Utilisation de la microcalorimétrie pour l'étude des réactions hétérogènes. Application à l'oxydation du niobium par les gaz

Alain Souchon

▶ **To cite this version:**

Alain Souchon. Utilisation de la microcalorimétrie pour l'étude des réactions hétérogènes. Application à l'oxydation du niobium par les gaz. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1977. Français. NNT : . tel-00880274

HAL Id: tel-00880274

https://theses.hal.science/tel-00880274

Submitted on 5 Nov 2013

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.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE & MEDICALE DE GRENOBLE

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain SOUCHON

UTILISATION DE LA MICROCALORIMÉTRIE POUR L'ÉTUDE DES RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES APPLICATION A L'OXYDATION DU NIOBIUM PAR LES GAZ

Soutenue le 18 avril 1977, devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur	J. BESSON	*Président*
Messieurs	J. BARDOLLE	*Examinateurs*
	L. BONNETAIN	
	R. LALAUZE	
	J. ROUQUEROL	
	M. SOUSTELLE	

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain SOUCHON

UTILISATION DE LA MICROCALORIMÉTRIE POUR L'ÉTUDE DES RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES APPLICATION A L'OXYDATION DU NIOBIUM PAR LES GAZ

Soutenue le 18 avril 1977, devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	J. BARDOLLE	Examinateurs
	L. BONNETAIN	
	R. LALAUZE	
	J. ROUQUEROL	
	M. SOUSTELLE	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie

MM.	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CLARK Gilbert	Spectrométrie physique
	CRABBE Pierre	CERMO
	ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique
	HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
	BUISSON René	Physique (IUT A)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT A)
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT A)
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique

MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM.	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	LEROY Philippe	IUT A
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT A)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT A)
	NEGRE Robert	Mécanique (IUT A)
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT A)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT A)
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIER Guy	Géophysique - Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD André	Hygiène et hydrologie
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M.	COLE Antony	Sciences nucléaires

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE — ANNEE 1976-1977

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BLOCH Daniel	Physique du solide
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrométallurgie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	COUMES André	Radioélectricité
	DURAND Francis	Métallurgie
	FELICI Noël	Electrostastique
	FOULARD Claude	Automatique
	LESPINARD Georges	Mécanique
	MOREAU René	Mécanique
	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
	PAUTHENET René	Physique du solide
	PERRET René	Servomécanismes
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BLIMAN Samuel	Electronique
	BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	LACOUME Jean-Louis	Géophysique
	LANCIA Roland	Electronique
	ROBERT François	Analyse numérique
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
	CHARTIER Germain	Electronique
	GUYOT Pierre	Chimie Minérale
	IVANES Marcel	Electrotechnique
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	LESIEUR Marcel	Mécanique
	MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
	PIAU Jean-Michel	Mécanique
	PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
	SABONNADIERE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
MMe.	SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M.	FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM.	ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
	CARRE René	Maître de Recherche
	DRIOLE Jean	Maître de Recherche
	LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
	MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
	MUNIER Jacques	Maître de Recherche

A ma femme,

A ma fille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur du Centre de Chimie-Physique qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a toujours orienté mes travaux, veuille trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur R. LALAUZE, Maître de Recherche, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour son étroite collaboration et pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée dans ma recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, et à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN qui a accepté d'en être membre.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J. BARDOLLE et à Monsieur J. ROUQUEROL, Maître de Recherche au C.N.R.S., d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L. VIELLEDENT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour l'appui matériel qu'il m'a accordé, et qui m'a permis de mener à bien cette étude.

Enfin je remercie mes camarades de laboratoire et tous les membres du personnel pour les services qu'ils m'ont toujours spontanément rendus.

<><><>

PARTIE I

APPLICATION DE LA MICROCALORIMÉTRIE A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE

Chapitre 1 - Etude théorique

I-1-1 - MODELE A UNE SEULE SEQUENCE

A) *Régime pur gouverné par l'étape j*

B) *Régime mixte gouverné par les étapes j-1 et j*

C) *Régime mixte gouverné par deux étapes quelconques*

I-1-2 - MODELE REACTIONNEL A DEUX SEQUENCES

A) *Régimes purs*

B) *Régime mixte sur la chaine (a), Régime pur sur la chaine (b)*

I-1-3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Chapitre 2 - Adaptation expérimentale d'un microcalorimètre CALVET

