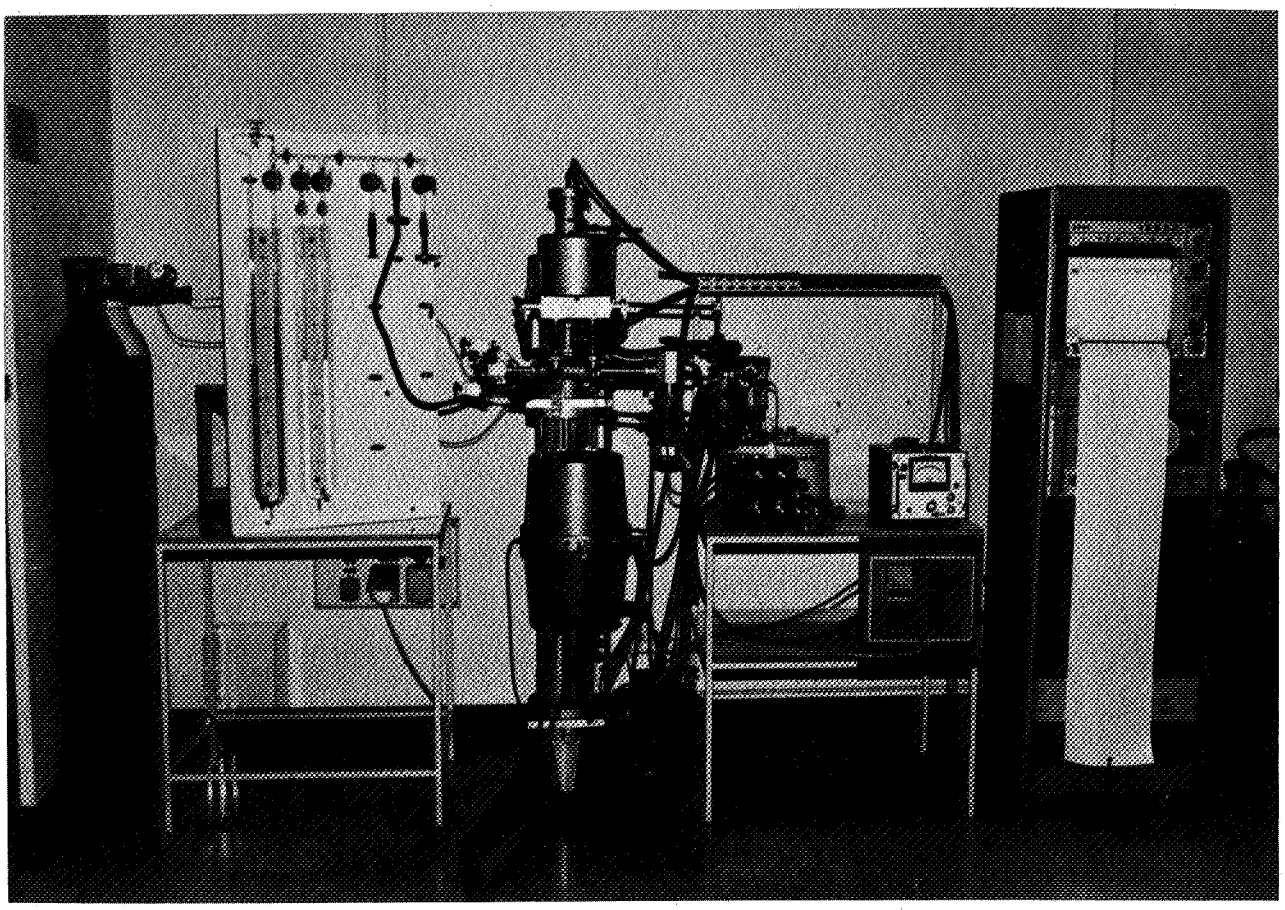
b) Spectroscopie de fluorescence X.

Le fluorimètre utilisé est un appareil "PHILIPS" ; c'est une méthode d'analyse particulièrement rapide puisqu'elle permet de déterminer les concentrations de tous les éléments présents dans un échantillon liquide ou solide.

II.2.6) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'appareillage utilisé, pour suivre la réaction solide-solide entre l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3 et déterminer les zones de stabilités de ces oxydes, est une thermobalance "SETARAM M T B 10^{-8}" (photographie n° 3). Couplée à un programmateur-régulateur de température "SETARAM PRT 3000", elle donne la perte ou gain de masse

au cours du temps sur un enregistreur "SEFRAM" soit en programmation de température, soit en palier de température. Un ensemble de pompes à palettes "BEAUDOIN" et à diffusion d'huile "LEYBOLD", équipé d'une jauge "ALPHAVAC " permet d'obtenir et de contrôler des pressions inférieures à 10^{-3} torr . La pression de gaz, introduit dans l'enceinte réactionnelle, peut être mesurée précisément grâce à un manomètre à huile ou à mercure.



PHOTOGRAPHIE n°3. - appareillage de thermogravimétrie

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHESE DU MOLYBDATE DE COBALT

- CHAPITRE III -

ETUDE DE LA RÉACTION DE SYNTHÈSE DU MOLYBDATE DE COBALT

Le molybdate de cobalt $CoMoO_4$, composé où le cobalt est au degré d'oxydation II, est obtenu par réaction à l'état solide entre l'oxyde de molybdène MoO_3 et l'oxyde de cobalt Co_3O_4 suivant l'équation :

$$3\langle MoO_3\rangle + \langle Co_3O_4\rangle \rightarrow 3\langle CoMoO_4\rangle + \frac{1}{2}[O_2]$$

Comme $CoMoO_4$, les éléments manganèse, fer et nickel au degré d'oxydation II donnent un molybdate unique de formule $MMoO_4$. Ces composés sont essentiellement employés comme catalyseurs dans la pétrochimie pour les réactions de craquage, d'hydrogénation, de désulfuration, de dénitrification et de liquéfaction du charbon (3, 4, 5, 32, 33, 34, 35, 36). Le plus répandu est le molybdate de cobalt utilisé pour l'hydrodésulfuration : imprégné sur un support d'alumine γ, il présente un réseau oxygéné où le cobalt est en coordinence 4 et 6 (37) ; certains auteurs caractérisent un complexe superficiel où

$$n = \frac{Mo}{Co} = 4$$ (rapport du nombre d'atomes de molybdène au nombre d'atomes de cobalt)(34,38,39,40,41).

D'autre part, des scellements céramiques sont obtenus par dépôt de molybdate de cobalt (32).

Le molybdate de cobalt présentant un intérêt industriel certain, nous avons décidé d'approfondir les mécanismes de sa formation par réaction solide-solide. Ce travail sera scindé en trois parties :

- tout d'abord, nous étudierons les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des réactants et des produits de réaction formés.

- dans la deuxième partie, nous envisagerons le mécanisme de la synthèse à partir de certains résultats expérimentaux.

- la troisième partie sera consacrée à l'étude cinétique de la réaction :

. influence des paramètres physico-chimiques (pression d'oxygène et température).

. influence des paramètres de configuration (granulométrie de l'oxyde de molybdène et composition du mélange).

CHAPITRE III

1ère PARTIE

III.1 - ETUDE DES REACTANTS Co_3O_4 et MoO_3 et du MOLYBDATE DE COBALT $CoMoO_4$ FORME.

III.1.1) ETUDE DES REACTANTS Co_3O_4 et MoO_3

La synthèse du molybdate de cobalt est obtenue par réaction à l'état solide de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3 ; aussi, la connaissance de la morphologie et des propriétés de ces oxydes est nécessaire avant d'étudier la réaction de synthèse de $CoMoO_4$.

III.1.1.1 - L'oxyde de cobalt Co_3O_4.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est appelé oxyde salin de cobalt et peut s'écrire CoO, Co_2O_3 cobaltite III de cobalt divalent (42). Il cristallise dans le système cubique et appartient au groupe des spinelles (43).

$a = 8,084$ Å

$Z = 8$

$\rho = 6,07$ g/cm^3

son groupe d'espace est Fd3m.

Morphologie :

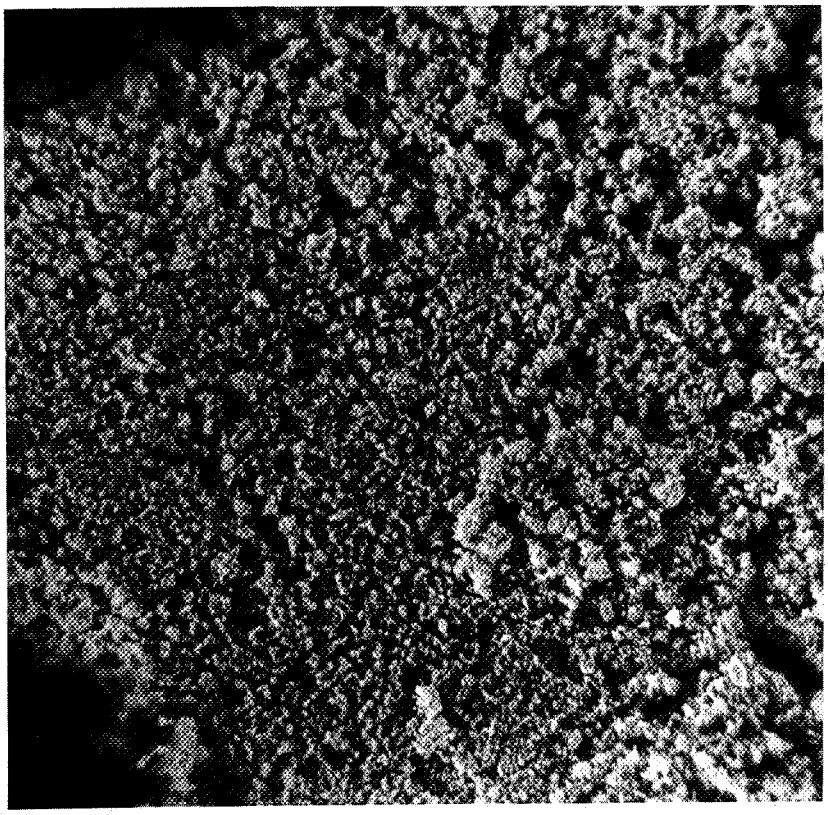
L'oxyde de cobalt utilisé pour la préparation des mélanges réactionnels est un produit "MERCK" pro analysi ; sa couleur est noire et il est constitué d'amas de grains très fins. Aussi, nous avons tamisé cet oxyde à l'aide d'un pinceau. Après passage sur tamis de 36µm, il est constitué d'amas de l'ordre du µm d'après les clichés de microscopie électronique à balayage (photographies n^{os} III.1a et III.1b); ces dimensions sont confirmées par les mesures effectuées sur le "MALVERN AUTOSIZER 1.1", égales à 0,3µm. Cet appareil donne le diamètre moyen de fines particules en suspension dans un liquide par effet Doppler. La surface spécifique B.E.T., obtenue à partir des courbes d'adsorption de l'azote, est de 33 $m^2.g^{-1}$.

Stabilité :

A chaud, l'oxyde salin Co_3O_4 se dissocie en oxygène et en oxyde bivalent suivant la réaction :

$$<Co_3O_4> \rightleftarrows 3<CoO> + \frac{1}{2}[O_2]$$

Cette réaction a lieu dans l'air à 940°C (44). Cet équilibre est monovariant et sa constante $K = Po_2^{1/2}$; à partir des tables thermodynamiques (45), on peut calculer à priori la variation de la pression d'oxygène Po_2 en fonction de la température T pour cet équilibre (figure III.1). Aux températures et pressions d'oxygène pour lesquelles nous étudierons la réaction solide-solide, cet équilibre n'intervient pas. Cependant, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 fixe l'oxygène sans donner d'oxyde défini (46) et une perte de masse est observée au cours de l'échauffement de cet oxyde. Au cours d'une programmation linéaire en température, la perte de masse, d'un échantillon de Co_3O_4, obtenue, est quasi-linéaire ; en palier de température, on observe aussi une perte de masse, mais beaucoup moins importante. Ce phénomène est dû à un déplacement lent de l'équilibre existant entre l'oxygène gazeux de l'enceinte réactionnelle et l'oxygène présent dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4.



PHOTOGRAPHIE n°III.1.a

Oxyde de cobalt Co_3O_4
(X 350)



PHOTOGRAPHIE n°III.1.b

Oxyde de cobalt Co_3O_4
(X 1800)

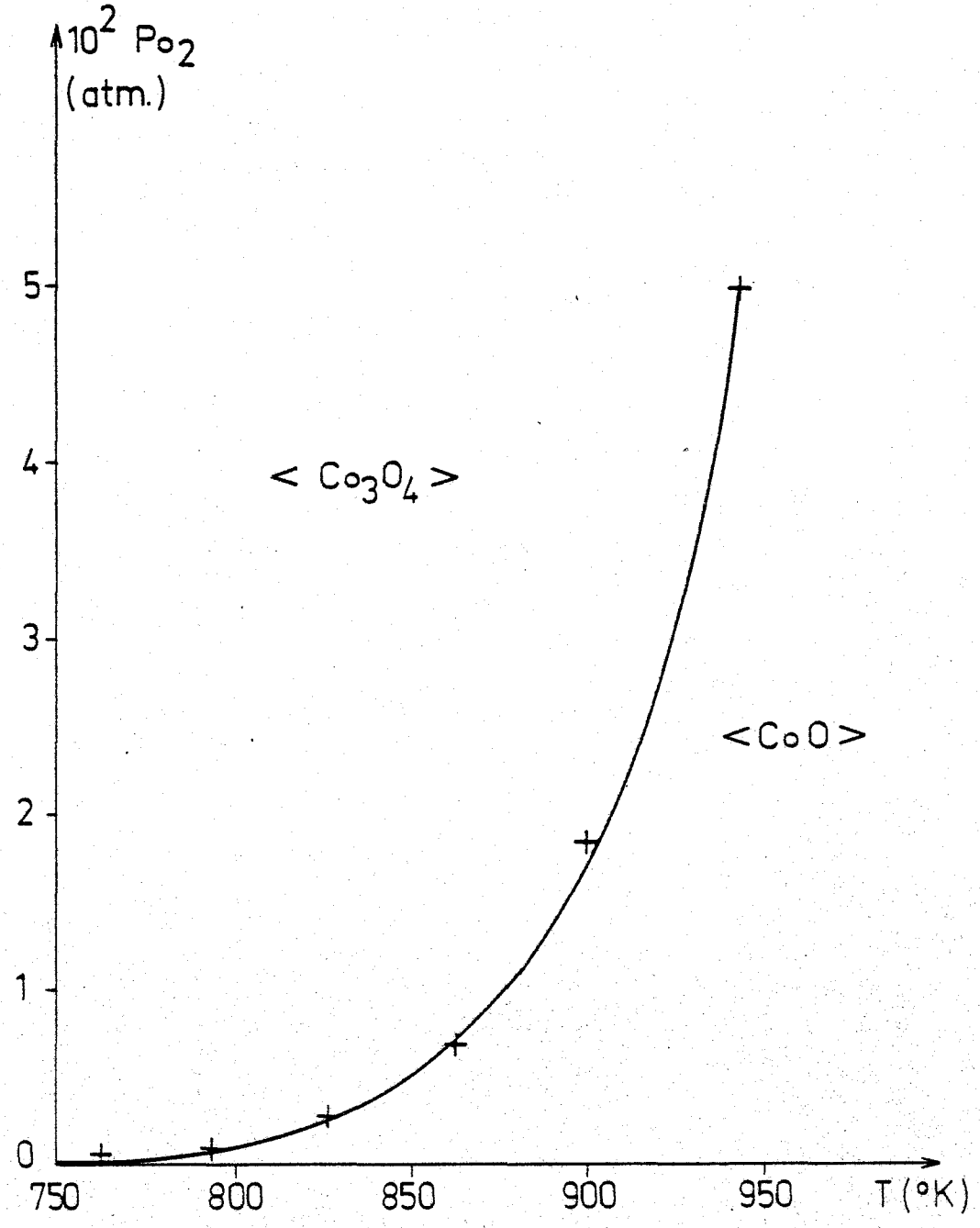


FIGURE III.1. - Diagramme de stabilité de Co_3O_4

$Po_2 = f(T)$

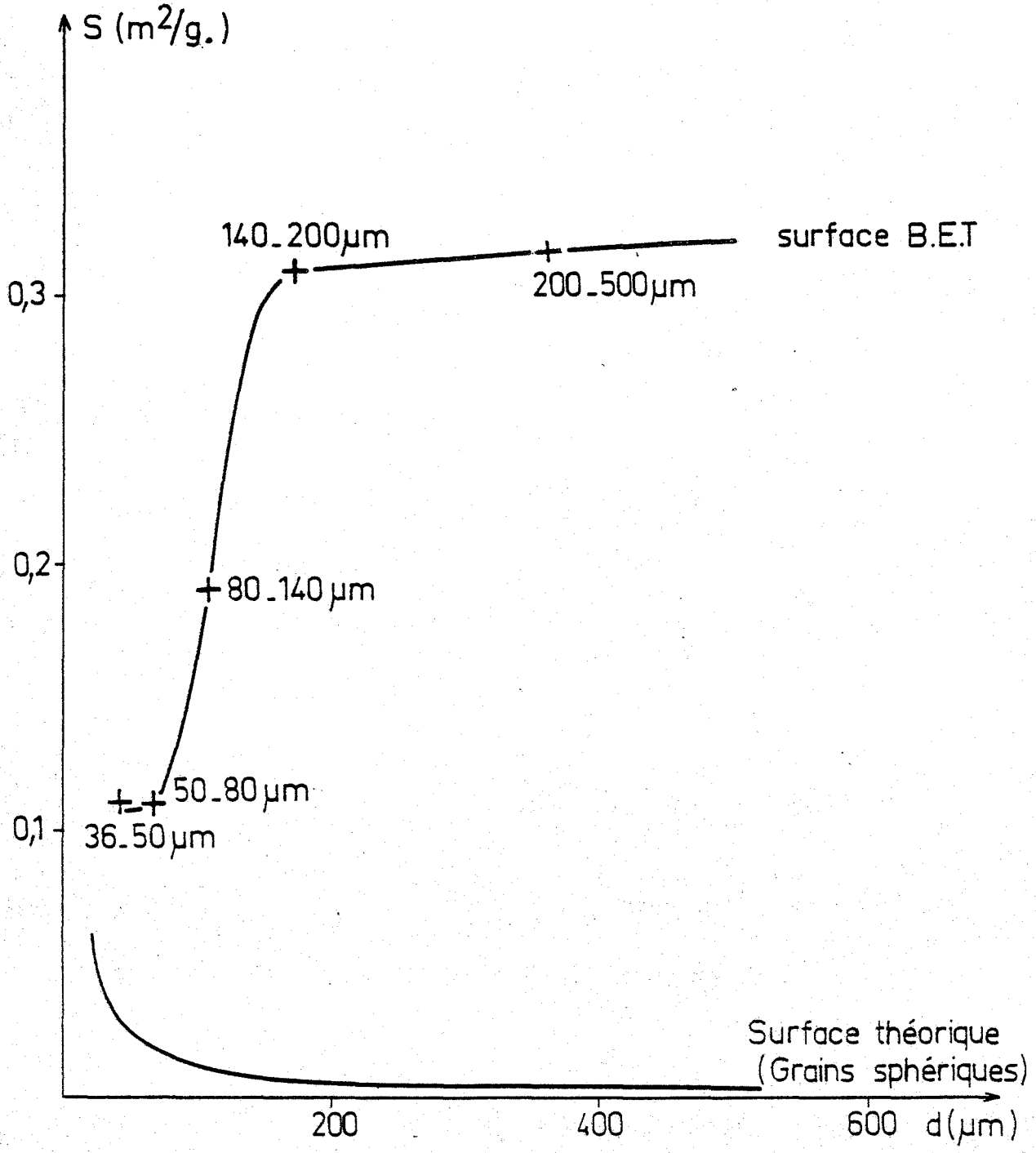


FIGURE III.2. - Comparaison des surfaces B.E.T. et théoriques (grains sphériques) pour différentes granulométries de MoO_3.

Pour l'étude cinétique de la réaction solide-solide, nous tiendrons compte de cette perte de masse et une correction sera effectuée (celle-ci reste cependant faible par rapport à la perte de masse totale observée au cours de la réaction).

III.1.1.2 - L'oxyde de molybdène MoO_3.

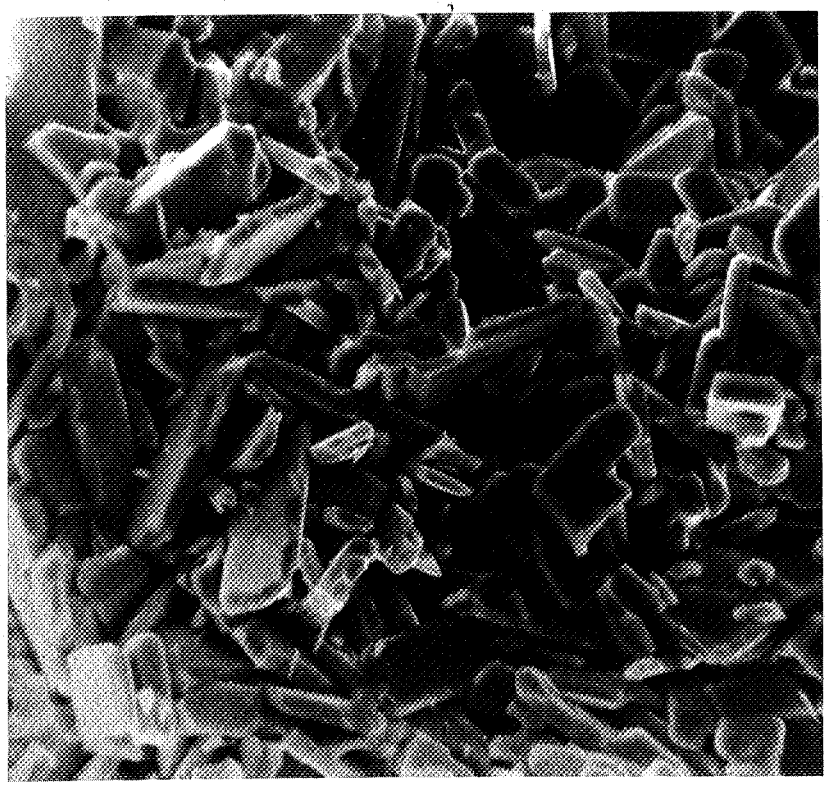
L'oxyde de molybdène utilisé pour la préparation des mélanges réactionnels est un produit "MERCK" pro analysi. De couleur jaune, il cristallise dans le système orthorhombique et ses paramètres de mailles sont (47) :

$a = 3,962$ Å
$b = 13,855$ Å
$c = 3,696$ Å
$Z = 4$
$\rho = 4,17$ g/cm^3

son groupe d'espace est P b n m

Morphologie :

L'oxyde de molybdène présente une courbe granulométrique très étalée ; aussi, cet oxyde est tamisé et les surfaces spécifiques B.E.T. des différentes tranches granulométriques sont déterminées à partir des courbes isothermes d'adsorption du krypton (tableau III.1). Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés aux surfaces théoriques correspondantes en assimilant les grains de MoO_3 à des sphères (figure III.2). Les surfaces B.E.T. et théoriques sont notablement différentes ; de plus, les variations de ces surfaces avec le diamètre des grains de MoO_3 se font en sens contraire (figure III.2). Des clichés effectués au cours d'une étude de microscopie électronique (M.E.B.) montrent que pour des granulométries de MoO_3 supérieures à 80µm, les grains sont constitués par des conglomérats de petits cristaux (photographies n^{os} III.2, III.3 et III.4). Pour des granulométries inférieures, on est en présence de cristaux isolés (photographies n^{os} III.5 et III.6)

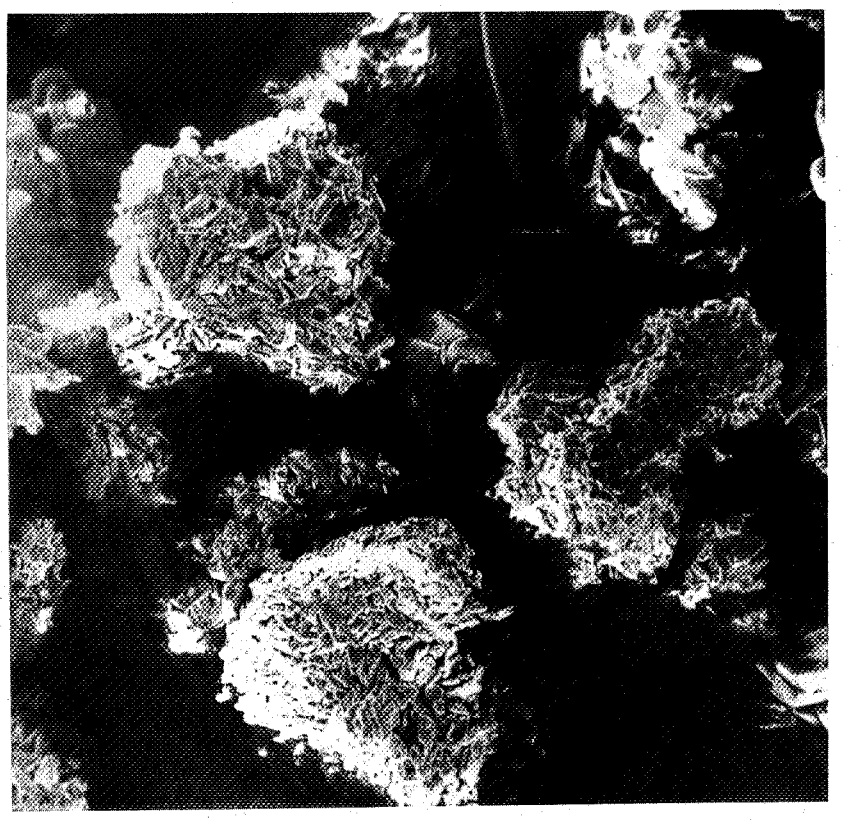


PHOTOGRAPHIE n°III.2.a

oxyde de molybdène

$80\mu m < \phi_{MoO_3} < 140\mu m$

(x1600)

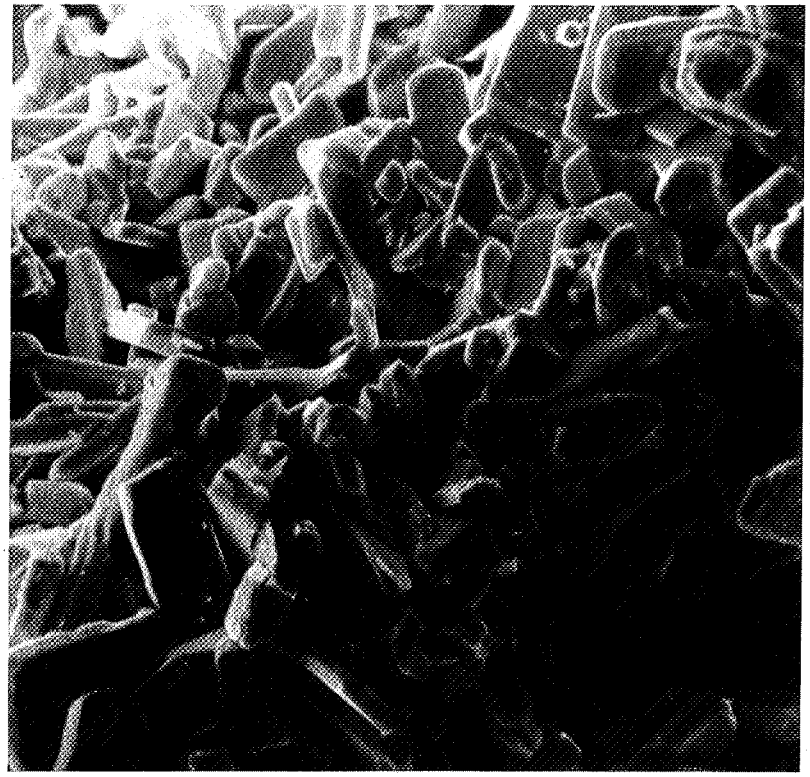


PHOTOGRAPHIE n°III.2.b

oxyde de molybdène

$80\mu m < \phi_{MoO_3} < 140\mu m$

(x 350)

