



HAL
open science

Les expériences tests en cinétique hétérogène

Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Michel Soustelle. Les expériences tests en cinétique hétérogène. BALBAUD, F. ; DESGRANGES, C. ; DUHAMEL, C. ; MARCHETTI, L. ; MARTINELLI, L. ; MOLINS, ; R. PERRIN, S. ; ROUILLARD, F. Corrosion et protection des matériaux à haute température., Presses des Mines ISBN=978-2-911256-54-7, pp.167-177, 2011, Collection Sciences de la Matière. hal-00657528

HAL Id: hal-00657528

<https://hal.science/hal-00657528>

Submitted on 6 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES EXPERIENCES TESTS EN CINETIQUE HETEROGENE

M. SOUSTELLE

(ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES SAINT ETIENNE)

Les tests cinétiques sont des expériences particulières destinées à accepter ou refuser une hypothèse simplificatrice en vue de la modélisation de la réaction étudiée. Les tests présentés ici sont à effectuer dans l'ordre de leur présentation car un est peut dépendre du résultat du test précédent.

Le premier test qui doit être abordé est celui de la pseudo-stationnarité que nous ne présenterons pas ici puisqu'il fait l'objet d'un chapitre spécifique.

Les tests suivants s'appuient beaucoup, sur la méthode dite des « décrochements » que nous allons décrire au préalable.

1. METHODE DES DECROCHEMENTS

Cette méthode initiée à l'origine par A. Van Tiggelen et L. Vanreussel en 1955 et repris ensuite et décrit par Delmon [DEL 69] et Barret et Colson.

La méthode des « décrochements » consiste en un brusque changement de la valeur d'une grandeur intensive interne (température ou une pression partielle de gaz) au cours de la réaction et en examiner ses effets sur une courbe intégrale (thermogravimétrie, degré d'avancement – temps) ou dérivée (vitesse-temps ou vitesse-avancement).

Au point de décrochement D (Figure 1), la fonction spatiale a une certaine valeur ED. La réactivité à gauche est celle obtenue dans les conditions amont, appelées par Delmon les « conditions normalisées ». La réactivité aval, à droite du point D est celle dans les conditions physico-chimiques $i=1, 2, \text{ etc. } i$ avales.

La méthode suppose donc que la fonction spatiale est inchangée entre une mesure de vitesse faite à gauche et celle faite à droite du point D. Ceci est d'autant plus vrai, en conditions isotherme et isobare de chaque côté, que la fonction d'espace varie peu de part et d'autre de D, c'est à dire, sur le plan pratique, que la courbe cinétique se rapproche d'une droite dans la région du décrochement (Fig. 1). On minimise ainsi l'erreur expérimentale car on dispose ainsi d'un délai suffisant afin que la perturbation du signal inévitablement causée par le décrochement, puisse disparaître. En tout état de cause ce qui compte c'est l'importance de ce délai au regard de la durée totale d'une réaction, un intervalle de temps inférieur à 5% de cette durée est tout à fait acceptable (par exemple 10 minutes pour une expérience qui dure 4 heures).

REMARQUE : Nous venons de décrire en fait ce que l'on appelle le décrochement aval. Nous utiliserons également le décrochement amont dans lequel chaque expérience est commencée avec une valeur particulière $1, 2, \dots i$ de la variable et le décrochement conduit toutes les expériences à une même valeur de cette variable. La courbe « normalisée » se trouve alors en aval du décrochement.