I-2-1 - DESCRIPTION DU MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET

A) *L'élement microcalorimétrique*

B) *Théorie du microcalorimètre*

C) *Correction de l'inertie*

I-2-2 - ADAPTATION DU MICROCALORIMETRE A L'ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

A) *Description du microcalorimètre*

B) *Dispositif expérimental*

I-2-3 - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE

A) *Dispositif de production d'un effet Joule*

B) *Evaluation des constantes de temps*

C) *Analyse des phénomènes thermiques provoqués par l'entrée des gaz dans les cellules*

PARTIE II

ETUDE DES RÉACTIONS ENTRE LE NIOBIUM ET QUELQUES GAZ PURS ET MÉLANGES GAZEUX

Chapitre 1 - Dispositifs expérimentaux

II-1-1 - MICROCALORIMETRIE

II-1-2 - THERMOGRAVIMETRIE

II-1-3 - TECHNIQUES D'ANALYSE

II-1-4 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Chapitre 2 - Etude de l'oxydation du niobium par l'oxygène pur

II-2-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

II-2-2 - ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DU NIOBIUM

A) *Etude de l'oxydation à $T < 400°C$*

B) *Etude de l'oxydation à $400°C < T < 440°C$*

C) *Etude de l'oxydation à $T > 440°C$*

Chapitre 3 - Etude cinétique de la réaction chlore-niobium entre 200°C et 400°C

II-3-1 - NATURE DES PRODUITS FORMES

II-3-2 - ETUDE CINETIQUE

A) *Influence de la température*

B) *Influence de la pression de chlore*

C) *Etude de la sublimation de $NbCl_5$*

II-3-3 - MECANISME DE LA REACTION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

A) *Mécanisme réactionnel*

B) *Expression de la vitesse des différents processus*

C) *Interprétation et conclusion*

Chapitre 4 - Etude de la réaction niobium-mélange chlore-oxygène

II-4-1 - ETUDE DES PRODUITS FORMES EN COURS DE REACTION

A) *Les composés volatils*

B) *Les composés fixés à la surface de l'échantillon*

II-4-2 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION

A) *Influence de la pression de chlore*

B) *Influence de la pression d'oxygène*

C) *Etude de la corrosion d'un monocristal de niobium*

II-4-3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

A) $T < 280°C$

B) $T > 280°C$

INTRODUCTION

L'utilisation variée de métaux et alliages dans l'industrie mécanique et plus récemment dans l'industrie nucléaire a motivé de nombreuses recherches sur la corrosion de ces matériaux par les gaz.

Les techniques classiques d'étude de la cinétique de telles réactions sont la thermogravimétrie qui donne la variation de masse de l'échantillon métallique et la manométrie qui donne la variation de pression de l'atmosphère gazeuse en fonction du temps.

L'emploi de gaz très corrosifs même à basse température limite l'emploi de balances classiques comportant des parties métalliques, ces dernières pouvant être attaquées par le milieu gazeux. Les balances à ressort de silice (type MAC BAIN) n'ont pas cet inconvénient, cependant lorsqu'il y a formation de composés volatils condensables on assiste à un dépôt sur les suspensions, ce qui fausse la mesure.

Ces difficultés nous ont conduit à rechercher une technique d'étude ne comportant aucune partie métallique et aucune suspension tout en permettant une mesure précise de la vitesse de réaction, c'est ainsi que nous avons adopté un dispositif microcalorimétrique.

Ce dispositif permettant la mesure en continu du flux thermique produit par la réaction n'avait jamais été mis en oeuvre pour des réactions d'oxydation. Nous avons donc du étudier d'un point de vue théorique la nature des informations fournies par cet appareillage, ce qui nous a conduit à comparer les courbes de variation de masse $\Delta m = f(t)$ avec les courbes microcalorimétriques $Q = g(t)$ dans un certain nombre de cas fréquents en cinétique hétérogène.

D'un point de vue expérimental il a fallu adapter un microcalorimètre à une telle étude, ce qui a nécessité l'adjonction de divers équipements à l'appareil initial.

Cette étude théorique ainsi que la description de la mise au point du dispositif expérimental constituent la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie nous avons dans un premier temps testé la technique microcalorimétrique en étudiant la réaction entre un métal pur et un gaz pur à haute température. Nous avons choisi la réaction Niobium-Oxygène d'une part à cause de la variété de ses régimes cinétiques, d'autre part à cause des nombreux travaux dont elle avait fait l'objet par thermogravimétrie. Cette étude nous a permis de comparer nos résultats avec les données recueillies dans la littérature et de tirer un certain nombre de conclusions au sujet de l'intérêt de la technique microcalorimétrique.