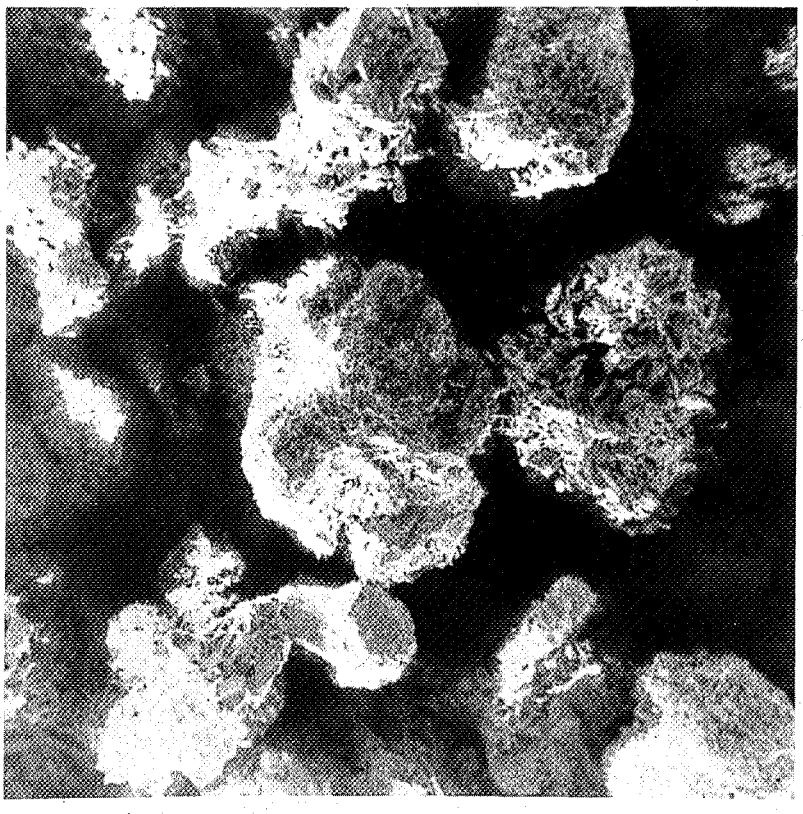


PHOTOGRAPHIE n°III.3.a

oxyde de molybdène

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

(x 1600)



PHOTOGRAPHIE n° III.3.b

oxyde de molybdène

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

(x 80)

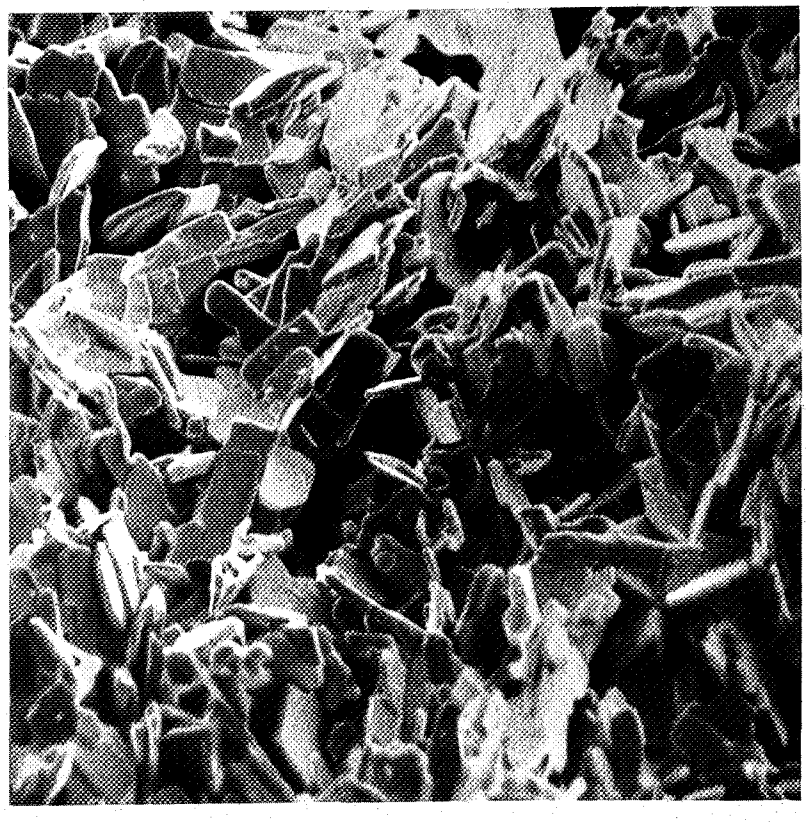


PHOTOGRAPHIE n°III.4.a

oxyde de molybdène

$500\mu m < \phi_{MoO_3} < 800\mu m$

(x 80)



PHOTOGRAPHIE n° III.4.b

oxyde de molybdène

$500\mu m < \phi_{MoO_3} < 800\mu m$

(x 1500)



PHOTOGRAPHIE n°III.5

oxyde de molybdène

$20\mu m < \phi_{MoO_3} < 36\mu m$

(x 350)



PHOTOGRAPHIE n°III.6

oxyde de molybdène

$36\mu m < \phi_{MoO_3} < 50\mu m$

(x 350)

légèrement plus gros que les cristaux constituant les conglomérats. Au cours des mesures de surfaces B.E.T., le krypton pénètre à l'intérieur des grains polycristallins et la surface mesurée ne correspond plus alors à la surface externe des grains. D'après les clichés de M.E.B., les cristaux d'oxyde de molybdène isolés ou constituant les conglomérats sont des plaquettes.

Le rayon moyen des grains des différentes tranches granulométriques a été déterminé expérimentalement. Pour les tranches granulométriques de MoO_3 de diamètre compris entre 20-36, 36-50 et 50-80µm, la répartition de grains a été obtenue par un granulomètre à laser "MALVERN 2200 Particule Sizer". Les rayons moyens trouvés valent respectivement 27µm, 39µm et 49µm. Pour les granulométries 80-140, 140-200, 200-500 et 500-800µm, les rayons moyens, évalués par comptage sur clichés photographiques, sont respectivement de 56, 82, 158 et 250µm ; ces mesures n'ont pu être effectuées par granulométrie laser, car le solvant provoque des tensions aux joints d'assemblage des grains du conglomérat ; ces conglomérats se disloquent, faussant ainsi les mesures.

L'ensemble des résultats obtenus :

. surface B.E.T.
. surface théorique
. rayon moyen

est présenté sur le tableau III.1.

Les tranches granulométriques constituées de cristaux isolés présentent des rayons moyens élevés ; ceci est dû à la forme allongée des cristaux qui ont pu traverser le tamis malgré une taille supérieure à l'arête des mailles.

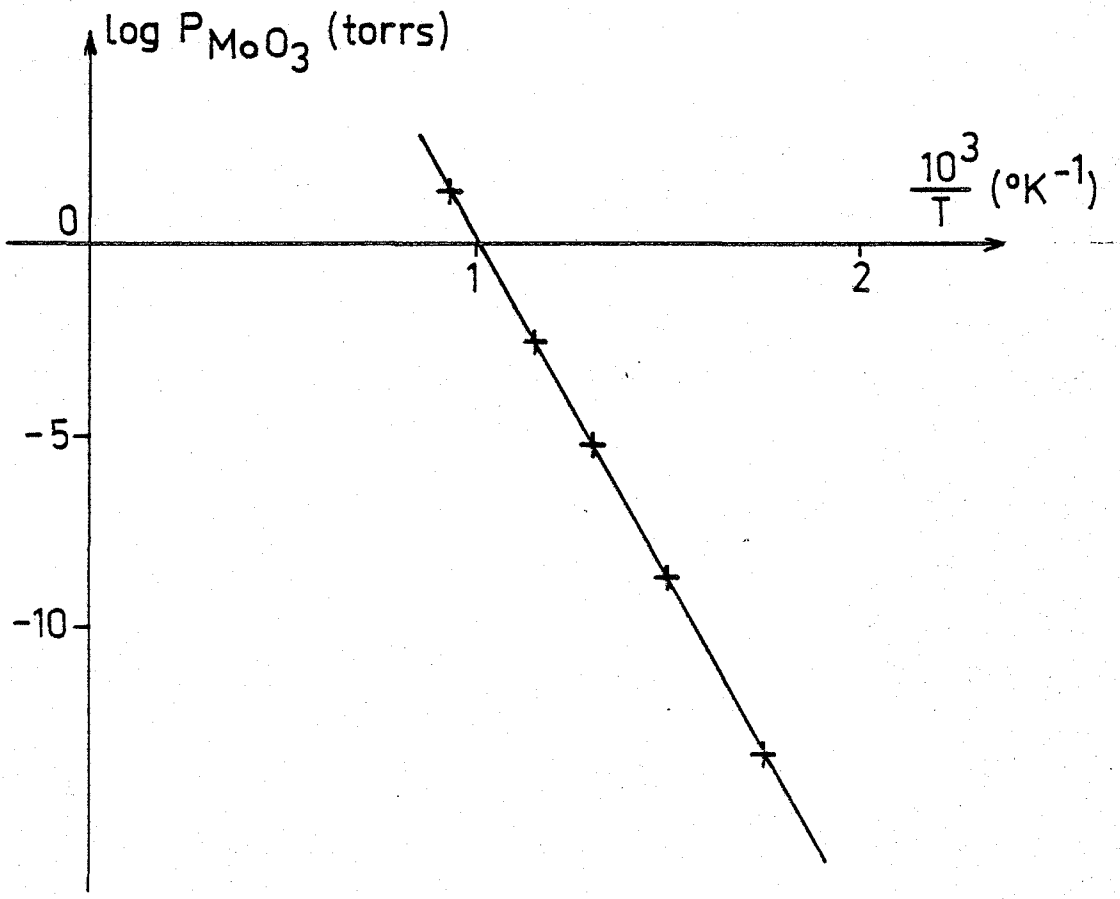


FIGURE III.3. - Stabilité de MoO_3

$\log P_{MoO_3} = f(\frac{1}{T})$.

tranche granulométrique ϕ (µm)	rayon moyen µ (µm)	S B.E.T. $m^2.g^{-1}$	$S_{théorique}$ $m^2.g^{-1}$
500 - 800	250	0, 32	0, 002
200 - 500	158	0, 32	0, 004
140 - 200	82	0, 31	0, 008
80 - 140	56	0, 19	0, 012
50 - 80	49	0, 11	0, 020
36 - 50	39	0, 11	0, 030
20 - 36	27	0, 14	0, 044

TABLEAU III.1. : Caractéristiques des différentes tranches granulométriques d'oxyde de molybdène.

Stabilité :

L'oxyde de molybdène MoO_3 fond à 801°C (48). Son aptitude à la sublimation est importante, elle commence dès 700°C. La vapeur est polymère $(MoO_3)_n$; n variant de 1 à 5 avec prédominance du trimère. Les variations, avec la température, de la pression de vapeur, observées par KELLEY jusqu'au point de fusion, sont données par la relation (49) :

$$\log P_{MoO_3} = - 17\,800\ T^{-1} + 17,76 \text{ avec } P_{MoO_3} \text{ en torrs}$$

La réaction de synthèse du molybdate de cobalt $CoMoO_4$, entre l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3, sera étudiée à la température maximum de 511°C. A cette température, la pression de vapeur de l'oxyde de molybdène est de $7\ 10^{-6}$ torr (figure III.3). Par ailleurs, la réaction solide-solide est étudiée sous une pression d'oxygène de 100 torrs. Cette pression a un effet "piston" sur le solide et modifie sa température de début de sublimation. Nous avons alors déterminé par analyse thermogravimétrique, la température de début de sublimation de cet oxyde pour différentes pressions d'oxygène ; la vitesse de programmation en température est de $4°C.mn^{-1}$ et les prises d'essais sont de 200 mg. La courbe pression d'oxygène en fonction de la température de début

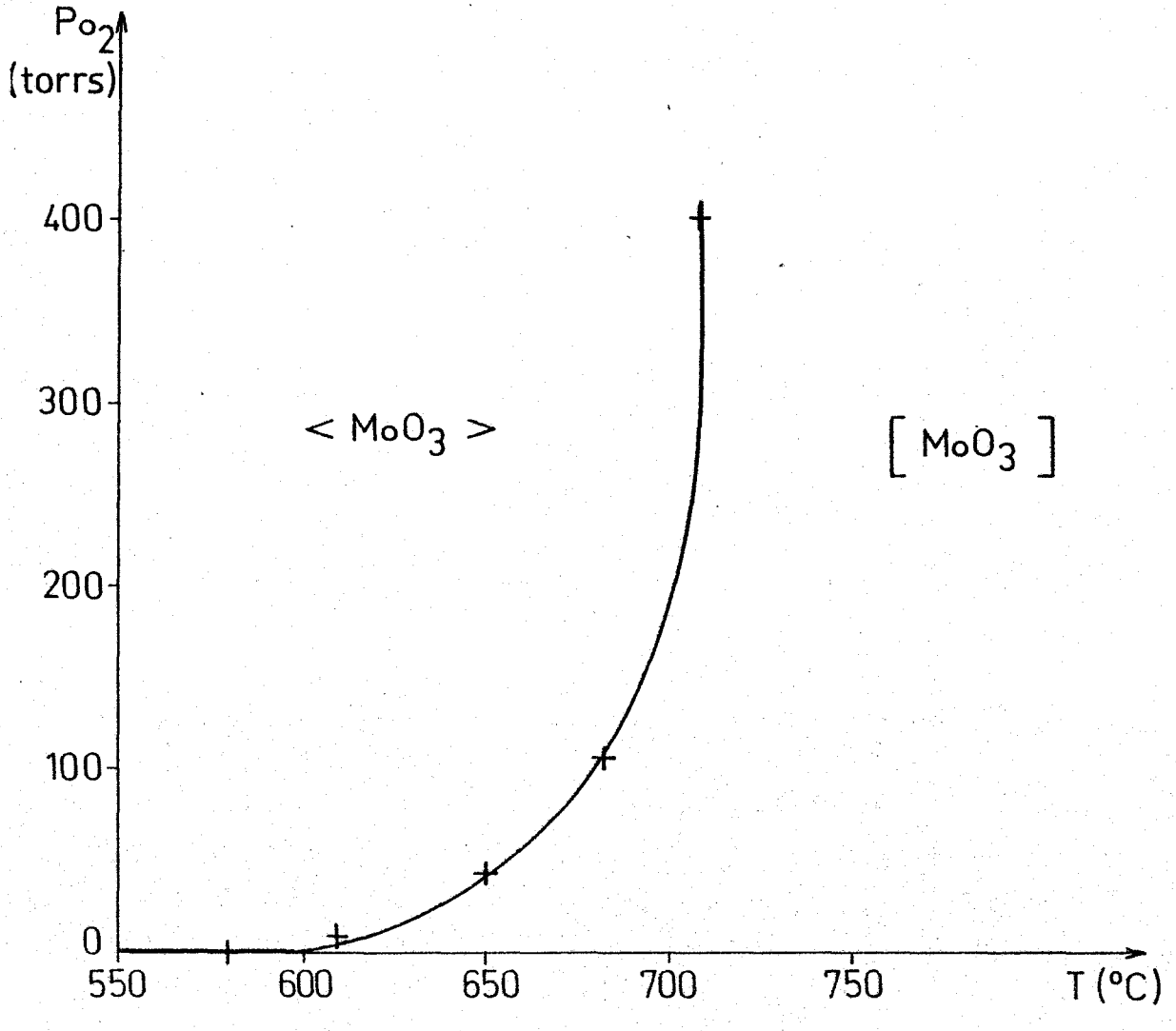


FIGURE III.4. - Sublimation de MoO_3
$<MoO_3> \rightleftarrows [MoO_3]$
Po_2 = f(T début de sublimation)

de sublimation de MoO_3, obtenue à partir de nos résultats expérimentaux, est présentée sur la figure III.4. A une température de 511°C et une pression de 100 torrs d'oxygène, conditions sous lesquelles la réaction de synthèse de $CoMoO_4$ est effectuée, nous nous trouvons dans le domaine de la phase solide $<MoO_3>$; la tension de vapeur de MoO_3 est très faible et le transport en phase vapeur de cette espèce n'intervient probablement pas au cours de la réaction chimique.

III.1.2) ETUDE DU PRODUIT DE SYNTHESE : $CoMoO_4$

Le molybdate de cobalt existe sous plusieurs formes allotropiques ; le mécanisme de synthèse, encore mal connu malgré de nombreuses études, dépend du type d'oxyde formé ; aussi, nous allons préciser, avant l'étude de la réaction solide-solide, les caractéristiques semi-conductrices des variétés polymorphiques a et b et leurs zones de stabilités respectives.

III.1.2.1 - Rappel bibliographique

- Le molybdate de cobalt présente trois variétés allotropiques b, a et a' (35) :

$$CoMoO_4\ (b) \xrightarrow{420°C} CoMoO_4(a) \xrightarrow{930°C} CoMoO_4\ (a')$$

Seules, les formes b et a ont un pouvoir catalytique sélectif(5).

- La transformation polymorphique

$$CoMoO_4(b) \rightarrow CoMoO_4\ (a)$$

a été mise en évidence lors de différentes études faites par analyse thermique différentielle (50), par diffraction de rayons X à température croissante (51) et sur le système binaire $CoO - MoO_3$ (52).

- La structure de la variété basse température, $CoMoO_4(b)$ a été décrite en particulier par IBERES et SMITH (53,54,55,56).

Elle cristallise dans le système monoclinique

$a = 9,666 \pm 0,008$ Å

$b = 8,854 \pm 0,008$ Å

$c = 7,755 \pm 0,08$ Å

$\beta = 113°49' \pm 12'$ avec $Z = 8$

et son groupe d'espace est $C\frac{2}{m}$. Le molybdate de cobalt (b) est composé de blocs CoO_6 et MoO_6 où Co et Mo occupent des positions octaédriques (54).

- La structure de la forme haute température $CoMoO_4$ (a) a été déterminée par isotypie à $MgMoO_4$ de structure connue (57). Elle cristallise dans le système monoclinique

$a = 10,21_3$ Å

$b = 9,26_8$ Å

$c = 7,02_2$ Å

$\beta = 106°56'$ avec $Z = 8$

et son groupe d'espace est $C\frac{2}{m}$. La structure de $CoMoO_4$ (a) est formée de tétraèdres MoO_4 et d'octaèdres CoO_6.

- Une étude de spectroscopie infra-rouge, faite lors de l'étude de réactions solide-solide Co_3O_4-MoO_3, confirme que le Co^{2+} occupe des positions octaédriques dans la forme basse température $CoMoO_4$ (b), et tétraédriques dans la forme haute température $CoMoO_4$ (a) (58).

- Lors des études de radiocristallographie faites par COURTINE (57) sur $CoMoO_4$ (a) et par SMITH (53) sur $CoMoO_4$ (b), les clichés de diffraction DEBYE-SCHERRER ont été donnés.

- La transformation allotropique $CoMoO_4$(b) → $CoMoO_4$(a) a été également confirmée par conductivité électrique et mesure de pouvoir thermoélectrique (P.T.E.)(59). Cependant les conditions de pression dans lesquelles les mesures ont été faites ne sont pas précisées si bien que le type n proposé pour cet oxyde (59) demande confirmation.

- Après ce rappel bibliographique, nous nous proposons d'étudier les variétés de $CoMoO_4$(b) forme basse température,(a) forme haute température par mesure d'effet Seebeck et de conductivité, puis de mettre en évidence la transformation allotropique

$$CoMoO_4\ (b) \rightarrow CoMoO_4\ (a)$$
couleur verte couleur violette

III.1.2.2. - Préparation et analyse des échantillons.

Des quantités stoechiométriques d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène, pour la réaction

$$\langle Co_3O_4\rangle + 3\ \langle MoO_3\rangle \rightarrow 3\ \langle CoMoO_4\rangle + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

ont été cobroyées dans un mortier en agate. Le mélange réactionnel, ainsi obtenu, est porté à la température de 600°C. On obtient alors la variété $CoMoO_4$ (a), forme haute température, caractérisée par radio-cristallographie. Par simple broyage à la température ordinaire, la variété haute température métastable $CoMoO_4$ (a) se transforme en variété basse température $CoMoO_4$ (b)

$$CoMoO_4\ (a) \xrightarrow{\text{broyage}} CoMoO_4\ (b)$$

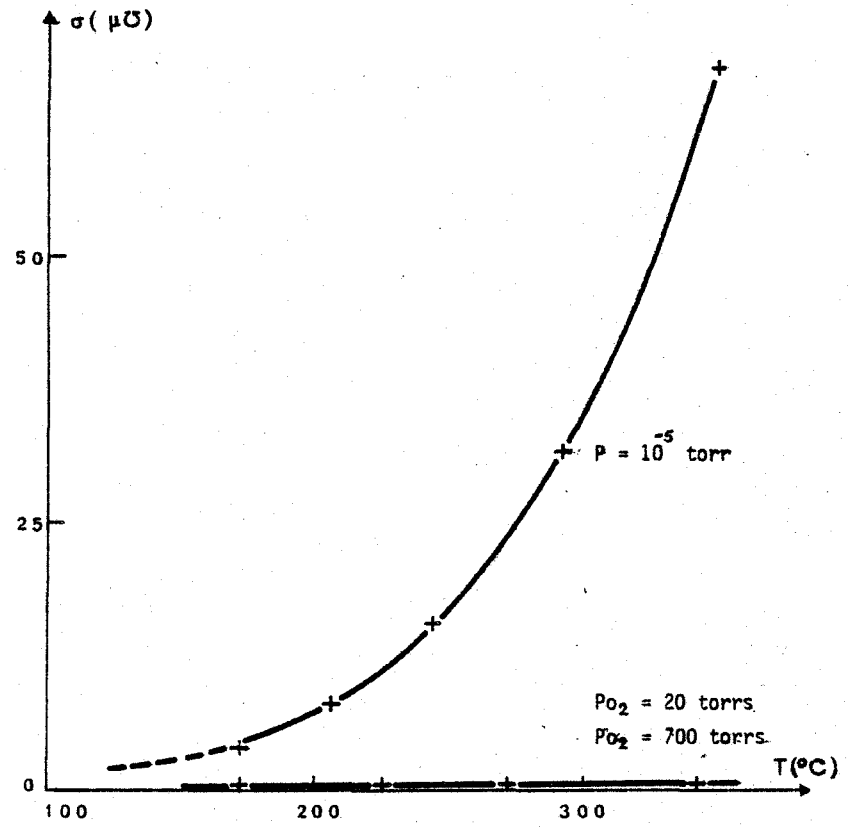


FIGURE III.5. - Courbes isobares $\sigma(T)$ - $CoMoO_4$(b) -

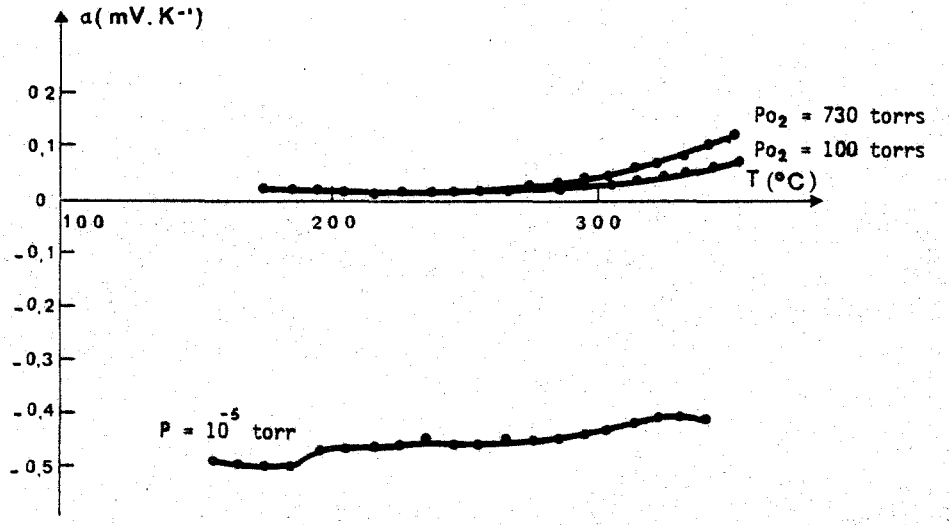


FIGURE III.6. - Courbes isobares $\alpha(T)$ - $CoMoO_4$(b) -

Les clichés de diffraction des deux variétés allotropiques (a) et (b) sont donnés (tableau III.2) ; ils sont en accord avec ceux de la littérature (57,53) ; aucune trace d'oxyde de cobalt ou d'oxyde de molybdène n'apparaît après examen des clichés de rayons X. Les pourcentages massiques en molybdène et en cobalt ont été déterminés par spectroscopie de flamme et fluorescence X. Ils sont respectivement égaux à 44% et 27%, soit les valeurs correspondant à la stoechiométrie de l'oxyde $CoMoO_4$.

Le composé basse température $CoMoO_4$ (b) servira de base pour l'ensemble de l'étude. Pour effectuer les mesures de conductance électrique et de pouvoir thermoélectrique(effet Seebeck), nous avons mis la poudre de $CoMoO_4$ (b) sous forme de pastille : un mélange intime de 20% en volume d'acide stéarique et de 80% de $CoMoO_4$ (b) est pressé à 8000 kg/cm^2. L'acide stéarique s'évapore au cours du chauffage, facilite la mise en forme de la pastille et en augmente sa tenue.

III.1.2.3. - Etude de la forme basse température $CoMoO_4$ (b).

- L'étude de la conductance de $CoMoO_4$ (b) a été menée à différentes pressions d'oxygène ou sous-vide dynamique dans un domaine de températures compris entre 150 et 350°C. La variété $CoMoO_4$ (b) présente une conductance très faible, et pratiquement indépendante de la pression d'oxygène lorsque celle-ci varie de 20 à 700 mm Hg. Par contre, sous un vide dynamique de 10^{-5}mm Hg, la conductance est beaucoup plus forte (figure III.5).

- Les mesures Seebeck ont été effectuées dans des conditions de pressions et de températures analogues. Sous un vide dynamique de 10^{-5}mm Hg, le pouvoir thermoélectrique P.T.E. est négatif ; les valeurs de α sont positives pour des pressions d'oxygène comprises entre 20 et 700 mm Hg. Dans ces conditions, α ne varie pas de façon très significative avec la pression d'oxygène (figure III.6). Le molybdate de cobalt forme basse température serait donc de type p sous les pressions d'oxygène étudiées (supérieures à 20 mm Hg) et de type n sous vide dynamique de 10^{-5} mm Hg.

Co Mo O_4 (b)

d h k l	I/I_o
6,28	67,7
5,53	3,9
4,71	7,7
4,12	1,9
3,75	10,7
3,51	20,3
3,20	3,3
3,13	100,0
2,768	22,6
2,743	24,1
2,337	6,3
2,215	11,8
2,119	2,5
2,089	40,1
2,006	2,3
1,982	2,8
1,916	8,7
1,866	0,7
1,739	8,9
1,658	0,5
1,643	3,5
1,628	4,2
1,615	7,6
1,604	7,0

Co Mo O_4 (a)

d h k l	I/I_o
6,75	4,8
4,66	2,8
3,83	16,2
3,51	18,6
3,37	100,0
3,29	26,8
3,26	10,3
3,14	18,4
2,797	22,4
2,733	8,3
2,666	21,4
2,451	11,8
2,324	10,1
2,248	8,9
2,218	1,8
2,197	1,2
2,175	4,8
2,083	6,7
2,014	3,9
1,937	10,4
1,923	10,1
1,914	4,9
1,870	2,0

Tableau III.2 : Clichés de diffraction X des variétés a et b du molybdate de cobalt.

III.1.2.4. - Etude de la forme haute température $CoMoO_4$ (a)

- La conductance électrique de $CoMoO_4$ (a) a été étudiée pour des températures comprises entre 400 et 650°C à différentes pressions d'oxygène et sous un vide dynamique de 10^{-5} mm Hg. La figure III.7 présente les courbes isobares $\sigma(T)$ obtenues et leur évolution avec la pression d'oxygène.

