

Journée « Réactivité des Solides Divisés »

SAINT-ETIENNE - 27 Juin 2002

## **PROCESSUS ET RÉACTIVITÉ :**

**Mécanismes réactionnels de la croissance**

**Étapes aux interfaces**

**Réactivité en géométrie plane**

Alain Galerie

Laboratoire de Thermodynamique et de Physicochimie Métallurgiques

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

## PLAN

- Introduction ; choix du système d'étude  $M - MO - O_2$
- Localisation des étapes élémentaires
- Défauts ponctuels de structure ; notation quasi-chimique
- Écriture des étapes élémentaires
- Équilibre et vitesse des étapes élémentaires
- Régimes cinétiques purs
- Régimes cinétiques mixtes
- Un cas complexe : oxydation par  $H_2O$
- Conclusions

# 1. INTRODUCTION

## CHOIX DU SYSTEME D'ÉTUDE

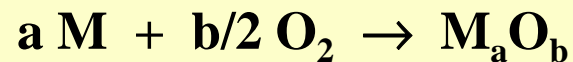
$$\mathcal{R} = \rho \times \phi$$

Réactance = réactivité  $\times$  fonction d'espace

(Vitesse globale = vitesse intrinsèque  $\times$  évolution géométrique)

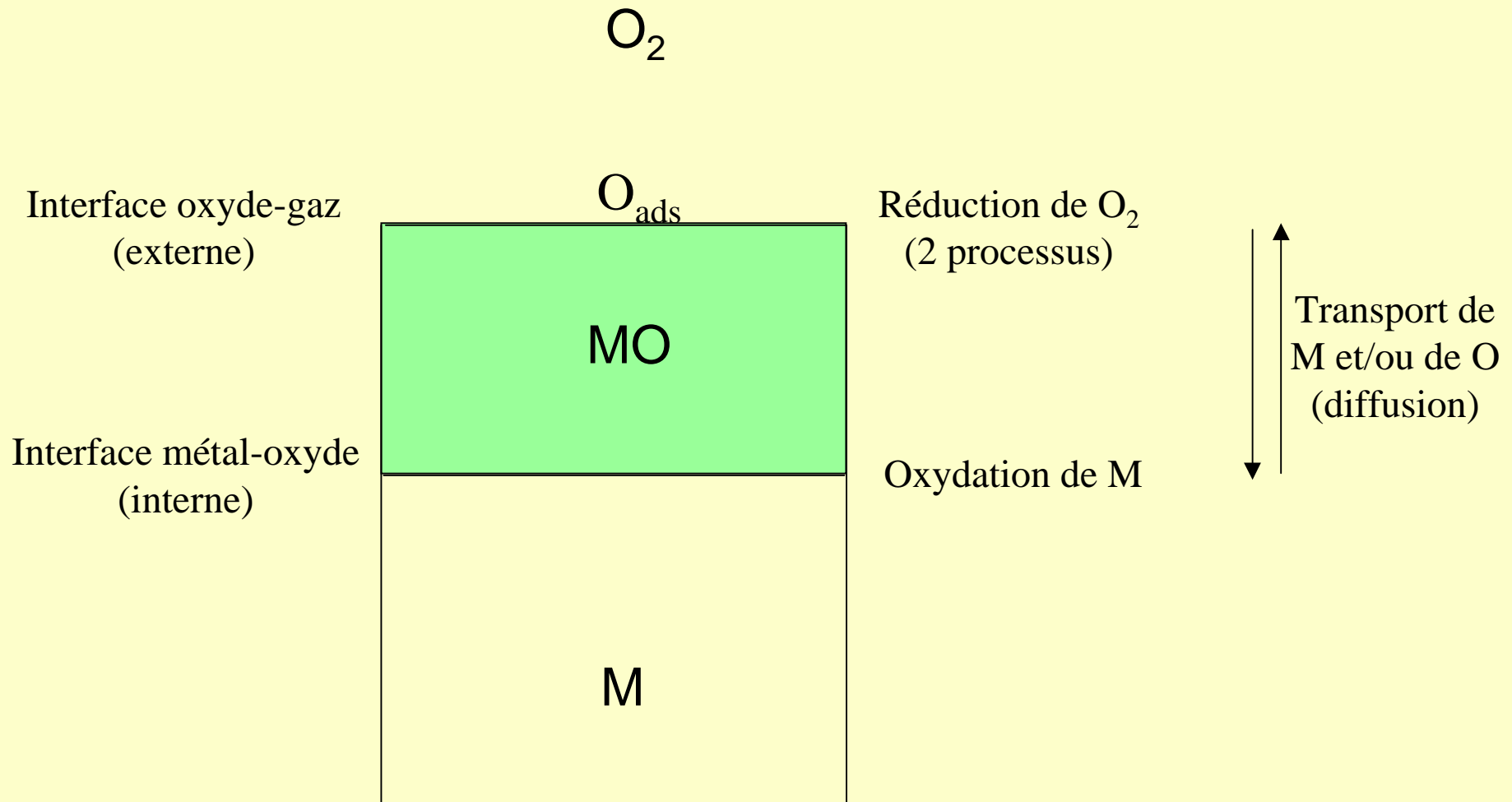
Le présent exposé ne considère que des transformations se déroulant à aires réactionnelles constantes. La seule fonction d'espace qui peut varier dans le temps est l'épaisseur du produit formé.

Systeme choisi pour l'étude :

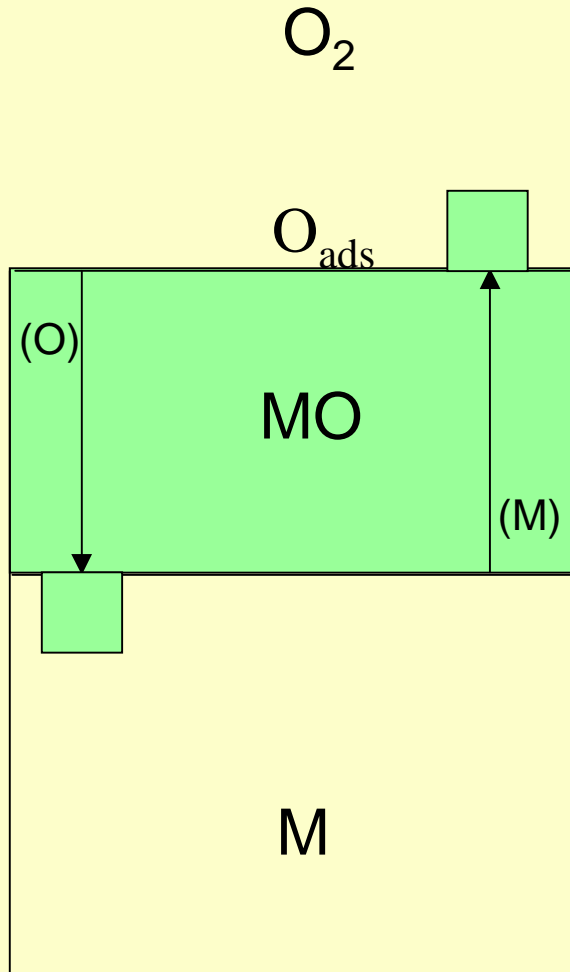


- Solide-gaz
- 4 phases ( $\text{M}_s$ ,  $\text{MO}_s$ ,  $\text{O}_{2g}$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$  ou  $\text{O}_{2\text{ads}}$ )
- Interfaces  $\text{S}_1$ - $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_2$ -adsorbat, adsorbat-gaz

