

Définition de la réactivité

Germination – croissance dans les poudres

DEFINITION DE LA REACTIVITE

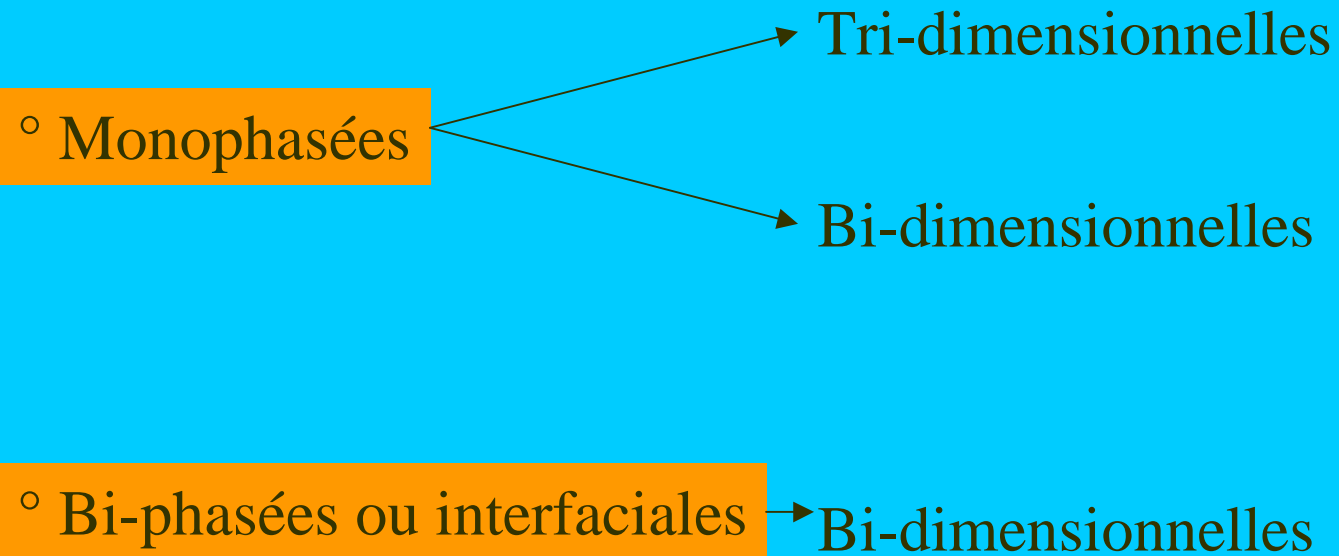
Processus : transformation caractérisée par :

- L'état initial
- L'état final
- Le mécanisme traduit en étapes élémentaires

Exemples de processus

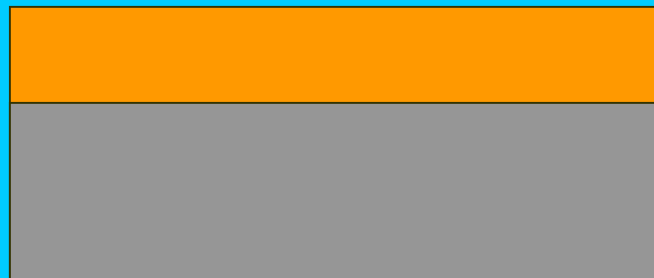
- Grossissement de grains par diffusion de surface
- Grossissement de grains par diffusion de volume
- Croissance d'une couche solide
- Germination d'une phase condensée