Le graphe de la figure III.8 a été tracé à partir des courbes isobares $\sigma(T)$ de $CoMoO_4$ (a). Il nous donne la loi de variation de la conductance électrique avec la pression d'oxygène qui est de la forme :

$$\sigma = \sigma_o \; P_{O_2}^{\frac{1}{m}}$$

avec $2<m<3$ à $500°C<T<650°C$

$CoMoO_4$ (a) serait donc de type p.

- Pour des gammes de température et de pression identiques, les mesures de la P.T.E. obtenues sont représentées sur la figure III.9.

Sous un vide dynamique de 10^{-5} torr, α est négatif, alors que pour des pressions d'oxygène allant de 2,6 à 400 torrs, α est positif. Ces résultats montrent que $CoMoO_4$ (a) est de type n sous vide dynamique, et de type p pour de fortes pressions d'oxygène.

L'évolution des courbes du P.T.E.avec la pression d'oxygène confirme le type p de $CoMoO_4$ (a) dans le domaine des fortes pressions d'oxygène.

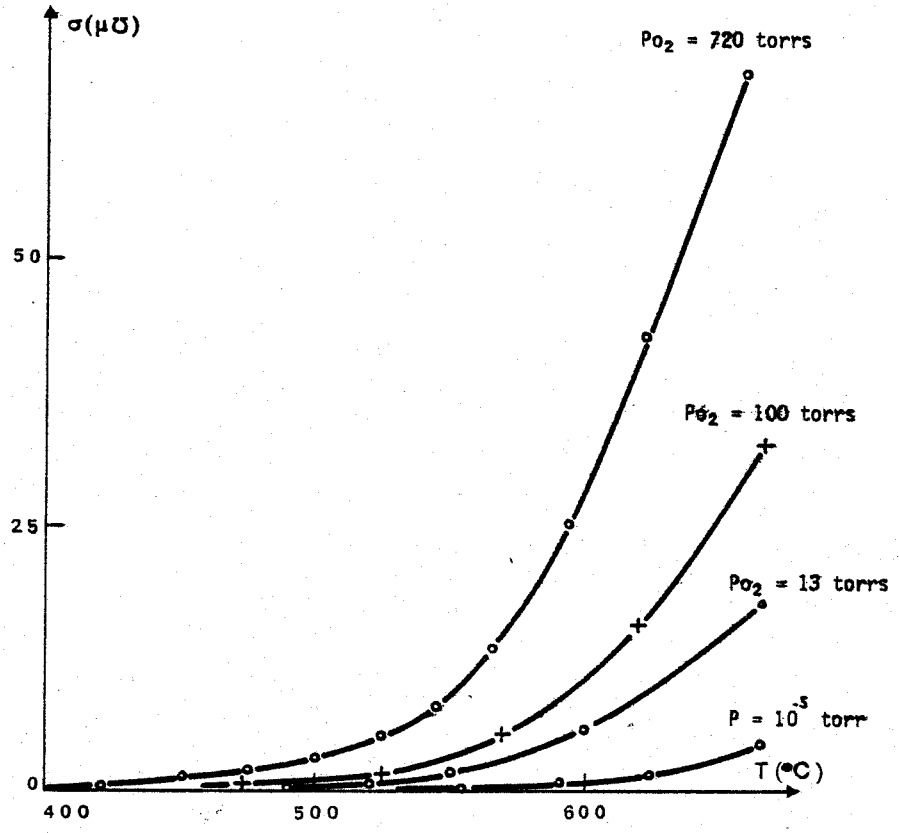


FIGURE III.7. - Courbes isobares $\sigma(T)$ - $CoMoO_4$(a) -

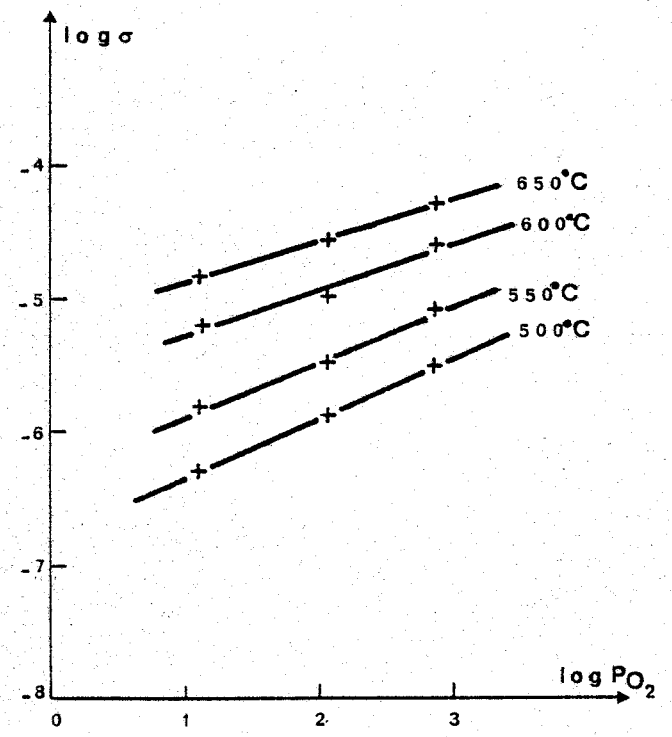


FIGURE III.8. - Courbes isothermes log σ(log Po_2)

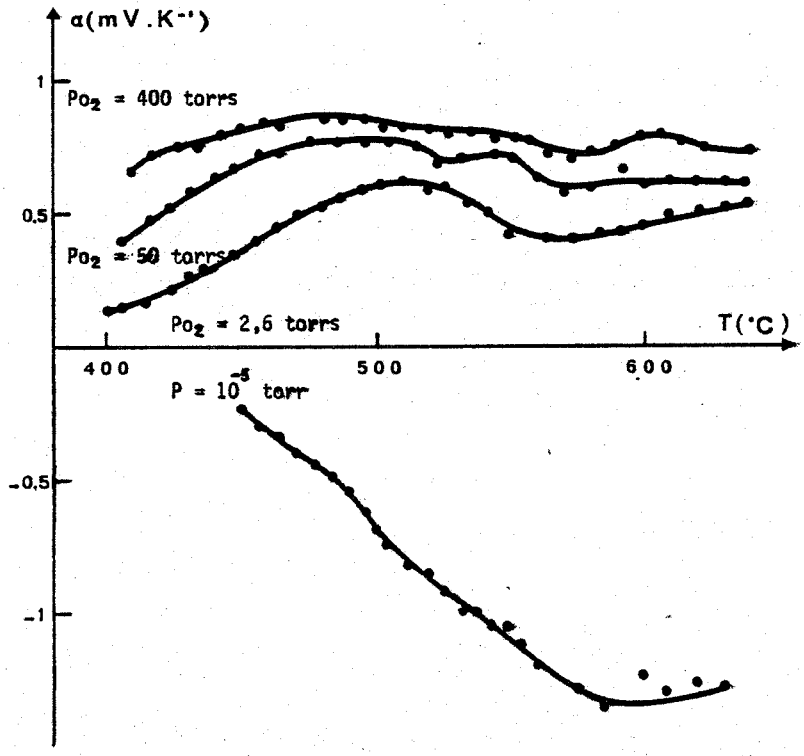


FIGURE III.9. - Courbes isobares α(T) - $CoMoO_4$(a) -

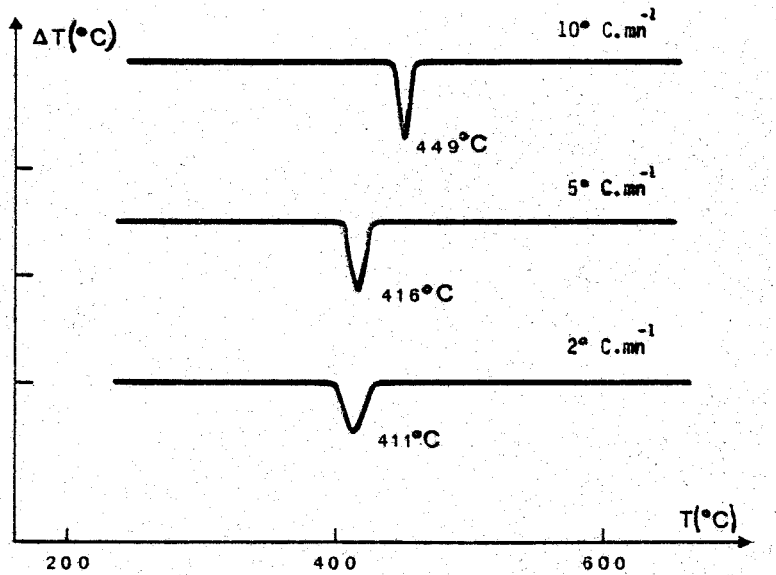


FIGURE III.10. - Courbes A.T.D. pour la réaction $CoMoO_4$(b) → $CoMoO_4$(a)

Une loi donnant α en fonction de Log Po_2 (60) pour des composés de type p nous a permis de recalculer m.

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \frac{1}{m} \text{Log } Po_2 + \text{cste}$$

Les courbes $\alpha(\text{Log } Po_2)$ sont des droites dont la pente correspond à une valeur de m comprise entre 0,8 et 1,6. Cette valeur devrait être identique à celle déduite des expériences de conductivité électrique. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence et nous retiendrons simplement de cette série de résultats que la loi de variation de conductance peut s'écrire approximativement :

$$\sigma \sim \sigma_o \, Po_2^{\frac{1}{2}}$$

III.1.2.5. - Etude de la transformation polymorphique $CoMoO_4$ (b) → $CoMoO_4$ (a).

La transformation allotropique $CoMoO_4$ (b) → $CoMoO_4$ (a) a été mise en évidence de différentes façons :

- En analyse thermique différentielle, la réaction de transformation se traduit par un pic endothermique. Le sommet du pic correspond à une température comprise entre 400 et 450°C pour des vitesses de chauffage allant de 2 à 10°C mn^{-1} (figure III.10). Ces résultats sont à rapprocher de ceux de COURTINE (50) donnant l'enthalpie de transformation : $\Delta H = + 0,9$ kcal.mole $^{-1}$.

- Pour suivre la réaction par diffraction de rayons X à température croissante, nous avons opéré de la manière suivante : un échantillon pulvérulent de $CoMoO_4$ (b) est placé dans la chambre haute température sous vide dynamique. Trois domaines angulaires, correspondant à des raies bien différenciées des formes a et b (53,57), sont explorés.

Le tableau suivant donne les distances réticulaires choisies des formes (a) et (b) en angstroems.

$CoMoO_4$ (b)	6,27	3,74	2,74
$CoMoO_4$ (a)	6,75	3,37	2,66

Pour un groupe donné de raies (par exemple la raie d'intensité i_2 de la forme (a) (d=6, 75 Å) et la raie i_1 de la forme (b) (d=6, 27 Å) on forme la quantité $R = \frac{i_1}{i_2}$. Le degré d'avancement (61) est donné par :

$$\lambda = \frac{1}{\alpha R+1}$$

où

$\alpha = \frac{I_2^\infty}{I^o_1}$ est le rapport des intensités de la raie (d=6,75 Å) quand la réaction est complète à l'intensité de la raie (d=6,27 Å) lorsque la réaction n'a pas encore démarré.

Après avoir effectué les clichés de diffraction des trois domaines à la température choisie, on incrémente la température de consigne (chauffage rapide linéairement croissant entre les deux températures de consigne) et l'analyse reprend à la nouvelle température.

La figure III.11 nous donne $\lambda(T)$ pour les trois séries de raies. La température choisie est la moyenne entre la température de régulation du barreau et la température prise au dessus de l'échantillon. La température de début de transformation est observée vers 300°C, et la transformation est complète à 450°C sous un vide dynamique de 10^{-3} mm Hg.

Nous n'avons pu opérer sous pression d'oxygène car le barreau chauffant en tantale s'oxyde très vite aux températures considérées.

- Par contre, nous ayons pu observer la transformation polymorphique (b) → (a) sous une pression d'oxygène de 730 mm Hg dans le dispositif de mesure de pouvoir thermoélectrique de la manière suivante : on chauffe par paliers successifs une pastille de $CoMoO_4$ (b) et on mesure le P.T.E. La courbe $\alpha_m(T)$ obtenue (figure III.12) montre nettement une discontinuité à partir de 400°C indiquant la transition recherchée. Par refroidissement lent à partir de 700°C, on effectue tous les dix degrés les mesures de f.e.m. et de températures ; on obtient alors la courbe $\alpha_a(T)$ pour la forme (a) qui reste métastable. Par comparaison des courbes $\alpha_m(T)$ et $\alpha_a(T)$, nous pouvons donc penser que la transition a lieu vers 400°C, température pour laquelle le P.T.E. de la forme basse température atteint son maxima avant de décroître rapidement ; elle est complète vers la température de 500°C, pour laquelle les courbes $\alpha_m(T)$ aller et $\alpha_a(T)$ retour sont semblables.

- Nous retrouvons une discontinuité du même type lorsqu'on effectue des mesures de conductivité de $CoMoO_4$(b) à température croissante (figure III.13). Le début de transformation commence vers 410°C ; la transformation est totale à 480°C, température à laquelle la conductance recommence à croître.

La variété $CoMoO_4$(a) forme haute température et la variété $CoMoO_4$(b) forme basse température présentent des analogies semiconductrices : de type p pour des pressions d'oxygène variant de 2 à 700 mm Hg et de type n sous un vide dynamique de 10^{-5} mm Hg. La connaissance de ce résultat est importante ; elle devrait permettre de formuler un mécanisme réactionnel du composé $CoMoO_4$ obtenu par réaction solide-solide entre l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3.

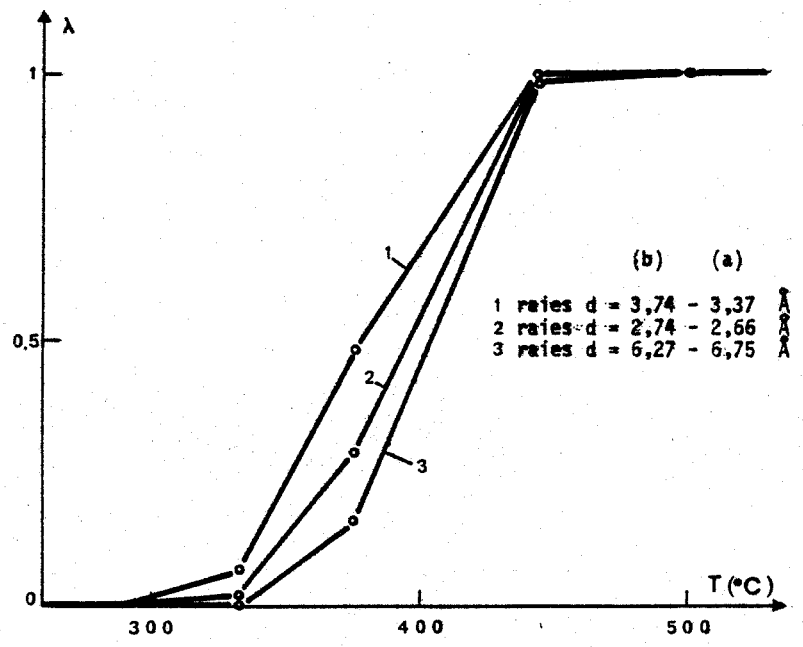


FIGURE III.11. - Courbes $\lambda(T)$ pour la réaction $CoMoO_4(b) \rightarrow CoMoO_4(a)$

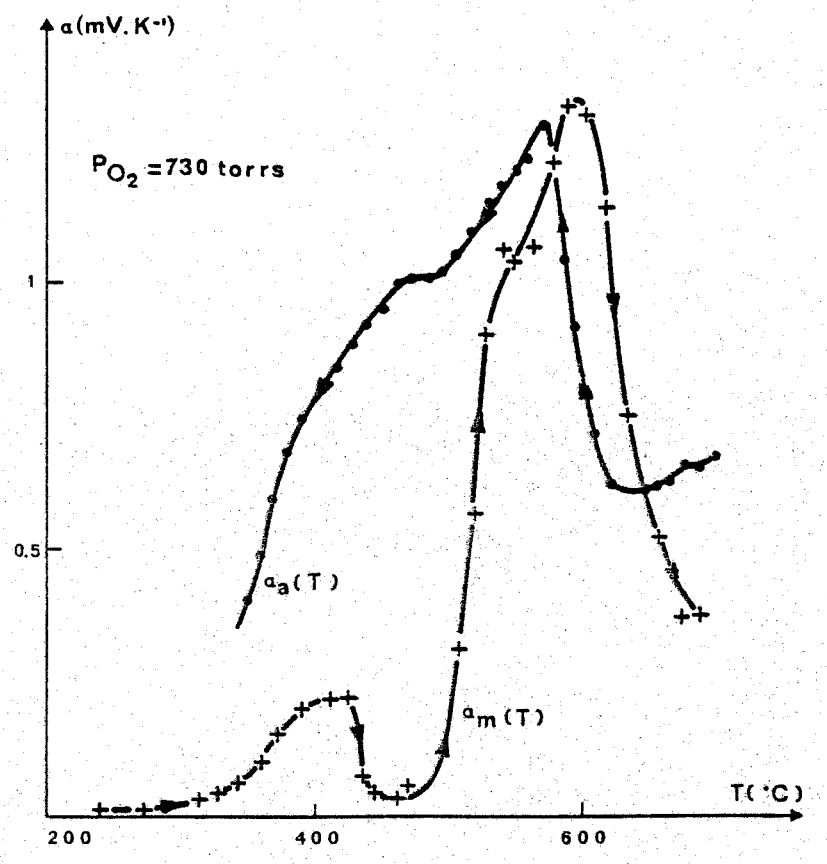


FIGURE III.12. - Courbes $\alpha(T)$ pour la réaction $CoMoO_4(b) \rightarrow CoMoO_4(a)$

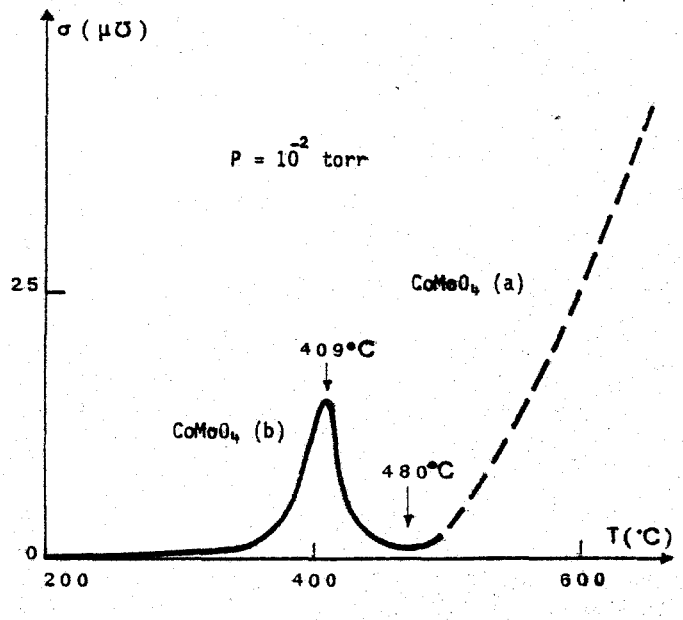


FIGURE III.13. - Courbe $\sigma(T)$ pour la réaction $CoMoO_4(b) \rightarrow CoMoO_4(a)$

III.1.3) CARACTERISATION DU PRODUIT DE REACTION $CoMoO_4$

La réaction à l'état solide entre Co_3O_4 et MoO_3, décrite par l'équation

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow\ 3\ <CoMoO_4>\ + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

conduit à la formation du molybdate de cobalt (5,51,62).
D'après HABER, NOWOK et ZIOLKOWSKI (51), le produit de la réaction serait un mélange des deux formes allotropiques (a) et (b), mais cette étude, effectuée par diffraction de rayons X, ne précise pas toujours dans quelles conditions ont été obtenus les clichés (température ambiante ou à 550°C pour la transformation de a $CoMoO_4$ en b $CoMoO_4$). Aussi, nous nous proposons de suivre la réaction solide-solide par diffraction de rayons X à température croissante et essaierons de déterminer le produit de la réaction.

Un mélange de Co_3O_4 et MoO_3 stoechiométrique, finement broyé, est analysé par diffraction de rayons X de la température ambiante à 800°C, sous vide dynamique de 10^{-3} mm Hg ; un premier examen des clichés montre que seule la forme haute température $CoMoO_4$ (a) est le produit de la réaction. A partir de la relation $\lambda = \dfrac{1}{\alpha\ R+1}$ définie précédemment et des distances réticulaires choisies pour Co_3O_4 et $CoMoO_4$ (a) (tableau III.3), le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température T est calculé par rapport à l'oxyde de cobalt pour deux groupes de raies ; il est représenté sur la figure III.14.

groupe de raies / d h k l(Å)	1	2
$CoMoO_4$(a)	3,32	2,62
Co_3O_4	2,86	2,86

Tableau III.3 : distances réticulaires de Co_3O_4 et $CoMoO_4$ (a) choisies pour le calcul du degré d'avancement λ.

Le début de la réaction commence vers 400°C et elle est complète à 575°C.

Pour mieux déterminer la température du début de réaction, nous avons étudié par analyse thermogravimétrique le mélange stoechiométrique finement broyé. Sous une pression de 100 torrs d'oxygène et avec une vitesse de chauffage de $2°C.mn^{-1}$, un mélange de 70 mg d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène réagit dès 450°C. La perte de masse due au dégagement d'oxygène est continue et s'effectue en une seule étape (figure III.15). Pour des mélanges riches en oxyde de molybdène, les résultats obtenus sont analogues et les pertes de masse observées correspondent aux pertes de masse théoriques. Ceci est en désaccord avec les travaux de HABER et ZIOLKOWSKI (5) qui ont trouvé pour des mélanges riches en oxyde de molybdène deux pertes de masse d'oxygène successives ; et, les températures, auxquelles elles se produisent, dépendent de la composition du mélange.

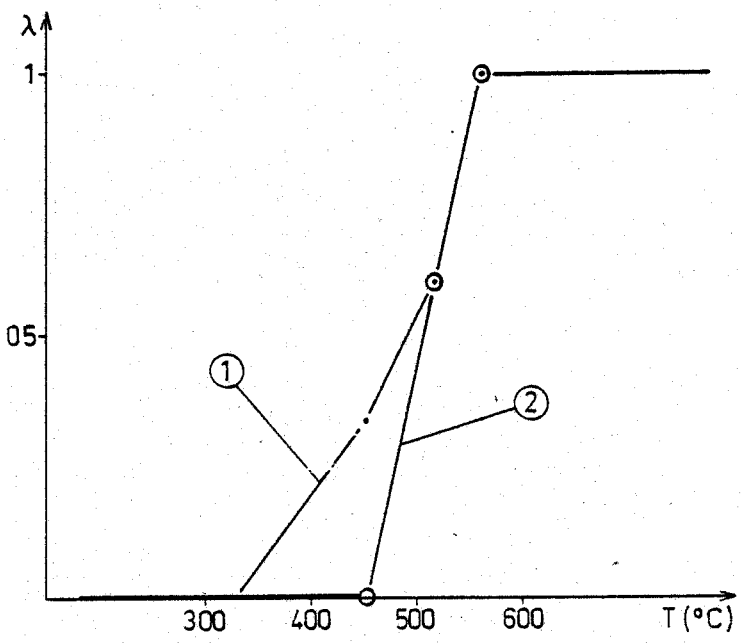


FIGURE III.14. - Courbes $\lambda(T)$ pour la réaction
$<Co_3O_4> + 3<MoO_3> \rightarrow 3<CoMoO_4> + \frac{1}{2}[O_2]$

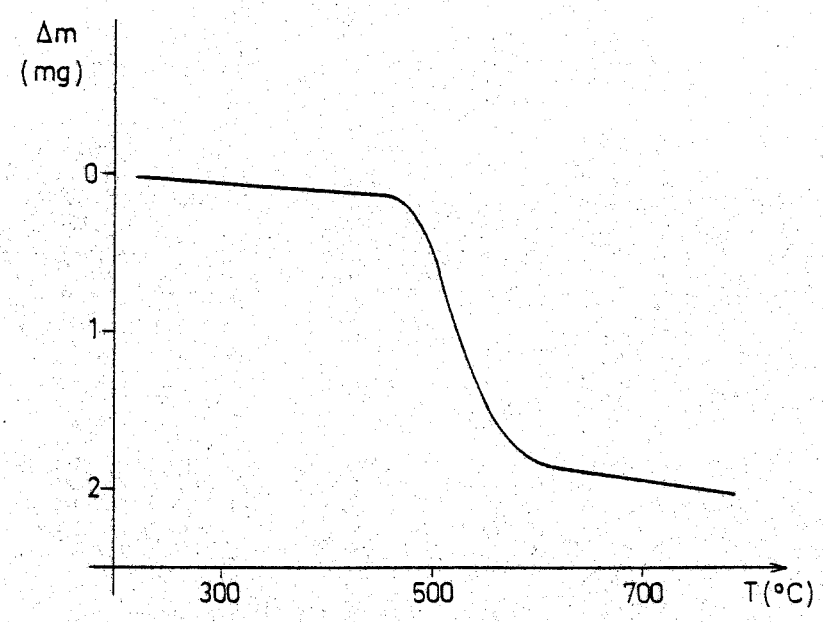


FIGURE III.15. - Courbe d'analyse thermogravimétrique $\Delta m(T)$ pour le mélange stoechiométrique $1.Co_3O_4 + 3.MoO_3$

CHAPITRE III

2ème PARTIE

III.2 - LOI CINETIQUE ET MECANISME DE LA REACTION DE SYNTHESE DE $CoMoO_4$.

III.2.1) OBTENTION DES COURBES CINETIQUES.

Pour déterminer la loi cinétique, l'influence de la composition du mélange, du rayon moyen des grains de l'oxyde de molybdène et de la pression d'oxygène sur la cinétique réactionnelle, nous avons suivi l'évolution du degré d'avancement λ au cours du temps t de la réaction solide-solide à température constante. Ces études isothermes ont été réalisées par analyse thermogravimétrique. Les échantillons, de masse égale à 200 mg, sont placés dans une nacelle en platine ; la perte de masse du système due au dégagement d'oxygène de la réaction au cours du temps est enregistrée. Pour le mélange stoechiométrique (rapport du nombre d'atomes de molybdène au nombre d'atomes de cobalt présents dans le mélange, $n = \frac{Mo}{Co} = 1$), elle est de 2,38% ; pour n = 14, elle est de 0,25%, et peut donc être évaluée avec précision avec la thermobalance "SETARAM MTB 10-8" utilisée ; le signal obtenu est corrigé de la manière suivante : la courbe $\Delta m(t)$, perte de masse au cours du temps, est due à la superposition de deux phénomènes simultanés :

- le premier est caractéristique du dégagement d'oxygène qui se produit au cours de la réaction chimique entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène,

- le deuxième est propre à l'oxyde de cobalt. Il s'établit au cours du temps, à la température de réaction, un déplacement lent de l'équilibre existant entre l'oxygène de l'enceinte réactionnelle et l'oxygène présent dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4. Pour les mélanges riches en oxyde de cobalt $\frac{Co}{Mo}$ =1, c'est à dire où ce deuxième phénomène est le plus important, il n'intervient que dans la proportion de 4% de la perte de masse totale observée expérimentalement ; cette proportion a été évaluée en comparant les courbes cinétiques A.T.G. expérimentales obtenues lors de l'étude du mélange et celles obtenues en utilisant un échantillon de Co_3O_4 pur dans les mêmes conditions opératoires. Aussi, il nous a semblé nécessaire, pour le calcul du degré d'avancement λ au cours du temps t, de déduire à chaque instant la perte de poids due au déplacement de l'équilibre existant entre l'oxyde de cobalt *restant* dans le mélange et l'oxygène de l'enceinte réactionnelle ; l'ensemble de ces calculs est effectué sur mini-ordinateur "DEQ PDP 11/23".