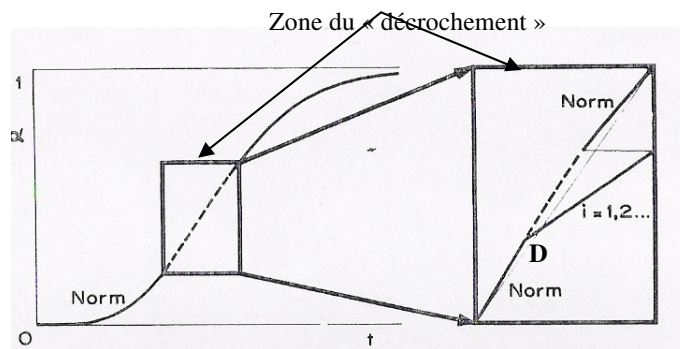


Figure 1.- Le principe du « décrochement »

2. TEST DU ΦE

Le test du ΦE [SOU 06a] a pour but de savoir si la réactivité r mesurée se met sous une forme du produit tel que [1], c'est-à-dire le produit d'une fonction ϕ des seules variables physico-chimiques intensives par une fonction d'espace E fonction des seules données texturales et finalement seule fonction du temps lors d'expérience isothermes et à pressions partielles des gaz constantes.

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P, \dots) \cdot E(t_1) \quad [1]$$

On sait (voir cours sur la pseudo-stationnarité du même auteur) que cela permet, en cas de test positif, de limiter la modélisation à des régimes à une étape déterminante ou éventuellement plusieurs avec la même fonction d'espace ; car il n'y a que dans ces régimes que la relation [1] est valable. De plus cette propriété permet la séparation des modèles physico-chimiques (qui modélise la fonction réactivité ϕ) et texturaux (qui modélisent la fonction d'espace E). (voir cours de Michèle Pijolat).

Ce test est effectué après celui de pseudo-stationnarité car il n'est valable que si le premier est satisfait.

On utilise la méthode de décrochements aval. On effectue une première expérience (Figure 2) dans des conditions T, P et à un instant donné t_1 , on bascule dans des conditions T' et P' . On effectue ensuite une seconde expérience, identique à la première mais le même décrochement est effectué pour un temps différent t_2 . Si le test est satisfait on doit avoir :

$$\frac{r(t_1)}{r'(t_1)} = \frac{\phi(T, P, \dots) E(t_1)}{\phi(T', P', \dots) E(t_1)} = \frac{\phi(T, P, \dots)}{\phi(T', P', \dots)} \quad [2]$$

$$\frac{r(t_2)}{r'(t_2)} = \frac{\phi(T, P, \dots)E(t_2)}{\phi(T', P, \dots)E(t_2)} = \frac{\phi(T, P, \dots)}{\phi(T', P, \dots)} \quad [3]$$

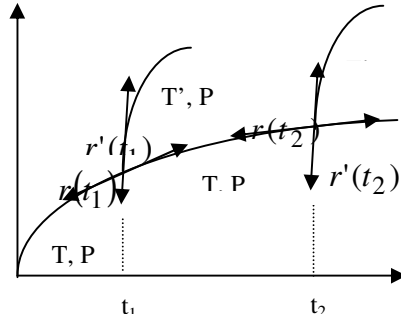


Figure 2. Principe du test du ΦE

Ainsi le rapport de la vitesse à droite à la vitesse à gauche du décrochement ne doit pas dépendre du temps. Pour vérifier le test on portera donc ce rapport en fonction de l'avancement et on doit obtenir une horizontale.

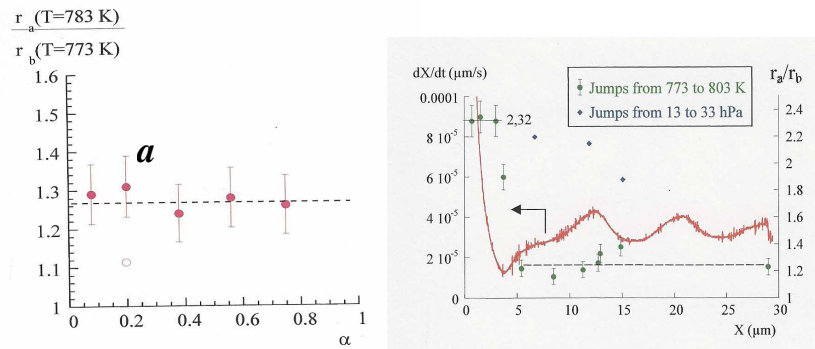


Figure 3. Test du ϕE a) pour l'oxydation du magnésium par l'oxygène ; b) pour l'oxydation du zircaloy 4 par la vapeur d'eau

La figure 3a) montre une telle courbe lors de l'oxydation du magnésium solide par l'oxygène [SUR 98], le test est correctement vérifié, on pourra donc chercher un régime déterminé par une étape élémentaire pour caractériser cette réaction. Effectivement une

loi linéaire déterminée par une réaction d'interface externe rend compte correctement des courbes cinétiques et de l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse.