## 2. LOCALISATION DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES



## SENS DE CROISSANCE DE L'OXYDE



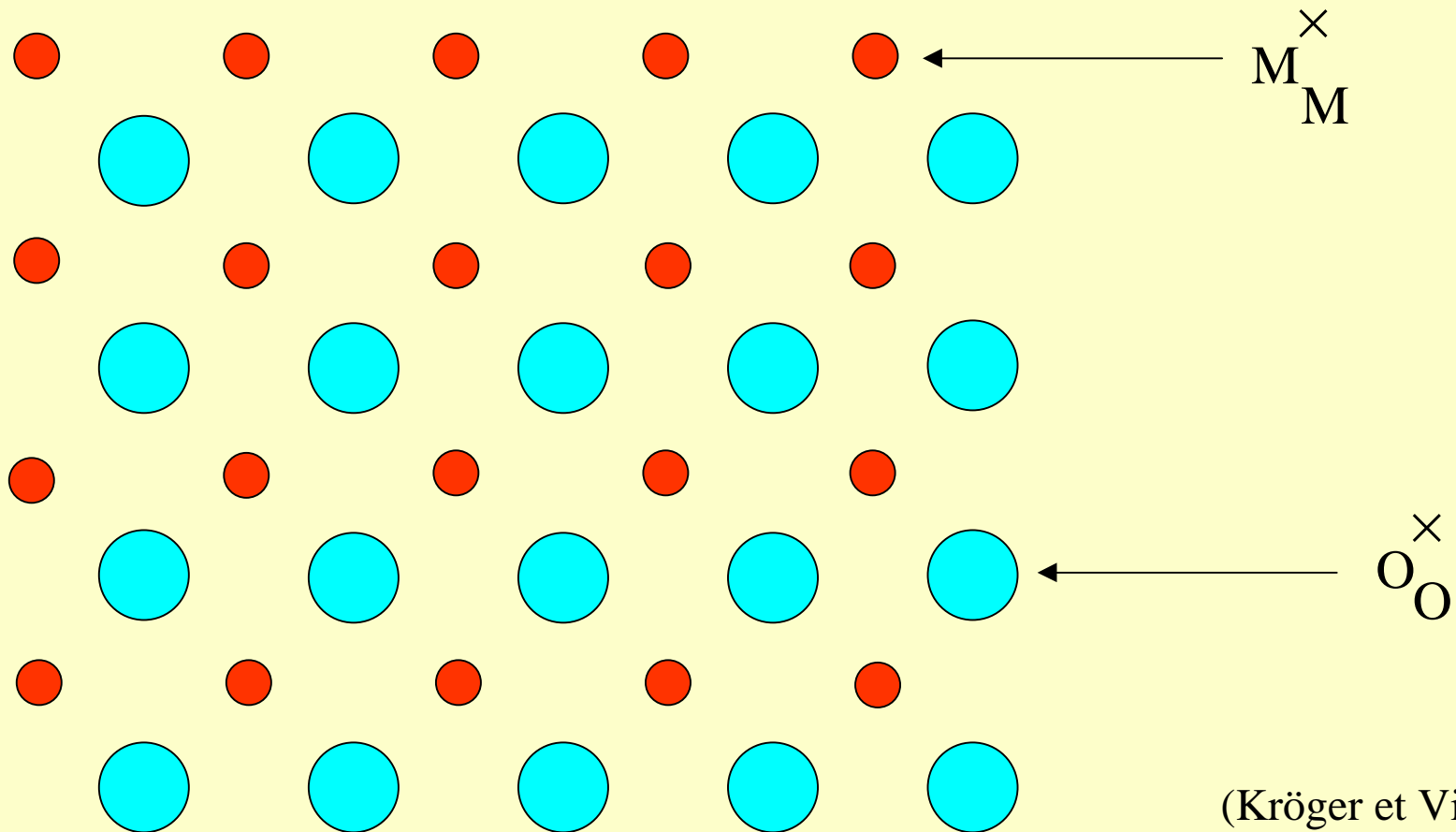
Croissance « interne » (« externe »)

Croissance centrifuge (centripète)

Croissance anionique (cationique)

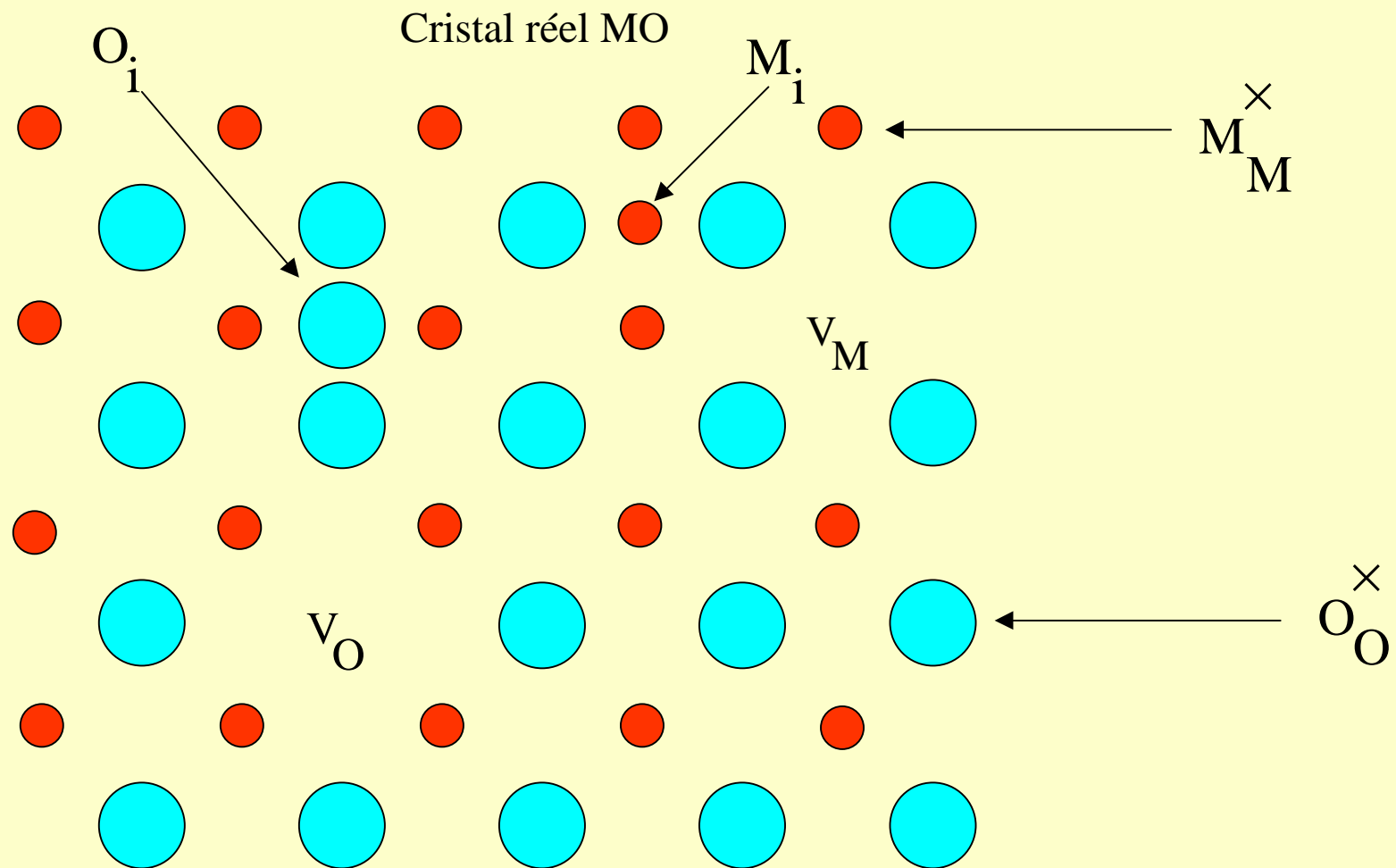
### 3. DÉFAUTS PONCTUELS – NOTATION

Cristal parfait MO



(Kröger et Vink)

### 3. DÉFAUTS PONCTUELS – NOTATION

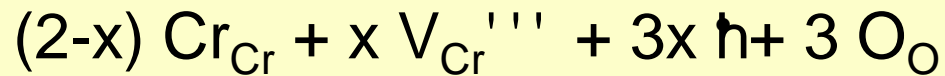


# ÉLÉMENTS DE STRUCTURE POSSIBLES DE L'OXYDE NiO

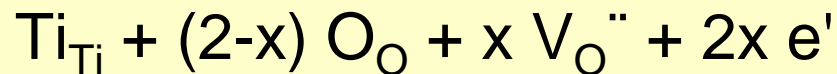
Eléments normaux		Défauts de substitution	
Cation nickel	Anion oxyde	Ion chromique en site nickel	Ion sulfure en site oxyde
$Ni_{Ni}^{\times}$	$O_O^{\times}$	$Cr_{Ni}^{\bullet}$	$S_O^{\times}$
Défauts interstitiels		Défauts lacunaires	
Cation nickel interstitiel	Anion oxyde interstitiel	Lacune cationique	Lacune anionique
$Ni_i^{\bullet\bullet}$	$O_i^{\prime\prime}$	$V_{Ni}^{\prime\prime}$	$V_O^{\bullet\bullet}$

## Formule des composés non stœchiométriques : Prédominance d'un seul défaut ponctuel

- *Lacunes cationiques :  $Cr_{2-x}O_3$*



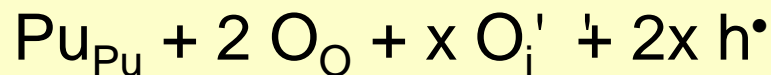
- *Lacunes anioniques :  $TiO_{2-x}$*



- *Interstitiels cationiques :  $Be_{1+x}O$*



- *Interstitiels anioniques :  $PuO_{2+x}$*



## 4. ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES

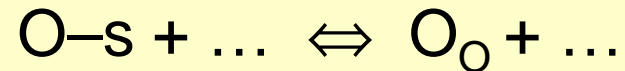
- Identifier, pour chaque processus, l'interface mise en jeu
- Identifier les espèces principales et intermédiaires (réactifs et produits)
- Traduire les trois bilans : matière, charges, sites
- Vérifier le bilan global de la transformation comme la somme de toutes les étapes élémentaires

# ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES :

## 1. CHIMISORPTION

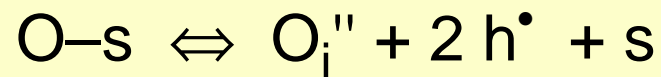
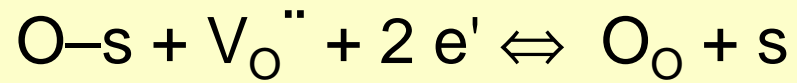
- Simple :  $O_2 + s \rightarrow s-O_2$
- Dissociative :  $O_2 + 2 s \rightarrow 2 O-s$
- Associative :  $2 NO + s \rightarrow s-N_2O_2$
- Avec libération d'espèce gazeuse :  $CO_2 + s \rightarrow O-s + CO$
- Avec libération d'espèces adsorbées sur le même type de site de surface :  
 $H_2S + 3 s \rightarrow s-S + \rightarrow 2 H-s$
- Avec libération d'espèces adsorbées utilisant chacune un site de surface différent :  
 $COS + s_1 + s_2 \rightarrow S-s_1 + \rightarrow CO-s_2$

## ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES : 2. RÉACTION INTERFACIALE EXTERNE

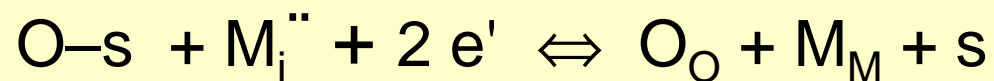
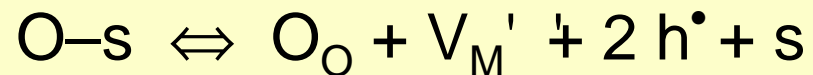


(incorporation de l'oxygène dans l'oxyde)

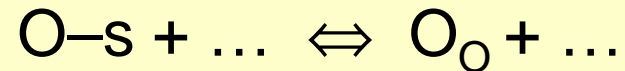
- *Sans création d'UC :*



- *Avec création d'UC :*

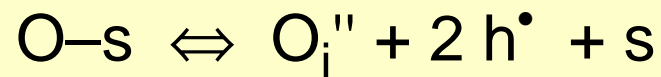
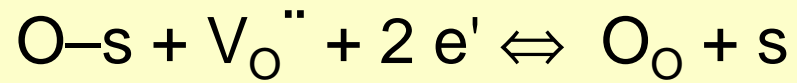


## ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES : 2. RÉACTION INTERFACIALE EXTERNE

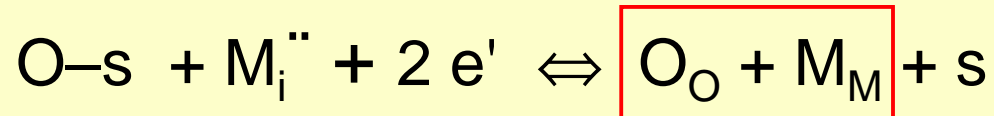
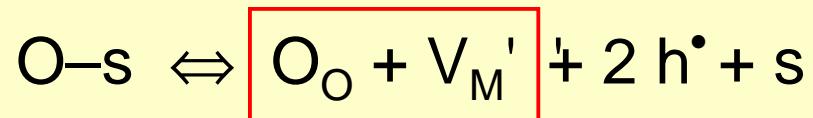


(incorporation de l'oxygène dans l'oxyde)

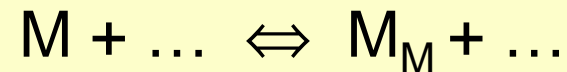
- *Sans création d'UC :*



- *Avec création d'UC :*

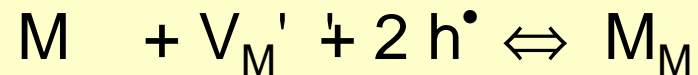


## ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES : 3. RÉACTION INTERFACIALE INTERNE

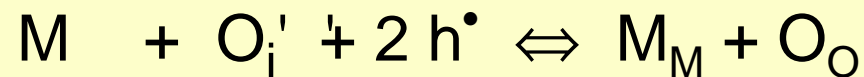
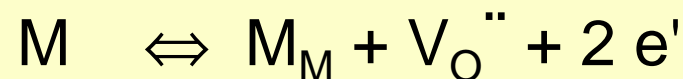


(incorporation de l'élément métallique dans l'oxyde)

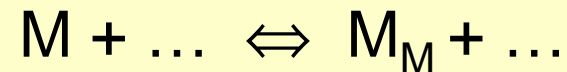
- *Sans création d'UC :*



- *Avec création d'UC :*

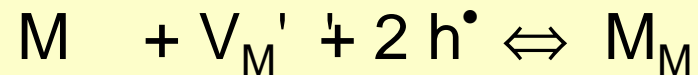


## ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES : 3. RÉACTION INTERFACIALE INTERNE

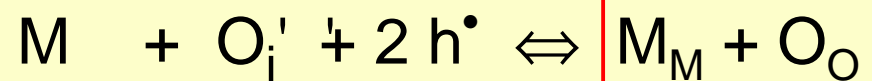
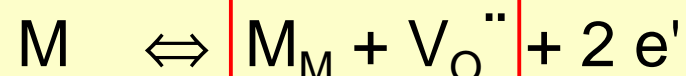


(incorporation de l'élément métallique dans l'oxyde)

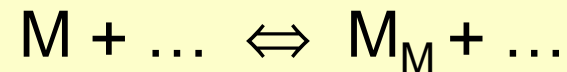
- *Sans création d'UC :*



- *Avec création d'UC :*

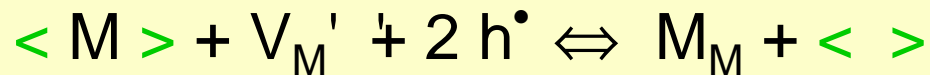
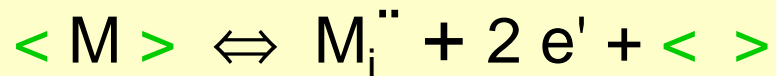


## ÉCRITURE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES : 3. RÉACTION INTERFACIALE INTERNE

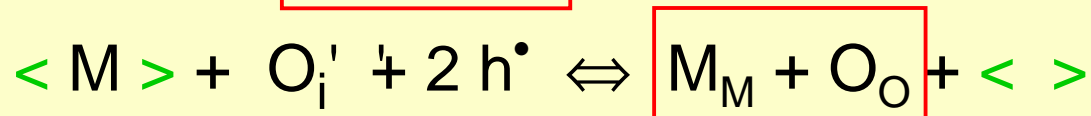
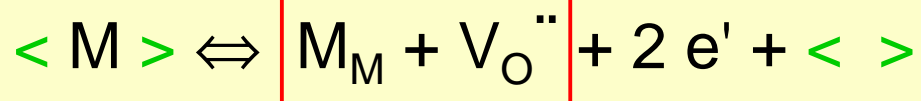


(incorporation de l'élément métallique dans l'oxyde)

- *Sans création d'UC :*



- *Avec création d'UC :*



## 5. ÉQUILIBRE ET VITESSE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES

**EQUILIBRE** : Constante d'équilibre selon Guldberg et Waage :

$$K_{P,T} = \prod_{i=1}^n (a_i)_{eq}^{v_i}$$

Solutions idéales :

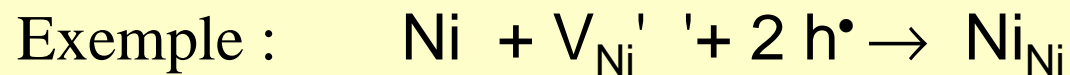
$a_{ENR} = 1$	$a_{O-s} = \theta \quad (= s / s_0)$
$a_{\delta} = x_{\delta}$	$a_{O_2} = P_{O_2} / P^{\circ}$

## 5. ÉQUILIBRE ET VITESSE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES

### VITESSE :

Processus d'interface :

$$v = \mp \frac{d[X]}{A \cdot dt} = k' \prod_{i=1}^n (a_{r_i})^{v_i} - k'' \prod_{j=1}^m (a_{p_j})^{v_j}$$



$$d\text{Ni}/A dt = k' V_{\text{Ni}}'' [h^\bullet]^2 - k' ' '$$

## 5. ÉQUILIBRE ET VITESSE DES ÉTAPES ÉLÉMENTAIRES

### VITESSE :

Processus d'interface :

$$v = \mp \frac{d[X]}{A \cdot dt} = k' \prod_{i=1}^n (a_{ri})^{v_i} - k'' \prod_{j=1}^m (a_{pj})^{v_j}$$

Diffusion :

$$J_{\delta^z} = -\frac{1}{\Omega} (z+1) D_{\delta^z} \frac{dx_{\delta^z}}{dy} \quad (\text{WAGNER})$$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

### Définition

En régime cinétique pur, une seule étape possède des constantes de vitesses bien inférieures à celles de tous les autres.