III.2.2) DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

III.2.2.1. - Etude expérimentale

La cinétique réactionnelle entre les deux oxydes MoO_3 et Co_3O_4 est suivie par analyse thermogravimétrique aux température et pression d'oxygène respectivement fixées à 511°C et 100 torrs. Le mélange réactionnel est obtenu à partir de grains d'oxyde de molybdène très gros, 500µm < ϕMoO_3 < 800µm, (photographie n° III.7) et de grains d'oxyde de cobalt très fins, $\phi Co_3O_4 \sim$ 1µm (photographie n° III.8). La tranche granulométrique à 500-800µm de l'oxyde de molybdène présente une courbe de distribution de rayons des grains peu étalée et le rayon moyen de ces grains, évalué par comptage sur clichés photographiques, est de 250µm. Le mélange étudié est riche en oxyde de cobalt ($n=\frac{Mo}{Co}=\frac{1}{2}$), évitant ainsi l'effet d'une distribution de grains de Co_3O_4 à la surface de MoO_3 sur la cinétique chimique (cf étude théorique

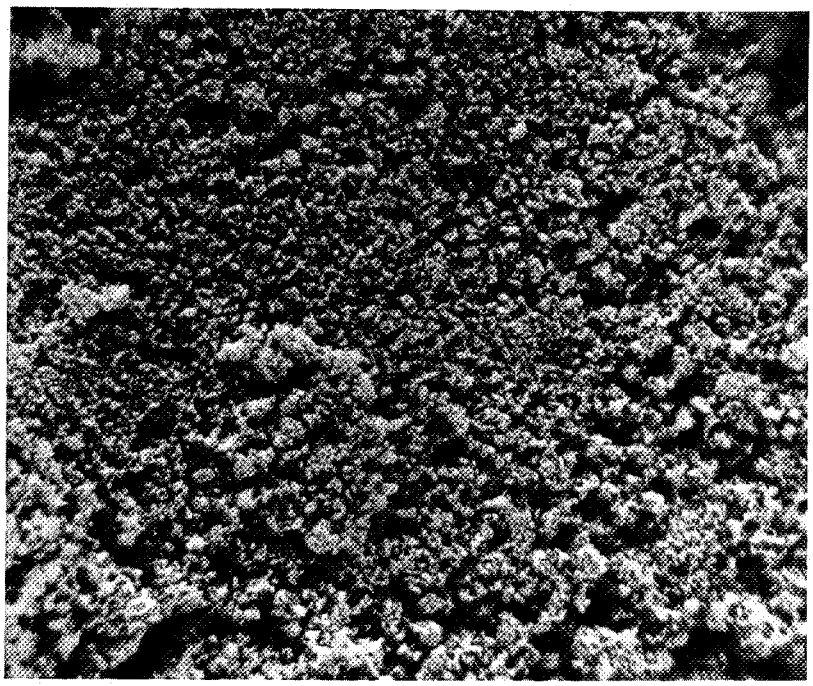


PHOTOGRAPHIE n°III.7

oxyde de molybdène

$500\mu m < \phi_{MoO_3} < 800\mu m$

(x 80)



PHOTOGRAPHIE n° III.8

oxyde de cobalt

$\phi_{Co_3O_4} \sim 1\mu m$

(x 350)



PHOTOGRAPHIE n°III.9

mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène avant réaction

$n = \frac{Mo}{Co} = \frac{1}{2}$

$500\mu m < \phi_{MoO_3} < 800$ m ;

$\phi_{Co_3O_4} \sim 1\mu m$

(x 80)

I.2.4.2) ; au cours du mélange, l'oxyde de cobalt vient tapisser l'oxyde de molybdène (photographie n° III.9).

La correction de la courbe expérimentale d'analyse thermogravimétrique $\Delta m(t)$, perte de masse au cours du temps t, due au départ d'oxygène de l'oxyde de cobalt intervient ici dans la proportion de 6% de la perte de masse totale observée. Après correction et calculs, le degré d'avancement λ au cours du temps t est calculé par rapport au composé le moins abondant MoO_3. La courbe $\lambda(t)$ expérimentale est représentée sur la figure III.16, courbe 2.

III.2.2.2. - Recherche de la loi cinétique

La courbe cinétique $\lambda(t)$ obtenue expérimentalement (courbe 2, figure III.16) peut être représentée par l'équation $\lambda = \alpha \sqrt{t}$, si $\lambda < 50\%$, ce qui traduit un phénomène diffusionnel.

Trois mécanismes sont possibles : diffusion dans $CoMoO_4$ d'ions cobalt (loi B), d'ions molybdène (loi A) ou diffusion simultanée des deux espèces (loi AB). Nous allons chercher laquelle de ces lois décrit le mieux la courbe expérimentale obtenue.

La loi de diffusion A correspond à une diffusion de molybdène à travers le molybdate de cobalt (paragraphe I.2.2)

$$\frac{1}{3}\lambda z_A - \frac{1}{2}(1+\lambda z_A)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{k_A z_A}{r^2} t \qquad \text{(Loi A)}$$

Elle dépend des paramètres suivants : z_A, k_A, r ou une loi de distribution f(r).

. z_A vaut 1,57 ; il est égal au rapport des volumes molaires de $CoMoO_4$ et de MoO_3.

. le rayon moyen r des grains de MoO_3 vaut 250µm (une courbe de distribution des grains de MoO_3 n'a pas été prise en considération car celle-ci est peu étalée et nous avons montré au paragraphe I.2.4.1 que les courbes cinétiques sont pratiquement identiques si l'écart-type σ est faible).

. k_A est déterminé grâce à la relation suivante déduite de la loi A quand λ et t sont petits (paragraphe I.2.2.)

$$\lambda = \sqrt{\frac{18\ k_A}{z_A\ r^2}}\ \sqrt{t}$$

$$\lambda = \alpha_A \sqrt{t}$$

Si la loi A est respectée, α_A doit être égal à α . Nous pouvons donc évaluer k_A et obtenir à partir de cette valeur les points représentatifs de la loi A. La courbe 1, figure III.16 représente l'ensemble de ces points. L'écart important entre cette courbe et la courbe expérimentale quand λ est grand nous oblige à envisager la loi B.

La détermination de la loi B, diffusion de cobalt à travers le molybdate de cobalt,

$$\left[1+(z_A-1)\lambda\right]^{2/3}+(z_A-1)(1-\lambda)^{2/3} = z_A+2(1-z_A)\ \frac{z_B}{z_A}\ \frac{k_B}{r^2}\ t \quad \text{(Loi B)}$$

nécessite la connaissance de z_A, z_B, k_B, r. z_B vaut 3,6 ; il est égal au rapport des volumes molaires de $CoMoO_4$ et de Co_3O_4. k_B est évalué de la même façon que k_A grâce à la relation suivante, exprimant la loi B pour des temps t petits :

$$\lambda = \sqrt{\frac{18\ k_B\ z_B}{r^2\ z_A{}^2}}\ \sqrt{t}$$

$$\lambda = \alpha_B\ \sqrt{t}$$

la courbe 3 figure III.16 représente la fonction $\lambda(t)$ définie avec cette valeur particulière de k_B. Cette courbe s'écarte sensiblement de la courbe expérimentale.

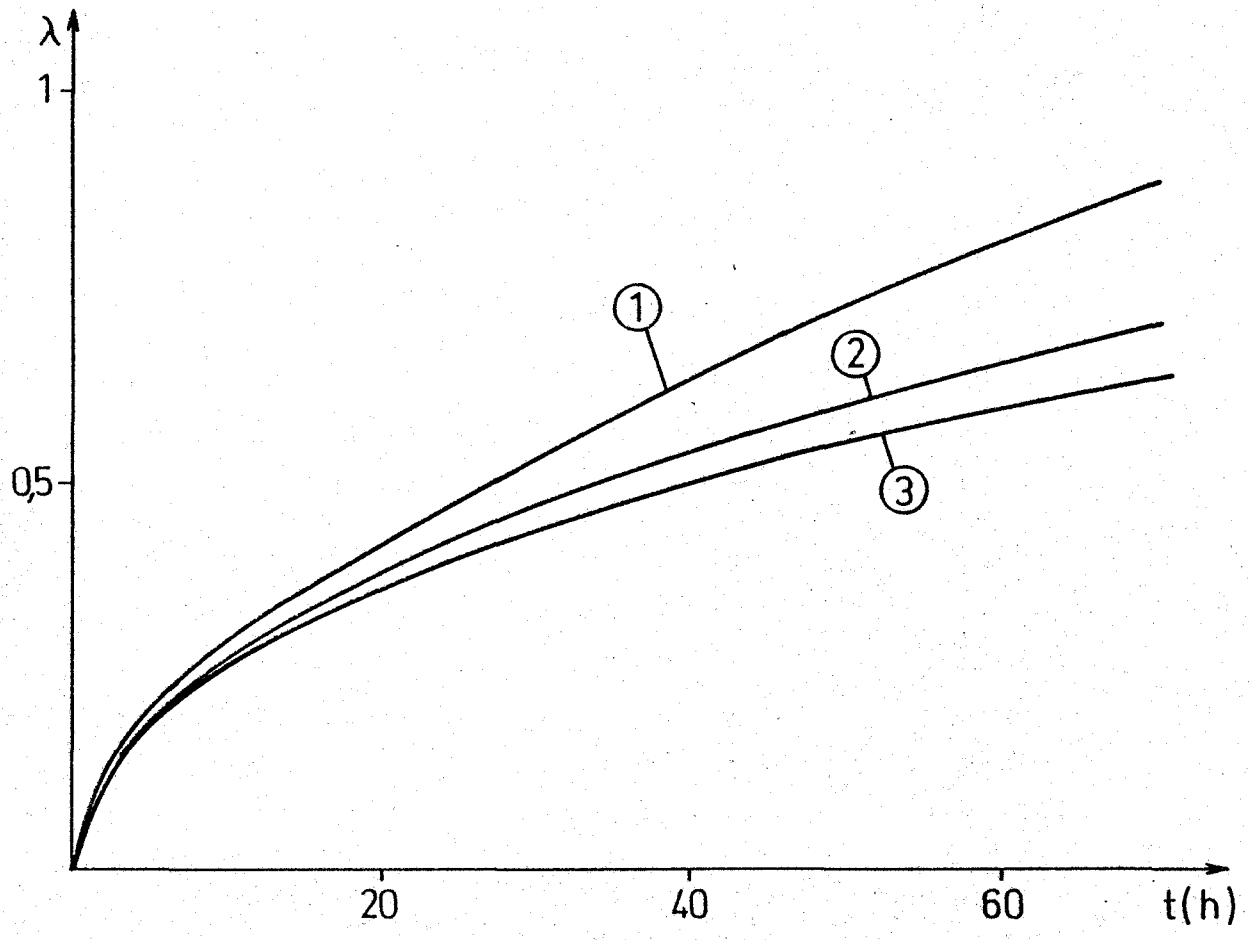


FIGURE III.16. - Courbes expérimentale et théoriques pour la réaction : $Co_3O_4 + 3\ MoO_3 \rightarrow 3\ CoMoO_4 + \frac{1}{2}\ O_2$

$T = 511°C$; $Po_2 = 100$ torrs

$\phi_{Co_3O_4} \sim 1\mu m$; $500\ \mu m < \phi_{MoO_3} < 800\mu m$

$n = \frac{Mo}{Co} = \frac{1}{2}$

1) - Courbe $\lambda(t)$ Loi A

2) - Courbe $\lambda(t)$ expérimentale
Courbe $\lambda(t)$ Loi AB

3) - Courbe $\lambda(t)$ Loi B

Comme les courbes 3 et 1 se situent de part et d'autre de la courbe 2, nous devons admettre l'existence d'un régime mixte où les espèces molybdène et cobalt diffusent à contresens à travers la couche de molybdate de cobalt formé. Dans ce cas, l'équation correspondante -loi AB- s'écrit :

$$1-\left[1+\frac{(z_A-1)z_Bk_B+z_A^2k_A}{z_Ak_A+z_Bk_B}\lambda\right]^{2/3}+\frac{(z_A-1)z_Bk_B+z_A^2k_A}{z_Bk_B}\left[1-\left(1-\frac{z_Bk_B}{z_Ak_A+z_Bk_B}\lambda\right)^{2/3}\right]$$

$$=\frac{2}{z_A}\left[(z_A-1)\,z_Bk_B+z_A^2k_A\right]\frac{t}{r^2}\quad\text{(Loi AB)}$$

Pour des degrés d'avancement faibles, elle devient :

$$\lambda_{AB}=\alpha_{AB}\sqrt{t}$$

avec $$\alpha_{AB}=\sqrt{18\,\frac{z_Bk_B+z_Ak_A}{z_A^2\,r^2}}$$

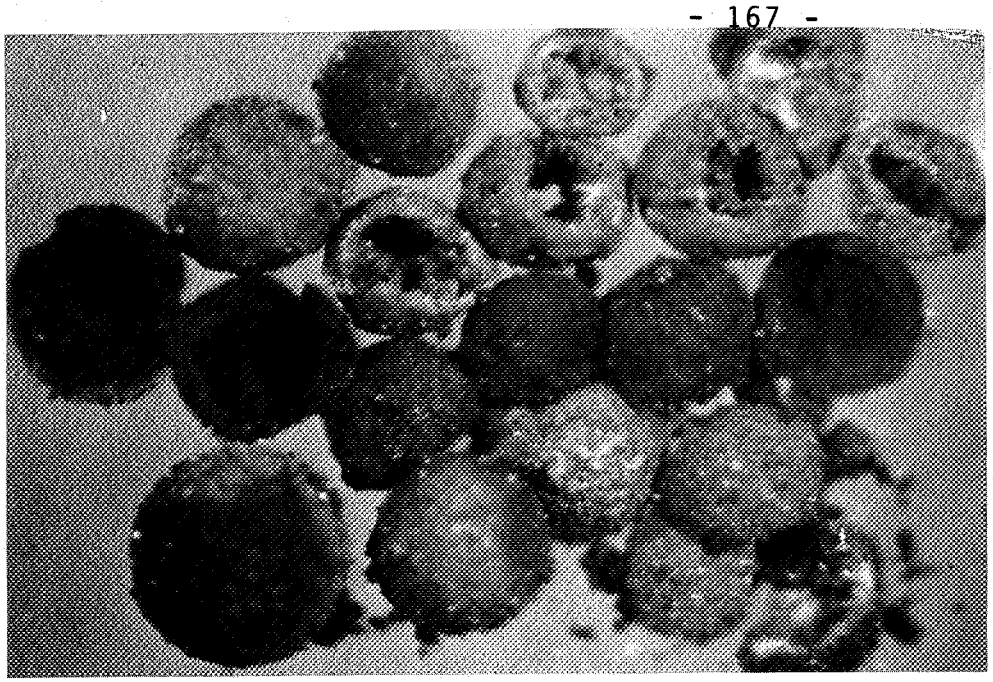
la valeur α_{AB}, pente à l'origine de la courbe $\lambda(\sqrt{t})$ permet de déterminer $z_Bk_B+z_Ak_A$. En prenant pour k_A et k_B les valeurs 11,7 et 12, nous obtenons une courbe théorique représentative de la loi AB qui se superpose parfaitement à la courbe expérimentale (courbe 2).

Le modèle de diffusion à contre-courant d'ions cobalt et molybdène permet donc d'interpréter correctement la courbe cinétique expérimentale. Nous allons montrer maintenant que la diffusion d'ions molybdène peut être confirmée par d'autres résultats expérimentaux, et en particulier, l'observation par microscopie optique du produit final de réaction.

Après réaction totale, lorsque l'oxyde de molybdène, réactant le moins abondant du mélange étudié, a complètement réagi, des clichés photographiques ont été réalisés avec un microscope optique (photographies n°III.10 a, b, c). Ces clichés montrent qu'après réaction, les grains obtenus sont creux. Ce sont des coquilles vides constituées de molybdate de cobalt $CoMoO_4$, produit de réaction, entouré d'oxyde de cobalt Co_3O_4, réactant en excès.

La création d'un vide au centre des grains confirme que la réaction s'est propagée, au moins en partie, par diffusion d'ions molybdène par lacunes ou sous forme d'interstitiels à travers $CoMoO_4$; ceci est en accord avec les résultats de BAK, HABER et ZIOLKOWSKI (62).

Pour montrer la diffusion d'ions cobalt -par lacunes ou sous forme d'interstitiels- il conviendrait de faire l'expérience suivante : réaliser un mélange constitué de gros grains d'oxyde de cobalt entouré de grains de MoO_3 finement broyés et mettre en évidence un évidement au centre des grains de Co_3O_4. Une telle expérience n'a malheureusement pas été possible car Co_3O_4 se présente toujours sous forme de grains très fins.

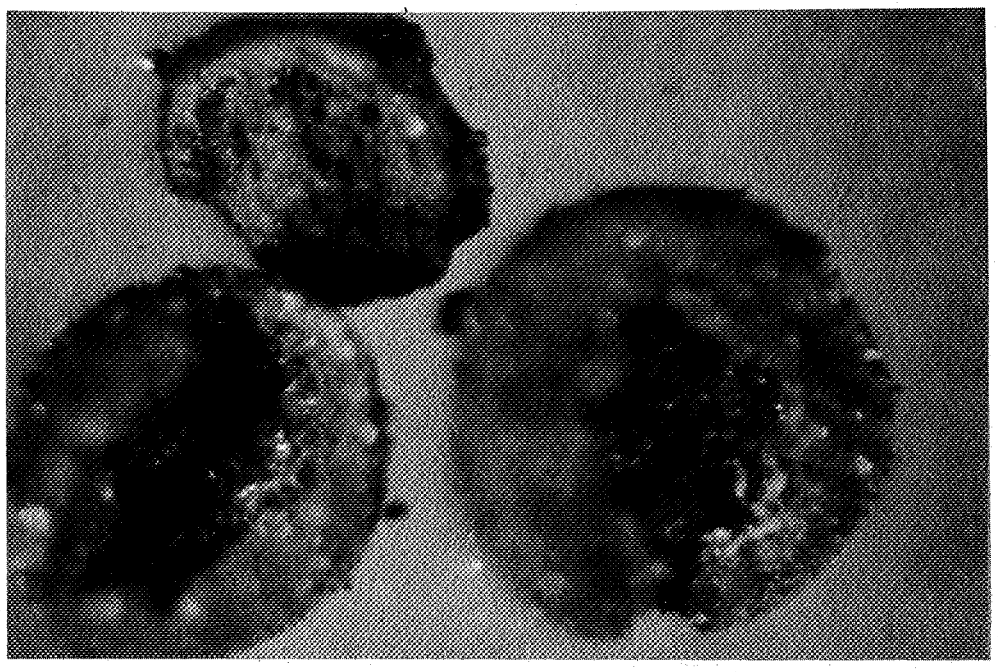


PHOTOGRAPHIE n°III.10a

Vue générale du mélange après réaction

$n = \frac{Mo}{Co} = \frac{1}{2}$

$500\mu m < \phi grains < 800\mu m$

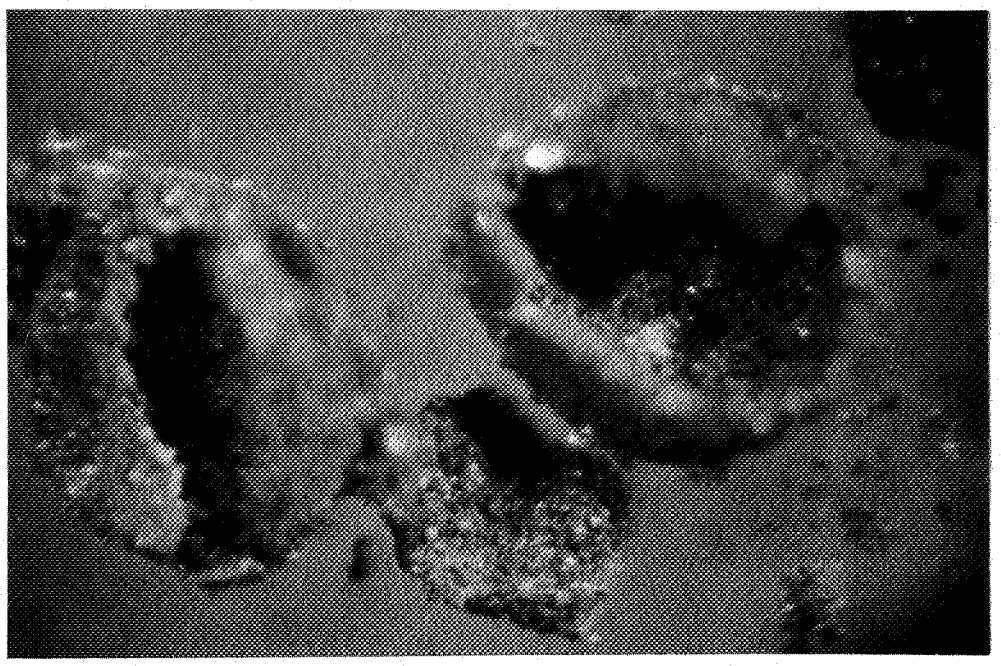


PHOTOGRAPHIES n^{os} III.10b-c.

Vues de quelques grains après réaction

$n = \frac{Mo}{Co} = \frac{1}{2}$

$500\mu m < \phi grains < 800\mu m$



III.2.3) ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

III.2.3.1. - Rappels et hypothèses

Nous avons vu au paragraphe III.1.2 que le molybdate de cobalt forme allotropique haute température $CoMoO_4$ (a) est un semi-conducteur de type n sous vide dynamique et de type p sous pression d'oxygène. Suivant que la réaction solide-solide s'effectuera sous vide dynamique ou sous pression d'oxygène, les mécanismes réactionnels à envisager tiendront compte du type n ou p de l'oxyde formé. D'autre part, le transport de matière aux interfaces réactionnels dépend aussi du type de semi-conducteur des réactants. Dans notre cas, l'oxyde de molybdène MoO_3 est de type n(63) ; il présente des lacunes d'oxygène (supposées neutres et notées Π_1). Quant à l'oxyde de cobalt, c'est un semi-conducteur de type p à lacunesde cobalt (64) ; deux types de représentation sont possibles suivant qu'il s'agit d'une lacune de Co^{2+} ou de Co^{3+}.

lacunaire en Co^{2+} :

$$Co_{3-\varepsilon}\ O_4 \equiv 2\langle Co^{3+}\rangle^{o}_{3+} + (1-\varepsilon)\langle Co^{2+}\rangle^{o}_{2+} + 4\langle O^{2-}\rangle^{o}_{2-} + \varepsilon\ \delta_3$$

avec $\delta_3 \equiv |\langle\rangle^{2}_{2+}\ ,\ 2(h^+)^+|_3$

lacunaire en Co^{3+} :

$$Co_{3-\varepsilon}\ O_4 \equiv (2-\varepsilon)\langle Co^{3+}\rangle^{o}_{3+} + \langle Co^{2+}\rangle^{o}_{2+} + 4\langle O^{2-}\rangle^{o}_{2-} + \varepsilon\ \delta_3$$

avec $\delta_3 \equiv |\langle\rangle^{3-}_{3+}\ ,\ 3(h^+)^+|_3$

Pour faciliter la compréhension et simplifier l'écriture des mécanismes réactionnels, nous étudierons les cas où le composé $CoMoO_4$ comporte un seul type de défaut prédominant ;

le tableau suivant présente la nature et le type des défauts étudiés :

	lacune	interstitiel
défaut de Cobalt	$<2h^{+}>^{o}_{2+}$	$(Co^{2+})^{2+}$, $2e^{-}$
défaut de Molybdène	$<6h^{+}>^{o}_{6+}$	$(Mo^{6+})^{6+}$, $6e^{-}$

Nous supposerons que le défaut anionique prédominant est une lacune d'oxygène $\square_2$; la présence d'interstitiel est peu probable vu la taille des ions O^{2-}.

Les mécanismes réactionnels à envisager, compatibles avec une diffusion à contre-courant de cobalt et de molybdène, et avec le type n ou p du molybdate de cobalt, se ramèneront à la superposition des deux cas simples étudiés ; la combinaison des défauts en Co et Mo présents dans $CoMoO_4$ est donnée par le tableau III.4 suivant :

Co \ Mo	$<6h^{+}>^{o}_{6+}$	$(Mo^{6+})^{6+}$, $6(e^{-})^{-}$
	p	n
$<2h^{+}>^{o}_{2+}$ p	p, p	p, n
$(Co^{2+})^{2+}$, $2(e^{-})^{-}$ n	n, p	n, n

Tableau III.4. Combinaison des défauts en Co et Mo du molybdate de cobalt.

Le type du semi-conducteur $CoMoO_4$ ainsi défini dépend des concentrations des défauts de cobalt, de molybdène et d'oxygène (le défaut oxygène existant sous forme de lacune favorise le type n du semi-conducteur $CoMoO_4$).

Les notations utilisées et les hypothèses considérées pour l'écriture des mécanismes suivants sont de même type que celles utilisées au paragraphe I.1.1.

La réaction solide-solide

$$<Co_3O_4> + 3 <MoO_3> \rightarrow 3 <CoMoO_4> + \frac{1}{2} [O_2]$$

entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène s'effectue avec un dégagement gazeux. Au cours de cette réaction se produit un mécanisme d'oxydo-réduction entre les éléments O^{2-} et Co^{3+} ; l'élément O^{2-} est oxydé et libéré sous forme de gaz tandis que l'élément Co^{3+} est réduit à l'état de Co^{2+}. Contrairement à l'étude du cas théorique (paragraphe I.1.2.4), nous sommes en présence d'un composé Co_3O_4 où les atomes de cobalt ont des valences différentes ; nous allons décrire les mécanismes réactionnels où le défaut prédominant du molybdate de cobalt $CoMoO_4$ est, soit une lacune de molybdène, soit une lacune de cobalt.

III.2.3.2. - $CoMoO_4$ de type p possède des lacunes de molybdène

La figure III.17 donne la disposition des phases et le sens des défauts δ et Π.

Le composé $CoMoO_4$ peut s'écrire $CoMo_{1-x}O_{4-y}$. Il possède les défauts suivants :

$\delta_2 \equiv |< >^{6-}_{6+} , 6(h^+)^+ |_2$ lacune de molybdène

et

$\Pi_2 \equiv |<>^{2+}_{2-}, 2(e^-)^-|_2$ lacune d' oxygène

La réaction progresse grâce aux réactions interfaciales suivantes :

interface c : mécanisme rédox et construction d'une unité de $CoMoO_4$

A l'interface c, le saut d'un ion Mo^{6+} dans une position interstitielle vacante du réseau Co_3O_4 crée dans $CoMoO_4$ une lacune δ_3.

$$|(\ )|_3 + |<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{c}_{2} \rightarrow \delta_2 + \delta_3$$

avec $\delta_3 \equiv |(Mo^{6+})^{6+}, 6(e^-)^-|_3$

δ_3 réagit ensuite avec un anion oxygène suivant l'équation :

$$|(Mo^{6+})^{6+}|_3 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} + \sigma \rightarrow |<>^{2+}_{2-}|^{c}_{3} + O-\sigma + |(Mo^{4+})^{4+}|_3$$

cette étape est suivie du dégagement d'oxygène,

$$O - \sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}[O_2]$$

et de la réduction du cation Co^{3+}

$$|<Co^{3+}>^{o}_{3+}|^{c}_{3} + |(e^-)^-|^{c}_{3} \rightarrow |<Co^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3}$$

la construction d'une unité de $CoMoO_4$ peut alors s'écrire :

$$|<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{3} + 2|<Co^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + |<>^{2+}_{2-}|^{c}_{3} + |(Mo^{4+})^{4+}|^{c}_{3}$$

$$+ 3|<O^{2-}>^{o}_{2-}| + 4(e^-)^- \rightarrow 2\delta_2 + 9\Pi^{c'}_{2} + 3|<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

$$+ |<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{c}_{2} + 3|<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2}$$

l'interface c s'est déplacé en c'.