La figure 3b) obtenue pour l'oxydation du zircaloy par la vapeur d'eau [TUP 02] confirme bien le test pour la période pré-transition. Le test n'est pas correctement suivi après cette transition et on constate que le rapport des vitesses subit une très forte diminution à la transition cinétique.

La figure 4 donne le résultat de ce test [SUR 98] dans le cas de l'oxydation sélective du magnésium dans l'alliage Al5%Mg liquide. Le test est bien suivi mais deux zones sont nettement décelées pour le rapport des vitesses. Cette différence a été attribuée à deux sortes d'oxygène adsorbée, probablement due à des différences de morphologie des particules de MgO formées dans le premier et le second domaine.

REMARQUE : En fait pendant la réaction la concentration du magnésium diminue dans le liquide du fait de la consommation sélective de cet élément et cependant le test est satisfait alors que la réactivité dépend de la concentration en magnésium. Cela signifie que dans l'expression de cette réactivité la variable concentration en magnésium est séparée et que l'on peut écrire :

$$\phi\{T, p, [Mg]\} = \phi(T, P) \cdot h\{[Mg]\} \quad [4]$$

Ainsi dans les rapports des vitesses le terme de concentration en magnésium, qui dépend du temps, est éliminé.

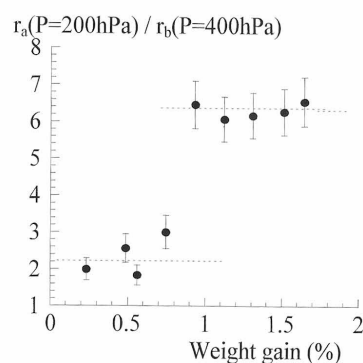


Figure 4. Test du ϕE dans le cas de l'oxydation par l'oxygène du magnésium dans l'alliage Al5%Mg liquide

3. TEST DU MODELE A UN OU DEUX PROCESSUS

Il s'agit de savoir si la modélisation morphologique (voir cours de Michel Pijolat) devra faire intervenir un modèle à un ou deux processus. Le test [SOU 06b] est basé sur des décrochements amonts. Il repose sur la propriété suivante : dans le cas d'un modèle à un

seul processus la vitesse à un instant donné ne dépend que des valeurs des variables à cet instant, alors que dans un modèle de germination – croissance à deux processus les évolutions antérieures de ces variables influent sur la vitesse.

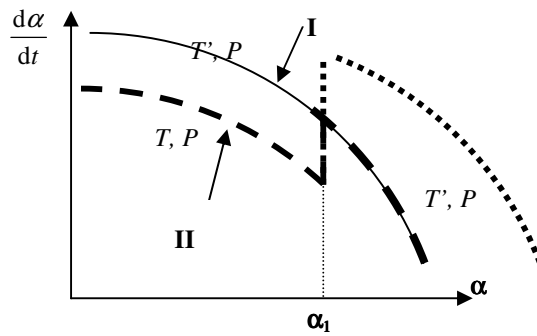


Figure 5. Principe du test du choix du type de modèle morphologique

Une première expérience est effectuée dans des conditions T'P, on obtient la courbe de vitesse I (Figure 5). Une deuxième expérience est commencée dans des conditions T, P différentes des précédentes et donne la courbe II. Puis, pour un certain degré d'avancement, on procède à un décrochement pour ramener les conditions en T et P. deux cas peuvent alors se produire :

- la courbe de vitesse après décrochement rejoint la courbe I obtenue avec les conditions initiales T'P alors un modèle à un seul processus sera suffisant ;
- la courbe de vitesse après décrochement s'écarte de la courbe I, un modèle à deux processus sera nécessaire.