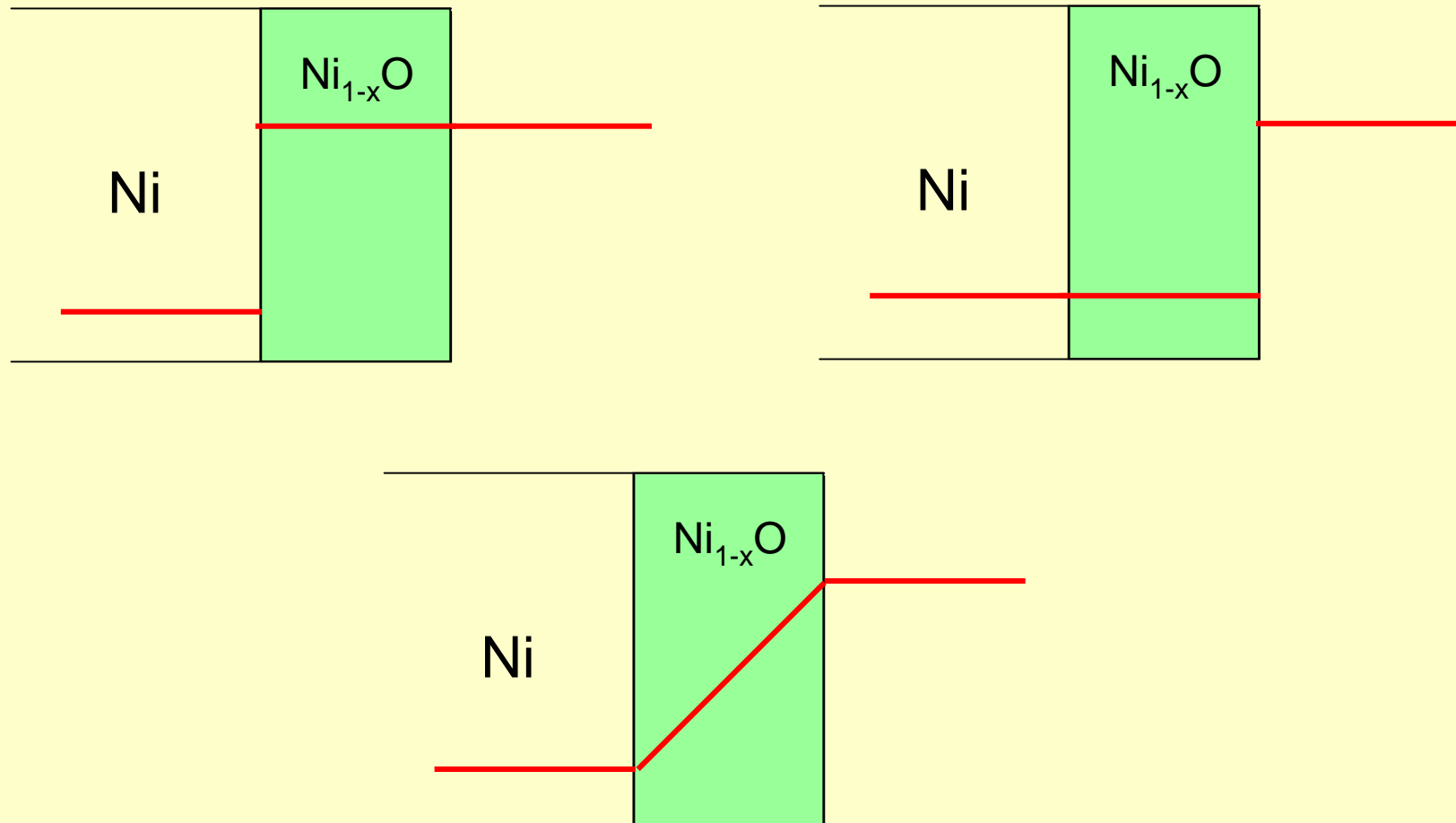
Ou

Une transformation dont toutes les étapes élémentaires sont à l'équilibre, sauf une seule, se déroule en régime cinétique pur.

*Le processus qui n'est pas à l'équilibre est le processus limitant*

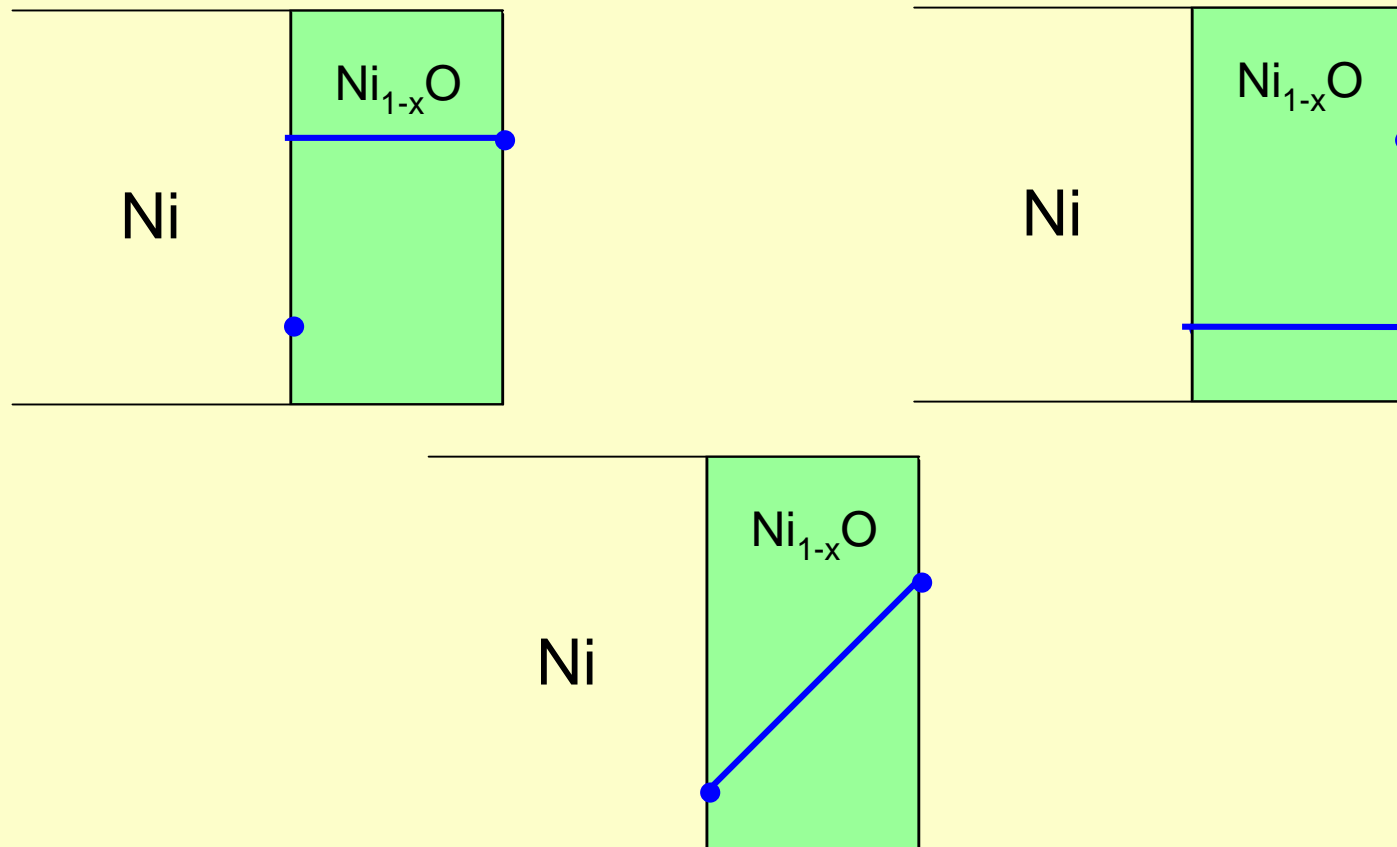
## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