Nous avons ensuite étudié la cinétique de la réaction Chlore-Niobium entre 200°C et 400°C, cette réaction a montré l'intérêt de notre dispositif dans le cas de la formation de composés volatils.

Enfin un dernier chapitre est consacré à la réaction entre le Niobium et le mélange gazeux Chlore-Oxygène, cependant, la compléxité d'une telle réaction a limité notre étude à l'aspect qualitatif du phénomène.

PREMIERE PARTIE

APPLICATION DE LA MICROCALORIMETRIE A L'ETUDE DE LA CINETIQUE HETEROGENE

Chapitre 1

ETUDE THEORIQUE

Pour suivre une réaction chimique hétérogène gaz-solide du type <M> + [G] → <MG> ou <MG> → <M> + [G] * on enregistre généralement la variation d'un paramètre physique tel que la masse des phases condensées ou la pression du gaz au dessus de l'échantillon ; cette mesure donne la loi cinétique en fonction du temps. Pour interpréter les résultats et formuler le mécanisme réactionnel il est nécessaire de pouvoir exprimer les constantes de cette loi cinétique en fonction des paramètres intensifs du système tels que la pression du gaz et en fonction des constantes cinétiques relatives à chaque étape élémentaire, ces constantes faisant intervenir la notion de température.

On conçoit qu'un tel problème soit relativement facile à résoudre dans le cas où la réaction globale se confond avec une seule étape élémentaire.

Cependant dans la plupart des cas la réaction est la superposition de plusieurs étapes élémentaires et la résolution mathématique du système devient complexe. Pour résoudre on peut faire certaines hypothèses simplificatrices qui ont été formulées pour les réactions hétérogènes. BODENSTEIN (1) suppose qu'il n'y a pas d'accumulation de particules dans l'ensemble de la chaine réactionelle, tous les processus règlent leurs vitesses sur celle du processus le plus lent, quasi stationnaire. Si ce régime est atteint dès le début de la réaction, c'est un régime pur. SEMENOV (2) suppose qu'il peut y avoir accumulation de matière pour une seule espèce intermédiaire, dans ce cas deux processus imposent leurs vitesses et la solution n'est pas toujours évidente, nous dirons qu'il s'agit d'un régime mixte transitoire.

Plus récemment BESSON et ses collaborateurs (3) résolvent de tels systèmes dans certains cas particuliers en faisant l'hypothèse que seules les constantes cinétiques des processus limitant avaient des valeurs finies ; toutes les autres constantes étant du même ordre d'infinitude de façon à avoir un rapport fini. C'est la méthode de l'étape limitante.

* *Nous désignerons par* <M> *un élément de M en phase solide, par* [M] *un élément M en phase gazeuse et par* <<M>> *un élément de M en solution solide.*

Telle que nous l'avons définie la loi cinétique est en fait fonction de la nature du paramètre mesuré et l'on peut ainsi concevoir autant de systèmes d'équations cinétiques qu'il y a de paramètres.

Nous nous proposons d'examiner dans quelle mesure l'enregistrement de plusieurs paramètres peut nous fournir des informations complémentaires sur la nature des mécanismes réactionnels.

Pour cela nous avons choisi d'étudier théoriquement une réaction du type <M> + [G] → <MG> expérimentalement enregistrée par thermogravimétrie et par microcalorimétrie.

L'intérêt de ce choix peut se justifier à priori si on considère que la variation de masse représente généralement le premier processus élémentaire (adsorption) et que le flux thermique est représentatif de tous les processus.

I-1-1 - MODELE A UNE SEULE SEQUENCE

Soit le schéma réactionnel constitué de n réactions élémentaires consécutives et opposées mettant en jeu n - 1 espèces intermédiaires X_1, X_2... X_{n-1}.

Si on se place dans l'hypothèse où il n'y a pas de termes quadratiques c'est à dire aucune réaction $X_i + X_j \rightarrow \ldots$ et où il n'y a pas de chaines ramifiées, un tel système peut s'écrire :

$$\alpha_1 \rightleftharpoons X_1 + \beta_1 \qquad (1)$$

$$\alpha_2 + X_1 \underset{\overleftarrow{k_1}}{\overset{\overrightarrow{k_1}}{\rightleftharpoons}} X_2 + \beta_2 \qquad (2)$$

$$\alpha_i + X_{i-1} \underset{\overleftarrow{k_i}}{\overset{\overrightarrow{k_i}}{\rightleftharpoons}} X_i + \beta_i \qquad (i)$$

$$\alpha_n + X_{n-1} \rightleftharpoons \beta_n \qquad (n)$$

α_i et β_i représentant respectivement les espèces réagissantes et formées dans la réaction globale.