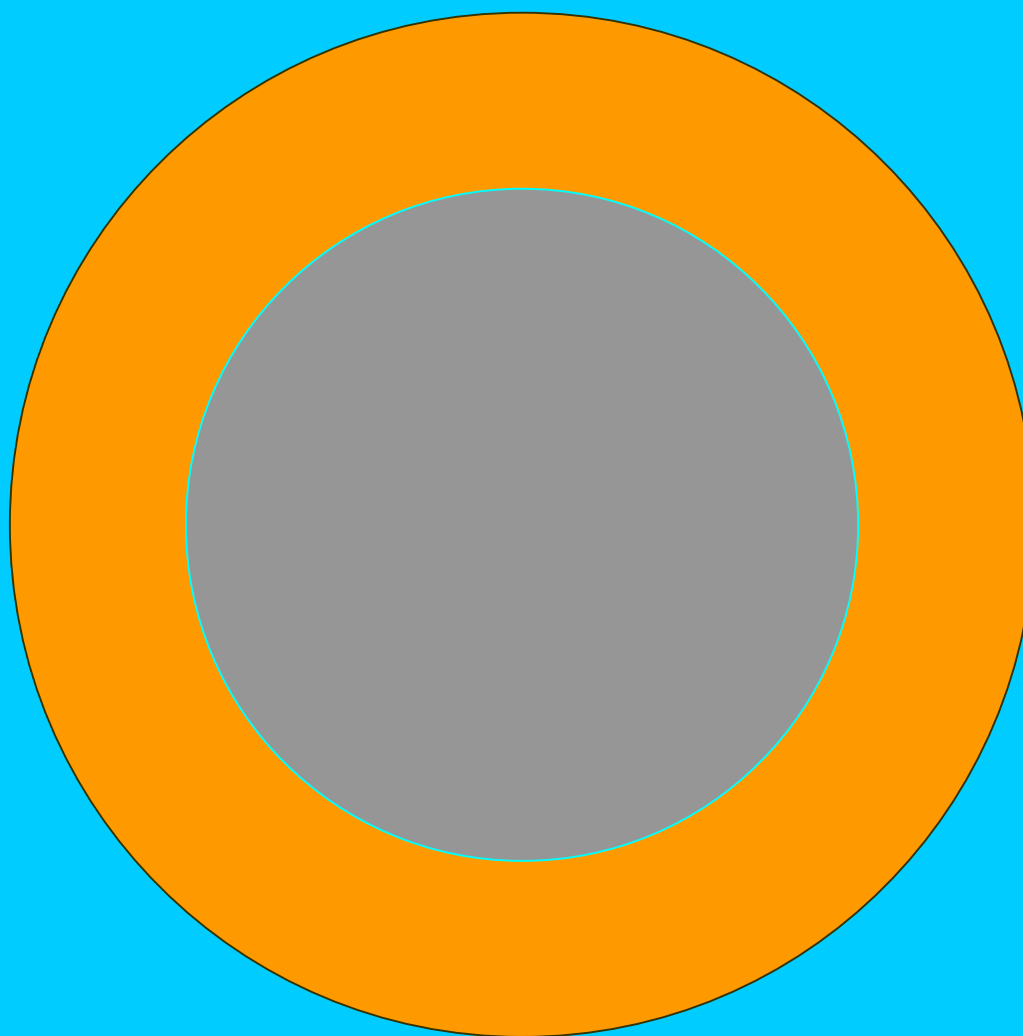
Zones réactionnelles



Zones de dimensions constantes

Zones de dimensions variables





Réactivité d'une étape élémentaire

Réaction d'interface

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \frac{v_s S}{n_0} = \varphi \cdot E$$

$$\varphi = v_s = k \prod_i [A_i]^{v_i} \quad E = \frac{S}{n_0}$$

Réactivité d'une étape élémentaire

Diffusion

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \frac{J.s}{n_0} = \frac{\phi.G.s}{n_0} = \phi.E \quad \text{avec} \quad \phi = \frac{D|\Delta c|}{x_0} \quad \text{et} \quad E = \frac{G.s}{n_0}$$

Couronnes sphériques

$$G = \frac{x_0 r_e}{r_i (r_i - r_e)}$$

Couronnes cylindriques

$$G = \frac{x_0}{r_i \text{Log} \frac{r_i}{r_e}}$$

Plaquettes

$$G = \frac{x_0}{e}$$

Réactivité d'une étape élémentaire

En GENERAL

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \varphi.E \quad \text{avec} \quad E = \frac{G.s}{n_0}$$