**Schématisation de la discontinuité du potentiel chimique de l'oxygène selon la localisation de l'étape limitante**



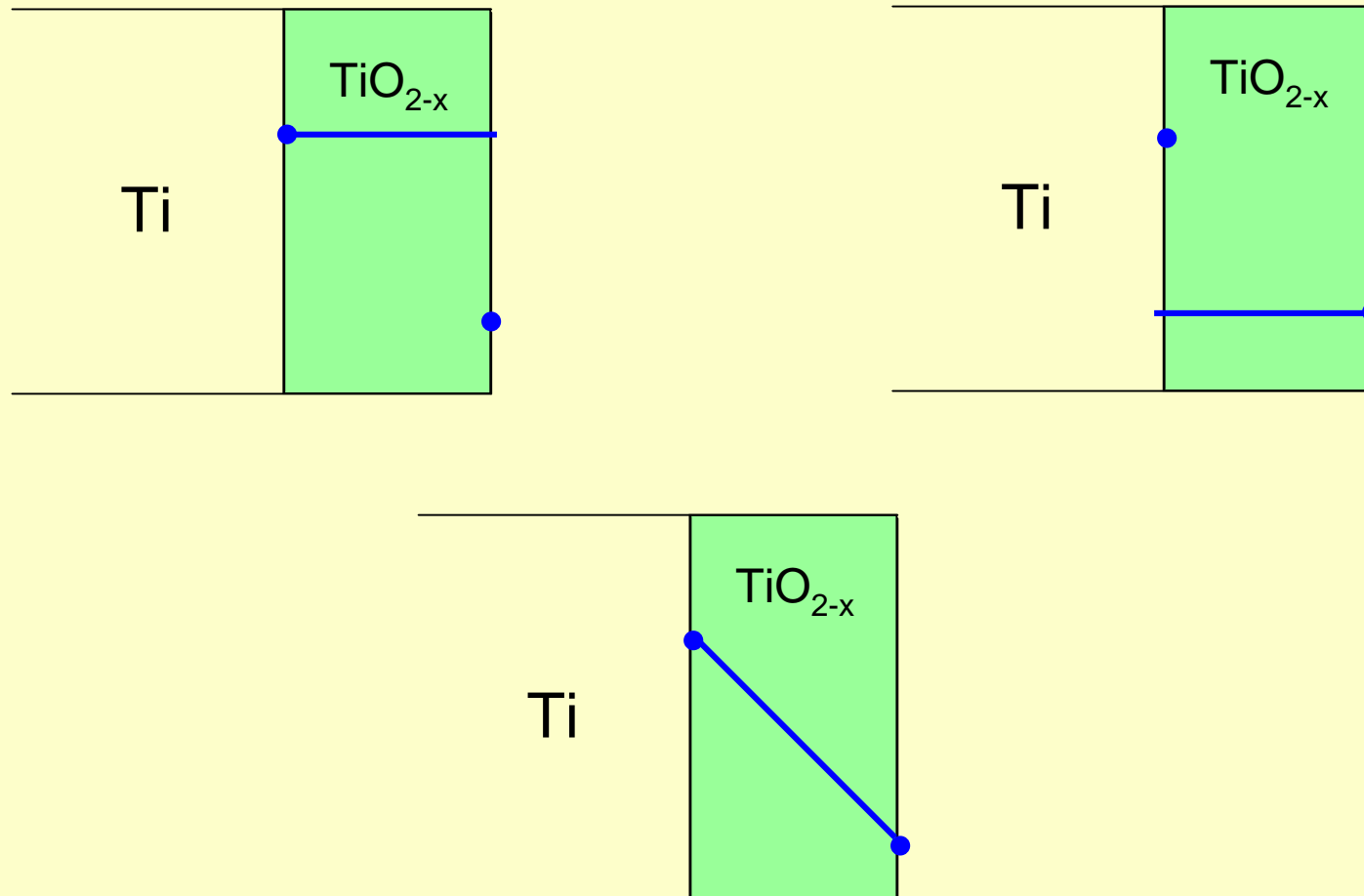
## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Schématisation de la discontinuité de l'activité du défaut  $V_{Ni}$  selon la localisation de l'étape limitante au cours de la croissance de  $Ni_{1-x}O$



## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Schématisation de la discontinuité de l'activité du défaut  $V_O$  selon la localisation de l'étape limitante ( $TiO_{2-x}$ )



## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

### Calcul de la vitesse

- Poser l'expression de la vitesse de l'étape limitante
- Ecrire les constantes d'équilibre de toutes les autres étapes
- Exprimer les activités des intermédiaires réactionnels en fonction de ces constantes
- Remplacer dans l'expression de la vitesse.

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

**Calcul de la vitesse :**

**Exemple de la croissance de PbO en régime pur de demi-réaction externe**

**HYPOTHÈSES :**

- PbO compact et adhérent à Pb
- PbO s.c. type  $p$  à lacunes de cations
- Défaut prédominant lacune doublement chargée
- Chimisorption dissociative de l'oxygène

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe

- $O_2 + 2 s \rightleftharpoons 2 O-s$  ÉQUILIBRE ( $K_s$ )
- $O-s \rightarrow O_o + V_{Pb}'' + 2 h^\bullet + s$  LIMITANT ( $k', k''$ )
- $\langle Pb \rangle + V_{Pb}' + 2 h^\bullet \rightleftharpoons Pb_{Pb} + \langle \rangle$  ÉQUILIBRE ( $K_j$ )

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

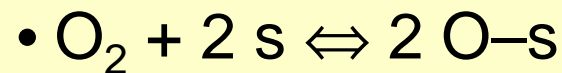
Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe

- $O_2 + 2 s \rightleftharpoons 2 O-s$   $K_s = \frac{\theta^2}{P \times (1-\theta)^2}$
- $O-s \rightarrow O_O + V_{Pb}'' + 2 h^\bullet + s$   $v = k'\theta - k''[V_{Pb}''] [h^\bullet]^2 (1-\theta)$
- $\langle Pb \rangle + V_{Pb}' + 2 h^\bullet \rightleftharpoons Pb_{Pb} + \langle \rangle$   $K_i = \frac{1}{[V_{Pb}'] [h^\bullet]^2}$

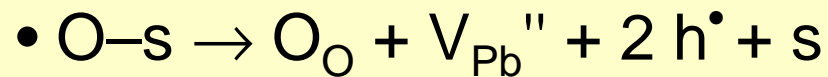
## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

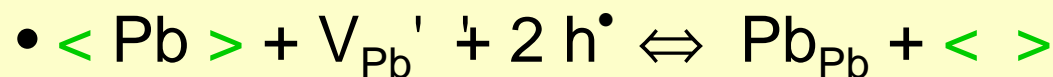
Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe



$$K_s = \frac{\theta^2}{P \times (1-\theta)^2}$$



$$v = k'\theta - k''[V_{Pb}''] [h^\bullet]^2 (1-\theta)$$

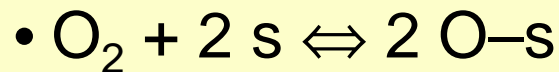


$$K_i = \frac{1}{[V_{Pb}'] [h^\bullet]^2}$$

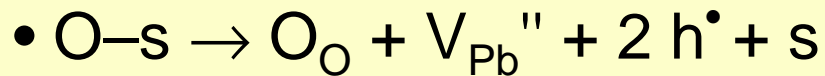
## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

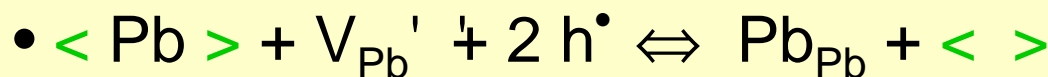
Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe



$$K_s = \frac{\theta^2}{P \times (1-\theta)^2}$$



$$v = k' \theta - k'' [V_{Pb}'' ] [h^\bullet]^2 (1-\theta)$$

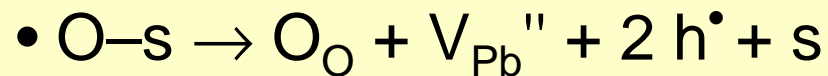
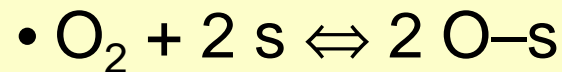


$$K_i = \frac{1}{[V_{Pb}'] [h^\bullet]^2}$$

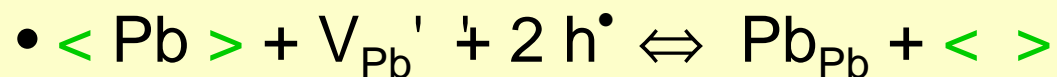
## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe



$$v = k' \frac{\sqrt{K_s P}}{1 + \sqrt{K_s P}} - k'' K_i \frac{1}{1 + \sqrt{K_s P}}$$



## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

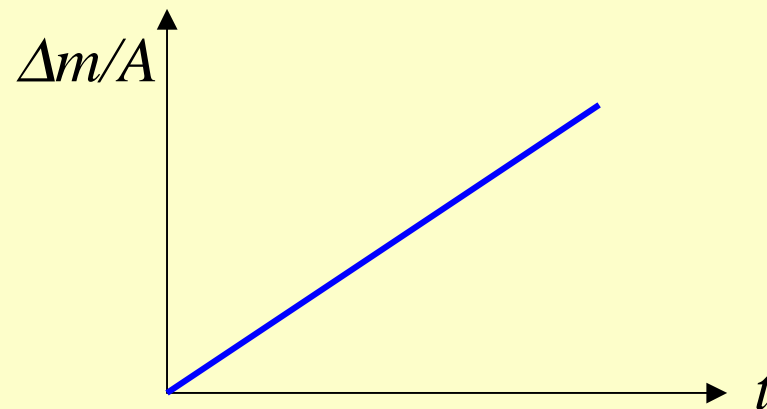
Calcul de la vitesse :

Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de demi-réaction externe

$$v = k' \frac{\sqrt{K_s P}}{1 + \sqrt{K_s P}} - k'' K_i \frac{1}{1 + \sqrt{K_s P}}$$

Loi cinétique linéaire :

$$\Delta m/A = k_l \times t$$



## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Approximation « loin de l'équilibre »

$$v = k' \frac{\sqrt{K_s P}}{1 + \sqrt{K_s P}} - k'' K_i \frac{1}{1 + \sqrt{K_s P}}$$