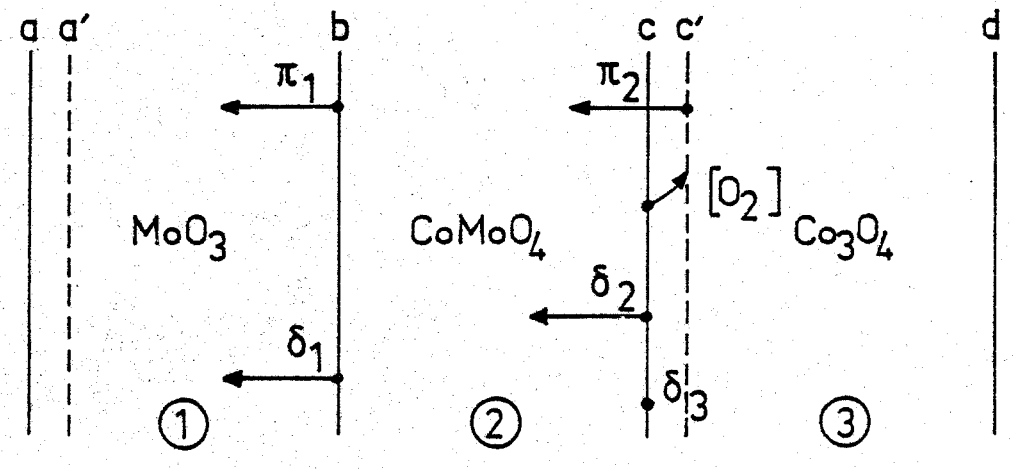


FIGURE III.17. Sens de diffusion des défauts δ et Π et déplacement des interfaces pour la réaction

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

où $CoMoO_4$ possède des lacunes de molybdène δ_2 et d'oxygène Π_2

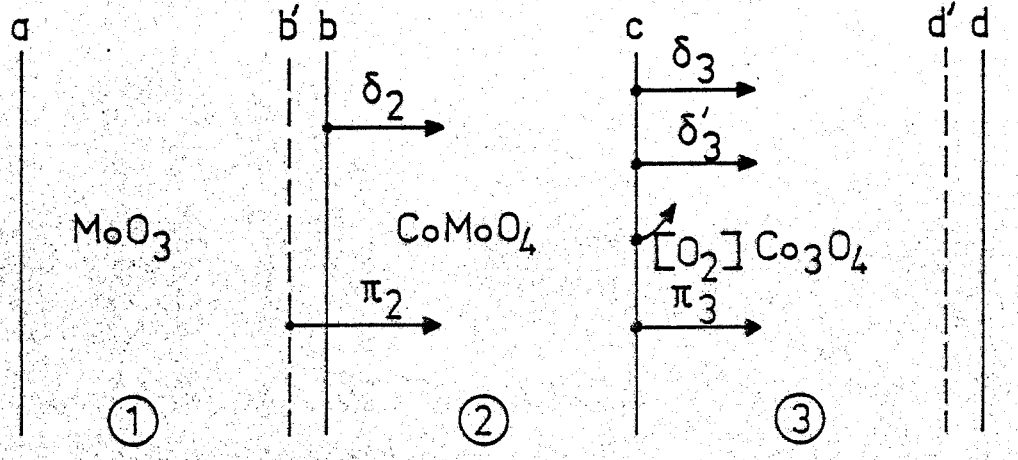


FIGURE III.18. Sens de diffusion des défauts δ et Π et déplacement des interfaces pour la réaction

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

où $CoMoO_4$ possède des lacunes de cobalt δ_2 et d'oxygène Π_2.

interface b : réaction d'échange des cations Mo et d'anions oxygène O.

Les lacunes δ_2 et Π_2, créées au cours de la construction d'une unité de $CoMoO_4$, migrent à travers le molybdate de cobalt et sont comblées par les ions Mo et O du réseau MoO_3 à l'interface b :

$$\delta_2 + |<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{b}_{1} \rightarrow |<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{b}_{2} + \delta_1$$

avec

$$\delta_1 \equiv |<>^{6-}_{6+}, 6(h^+)^{+}|_1$$

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2} + \Pi_1$$

avec

$$\Pi_1 \equiv |<>^{2+}_{2-}, 2(e^-)^{-}|_1$$

interface a : disparition d'une unité de MoO_3.

Les lacunes de molybdène δ_1 et les lacunes d'oxygène Π_1 diffusent à travers MoO_3 et viennent s'annihiler à l'interface a :

$$\delta_1^a + 3\,\Pi_1^a \rightarrow 0$$

l'interface a se trouve ainsi déplacé en a'.

III.2.3.3. - $CoMoO_4$ de type p possède des lacunes de cobalt

L'ensemble des déplacements d'interface et des sens de diffusion des différents défauts est donné par la figure III.18.

Le composé $Co_{1-x}\ Mo\ O_{4-y}$ de type p possède les défauts δ_2 et Π_2,

$$\delta_2 \equiv |<>^{2-}_{2+} \ , \ 2(h^+)^+|_2 \quad \text{lacune de cobalt}$$

$$\Pi_2 \equiv |<>^{2+}_{2-} \ , \ 2(e^-)^-|_2 \quad \text{lacune d'oxygène}$$

interface b : élaboration du réseau $CoMoO_4$.

Le saut d'un ion Co^{2+} dans le réseau de MoO_3 crée dans ce dernier, lorsqu'il est en concentration suffisante, la précipitation de la nouvelle phase $CoMoO_4$.

$$|<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + |<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{b}_{1} + 3|<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{1} \rightarrow$$

$$|<Mo^{6+}>^{o}_{6+}|^{b}_{2} + |<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{b}_{2} + 3|<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{b}_{2} + \Pi^{b'}_{2} + \delta^{b}_{2}$$

interface c : mécanisme rédox et échange d'oxygène.

Les défauts Π_2 et δ_2 vont diffuser à travers $CoMoO_4$ et réagir à l'interface c.

- échange d'oxygène

$$\Pi_2 + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{2} + \Pi_3$$

- le défaut δ_2 neutre peut se dissocier

$$\delta_2 \rightarrow |<>^{2-}_{2+}|^{c}_{2} + 2(h^+)^+$$

les (h^+) peuvent oxyder alors les ions O^{2-} du réseau 3 :

$$\sigma + 2(h^+)^+ + |<O^{2-}>^{o}_{2-}|^{c}_{3} \rightarrow O\text{-}\sigma + |<>^{2+}_{2-}|^{c}_{3}$$

suivi de la désorption,

$$O\text{-}\sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}[O_2]$$

la réduction des ions Co^{3+} est assurée par la lacune de cobalt chargée négativement, provenant de la dissociation de δ_2 :

$$|<>^{2-}_{2+}|^{c}_{2} + 2|<Co^{3+}>^{o}_{3+}|^{c}_{3} \rightarrow 2|<Co^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + |<2h^{+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

l'échange d'ion Co^{2+} entre les réseaux $CoMoO_4$ et Co_3O_4 s'écrit :

$$|<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{3} + \delta_2 \rightarrow \delta_3 + |<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

avec

$\delta_3 \equiv |<>^{2-}_{2+}, 2(h^+)^+|_3$ lacune de cobalt dans le réseau de Co_3O_4.

$$|<Co^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + \delta_2 \rightarrow |<2h^{+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + |<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

ou

$$|<Co^{2+}>^{-}_{3+}|^{c}_{3} + \delta_2 \rightarrow \delta_3^{'c} + (e^-)^- + |<Co^{2+}>^{o}_{2+}|^{c}_{2}$$

avec

$\delta'_3 \equiv |<>^{3-}_{3+}, 3(h^+)^+|_3$ lacune de cobalt Co^{3+} dans la phase Co_3O_4.

interface d : disparition d'une unité de Co_3O_4

A travers Co_3O_4 vont diffuser de l'interface c à l'interface d, les défauts Π_3, δ_3 et δ'_3 ; ils s'annihilent en consommant une unité de construction Co_3O_4

$$4\Pi_3 + \delta_3 + 2\,\delta'_3 \rightarrow 0$$

ou

$$\underbrace{3\Pi_3^d + |<>^{2+}_{2-}|^{d}_{3}}_{\text{lacunes d'oxygène}} + \underbrace{\delta_3^d + 2|<2h^{+}>^{-}_{3+}|^{d}_{3}}_{\text{lacunes de cobalt}} \rightarrow 0$$

et l'interface d se déplace en d'.

III.2.3.4. - $CoMoO_4$ de type n possède des interstitiels de cobalt ou de molybdène

Nous venons d'étudier les cas où $CoMoO_4$ possède soit des lacunes de cobalt, soit des lacunes de molybdène. Si $CoMoO_4$ a des interstitiels de cobalt ou de molybdène, c'est un semi-conducteur, de type n ; dans ce cas, seuls les schémas réactionnels et les réactions d'interfaces sont donnés (tableaux III.5 et figures III.19).

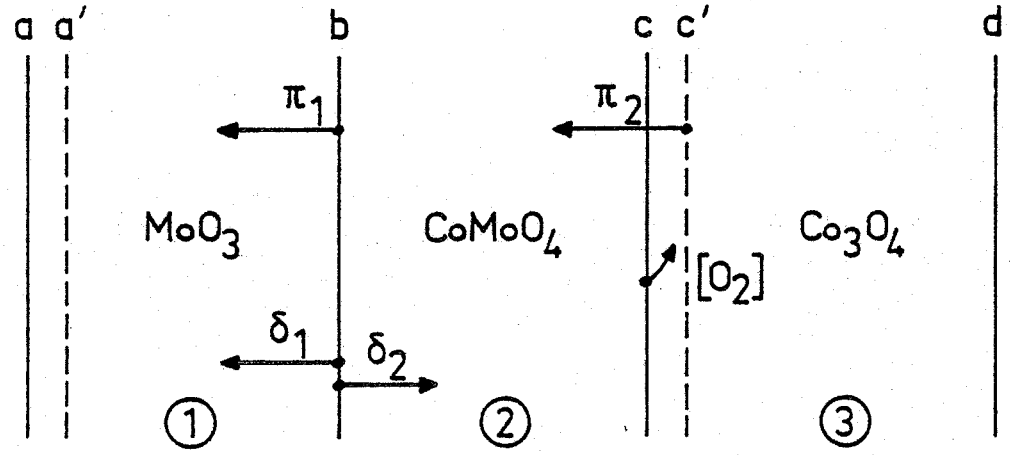
Pour chacun des mécanismes proposés, il serait possible de calculer les vitesses des différentes étapes en posant les hypothèses classiques en cinétique hétérogène :

- l'adsorption ou la désorption de gaz obéissent aux isothermes de Langmuir et aux lois cinétiques qui y conduisent.

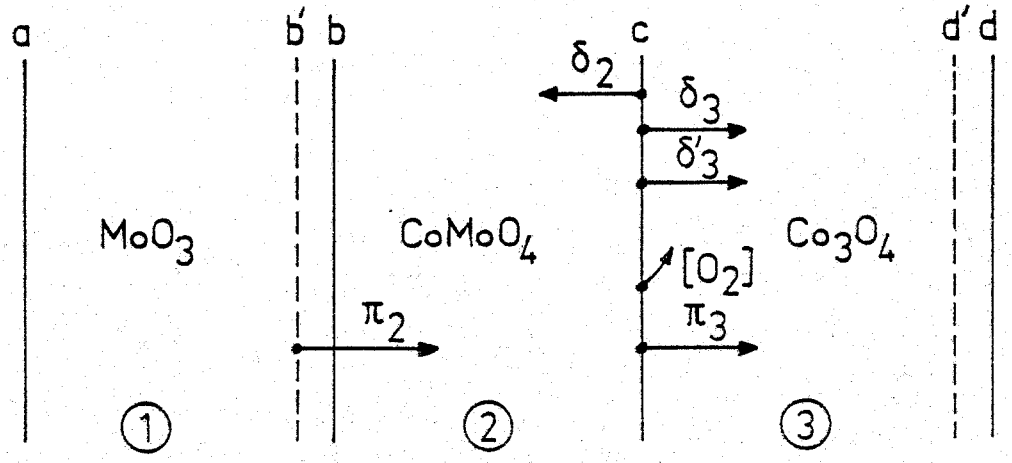
- chaque étape est considérée comme élémentaire : ceci rend possible l'application du principe de VANT HOFF.

- les flux de diffusion de particules sont écrits dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire de la loi de FICK.

Un cas similaire a été traité au cours de l'étude de la réaction solide-solide $BaCO_3$-TiO_2 (19). Appliquées à l'étude du système Co_3O_4 - MoO_3, où l'on observe un dégagement d'oxygène, les lois vitesse-pression d'oxygène seraient des fonctions constamment décroissantes en présentant éventuellement un extremum si l'oxygène était transporté en phase gazeuse. C'est ce que nous allons maintenant examiner en abordant l'étude des paramètres cinétiques de la réaction choisie.



19 a : $CoMoO_4$ possède des interstitiels de molybdène



19 b : $CoMoO_4$ possède des interstitiels de cobalt

FIGURES III.19. - Sens de diffusion des défauts δ et Π et déplacement des interfaces pour la réaction :

$$<Co_3O_4> + 3<MoO_3> \rightarrow 3<CoMoO_4> + \frac{1}{2}[O_2]$$

TABLEAU III.5 : Réactions aux interfaces de la réaction solide-solide

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

lorsque $CoMoO_4$ est un semi conducteur de type n

$CoMoO_4$ de type n possède des interstitiels de molybdène

$\Pi_1 \equiv |<>^{2+}_{2-}\ ,\ 2(e^-)^-|_1$ $\qquad$ $\Pi_2 \equiv |<>^{2+}_{2-}\ ,\ 2(e^-)^-|_2$

$\delta_1 \equiv |<>^{2-}_{2+}\ ,\ 2(h^+)^+|_1$ $\qquad$ $\delta_2 \equiv |(Mo^{6+})^{6+},\ 6(e^-)^-|_2$

interface b : création des défauts δ_2 et δ_1 ; échange d'oxygène

$$|(\ )_2 + |<Mo^{6+}>^o_{6+}|^b_1 \rightarrow \delta^b_2 + \delta^b_1$$

$$\Pi^b_2 + |<O^{2-}>^o_{2-}|^b_1 \rightarrow |<O^{2-}>^O_{2-}|^b_2 + \Pi^b_1$$

interface c : mécanisme rédox ; construction d'une unité $CoMoO_4$

$$\delta_2 \rightarrow |(Mo^{6+})^{6+}|^c_2 + 6(e^-)^-$$

$$|(Mo^{6+})^{6+}|^c_2 + \sigma + |<O^{2-}>^o_{2-}|^c_3 \rightarrow O\text{-}\sigma + |<>^{2+}_{2-}|^c_3 + |(Mo^{4+})^{4+}|^c_2$$

$$O\text{-}\sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

$$|<Co^{3+}>^o_{3+}|^c_3 + |(e^-)^-|^c_3 \rightarrow |<Co^{2+}>^-_{3+}|^c_3$$

$$2|<Co^{2+}>^-_{3+}|^c_3 + |<Co^{2+}>^o_{2+}|^c_3 + |<>^{2+}_{2-}|^c_3 + |(Mo^{4+})^{4+}|^c_2 + 3|<O^{2-}>^o_{2-}|^c_3 + 2\delta_2 + 4(e^-)^-$$

$$\rightarrow 3|<Co^{2+}>^o_{2+}|^c_2 + 3|<Mo^{6+}>^o_{6+}|^c_2 + 3\ <O^{2-}>^o_{2-}|^c_2 + 9\Pi_2$$

interface a : disparition d'une unité de MoO_3

$$3\Pi_1 + \delta_1 \rightarrow 0$$

$CoMoO_4$ de type n possède des interstitiels de cobalt

$\Pi_3 \equiv |<>^{2+}_{2-}\ ,\ 2(e^-)^-|_3$ $\qquad$ $\Pi_2 \equiv |<>^{2+}_{2-}\ ,\ 2(e^-)^-|_2$

$\delta_3 \equiv |<>^{2-}_{2+}\ ,\ 2(h^+)^+|_3$ $\qquad$ $\delta_2 \equiv |(Co^{2+})^{2+}\ ,\ 2(e^-)^-|_2$

$\delta'_3 \equiv |<>^{3-}_{3+}\ ,\ 3(h^+)^+|_3$

interface b : élaboration du réseau $CoMoO_4$

$$3|<O^{2-}>^o_{2-}|^b_1 + |<Mo^{6+}>^o_{6+}|^b_1 + \delta_2 \rightarrow |<Co^{2+}>^o_{2+}|^b_2 + |<Mo^{6+}>^o_{6+}|^b_2 + 3|<O^{2-}>^o_{2-}|^b_2 + \Pi_2$$

interface c : mécanisme rédox ; échange d'ions.

$$|(\ )|_2 + |<Co^{2+}>^o_{2+}|^c_3 \rightarrow \delta^c_3 + \delta^c_2$$

$$\delta^c_3 \rightarrow 2(h^+)^+ + |<>^{2-}_{2+}|^c_3$$

$$|<O^{2-}>^o_{2-}|^c_3 + 2(h^+)^+ + \sigma \rightarrow O\text{-}\sigma + |<>^{2+}_{2-}|^c_3$$

$$O\text{-}\sigma \rightarrow \sigma + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

$$|<>^{2-}_{2+}|^c_3 + 2|<Co^{3+}>^o_{3+}|^c_3 \rightarrow |<2(h^+)>^o_{2+}|^c_3 + 2|<Co^{2+}>^-_{3+}|^c_3$$

$$|<Co^{2+}>^-_{3+}|^c_3 \rightarrow |<2(h^+)^+>^-_{3+}|^c_3 + \delta^c_2$$

$$|<O^{2-}>^o_{2-}|^c_3 + \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 + |<O^{2-}>^o_{2-}|^c_2$$

interface d : disparition d'une unité de Co_3O_4

$$2|<2(h^+)>^-_{3+}|^d_3 + \delta^d_3 + |<>^{2+}_{2-}|^d_3 + 3\Pi_3 \rightarrow 0$$

ou $$2\,\delta'^d_3 + \delta^d_3 + 4\Pi_3 \rightarrow 0$$

CHAPITRE III

3ème PARTIE

III.3 - ETUDE DES PARAMETRES JOUANT SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION DE SYNTHESE DE $CoMoO_4$.

L'influence, sur la cinétique de la réaction solide-solide, de deux types de paramètres sera envisagée :

- les paramètres physico-chimiques qui se ramènent essentiellement à étudier l'influence de la température et de la pression partielle d'oxygène,

- les paramètres de configuration spécifiques à chaque réactant ou au mélange (nous étudierons dans notre cas l'influence de la granulométrie de MoO_3 et l'influence de la composition du mélange n sur la cinétique réactionnelle).

III.3.1) INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

III.3.1.1. - Influence de la température.

La température est un paramètre classique des réactions chimiques. Son influence est toujours complexe, et n'apporte que peu de renseignements sur le choix du mécanisme, car elle intervient sur les constantes de vitesse des étapes limitantes et sur les constantes d'équilibre des étapes rapides précédant ou succédant l'étape limitante.

Nous nous proposons de donner simplement l'énergie d'activation apparente Ea de la réaction dans les conditions expérimentales suivantes :

- mélange stoechiométrique ($n = \frac{Mo}{Co} = 1$)

- tranche granulométrique de MoO_3 :36-50µm, Co_3O_4 tamisé à 36µm.

- domaine de température étudié 460°C-498°C, pression d'oxygène 100 torrs.

A partir des vitesses apparentes v, déterminées expérimentalement sur les courbes $\lambda^2(t)$, nous avons trouvé une énergie d'activation apparente Ea de 106 kcal.mole^{-1} ; ce résultat est à rapprocher de celui de BAK, HABER, et ZIOLKOWSKI (62) qui ont trouvé à partir des courbes $\lambda(\sqrt{t})$ une énergie apparente de 52 kcal. mole^{-1}. Cette valeur élevée montre que la réaction est fortement influencée par la température.

III.3.1.2. - Influence de la pression d'oxygène

L'influence de l'atmosphère gazeuse peut intervenir de plusieurs manières sur la cinétique réactionnelle ; elle peut modifier :

- la stoechiométrie des solides en présence (équilibre avec les défauts de structure)

- les équilibres d'adsorption sur les solides

- les transferts de matière ou de chaleur accompagnant la réaction.

Cette étude a été menée en partant d'un mélange stoechiométrique ($\frac{Mo}{Co} = 1$) avec des grains d'oxyde de molybdène de diamètre compris entre 200 et 500µm.

L'influence de la pression d'oxygène a été étudiée de deux façons :

1ère méthode : pression totale P_T constante

On évite ainsi l'effet piston dû aux variations de pression et on limite la variation de température éventuelle au sein de l'échantillon ; l'étude a été menée pour diverses pressions d'oxygène variant de 1 torr à 720 torrs ; pour obtenir une pression totale constante égale à 720 torrs pour chacun des essais, nous avons introduit comme second gaz l'azote, qui a des caractéristiques physiques très voisines de celles de l'oxygène.

2ème méthode : l'oxygène est le seul constituant de la phase gazeuse.

La pression totale est non constante et dans ce cas, deux inconvénients sont à envisager : l'effet "piston" dû à la pression du gaz dans l'enceinte réactionnelle et la variation de température de l'échantillon. Nous avons étudié l'influence de Po_2 sur la vitesse réactionnelle pour des pressions variant de 1 torr à 720 torrs.

Les courbes $\lambda(t)$ obtenues expérimentalement pour l'ensemble des pressions d'oxygène étudiées (P_T= cste et $P_T \neq$ cste) peuvent être représentées par des droites d'équations $\lambda = \alpha\sqrt{t}$, pour des degrés d'avancement petits (inférieurs à 50%). Les valeurs de α ont été calculées et les courbes $\alpha(Po_2)$ obtenues sont données par les figures III.20 pour :

- deux températures : 488°C et 500°C
- une pression totale constante (figure III.20a)
- une pression totale non constante (figure III.20b).

Pour chacun des cas, (P_T=cste et $P_T \neq$ cste), les variations de α avec la pression d'oxygène sont identiques ; α diminue lorsque la pression d'oxygène Po_2 augmente ; il apparaît donc que la vitesse de la réaction est une fonction décroissante de Po_2. Cette évolution de la vitesse est conforme aux résultats généralement observés dans les réactions de décomposition de solide avec dégagement gazeux.

III.3.2) INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONFIGURATION

Nous nous limiterons à l'étude de l'influence de deux paramètres de configuration sur la cinétique de la réaction

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]\ ,$$

- l'influence de la granulométrie de l'oxyde de molybdène (celle de l'oxyde de cobalt ne peut être envisagée, car cet oxyde se présente toujours sous forme d'une poudre très fine).

- l'influence de la composition du mélange $\frac{Mo}{Co}$. Celle-ci sera étudiée pour des compositions riches en oxyde de molybdène de façon à minimiser la correction des courbes $\lambda(t)$ due à l'équilibre existant entre l'oxyde de cobalt et l'oxygène gazeux.

Puis, nous essaierons d'interpréter ces résultats expérimentaux à l'aide de l'étude théorique menée au cours du premier chapitre.

III.3.2.1. - Influence de la granulométrie de l'oxyde de molybdène.

L'influence du rayon moyen des grains de l'oxyde de molybdène MoO_3 sur la cinétique de la réaction entre Co_3O_4 et MoO_3 a été effectuée dans les conditions suivantes :

- mélange stoechiométrique $\frac{Mo}{Co} = 1$

- température de 487°C et pression d'oxygène de 100 torrs.

- tranches granulométriques d'oxyde de molybdène (tableau III.6) présentant toutes un faible écart type σ (on peut ainsi assimiler tous les grains d'une même tranche granulométrique au rayon moyen μ).

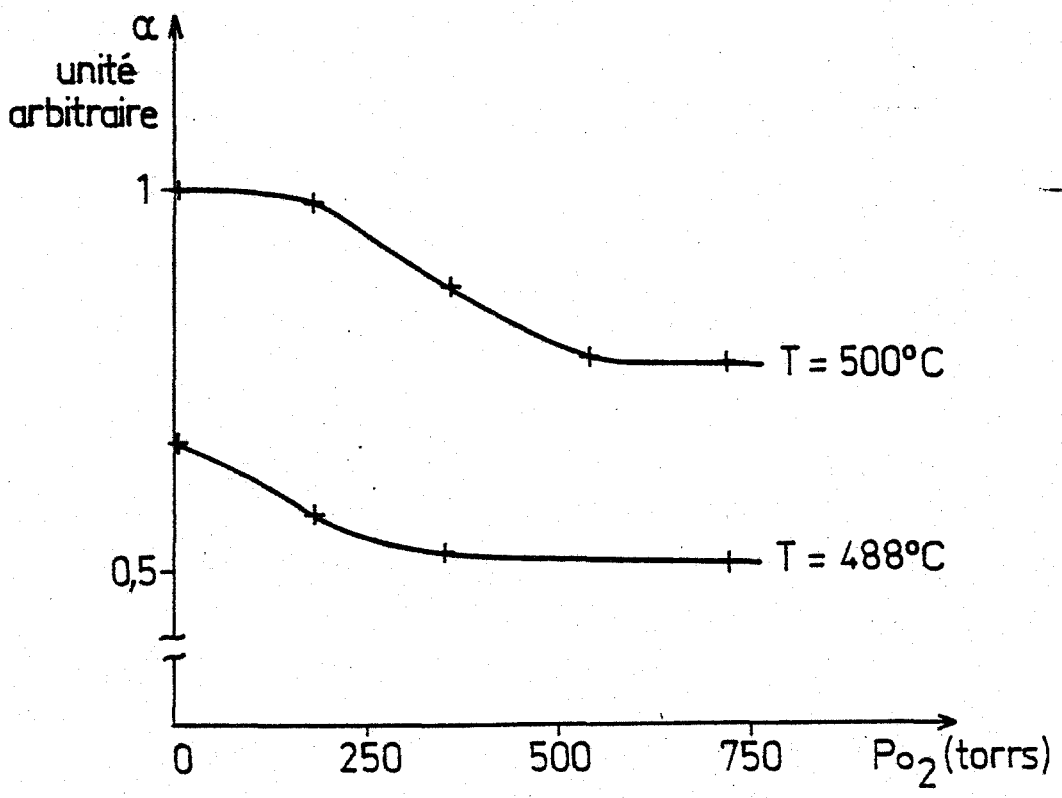


FIGURE III.20 a. - Loi vitesse-pression partielle d'oxygène pour la réaction

$$\langle Co_3O_4 \rangle + 3 \langle MoO_3 \rangle \rightarrow 3 \langle CoMoO_4 \rangle + \frac{1}{2} [O_2]$$

$$P_T = cste = P_{O_2} + P_{N_2}$$

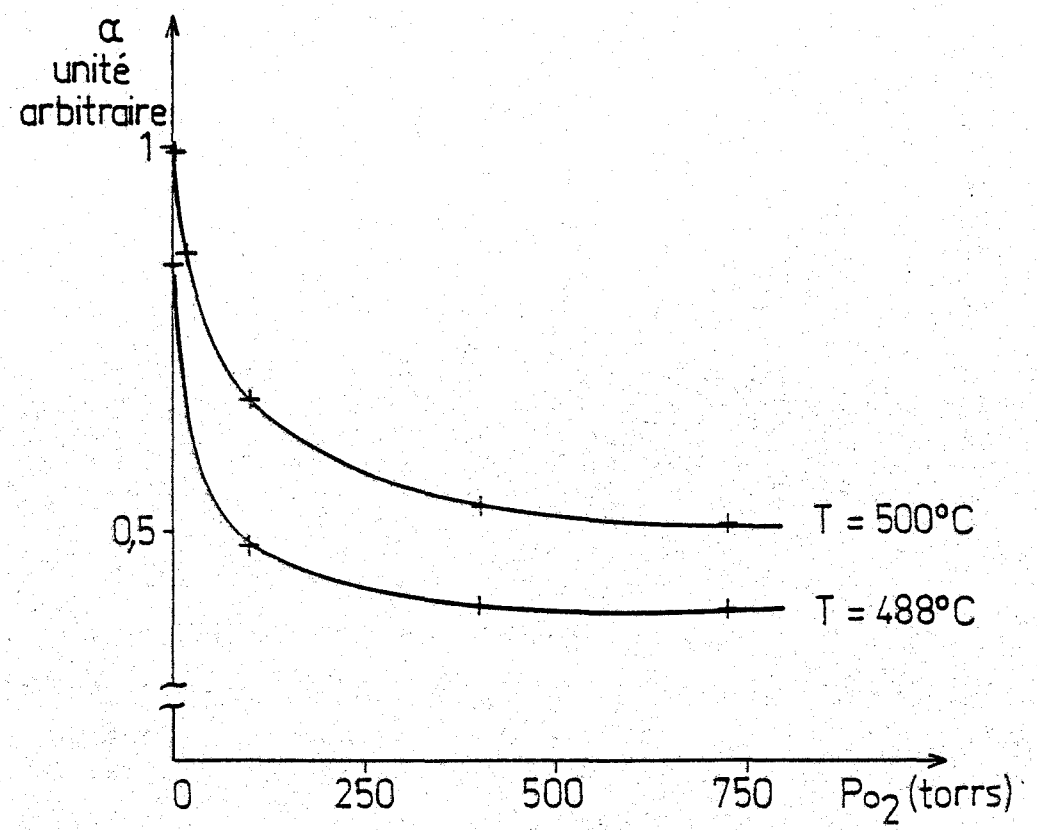


FIGURE III.20.b. - Loi vitesse-pression d'oxygène pour la réaction

$$\langle Co_3O_4 \rangle + 3 \langle MoO_3 \rangle \rightarrow 3 \langle CoMoO_4 \rangle + \frac{1}{2} [O_2]$$

$$P_T \neq cste = P_{O_2}$$

tranche granulométrique ϕ(µm)	rayon moyen µ (µm)
200 - 500	158
80 - 140	56
36 - 50	39
20 - 36	27

Tableau III.6 : Caractéristiques des tranches granulométriques de MoO_3.