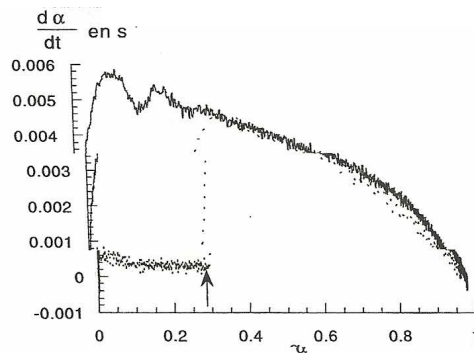


Figure 6. Test de recherche du modèle morphologique à un ou deux processus lors de l'oxydation du magnésium

La figure 6 montre, dans le cas l'oxydation du magnésium [SUR 98] un modèle morphologique à un seul processus sera suffisant, effectivement le modèle à germination instantané satisfait correctement les résultats expérimentaux.

La figure 9 montre qu'il en est de même lors de l'oxydation du zircaloy 4 par l'oxygène [TUP 02] avant la transition cinétique.

S'il est normal, comme nous l'avons vu de trouver des réactions à un seul processus (germination instantanée ou germes préexistants) dans le cas de la formation d'oxydes métalliques à partir des métaux, ceci n'est pas toujours le cas dans d'autres types de réaction comme le montre l'exemple de la figure 7 ;

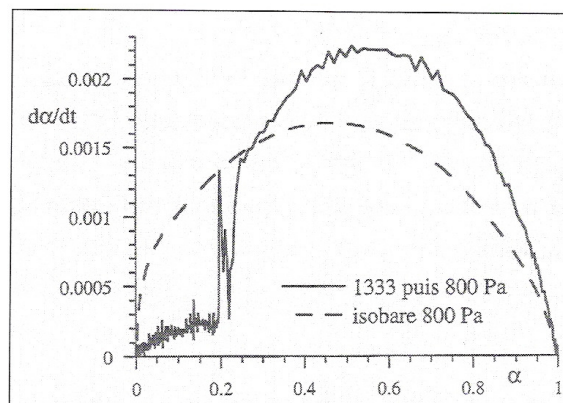


Figure 7. Exemple de la nécessité d'un modèle à deux morphologique processus

4. TEST DE RECHERCHE DE LA SEPARATION D'UNE VARIABLE

Nous signalerons ici une série de test qui sont très rarement exécutés et qui sont pourtant d'un grand intérêt pour une modélisation. Il apparaît en effet très intéressant en vue de la modélisation de savoir si les variables de la vitesse, à priori la température, les pressions partielles, le degré d'avancement sont séparées c'est-à-dire si la vitesse peut se mettre sous la forme d'un produit de plusieurs fonctions, chacune d'une seule variable, c'est-à-dire que la vitesse s'écrirait sous la forme :

$$r = f(P_i, T, \alpha) = g(P_i) \cdot h(T) \cdot m(\alpha)$$

[5]

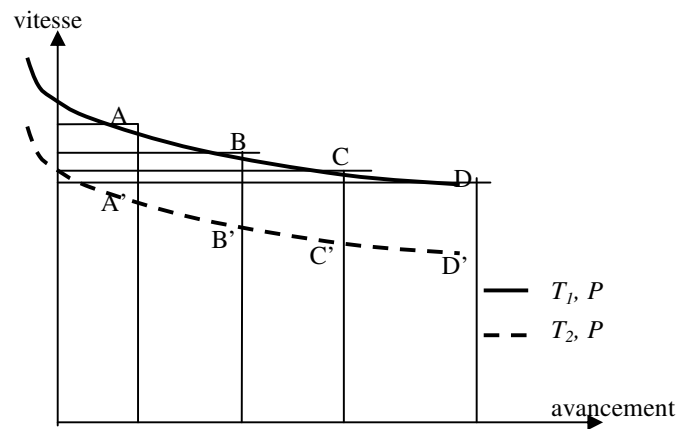


Figure 8. Courbes expérimentales pour deux couples de pression et température

On s'appuie pour cette recherche sur le théorème des variables séparées [SOU06a].