### INFLUENCE DE LA TEMPERATURE : ENERGIE D'ACTIVATION

- La loi d'Arrhenius n'est pas suivie

- Deux cas limites :  $\sqrt{K_s P} \gg 1$        $E_{\text{app}} = E_{\text{vraie}}$

$$\sqrt{K_s P} \ll 1 \quad E_{\text{app}} = E_{\text{vraie}} + \frac{1}{2} \Delta_r H^\circ_s$$

*Quand la loi d'Arrhenius est suivie, l'énergie d'activation apparente sur la constante de vitesse est une combinaison linéaire de l'énergie d'activation vraie sur l'étape limitante et des termes enthalpiques des étapes équilibrées qui la précèdent.*

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

### Calcul de la vitesse : Exemple de la croissance de PbO en régime pur de diffusion

#### HYPOTHÈSES :

- PbO compact et adhérent à Pb
- PbO s.c. type  $p$  à lacunes de cations
- Défaut prédominant : lacune doublement chargée
- Chimisorption dissociative de l'oxygène

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Calcul de la vitesse :

Exemple de la croissance de PbO en régime pur  
de diffusion

$$J_{\delta^z} = -\frac{1}{\Omega}(z+1)D_{\delta^z} \frac{dx_{\delta^z}}{dy}$$

$$J_{\delta^z} = \frac{1}{\Omega} \times \frac{dy}{dt}$$

$$y^2 = 6D\Omega(C_e^{eq.} - C_i^{eq.})t$$

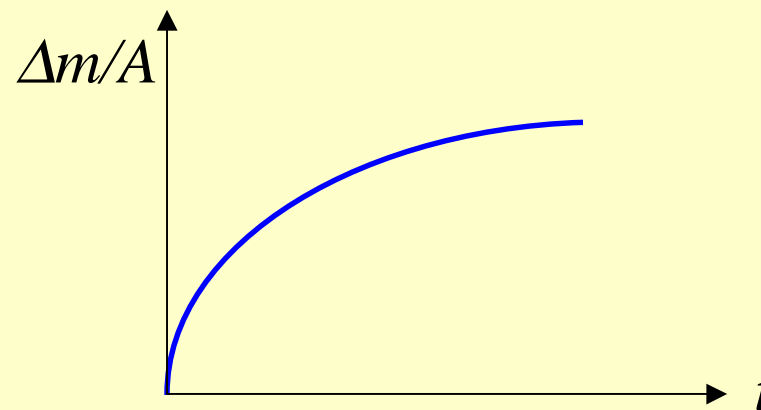
ou

$$y^2 = 6D(x_e^{eq.} - x_i^{eq.})t$$

Loi cinétique  
parabolique :

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \times t$$

(réactivité décroissante)



## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

$$y^2 = 6D(x_e^{éq.} - x_i^{éq.})t$$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Approximation « loin de l'équilibre »

$$y^2 = 6D \left( x_e^{eq.} - \cancel{x_i^{eq.}} \right) t$$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Approximation « loin de l'équilibre »

$$y^2 = 6D \left( x_e^{eq.} - \cancel{x_t^{eq.}} \right) t$$

MESURE DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION

$$D_{Fe} = D \cdot x_e^{eq.} = 1/6 K_p$$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Approximation « loin de l'équilibre »

$$y^2 = 6D \left( x_e^{eq.} - \cancel{x_i^{eq.}} \right) t$$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

$$E_{app} = E_D + \Delta_f H^\circ_V$$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

Approximation « loin de l'équilibre »

$$y^2 = 6D \left( x_e^{eq.} - \cancel{x_i^{eq.}} \right) t$$

INFLUENCE DE LA PRESSION

= influence sur  $x_e^{eq.}$

## 6. RÉGIMES CINÉTIQUES PURS

L'influence de pression est toujours plus discriminante que l'influence de température pour déterminer la nature de l'étape limitante

INFLUENCE DE LA PRESSION  $P$  DE DIOXYGÈNE SUR LA RÉACTIVITÉ

OXYDE FORMÉ	SORPTION	½ RÉACTION EXTERNE	½ RÉACTION INTERNE*	DIFFUSION*
TYPE $n$	Prop. à $P$	Homograph. en $P^{1/2}$	Pas d'influence	Pas d'influence
TYPE $p$			Prop. à $P^{1/2}$	Prop. à $P^{1/2(z+1)}$

*\*Dépend de l'interface où est créé le défaut qui diffuse*

## 7. RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

### Définition

En régime cinétique mixte, deux étapes au moins possèdent des constantes de vitesses bien inférieures à celles de toutes les autres.

Ou

Une transformation dont toutes les étapes élémentaires sont à l'équilibre, sauf deux au moins, se déroule en régime cinétique mixte.

*Attention : ne pas confondre avec régime à étapes parallèles...*

## RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

### Régime transitoire et régime pseudo-stationnaire

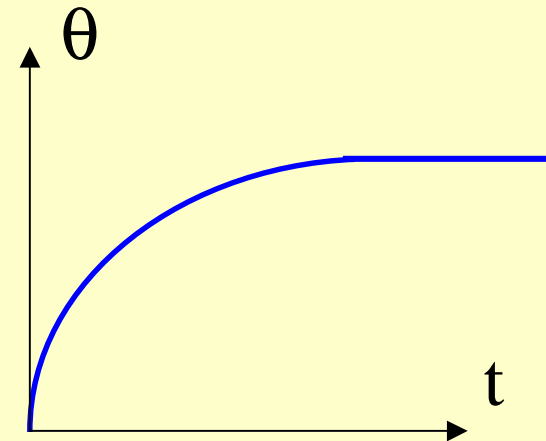
En régime cinétique mixte, la concentration d'interface d'une espèce intermédiaire évolue dans le temps (régime transitoire) et se rapproche asymptotiquement d'une valeur pseudo-stationnaire définie par un bilan-matière exactement balancé à cette interface.

## RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

### Régime transitoire et régime pseudo-stationnaire

#### SORPTION-1/2 RÉACTION EXTERNE

- $O_2 + 2 s \rightarrow 2 O-s$   $k'_s k''_s$
- $O-s \rightarrow O_O + V_{Pb}' + 2 h^\bullet + s$   $k'_e k''_e$
- $Pb + V_{Pb}' + 2 h^\bullet \rightleftharpoons Pb_{Pb}$   $K_i$



$$\frac{d\theta}{dt} = k'_s P (1-\theta^2) - k''_s \theta^2 - k'_e \theta + k''_e [V_{Pb}'' ] [h^\bullet]^2 (1-\theta)$$

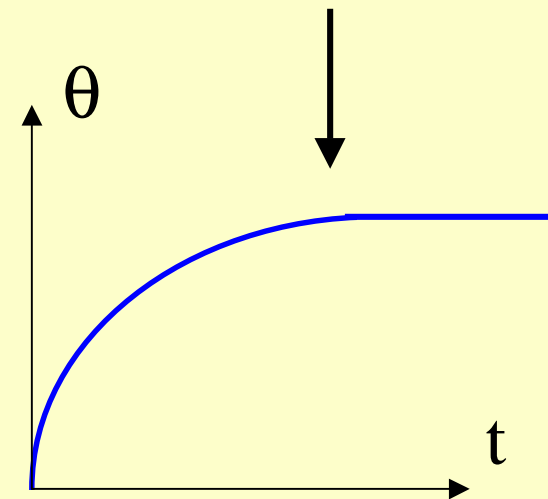
*Expression explicite de  $\theta = f(t)$  à porter dans l'expression de la vitesse de l'une ou de l'autre des étapes limitantes... IMPOSSIBLE !*

## RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

Calcul en régime pseudo-stationnaire uniquement

### SORPTION-1/2 RÉACTION EXTERNE

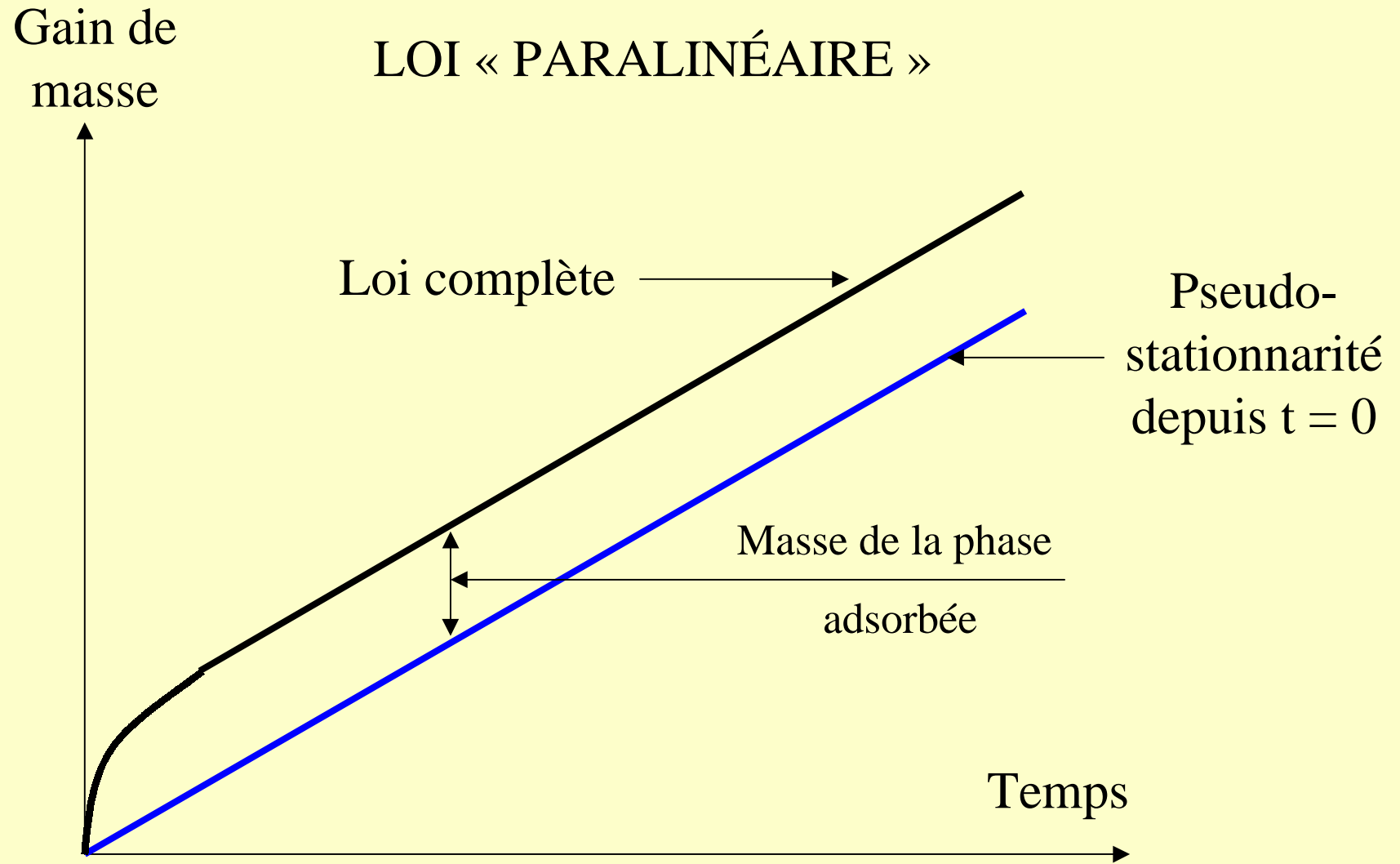
- $O_2 + 2 s \rightarrow 2 O-s$   $k'_s k''_s$
- $O-s \rightarrow O_O + V_{Pb}' + 2 h^\bullet + s$   $k'_e k''_e$
- $Pb + V_{Pb}' + 2 h^\bullet \rightleftharpoons Pb_{Pb}$   $K_i$



$$\frac{d\theta}{dt} = k'_s P(1-\theta^2) - k''_s \theta^2 - k'_e \theta + k''_e [V_{Pb}''][h^\bullet]^2(1-\theta) = 0$$

*Expression analytique de  $\theta$  à porter dans l'expression de la vitesse de l'une ou de l'autre des étapes limitantes*

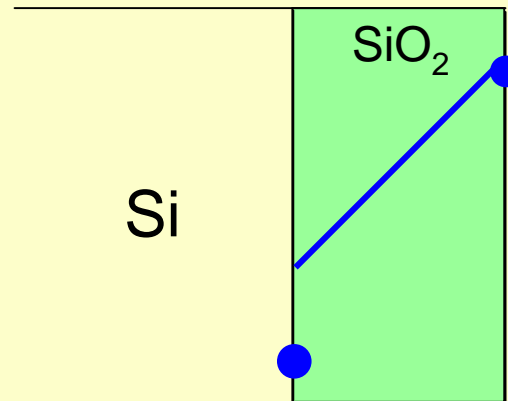
# RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES



## RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

### DEMI-RÉACTION INTERNE-DIFFUSION (Oxydation du silicium)

- $O_2 + s \rightleftharpoons O_2-s$   $K_s$  (équilibre)
- $O_2-s \rightleftharpoons (O_2)_i + s$   $K_e$  (équilibre)
  - Diffusion de  $(O_2)_i$   $D$  (lent)
  - $Si + (O_2)_i \rightarrow SiO_2$   $k_i$  (loin de l'équilibre)



## RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

### DEMI-RÉACTION INTERNE-DIFFUSION (Oxydation du silicium)

- Calcul à effectuer comme décrit plus haut (complet ou uniquement pseudo-stationnaire)

ou

- Application de la loi des lenteurs (pseudo-stationnaire) :

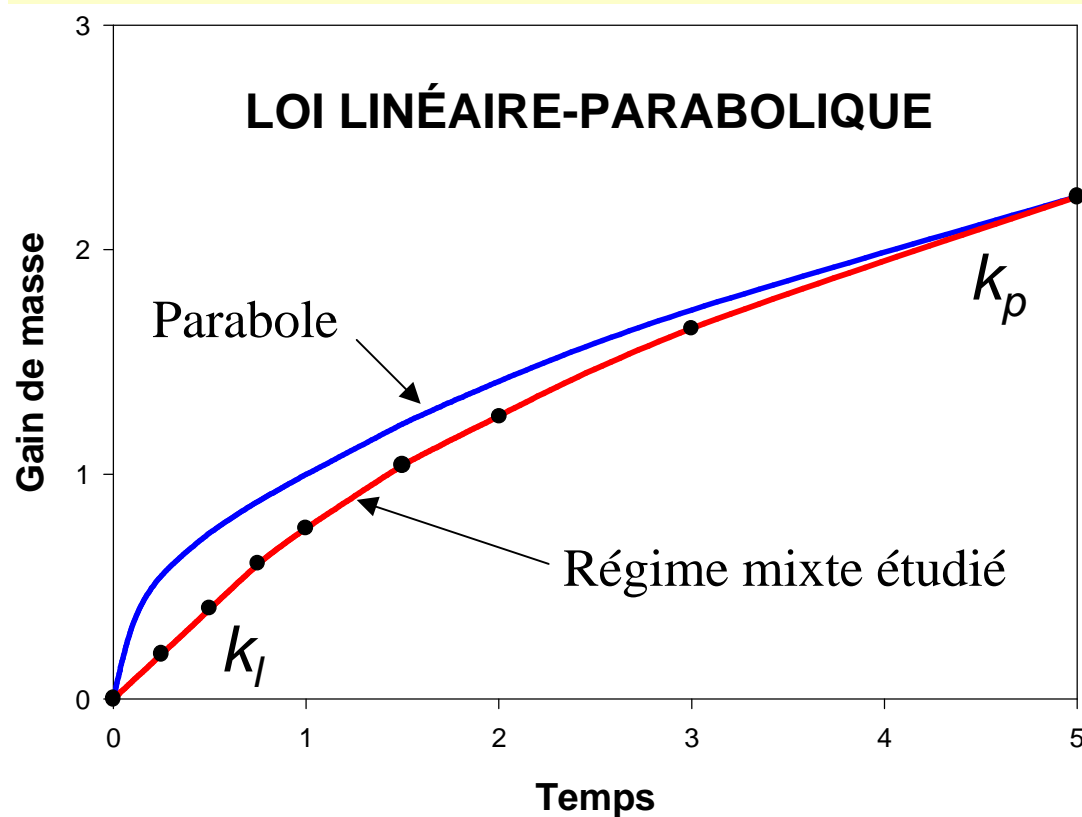
$$\frac{1}{V_{mixte}} = \frac{1}{V_{diffusion}} + \frac{1}{V_{réaction}}$$

# RÉGIMES CINÉTIQUES MIXTES

## DEMI-RÉACTION INTERNE-DIFFUSION (Oxydation du silicium)

Loi pseudo-stationnaire :

$$t = \frac{y^2}{k_p} + \frac{y}{k_l}$$

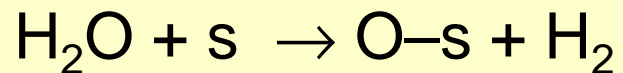
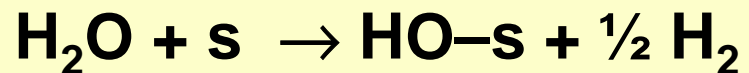
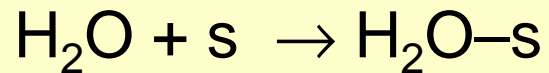


**Pseudo-stationnarité de  $(O_2)_i$  :**

- bilan à l'interface balancé
- concentration continûment décroissante

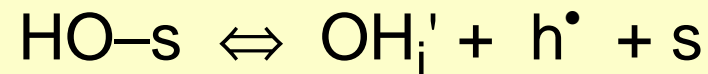
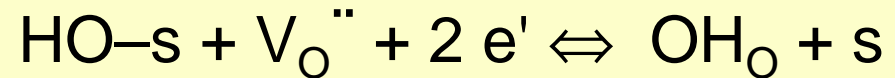
## UN CAS COMPLEXE : OXYDATION PAR LA VAPEUR D'EAU