Réaction : $G = 1$

Diffusion : $G \neq 1$

Stationnarité - pseudo-stationnarité - quasi-stationnarité

Concentrations constantes

Sans variation de zone

Stationnarité

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

Avec variation de zone

Pseudo - stationnarité
asymptote

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial c}{\partial t} \approx 0$$
$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx 0 \quad \frac{\partial n}{\partial t} \approx 0$$

Systemes fermés

Quasi-stationnarité
maximum

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx 0 \quad C \text{ petit}$$

Test de pseudo- stationnarité

Vitesse mesurée par thermogravimétrie

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \phi_{ads} \cdot E_e \cdot n_0 \cdot M_{G_1} - \phi_{des} \cdot E_e \cdot n_0 \cdot M_{G_2}$$

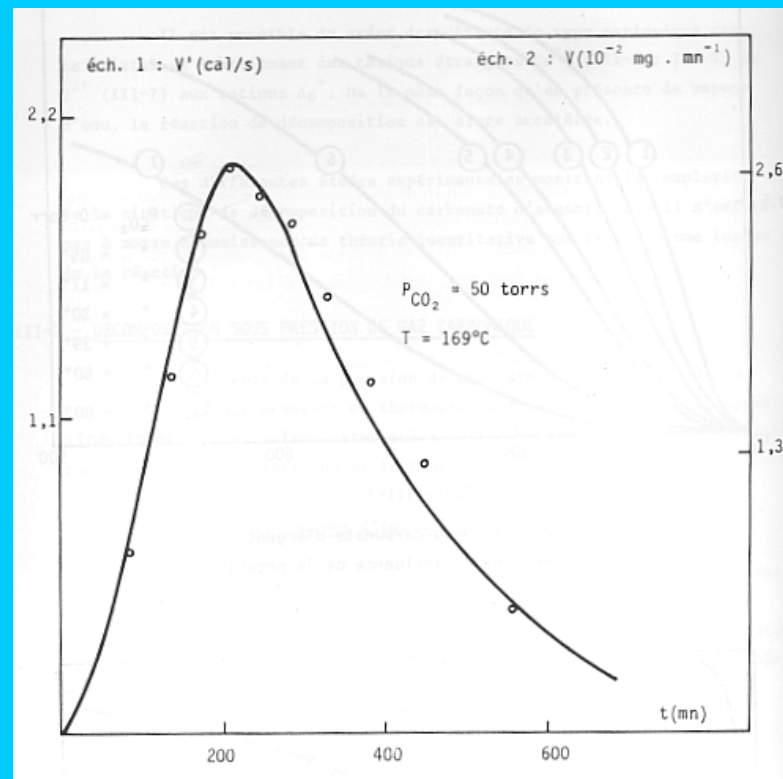
Vitesse mesurée par calorimétrie

$$\frac{dq}{dt} = \sum_i \phi_i E_i n_0 (\Delta_i H)$$

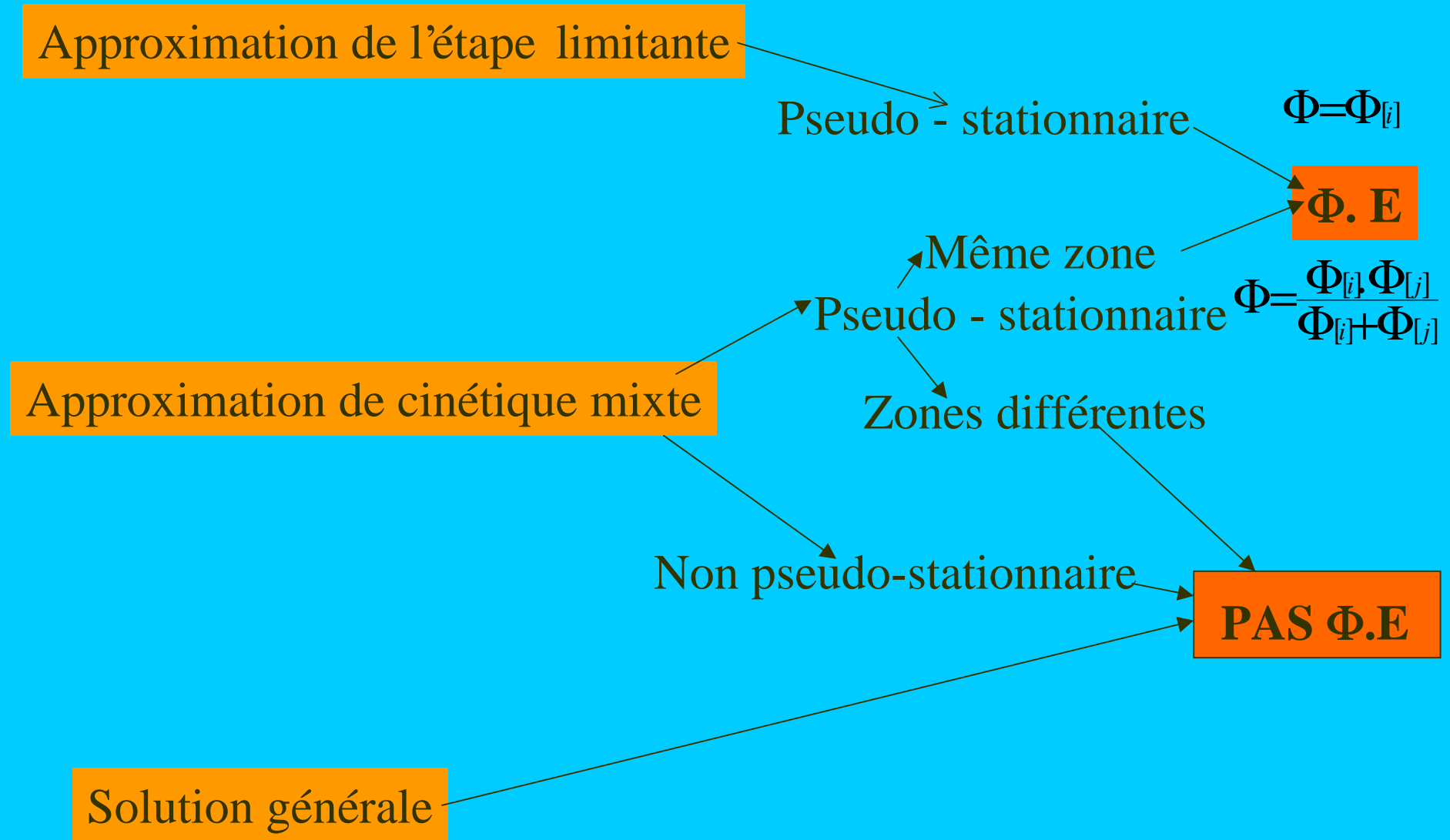
Si pseudo-stationnaires vitesses des étapes égales

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{dq}{dt} \cdot \frac{(M_{G_1} - M_{G_2})}{\Delta_r H}$$