Supposons que l'on souhaite savoir si la variable température est une variable séparée. Pour cela on va tracer deux courbes expérimentales vitesse – avancement à deux températures différentes (Figure 8).

A partir de la courbe à P et T_1 , on choisit quatre avancements (suffisamment écartés les uns des autres) il leur correspond quatre points A, B, C et D sur la courbe et quatre valeurs de la vitesse. Avec les mêmes valeurs de l'avancement on obtient quatre autres points A', B', C' et D' sur la courbe à T_2 et P et quatre nouvelles valeurs de la vitesse.

Sur un système d'axe vitesse – température (Figure 9) on porte à la température T_1 les points A, B, C et D correspondant aux vitesses de ces points sur la figure précédente et de même à la température T_2 pour les points A', B', C' et D'.

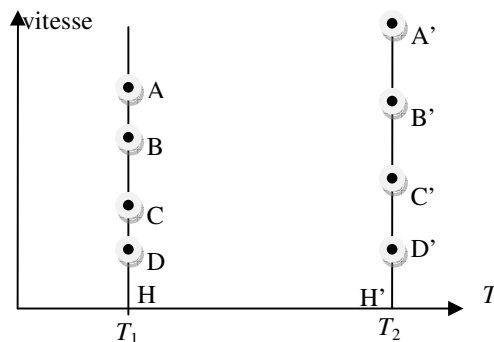


Figure 9. Détermination de la séparation de la variable T

Si la température est une variable séparée, les couples de points A et A' , B et B', C et C' et D et D' appartiennent à quatre courbes qui se déduisent les unes des autres par des affinités orthogonales d'axe celui de la température et de direction l'axe de vitesse, c'est-à-dire que l'on doit avoir entre les distances des différents égalités suivantes:

$$\frac{HA}{HB} = \frac{H'A'}{H'B'} \quad \frac{HA}{HC} = \frac{H'A'}{H'C'} \quad \frac{HA}{HD} = \frac{H'A'}{H'D'} \quad [12]$$

Les couples de points A et A', B et B', C et C', D et D' appartiennent à des courbes iso- α isobares dans le système d'axe $v(T)$.

On a ainsi testé la température entre les courbes à 490 et 520°C données par la figure 6 [TUP02] sur l'oxydation du zircaloy 4 par l'oxygène. Le tableau 1 donne des rapports de vitesses obtenus à différentes épaisseurs de la couche formée qui sont pratiquement égaux sur une même ligne, aux incertitudes près, donc la température est une variable séparée dans l'expression de la vitesse.

TABLEAU 1 : SEPARATION DE LA TEMPERATURE DANS L'OXYDATION DU ZIRCALOY 4		
RAPPORT DES VITESSES	490°C	520°C
$v(e=0,5)/v(e=1)$	2,8	3,2
$v(e=0,5)/v(e=1,5)$	6,6	6,0
$v(e=0,5)/v(e=1,75)$	10,0	9,6

BIBLIOGRAPHIE

- [DEL69] B.Delmon : « *Introduction à la cinétique hétérogène* », Edition Technip ;Paris (1969)
- [SOU06b] M.Soustelle : « *Cinétique hétérogène* », Hermès, Paris, 2, (2006) 155-159
- [SOU06c] M.Soustelle : « *Cinétique hétérogène* », Hermès, Paris, 2, (2006) 159-160
- [SUR 98] K.Surla : « *Oxydation d'un alliage liquide aluminium magnésium, méthodologie de détermination des mécanismes à partir d'expériences non nécessairement reproductibles* », Thèse Doctorat ; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne ; (1998)
- [TUP 02] M.Tupin : « *Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : zircaloy 4 et ZrNbO, sous oxygène et vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants.* », Thèse Doctorat ; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne ; (2002)