### ADSORPTION



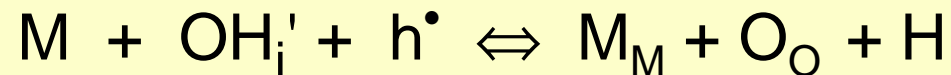
*Hydroxylation de surface*

### DEMI-RÉACTION EXTERNE



*Incorporation OH dans les oxydes*

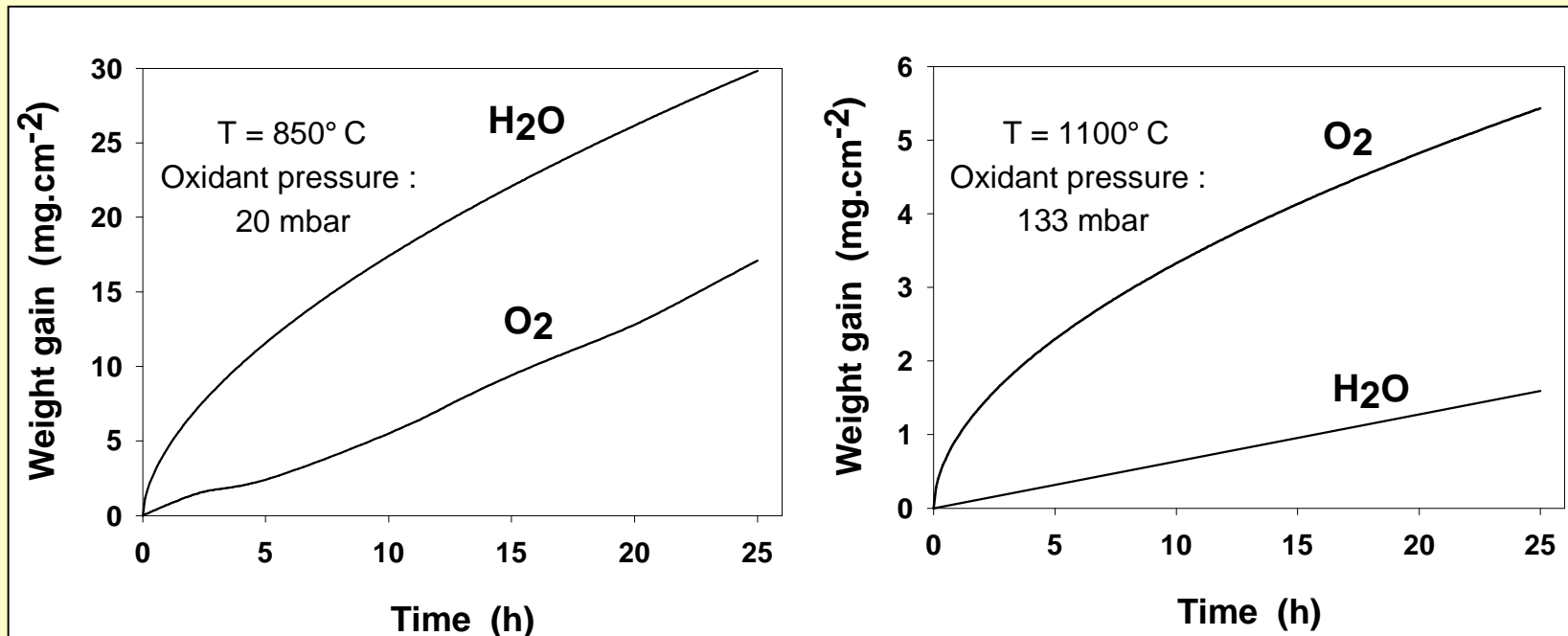
### DEMI-RÉACTION INTERNE



*Chargement du métal en hydrogène*

# UN CAS COMPLEXE : OXYDATION PAR LA VAPEUR D'EAU

Deux cas limites :



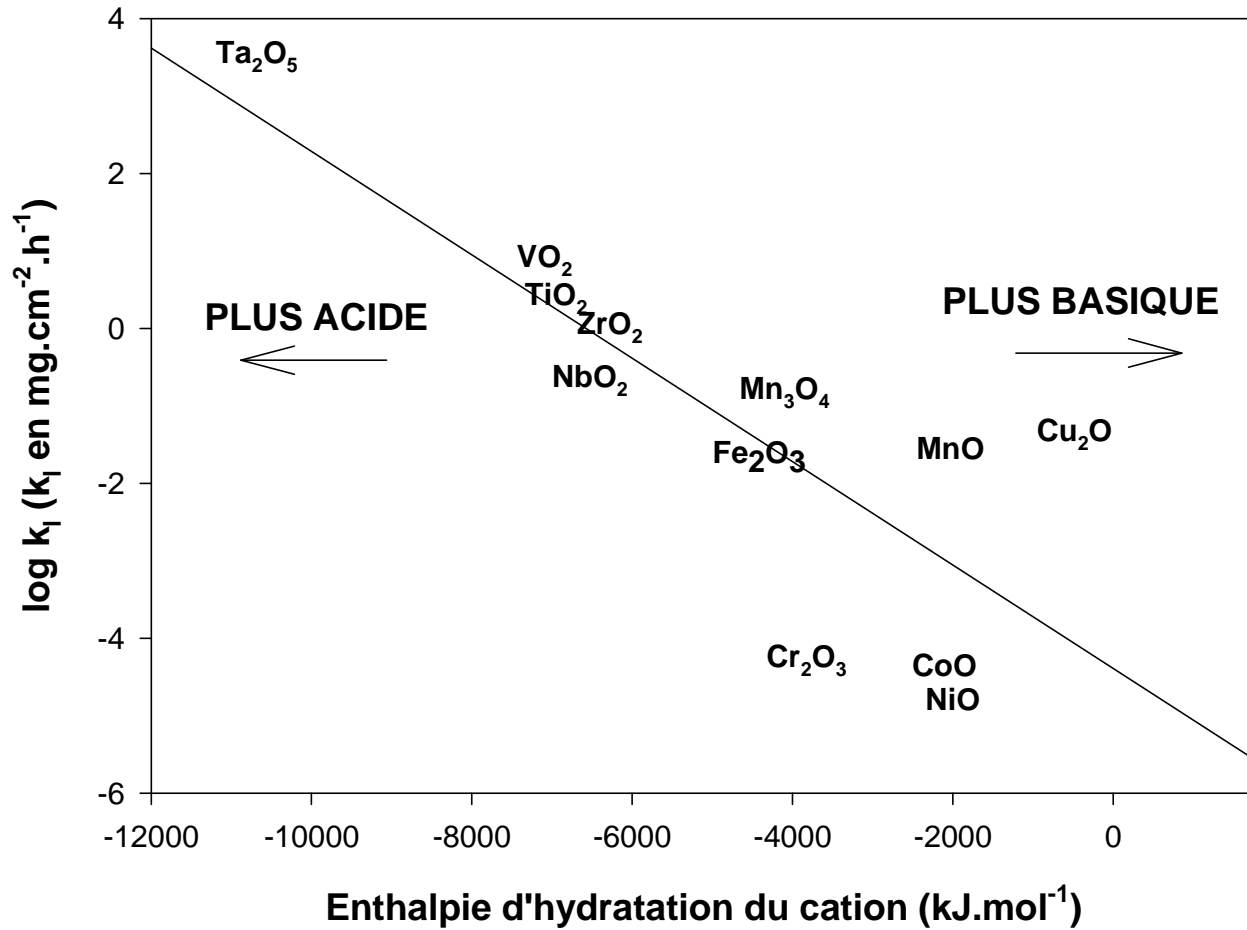
Incorporation OH

$$D_{OH} > D_O$$

Pas d'incorporation OH

$$k'_e \rightarrow 0$$

## UN CAS COMPLEXE : OXYDATION PAR LA VAPEUR D'EAU



Influence majeure de l'acidité de surface de l'oxyde formé sur la vitesse d'oxydation par  $\text{H}_2\text{O}$

## CONCLUSIONS

- Quand les aires réactionnelles sont constantes, la réactivité est constante dans le temps en régime pur d'interface (loi cinétique linéaire), paraboliquement décroissante en régime pur de diffusion (loi cinétique parabolique)
- Il n'est pas obligatoire (et mathématiquement peu probable compte-tenu de la forme mathématique de l'isotherme de Langmuir) que la loi d'Arrhenius sur les constantes cinétiques globales ( $k_f$  et  $k_p$ ) soit suivie
- La détermination expérimentale de l'influence de la pression est une étape clé de la recherche de la localisation du processus limitant
- En régime mixte, la détermination de la loi cinétique complète est souvent délicate. La partie pseudo-stationnaire de cette loi est plus aisée à mettre en équation