Les courbes expérimentales $\lambda(t)$ obtenues avec les différentes tranches granulométriques sont représentées sur la figure III.21 ; pour un temps donné de réaction, plus r_o est faible, plus le degré d'avancement de la réaction λ est important.

Les courbes $\lambda(t)$ s'identifient à des droites d'équations $\lambda = \alpha\sqrt{t}$ pour des degrés d'avancement petits ($\lambda \leqslant 50\%$), (figure III.22). D'après les résultats précédents (paragraphe III.2.1.2), diffusion à contresens des ions molybdène et des ions cobalt à travers la couche de molybdate de cobalt formé, la courbe $\alpha(\frac{1}{r_o})$(figure III.23) s'identifie à la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{r_o}\sqrt{18\ \frac{k_A z_A + k_B z_B}{z_A^2}}$$

La détermination expérimentale de la pente de cette droite permet de calculer les constantes k_A, k_B. Le couple (k_A, k_B) permettant de retrouver les courbes $\lambda(t)$ (figure III.21) pour les différentes granulométries est de (1,06 ; 0,90) à une température et une pression d'oxygène respectivement égales à 487°C et 100 torrs.

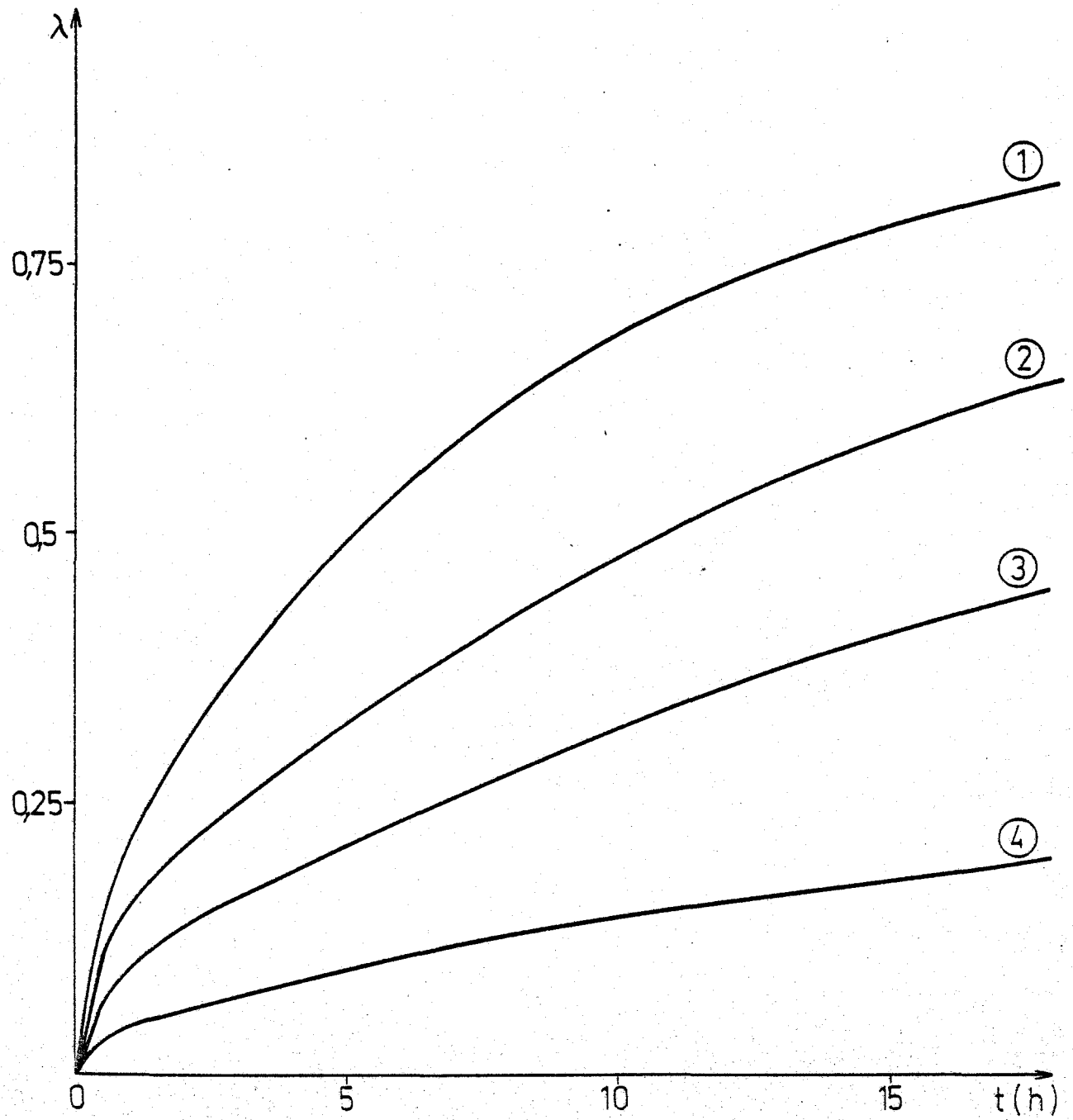


FIGURE III.21. -

Courbes expérimentales $\lambda(t)$ des differentes granulométries de MoO_3 pour la réaction de synthèse du molybdate de cobalt

T=487°C $\quad P_{O_2}$=100 torrs

$\phi_{Co_3O_4} \sim 1\mu m \quad \frac{Mo}{Co} = 1$

1 $20\mu m < \phi_{MoO_3} < 36\mu m$

2 $36\mu m < \phi_{MoO_3} < 50\mu m$

3 $80\mu m < \phi_{MoO_3} < 140\mu m$

4 $200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

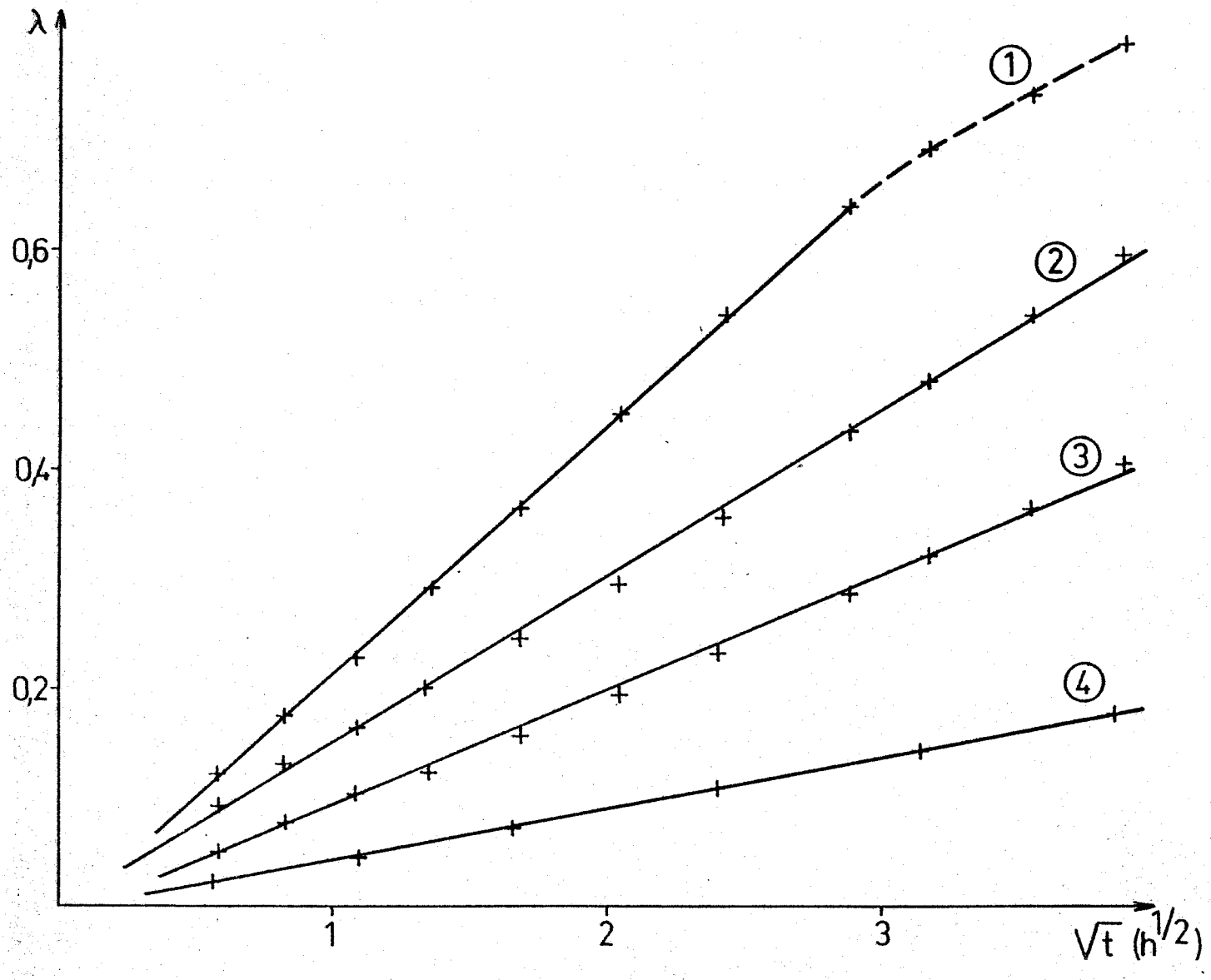


FIGURE III.22. - Courbes $\lambda(\sqrt{t})$ des différentes granulométries de MoO_3 pour la réaction de synthèse du molybdate de cobalt

T=487°C

$\phi_{Co_3O_4} \sim 1\mu m$

Po_2=100 torrs

$\frac{Mo}{Co}$ =1

1 - $20\mu m < \phi_{MoO_3} < 36\mu m$

2 - $36\mu m < \phi_{MoO_3} < 50\mu m$

3 - $80\mu m < \phi_{MoO_3} < 140\mu m$

4 - $200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

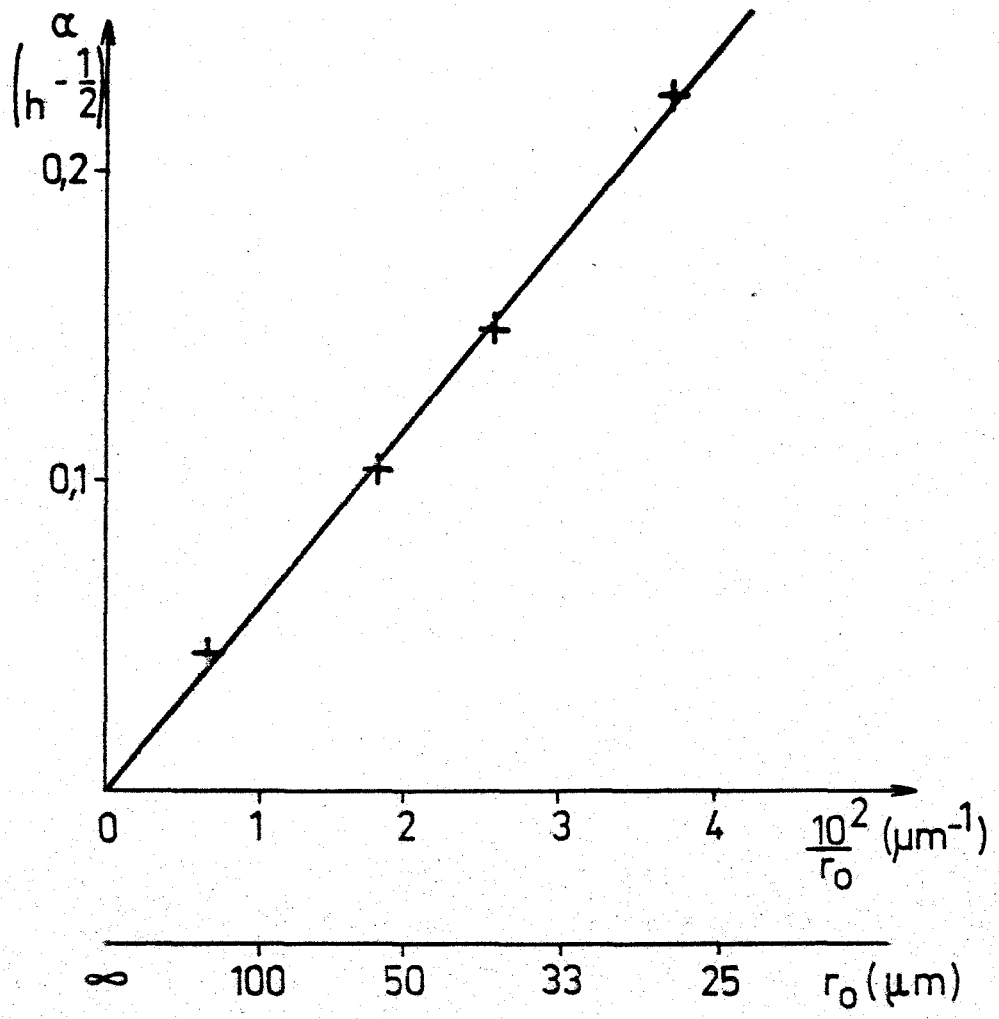


FIGURE III.23. - Influence du rayon des grains de MoO_3 sur la constante de vitesse apparente α.

Ainsi, l'influence de la granulométrie de MoO_3 sur la cinétique réactionnelle a permis de calculer le couple (k_A, k_B) de constantes de diffusion du molybdène et du cobalt à travers $CoMoO_4$, et de montrer que la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle aux rayons des grains de l'oxyde de molybdène MoO_3.

III.3.2.2. - Influence de la composition du mélange réactionnel.

L'influence de la composition du mélange en Co_3O_4 et MoO_3 sur le degré d'avancement de la réaction

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

calculé par rapport au composé le moins abondant, a été étudiée par BAK, HABER et ZIOLKOWSKI [62] ; au cours de cette étude, seules les caractéristiques de l'oxyde de cobalt sont données (surface B.E.T. et diamètre des grains) et les courbes cinétiques $\lambda(\sqrt{t})$ lorsqu'elles sont assimilées à des droites, sont interprétées par l'équation de JANDER [65]

$$\left[1 - (1-\lambda)^{1/3}\right]^2 = K_J t,$$

puis par le modèle de KOMATSU [66] en faisant intervenir le nombre de contacts (fonction de la composition du mélange), le rayon des grains et un paramètre décrivant l'état de la compacité du mélange.

a) Etude expérimentale

Nous nous proposons, dans ce qui suit, de donner une nouvelle interprétation des courbes $\lambda(t,n)$ obtenues expérimentalement pour des mélanges riches en oxyde de molybdène ($\frac{Mo}{Co} \geqslant 1$) , aux température et pression d'oxygène respectivement fixées à 487°C et 100 torrs.

Cette étude a été conduite avec différentes granulométries d'oxyde de molybdène (200-500µm), (80-140µm) et (36-50µm).

Le réseau de courbes expérimentales donnant le degré d'avancement de la réaction au cours du temps, *calculé par rapport au composé le moins abondant,* l'oxyde de cobalt, est représenté sur la figure III.24 pour la granulométrie 200-500µm. Cette étude a été menée pour des mélanges caractérisés par $n=\frac{Mo}{Co}$ compris entre 1 et 30. Pour une composition du mélange réactionnel $n \geqslant 15$, les courbes $\lambda(t)$ obtenues sont identiques, donc indépendantes de n. Par contre, pour $n < 15$, elles sont fonction de n ; pour un temps donné de réaction, le degré d'avancement λ est d'autant plus important que n est grand.

b) Interprétation des résultats expérimentaux

Nous avons transformé l'ensemble des courbes cinétiques $\lambda(t)$ obtenues expérimentalement, en un réseau de courbes $\lambda(\sqrt{t})$ pour les différentes granulométries de MoO_3 (figures III.25a,b,c). Quelle que soit la granulométrie de MoO_3 choisie , ces réseaux de courbes sont similaires; aussi, seule l'influence de la composition du mélange sur le degré d'avancement de la réaction pour la granulométrie (200-500µm) sera envisagée.

Pour la composition $\frac{Mo}{Co} = 1$, la courbe $\lambda(\sqrt{t})$ (figure III.25a) s'identifie à une droite. Les autres courbes obtenues quand n varie, devraient être affines à celle du mélange $\frac{Mo}{Co} = 1$, car au cours de l'étude de ces mélanges, seule la quantité d'oxyde de molybdène varie, c'est à dire la surface de contact avec Co_3O_4. Or, ces courbes ne satisfont pas à cette propriété pour les mélanges $\frac{Mo}{Co} > 3$. Ceci peut s'expliquer par une distribution non homogène des particules de Co_3O_4 à la surface de MoO_3.

. *Mise en évidence et modélisation d'une distribution de grains de Co_3O_4 à la surface de MoO_3*

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués sur des mélanges de composition n comprise entre 3 et 20.

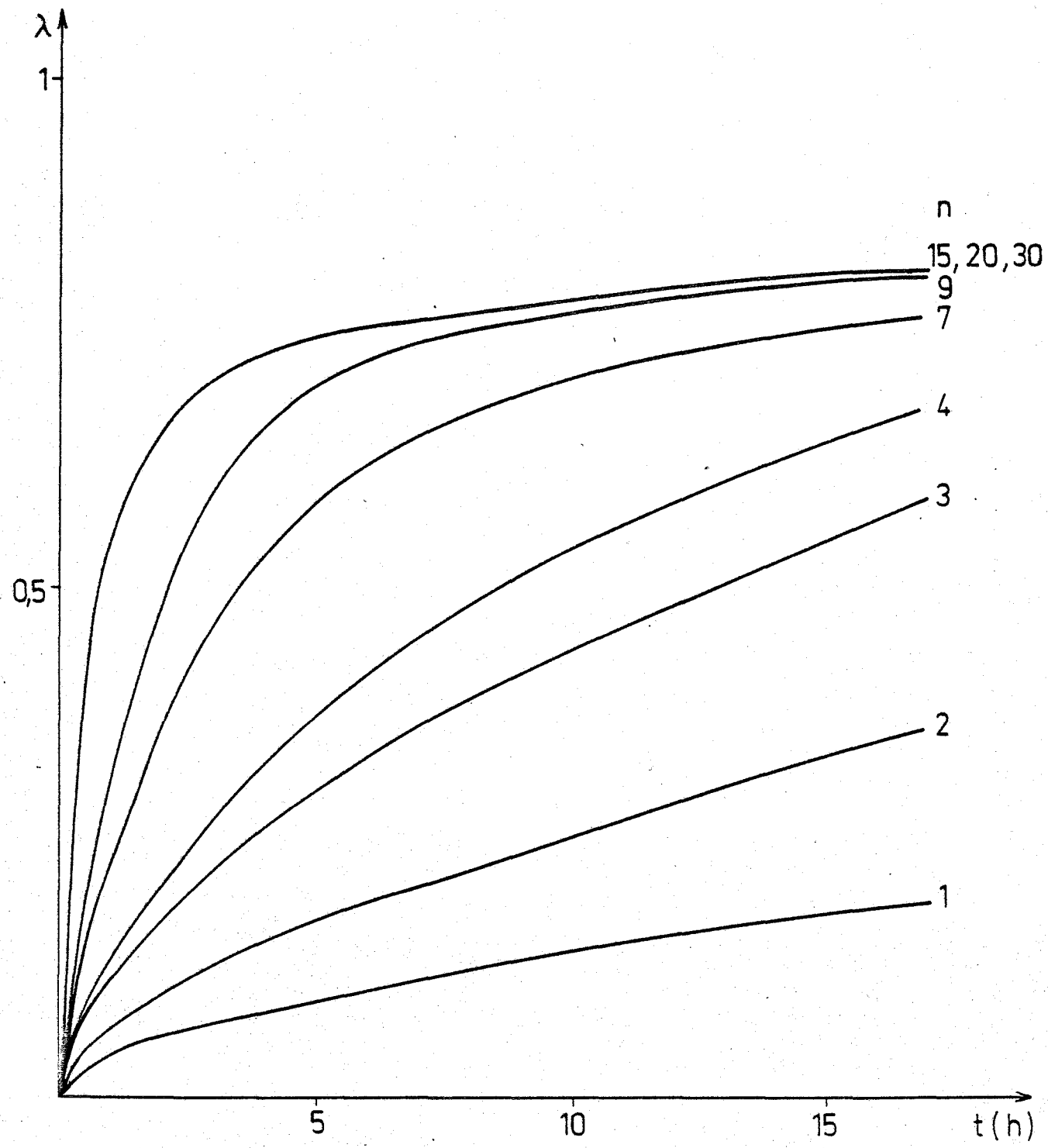


FIGURE III.24. - Courbes expérimentales $\lambda(t)$ pour différentes compositions n du mélange MoO_3 - Co_3O_4

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

$T=487°C$ $P_{O_2}=100$ torrs

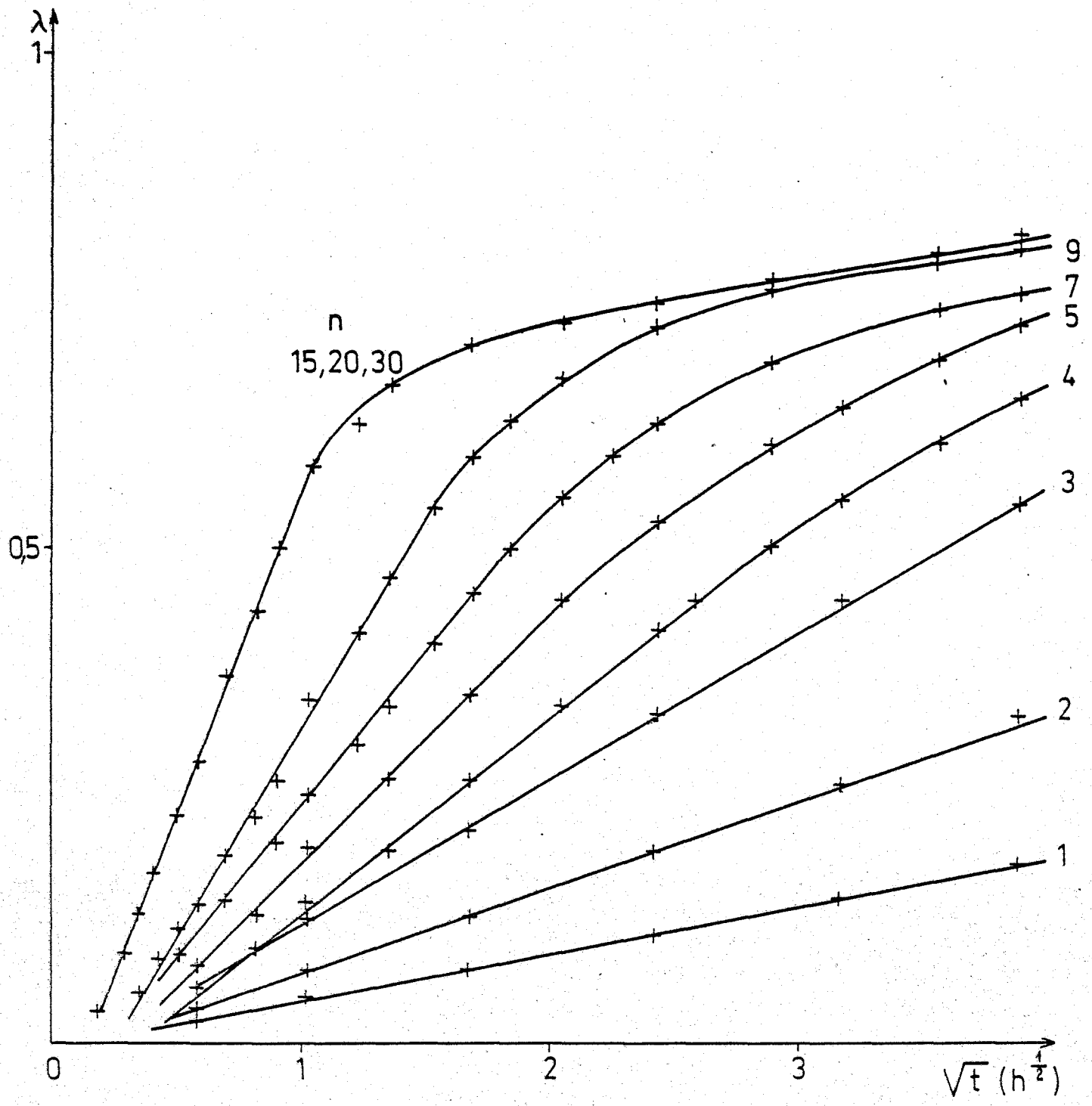


FIGURE III.25a. - Courbes $\lambda(\sqrt{t})$ pour différentes compositions n du mélange MoO_3 - Co_3O_4

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

$T=487°C$; $P_{O_2}=100$ torrs

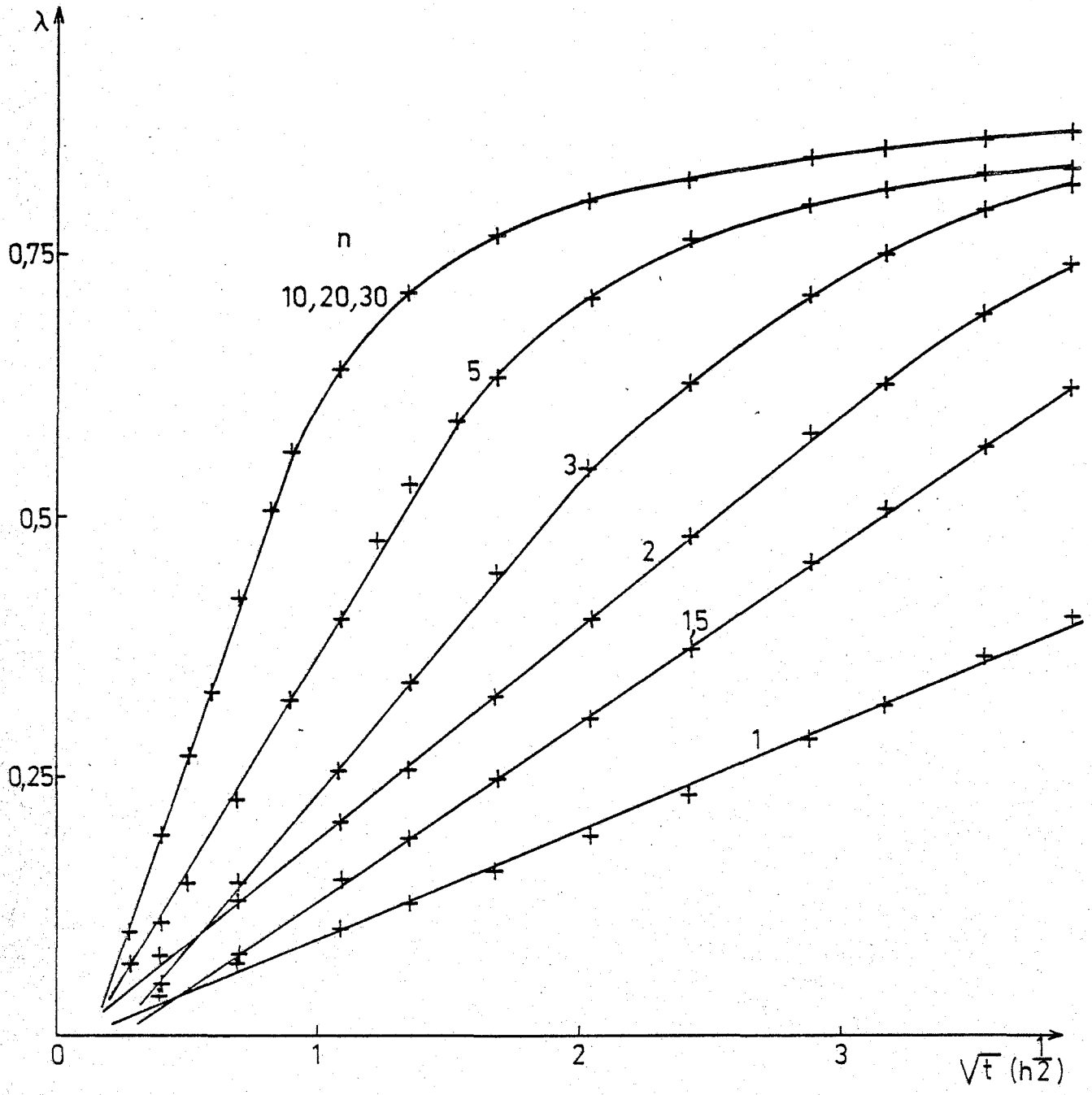


FIGURE III.25 b. - Courbes $\lambda(\sqrt{t})$ pour différentes compositions n du mélange Co_3O_4 - MoO_3