Pseudo-stationnarité dans la décomposition du carbonate d'argent

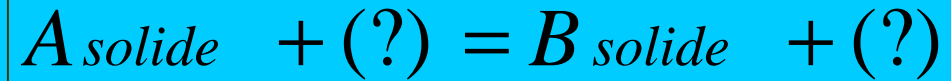


Réactance d'un processus



GERMINATION et CROISSANCE DANS LES POUDRES

TYPES DE REACTIONS



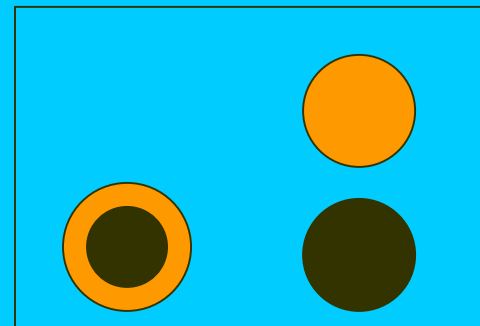
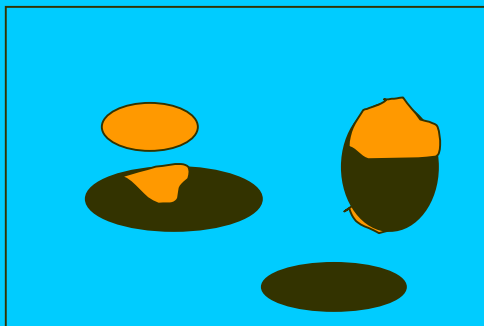
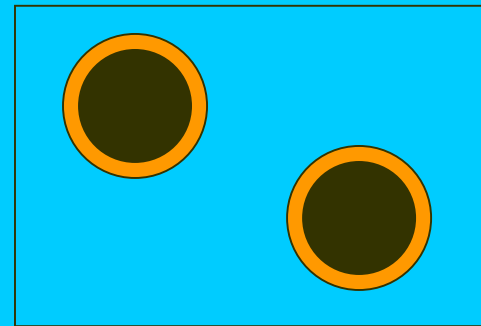
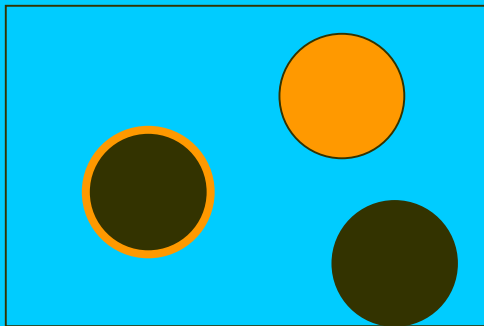
Le solide A est seul réactant

- Transformations polymorphiques
- Décomposition thermique des solides

Le solide A n'est pas le seul réactant

- Réactions gaz - solide
- Réactions solide - solide

Deux processus : germination et croissance



Deux processus : germination et croissance

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{croiss}} + \cancel{\left(\frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{germ}}}$$

$$\frac{d\xi}{dt} \approx \left(\frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{croiss}}$$

Germination

Zone de germination : surface solide initial S_L

Fonction espace : $E_{germ} = S_L$

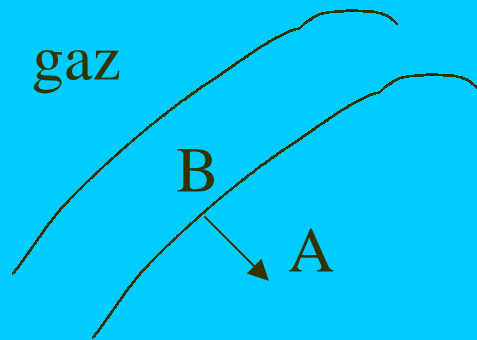
Réactivité de germination :