$80\mu m < \phi_{MoO_3} < 140\mu m$

T=487°C ; P_{O_2}=100 torrs

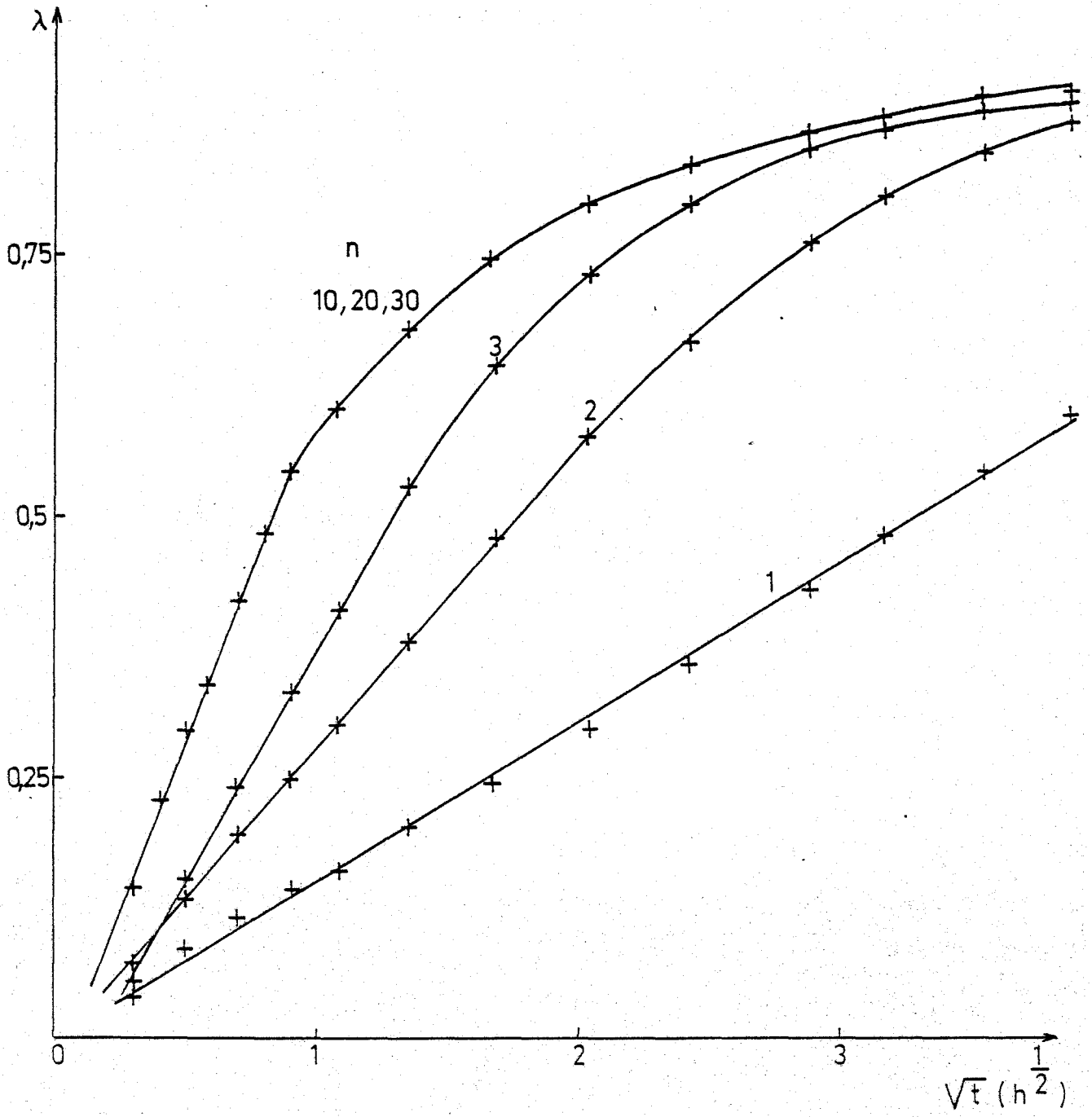


FIGURE III.25c . - Courbes $\lambda(\sqrt{t})$ pour différentes compositions n du mélange Co_3O_4 - MoO_3

$36\mu m < \phi_{MoO_3} < 50\mu m$

T=487°C P_{O_2}=100 torrs

(photographies III.11, III.12, III.13). D'après ces clichés, si $n \leqslant 3$, l'oxyde de cobalt recouvre entièrement la surface de l'oxyde de molybdène (photographie III.11) ; par contre, pour des compositions pauvres en oxyde de cobalt ($\frac{Mo}{Co}$=20 ; photographie III.13), ce dernier forme une couche non homogène à la surface de l'oxyde de molybdène.

Nous nous proposons de modéliser, comme dans l'étude théorique, la répartition des grains très fins de Co_3O_4 à la surface de MoO_3 par un empilement. Il est caractérisé par les paramètres suivants (figure III.26) :

- e_1 : épaisseur d'un grain de Co_3O_4
- S_1 : aire de la surface de contact d'un grain de Co_3O_4
- N_i : nombre de piles ayant i grains de Co_3O_4
- N_S : $\sum_{i=0}^{\infty} N_i$: nombre de piles de Co_3O_4

En supposant que la loi de distribution du nombre de piles suit une loi de POISSON, on a la relation suivante :

$$P_i = \frac{N_i}{N_S}$$

$$P_i = e^{-aN_S} \frac{(aN_S)^i}{i!}$$

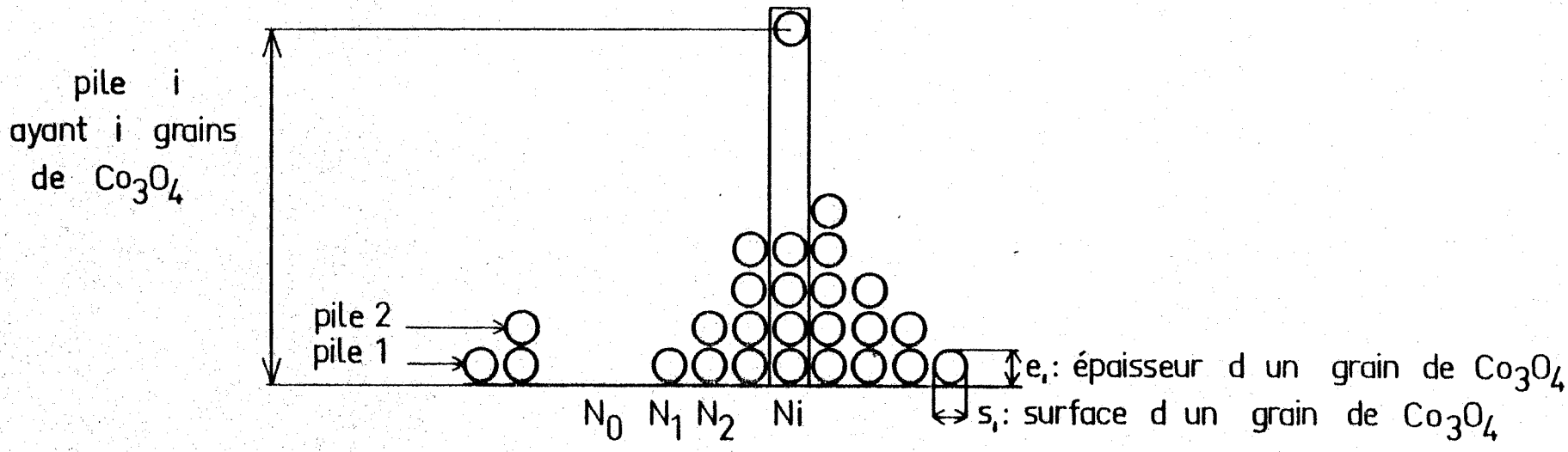
avec $aN_S = \Sigma i \; P_i = \bar{i}$

aN_S représente le nombre moyen de grains Co_3O_4 contenus dans une pile.

La surface d'oxyde de molybdène offerte aux grains de Co_3O_4 vaut :

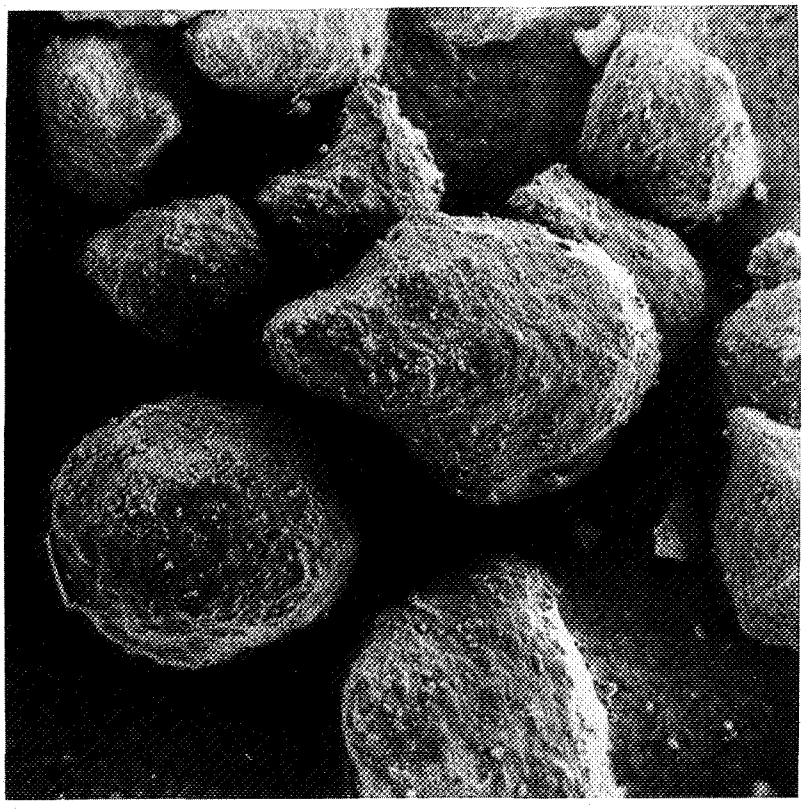
$$S_2 = N_S \; S_1$$

$$S_2 = S_1 \; \sum_{i=0}^{\infty} N_i$$



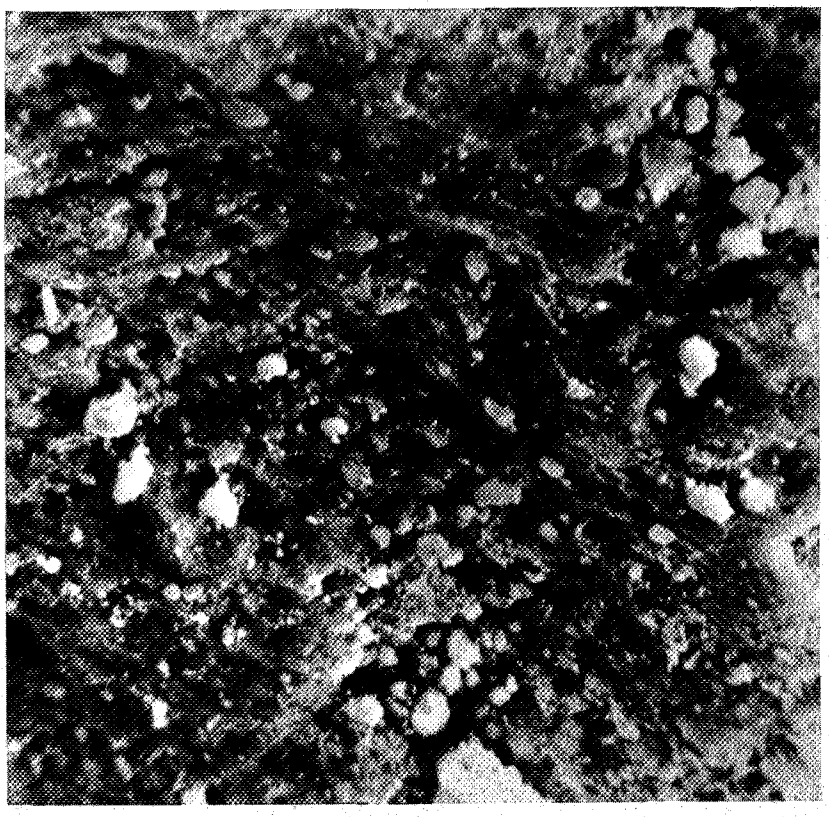
Ni : nombre de piles ayant i grains de Co_3O_4

FIGURE III.26.-Modèle d'empilement des grains de Co_3O_4 à la surface de MoO_3



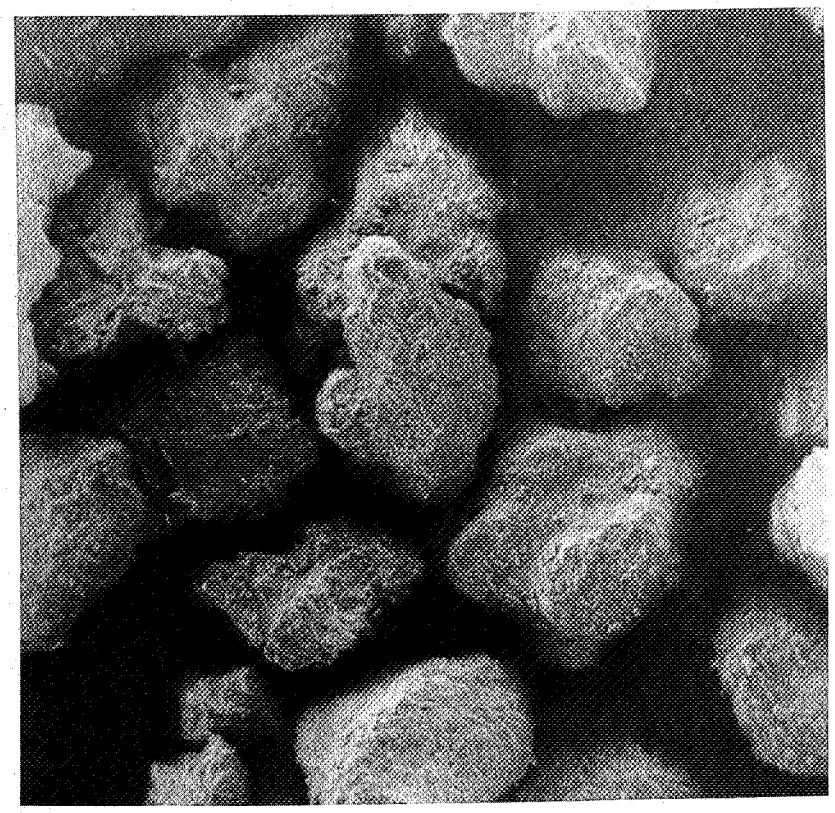
(x 80)

(x 1600)



PHOTOGRAPHIE n°III.11. - Mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène avant réaction $n = \frac{Mo}{Co} = 3$

$200\mu m \leq \phi_{MoO_3} \leq 500\mu m$; $\phi_{Co_3O_4} \sim 1\ \mu m$



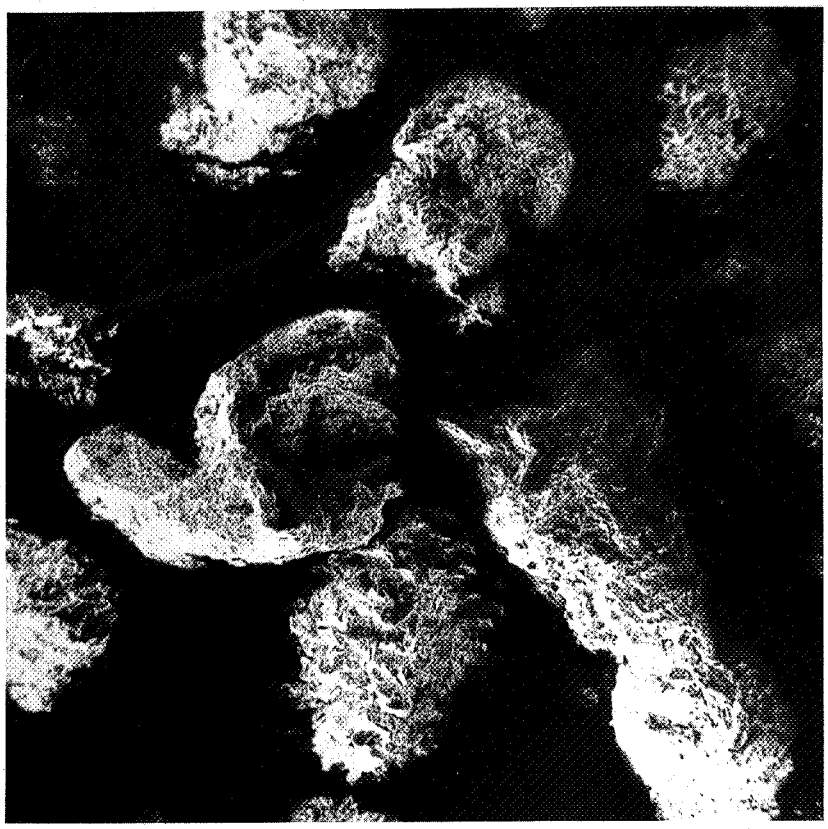
(x 80)

(x 1600)



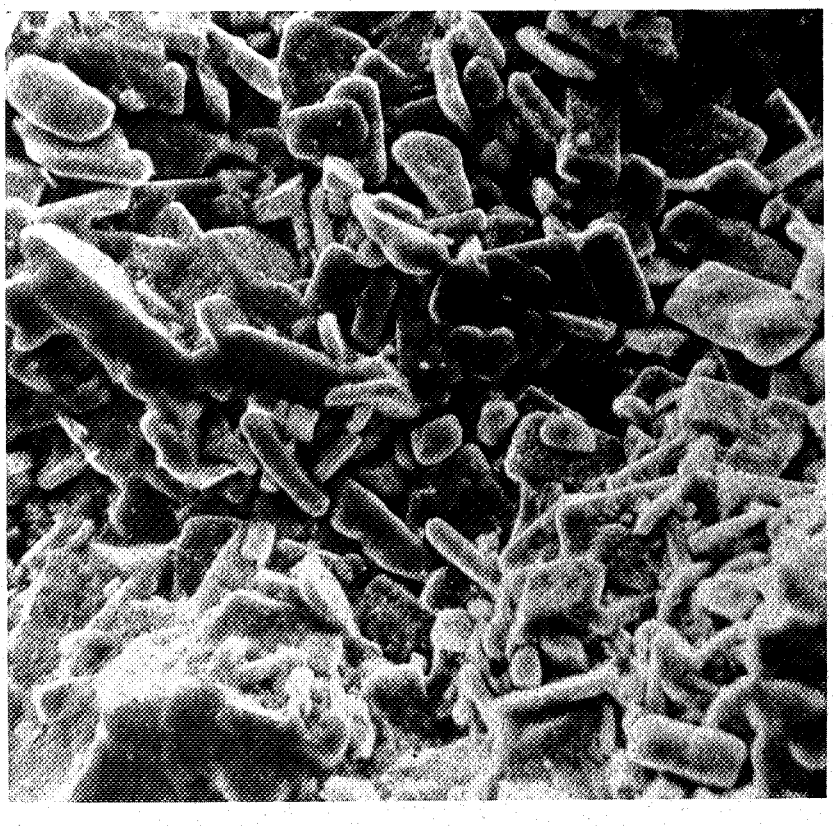
PHOTOGRAPHIE n° III.12. - Mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène avant réaction $n = \frac{Mo}{Co} = 9$

$200\,\mu m \leq \phi_{MoO_3} \leq 500\,\mu m$; $\phi_{Co_3O_4} \sim 1\,\mu m$



(x 80)

(x 1800)



PHOTOGRAPHIE n°III.13. - Mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de molybdène avant réaction $n = \frac{Mo}{Co} = 20$

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$; $\phi_{Co_3O_4} \sim 1\ \mu m$

. *Influence de la distribution de particules sur la loi cinétique ; interprétation des résultats expérimentaux*

Le calcul du degré d'avancement λ au cours du temps t, obtenu en considérant une loi de distribution de grains de Co_3O_4 à la surface de MoO_3 et une diffusion à travers $CoMoO_4$ comme phénomène limitant la vitesse, conduit à l'expression suivante (cf étude théorique I.2.4.2.) :

$$\lambda = \frac{e^{-aNS}}{aN_S} \left(\sum_{j=1}^{i} \frac{(aN_S)^j}{(j-1)!} + \frac{\sqrt{kt}}{e_1 z_B} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{(aN_S)^j}{j!} \right) \text{ (Loi C)}$$

avec $i = \dfrac{\sqrt{k\ t_i}}{e_1\ z_B}$

Cette loi cinétique dépend des paramètres e_1, aN_S, k ; e_1 et aN_S peuvent être déterminés expérimentalement, et z_B est fixé par les caractéristiques cristallographiques des composés en présence. L'épaisseur e_1 des grains de Co_3O_4 peut être évaluée par microscopie ; aN_S est le nombre moyen de grains contenus dans une pile. D'après le calcul effectué au cours de l'étude théorique, on a :

$$aN_S = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{1}{\rho_1\ e_1\ Sg_2}$$

avec :

n_1 : nombre de moles de Co_3O_4 présentes dans le mélange

n_2 : nombre de moles de MoO_3 présentes dans le mélange

M_1 : masse molaire de Co_3O_4

M_2 : masse molaire de MoO_3

ρ_1 : densité de Co_3O_4

e_1 : épaisseur d'un grain de Co_3O_4

Sg_2 : surface en $m^2.g^{-1}$ de MoO_3

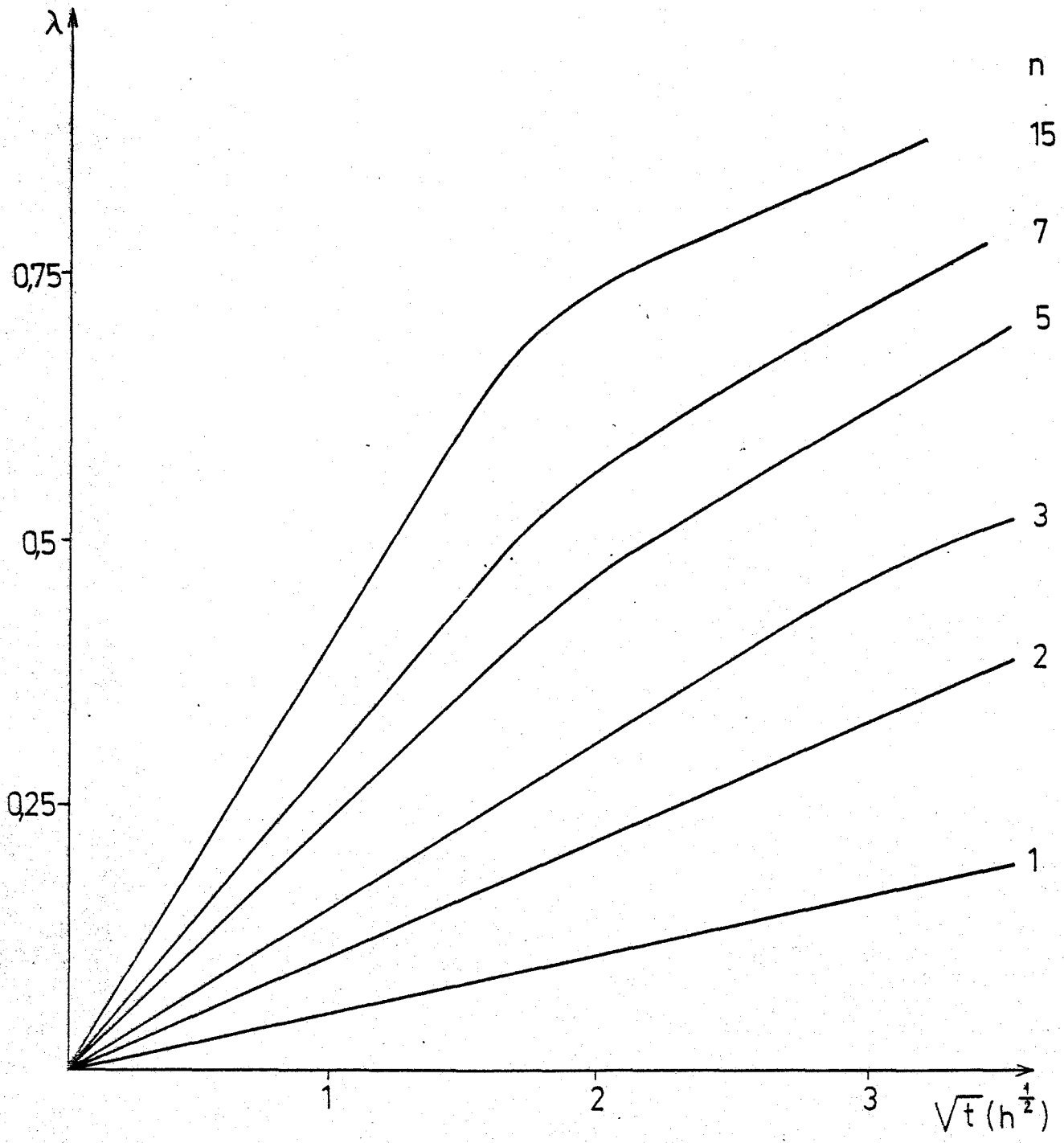


FIGURE III.27. - Courbes théoriques $\lambda(\sqrt{t})$ pour différentes compositions n du mélange MoO_3 - Co_3O_4

avec
$Sg_2 = 40\ cm^2.g^{-1}$
$z_B = 3,6$
$k_B = 8\ 10^{-8} cm.\ h^{-1/2}$
$e_1 = 2,2 \mu m$

si $n = \frac{n_2}{3n_1}$ représente la composition du mélange, on a :

$$aN_S = \frac{c}{n}$$

qui dépend de :

- la composition du mélange $n = \frac{Mo}{Co}$

- la constante c caractérisant l'oxyde de cobalt et de molybdène (granulométrie, densité, masse molaire).

Le calcul du degré d'avancement au cours du temps $\lambda(t)$ a été effectué sur mini-ordinateur. L'ensemble des courbes théoriques obtenues pour les différentes compositions de mélange n permet de retrouver l'allure des courbes expérimentales (figure III.27) ; les valeurs attribuées à Sg_2 et e_1 pour ce calcul théorique, respectivement égales à 40 $cm^2/g.$ et $2\mu m$, sont en accord avec les mesures expérimentales (40 $cm^2/g.$ et de l'ordre du μm). Pour le mélange réactionnel $\frac{Mo}{Co} = 7$, nous avons représenté sur la figure III.28, les courbes suivantes :

- courbe $\lambda(t)$ expérimentale (courbe 1)
- courbe $\lambda(t)$: loi de diffusion couche plane (courbe 2a).
- courbe $\lambda(t)$: loi de diffusion avec distribution de particules (courbe 2b).

La loi de diffusion couplée à une distribution de particules reste valable jusqu'à $\lambda = 0,67$. Elle rend mieux compte des résultats expérimentaux qu'une loi classique de diffusion pure.

. *Loi cinétique simplifiée pour des temps t petits ; influence de la composition du mélange*

L'expression de la loi cinétique (loi C), lorsqu'on se place près de l'origine des temps, se simplifie ; en fonction

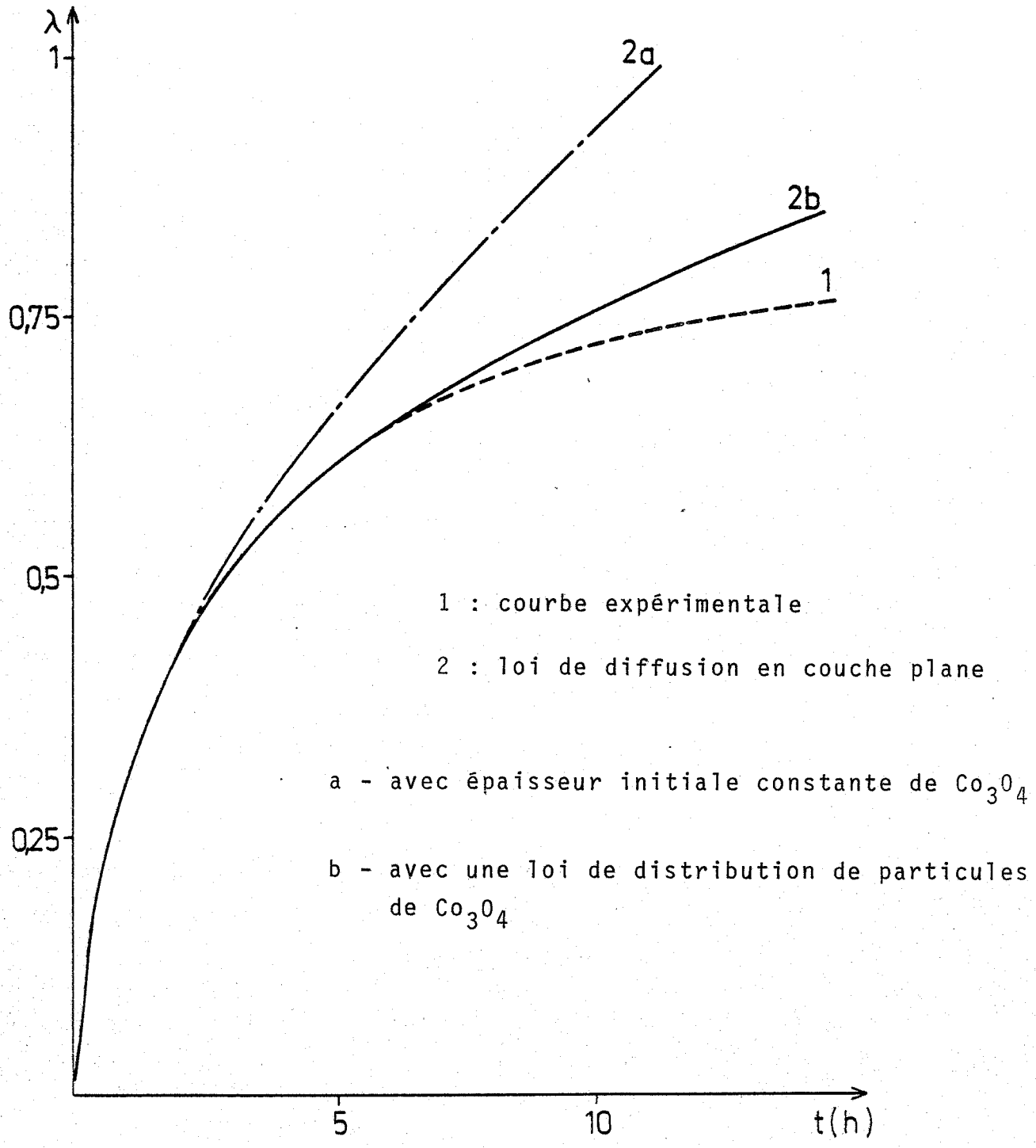


FIGURE III.28. - Courbes $\lambda(t)$ pour la composition du mélange $n = \frac{Mo}{Co} = 7$

$200\mu m < \phi_{MoO_3} < 500\mu m$

P_{O_2} = 100 torrs, T = 487°C

$Sg_2 = 40 cm^2.g^{-1}$; $z_B = 3,6$; $k = 8.10^{-8} cm.h^{-1/2}$; $e_1 = 2,2\mu m$

de la composition n du mélange, le degré d'avancement devient (cf étude théorique paragraphe I.2.4.2.b) :

$$\alpha = (1 - e^{-\frac{c}{n}}) \frac{n}{c} \frac{\sqrt{kt}}{e_1 z_B}$$

Tout paramètre restant constant, la variation de λ est représentée par la fonction :

$$\alpha = \frac{d\lambda}{d(\sqrt{t})}$$

en posant

$$K = \frac{\sqrt{k}}{e_1 z_B} ,$$

on a d'après l'étude théorique

$$\alpha = K \frac{n}{c} (1 - e^{-\frac{c}{n}})$$

fonction de n.

A partir des courbes $\lambda(\sqrt{t})$ (figure III.25a), nous avons déterminé les constantes apparentes de vitesse initiale α, pour les différentes compositions n du mélange. La courbe $\alpha(n)$, ainsi obtenue, est présentée sur la figure III.29 ; on observe une cassure pour n = 14, définissant ainsi deux domaines :

- $n < 14$. La constante apparente de vitesse initiale α est proportionnelle à la composition n du mélange ; dans ce cas, l'oxyde de cobalt tapisse complètement l'oxyde de molybdène, il y a saturation.

- $n > 14$. La constante apparente α n'est plus proportionnelle à la composition du mélange n ; elle est indépendante de n. L'oxyde de molybdène n'est pas entièrement recouvert par l'oxyde de cobalt.

A partir de l'expression théorique $\alpha(n)$, essayons de retrouver la courbe expérimentale. $\alpha(n)$ dépend des paramètres c et K qui vont être déterminés expérimentalement.

- $\alpha = K$ quand $\frac{n}{c} >> 1$; le degré d'avancement obtenu est indépendant de n. La valeur de K trouvée sur la courbe expérimentale (figure III.29) est égale à 0,68.

$$- c = \frac{M_1}{3\ M_2\ \rho_1\ e_1\ Sg_2}$$

d'après les calculs précédents. Sa valeur est égale à 12 en prenant :

. pour M_1 et M_2 les masses molaires de Co_3O_4 et MoO_3 respectivement égales à 240.8 et à 143.94,

. pour ρ_1, la densité théorique de Co_3O_4 égale à 6 g/cm^3,

. pour Sg_2, la surface des grains de MoO_3, calculée à partir du rayon moyen de 158µm évalué expérimentalement sur clichés photographiques, égale à 40 cm^2/g .

. pour e_1, l'épaisseur d'un grain d'oxyde de cobalt, égale à 1,9µm. Elle correspond aux mesures effectuées sur clichés de microscopie électronique à balayage (de l'ordre du µm). Par contre, elle est supérieure aux mesures données par le "MALVERN AUTOSIZER 1.1" (égales à 0,3µm) ; mesures déterminées en plongeant les amas de Co_3O_4 dans un liquide dispersant les particules.

En prenant K = 0,68 et c = 12, la courbe théorique $\alpha(n)$ obtenue (figure III.29) rend bien compte de l'allure de la courbe expérimentale.

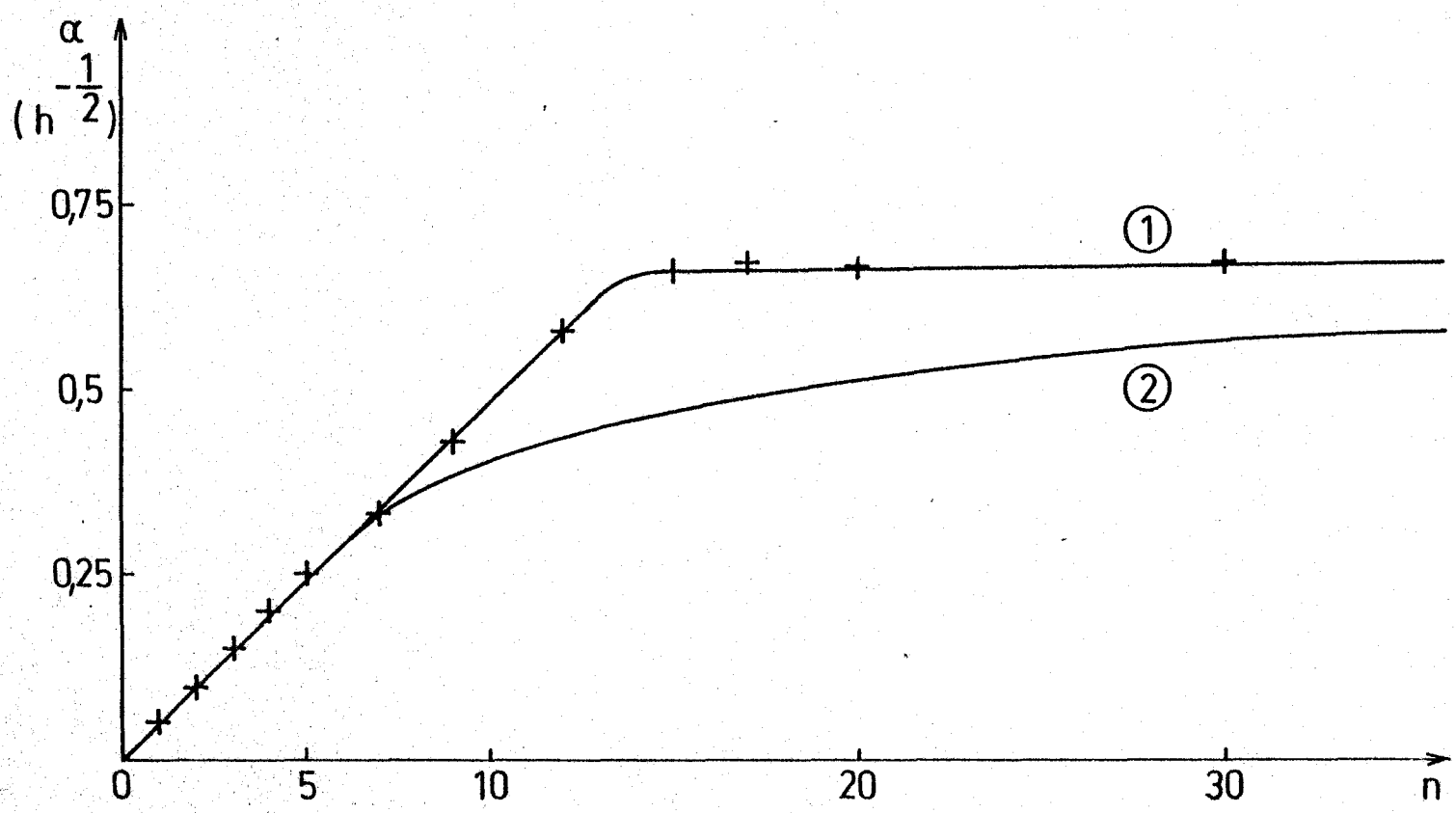


FIGURE III.29. - Variation de la constante de vitesse apparente α en fonction de la composition n

1 : courbe expérimentale

2 : courbe théorique

Au cours de l'étude de la réaction solide-solide entre $BaCO_3$ et TiO_2, deux cas limites (31) avaient été présentés pour expliquer les courbes $\lambda(n)$ ayant une forme analogue à celles que nous avons obtenues : soit les grains B tapissaient complètement les grains A (zone de saturation) et on obtenait la loi $\lambda = K.n$ soit la surface de A n'était pas saturée en grains B, et dans ce cas, on obtenait la loi λ = constante pour $n > n_{limite}$. Pour chacun des cas, les auteurs supposaient que la couche de B entourant A était d'épaisseur constante pour une valeur de n donnée. Le modèle présenté ci-dessus fait passer continuement de l'un de ces cas à l'autre.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'approfondir l'étude théorique des réactions solide-solide, en explicitant leurs mécanismes et les lois cinétiques correspondantes ; l'étude expérimentale de la synthèse du molybdate de cobalt à partir d'oxyde de cobalt Co_3O_4 et d'oxyde de molybdène MoO_3 illustre certains aspects de l'étude théorique proposée.

Deux types de mécanismes réactionnels ont été envisagés :

- le premier interprète la réaction entre deux oxydes sans émanation gazeuse

$$<AO> + <BO> \rightarrow <ABO_2>$$

- le deuxième met en jeu un autre mécanisme où interviennent des phénomènes d'oxydo-réduction

$$<AO> + <B_2O_3> \rightarrow <AB_2O_3> + \frac{1}{2}[O_2]$$

Une première approche de ces mécanismes est effectuée dans le cas de la symétrie plane ; ils prennent en compte la diffusion des défauts de structures prédominants (lacunes ou interstitiels de A ou de B) à travers le produit formé, assurant ainsi sa croissance. Le déplacement des interfaces réactionnels et les sens de diffusion des défauts sont donnés.

Cette étude est ensuite étendue au cas de la symétrie sphérique ; si le système est constitué de grains AO tapissés d'une poudre BO finement divisée, nous avons montré les résultats suivants :

*lorsque A diffuse par lacunes ou sous forme d'interstitiels à travers ABO_2, un évidement progressif se crée au centre des grains AO ; nous sommes alors en présence d'une réaction de coeur.

*lorsque B diffuse par lacunes ou sous forme d'interstitiels à travers ABO_2, aucun évidement n'apparaît.

*si A et B diffusent simultanément, l'étude se ramène à la superposition des deux cas précédents.

Pour chacun de ces schémas réactionnels, nous avons déterminé l'expression des lois cinétiques. L'analyse des travaux antérieurs de VALENSI puis de CARTER nous a permis de montrer que la loi proposée par ces auteurs correspondait au cas où B diffuse à travers ABO_2. L'étude des modèles (diffusion de A à travers ABO_2 avec "réaction de coeur" et diffusion simultanée de A et de B à travers ABO_2), dans le cas de la symétrie sphérique, a conduit à deux nouvelles relations entre le degré d'avancement λ et le temps t.

L'étude expérimentale a porté sur la réaction solide-solide,

$$<Co_3O_4> + 3\ <MoO_3> \rightarrow 3\ <CoMoO_4> + \frac{1}{2}\ [O_2]$$

elle a permis de dégager les conclusions suivantes :

- le processus limitant la vitesse de réaction est la diffusion.
- la loi cinétique expérimentale correspond au cas de la diffusion à contre-courant de cobalt et de molybdène, par lacunes ou sous forme d'interstitiels, à travers le molybdate de cobalt ; la diffusion d'ions molybdène à travers $CoMoO_4$ est confirmée par l'observation d'un évidement progressif des grains d'oxyde de molybdène. Les mécanismes réactionnels compatibles avec le type de semi-conducteur du molybdate de cobalt, déterminé expérimentalement, sont présentés.

Les lois cinétiques théoriques, déterminées précédemment, sont valables dans le cas de grains sphériques AO supposés tous identiques. L'influence des paramètres définissant la distribution de la taille des grains AO sur la loi cinétique par une loi de LAPLACE-GAUSS, est caractérisée par deux paramètres, le rayon moyen μ et l'écart type σ. Elle a conduit aux résultats suivants :

- pour des distributions granulométriques à μ_o constant, les courbes cinétiques $\lambda(t)$ obtenues sont très peu modifiées quand σ varie.

- par contre, pour un temps de réaction donné, le degré d'avancement λ est d'autant plus important que μ_{AO} est faible ; ceci est confirmé par l'influence de μ_{MoO_3} sur la vitesse de réaction de synthèse du molybdate de cobalt.

Les lois précédentes de diffusion dans des milieux sphériques se ramènent à une loi classique de diffusion dans des couches planes pour de faibles degrés d'avancement. Cette approximation nous a permis d'étudier, de façon simple, l'influence sur la vitesse réactionnelle, des paramètres décrivant l'empilement de fines particules BO à la surface des grains AO. Cet empilement, caractérisé par une loi de POISSON, représente assez bien la configuration des mélanges réactionnels entre l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3. Un tel modèle a permis de mettre en évidence l'influence de la taille des grains de MoO_3 et la composition du mélange. La relation entre la vitesse de début de réaction et la composition du mélange est donnée également.

Au cours de ce mémoire, l'étude théorique proposée a permis d'interpréter les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale de la réaction à l'état solide entre l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de molybdène MoO_3 ; elle peut s'appliquer à d'autres réactions de synthèse à l'état solide et permettre une meilleure connaissance de leurs mécanismes, de leurs lois cinétiques et des conditions d'obtention du produit final.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. JOURDAIN : La technologie des produits céramiques réfractaires, Gauthier-Villars, Paris, (1966)

(2) C.A. JOUENNE : Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septima, Paris, (1975)

(3) Ph. A.BATIST, C.J. KAPTEYNS, B.C. LIPPENS, G. SCHUIT, J. Catalysis, (1963), 7, 33

(4) F. LIGORATI, G. AGLIETTI, V.E. NOUA, German Offen, (1973), 2, 255, 225

(5) J. HABER, J. ZIOLKOWSKI, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1971), 19(8), 481

(6) R.P. RASTOGI, P. RAGHUNATH : J. Sci. Ind. Res., (1970), 29, 177

(7) R. LINDER, A. AKERSTROM : Z.Physik. Chem. (N.F.), (1956), 6, 162

(8) C. WAGNER : Z. Physik. Chem., (1936), Abt B 34, 309

(9) R.E. CARTER : J. Amer. Ceram. Soc. (1961), 44, 116

(10) P. REIJNEN : Sci. of Ceram., (1967), 3, 245

(11) B. BENGSTON, R. JAGITSCH : Ark. Kem. Mineralg., Geol., (1948), Ser A 24, 1

(12) D.L. BRANSON : J. Am. Ceram. Soc. (1965), 48, 591

(13) H. SCHMALZRIED : Z. Phys. Chem., (1962), 33, 111

(14) K. HAUFFE : Reaktionen und un ein festen stoffen, 2e edition, Springer, Berlin (1966)

(15) E. KOCH, C. WAGNER : Z. Physik. Chem. (1936), Abt B34, 317

(16) H. SCHMALZRIED : Ber. Dtsch. Keram. Ges., (1965), 42, 11

(17) H. SCHMALZRIED : Reactiv, Solids, Proc.Int.Symp. 6th, (1968), (Pub 1969), 551

(18) J. BESSON, M. AZZOPPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1972), 69, 375

(19) M. COURNIL, M. SOUSTELLE, G. THOMAS, Oxid . Metals (1979), 13(1), 89

(20) M. SOUSTELLE , C.R. Acad. Sci ,(1970), 270, 2032

(21) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE, C.R. Acad. Sci. (1972), 274 C, 1972

(22) M. LAMBERTIN, J.C. COLSON, D. DELAFOSSE, C.R. Acad. Sci. (1971), 272 C, 267

(23) F.A. KROGER , Chemistry of Imperfect Crystals - North Holland Publishing Company, Amsterdam (1964), p. 313

(24) P. BARRET, C.R. Acad. Sci., (1970), 272 C, 1917

(25) G. VALENSI, C.R. Acad. Sci., (1936), 202, 309

(26) R.E. CARTER , J. Phys. Chem. , (1961), 34, 2010

(27) W. JANDER, Z. Anorg. u. Allgem. Chem. (1927), 163, 1

(28) A.M. GINSTLING, B.I. BROUNSHTEIN : J.Appl. Chem. USSR (1950), 23, 1327

(29) Y. ADDA et J. PHILIBERT. La diffusion dans les solides. Tome I - Presses Universitaires de France (1966), p 160

(30) M.G. VIGIER, Applications Pratiques de Statistique Moderne - Eyrolles - Paris, (1972), p.3

(31) M. COURNIL, G. THOMAS, J. Thermal Analysis, (1979), 17, 435

(32) London WC2N 5JS Climax Molybdenum Compagny, Chemical Data Series, Bull. Cdb 4, (1962)

(33) E.N. LOSEY, D.K. MEANS, Molybdenum Catalyst Bibliography, Climax Molybdenum Cy, (1968)

(34) C.M. GUPTA, R.S. SAXENA , J. Indian Chem. Soc.,(1958), 35, 617

(35) J. HABER, J. Less Comm. Met., (1974), 36, 277

(36) F. TRIFIRO and al., J. Less Comm. Met., (1974), 36, 305

(37) A.W. ARMOUR and al., J. Less Comm. Met., (1974), 36, 361

(38) J.H. ASHLEY, P.C. MITCHELL, J.Chem. Soc., A, (1968), 2821 et A, (1969), 2730

(39) J. GRIMBLOT et al., Compt. Rend., (1973), 276 C, 331

(40) J.M. LIPSCH, Thèse, Eindhoven (Hollande), London, Climax Molybdenum Cy

(41) P.C.H. MITCHELL, The Chemistry of some hydrodesulfurisation catalysts, London, Climax Molybdenum Cy, (1967)

(42) WRIGHT, LUFF, J.Chem. Soc., (1878), 33, 534

(43) NATTA, SCHMIDT, Rend. Accad. Lincei, (1926), IV(6), 145

(44) ANDO, UMEMOTO, J. Am. Ceram. Soc., (1952), 35 (8)

(45) I. BARIN, O. KNACKE , Thermochimical properties of inorganic substances, Springer, Berlin (1973)

(46) PEBAL, Ann. (1856), 100, 257

(47) L. KIHLBORG, Arkiv Kemi, (1963), 21, 357, 417

(48) E. KING et al., U.S. Bur. Mines Rep. Invest., (1960), 5664

(49) K.K. KELLEY, U.S. Bur. Mines Bull., (1935), 383

(50) P. COURTINE, J.C. DAUMAS, C.R. Acad. Sci., (1969), 268, 1568

(51) J. HABER, J. NOWOK, J. ZIOLKOWSKI, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1973), 21(6), 479

(52) T.M. YANUSHKEVICH, V.M. ZHUKOVSKII, V.M. VST'YANTSEV, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, (1976), 21, 774

(53) G.W. SMITH, Acta Cryst., (1962), 15, 1054

(54) G.W. SMITH, J.A. IBERES, Acta Cryst., (1965), 19, 269

(55) V. COLEUILLE, Thèse, Lyon (1955)

(56) J.M. J.G. LIPSCH, G.C.A. SCHUIT, J. Catalysis, (1968), 12, 163

(57) P. COURTINE, P.P. CORD, G. PANNETIER, J.C. DAUMAS, R. MONTARNAL, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968), 12, 4816

(58) M. MARKOWSKA, J. ZIOLKOWSKI, Ann. Soc. Chim. Polonorum, (1972), 46, 1669

(59) B.L. DUBEY, Mrs LAKSHMI, DAS ISHWAR, BN TIWARI, Indian J. Pure Appl. Phys., (1978), 16, 1066

(60) C.A. HOGARTH, Phil. Mag., (1948), 39, 260

(61) G. THOMAS, P. CAUSSIN, "Colloque apport de l'informatique à l'analyse industrielle", (1979)

(62) T. BAK, J. HABER, J. ZIOLKOWSKI, Bull. Acad. Pol. Sci., (1971), vol XIX N°8, 489

(63) P. STAHELIN, P. BUSCH, Helv. Phys. Acta, (1950), 23, 530

(64) L.R. LE COUSTUMER, A. HUYSSER, J.P. BONNELLE, C.R. Acad. Sc.,(1974), 278 C, 989

(65) W. JANDER, Z. anorg.u.allgem. Chem., (1927), 163, 1

(66) W. KOMATSU, Proc. 5th Intern. Symp. Reactivity solids, (1964), 182

LISTE DE NOS PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LE SUJET

PUBLICATIONS.

Etude des formes allotropiques du molybdate de cobalt
(en coll. avec G. THOMAS)
Ann.Chim.Fr., 1981,6,513,23

Evaluation du degré d'avancement d'une réaction à l'état solide par diffraction de rayons X en chambre chauffante automatique
(en coll. avec G. THOMAS)
Actes du colloque rayons X Siemens, Montpellier, mai 1981

Lois cinétiques pour les réactions solide-solide.
(en coll. avec G. THOMAS)
Journal de Chimie-Physique, 1982,79(10),729-33

Modèle de réactions solide-solide avec réactions de coeur
(en coll. avec G. THOMAS)
Journal de Chimie-Physique (à paraître)

Influence de la granulométrie sur les lois cinétiques des réactions à l'état solide : Application au système Co_3O_4-MoO_3
(en coll. avec G. THOMAS)
Journal de Chimie-Physique (sous presse)

Loi de distribution de grains et synthèse à l'état solide : Application au système Co_3O_4-MoO_3
(en coll. avec G. THOMAS)
Journal de Chimie-Physique (sous presse)

Models for reactions in the solid-state when a vacancy annhilation occurs in the bulk.
(en coll. avec G. THOMAS)
Actes du Second European Conference on the Solid-State Chemistry, Eindhoven, juin 1982

COMMUNICATIONS.

Interprétations des courbes d'évolution en fonction de la composition du mélange pour la réaction solide-solide Co_3O_4-MoO_3.
(en coll. avec G. THOMAS)
Journées de la Société de Chimie-Physique, Saint-Etienne, mai 1981

Evaluation du degré d'avancement d'une transformation allotropique par diffraction de rayons X en chambre chauffante automatique.
(en coll. avec G. THOMAS)
Colloque rayons X SIEMENS, Montpellier, mai 1981

Nouvelles lois cinétiques pour les réactions solide-solide ; application au système solide-solide Co_3O_4-MoO_3
(en coll. avec G. THOMAS)
Journées de la Société de Chimie-Physique, Toulouse, mars 1982

Models for reactions in the solid-state when a vacancy annihilation occurs in the bulk.
(en coll. avec G. THOMAS)
Second European Conference on the Solid-State Chemistry, Eindhoven, juin 1982

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

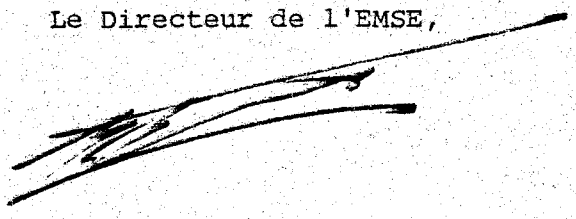
VU les rapports de présentation de M. BILLY et G. THOMAS

M. Dominique INGRAIN

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie minérale physique

Fait à Saint-Etienne, le 2 février 1983

Le Directeur de l'EMSE,



N° d'ordre : 35 C.I.

MOTS-CLÉS :

- réactions solide-solide
- lois cinétiques
- mécanismes
- granulométrie
- composition (du mélange réactionnel)
- molybdate de cobalt
- oxyde de cobalt
- oxyde de molybdène

RÉSUMÉ :

Les mécanismes des réactions solide-solide sont présentés en tenant compte de la diffusion des défauts prédominants. Les lois cinétiques correspondantes sont données dans le cas de grains AO tapissés d'une poudre BO finement divisée. L'influence de la distribution granulométrique des grains AO, de la répartition des particules BO à la surface de AO et de la composition du mélange sur la cinétique de formation du composé ABO_2 est examinée.

Cette étude théorique a permis de comprendre le mécanisme de la synthèse de $CoMoO_4$ à partir de Co_3O_4 et MoO_3 et d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus (courbes cinétiques, influence du rayon des grains de MoO_3, composition du mélange, conductivité et mesures de P.T.E. sur $CoMoO_4$).