γ : fréquence de germination par unité de surface

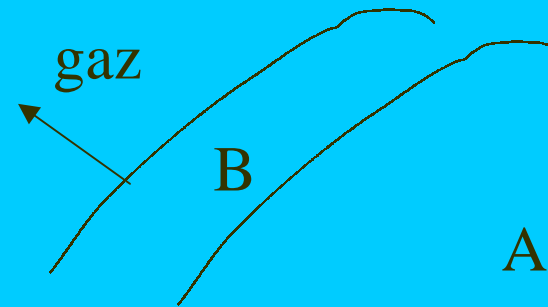
Réactance de germination

$$\Gamma = \gamma \cdot S_L$$

Sens de développement des couches

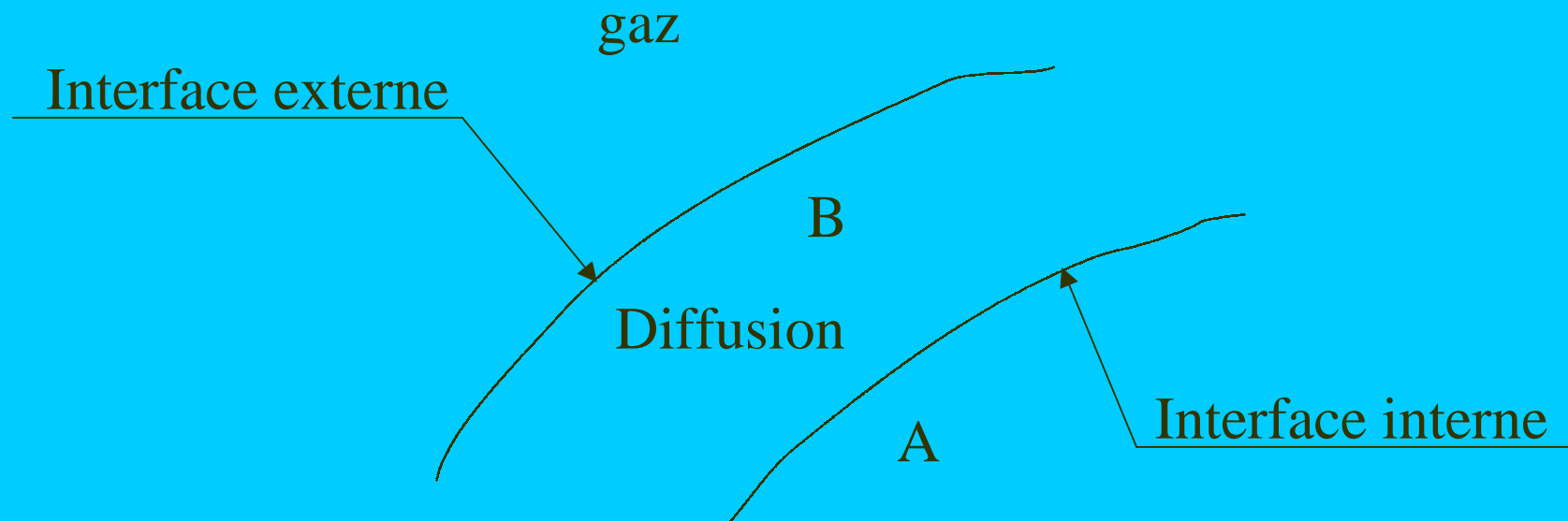


Développement interne



Développement externe

Zones de croissance



Croissance d'un germe

Si les conditions de $\Phi.E$ sont remplies

Cinétique pure

Cinétique mixte avec zones identiques

Φ calculé par l'étape limitante ou loi des lenteurs

Fonction d'espace

$$E = G \cdot \frac{S}{n_0}$$

s : aire de la zone de (ou des) étapes limitantes

Réactance globale

Cas limites

Un seul processus se déroule

Croissance lente

$$\Phi = \Phi_{\text{croissance}}$$

$$E = e_{\text{grain}} = \frac{S_0}{N_0} F(\alpha)$$

Germination lente

$$\Phi = \gamma \quad E = \frac{S_L}{N_0} = s_0 \cdot \exp(-s_0 \gamma t) = s_0 (1 - \alpha)$$

Réactance globale

Cas de germination et croissance simultanées

Si croissance séparable

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi \int_0^t \gamma \cdot S_L(\tau) \cdot e(t, \tau) \cdot d\tau$$

$$E = \int_0^t \gamma \cdot S_L(\tau) \cdot e(t, \tau) \cdot d\tau$$

Isotherme - isobare

Conséquence : E
dépend de l'histoire

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi \cdot \gamma \int_0^t S_L(\tau) \cdot E(t, \tau) \cdot d\tau$$

Merci de votre attention