Chaque réaction étant caractérisée par ses constantes cinétiques $\vec{k}_i$ et $\overleftarrow{k}_i$, la vitesse de la i^{eme} réaction est :

$$V_i = \vec{k}_i \, [\alpha_i] \, [X_{i-1}] - \overleftarrow{k}_i \, [\beta_i] \, [X_i]$$

Dans la plupart des cas, les conditions expérimentales sont telles que :

$$\vec{a}_i = \vec{k}_i \, [\alpha_i] = \text{constante et } \overleftarrow{a}_i = \overleftarrow{k}_i \, [\beta_i] = \text{constante}$$

la vitesse pourra s'exprimer par la relation

$$V_i = \vec{a}_i \, [X_{i-1}] \left[1 - \frac{[X_i]}{A_i \, [X_{i-1}]} \right]$$

A_i désignant le rapport : $\dfrac{\vec{a}_i}{\overleftarrow{a}_i}$

Pour la réaction (1) la vitesse s'écrit

$$V_1 = \vec{a}_1 \left[1 - \frac{[X_1]}{A_1} \right]$$

Pour la réaction (n) la vitesse s'écrit

$$V_n = \vec{a}_n \left[X_n\right] \left[1 - \frac{1}{A_n \left[X_{n-1}\right]}\right]$$

Dans le cas où nous étudions la réaction par thermogravimétrie nous devons résoudre le système :

$$\frac{d\left[X_1\right]}{dt} = V_1 - V_2$$

$$\frac{d\left[X_{n-1}\right]}{dt} = V_{n-1} - V_n$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G \, V_{adsorption} \text{ avec } M_G \text{ le poids moléculaire du gaz}$$

Dans la plupart des cas la première étape est l'adsorption, on a alors $V_{adsorption} = V_1$

Dans le cas où nous étudions la réaction par microcalorimétrie le système s'écrit :

$$\frac{d\left[X_1\right]}{dt} = V_1 - V_2$$

$$\frac{d\left[X_{n-1}\right]}{dt} = V_{n-1} - V_n$$

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n} V_i \, \Delta H_i \quad \text{où } \Delta H_i \text{ représente l'enthalpie de la } i^{ème} \text{ réaction.}$$

La résolution de tels systèmes est très complexe et des hypothèses simplificatrices de calcul devront être introduites (1) (2) (3).

Dans cette optique nous aborderons deux cas classiques de régimes cinétiques des systèmes hétérogènes (2) :

- Le régime pur gouverné par la $j^{ème}$ étape.
- Le régime mixte gouverné par les réactions consécutives j et j-1 ou non consécutives j et j + k.

A) *Régime pur gouverné par l'étape j*

L'hypothèse d'un tel régime se traduit mathématiquement par $\vec{a}_i$ et $\overleftarrow{a}_i$ infinis pour tout i différent de j avec A_i, $\vec{a}_j$ et $\overleftarrow{a}_j$ finis.

Ceci signifie que pour toutes les réactions i différentes de l'étape limitante j, l'équilibre est constamment atteint, ce qui conduit à des expressions du type :

$$[X_i] = A_i\,[X_{i-1}]$$

avec $[X_o] = 1$ on a :

$$[X_1] = A_1$$

$$[X_{j-1}] = \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i$$

$$[X_j] = \frac{1}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$$

$$[X_{n-1}] = \frac{1}{A_n}$$

On vérifie que les concentrations des espèces intermédiaires sont constantes dans la mesure où celle des produits initiaux et finaux le sont

$$\text{donc } \frac{d[X_1]}{dt} = \text{--------} = \frac{d[X_i]}{dt} = \text{-------} = \frac{d[X_{n-1}]}{dt} = 0$$

Comme on peut écrire pour chaque espèce intermédiaire

$$\frac{d[X_i]}{dt} = V_i - V_{i+1}$$

On en déduit

$$V_1 = V_2 = \text{--------}\ V_j = \text{------} = V_n$$

Cette vitesse commune est :

$$V_j = \vec{a}_j \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i \left[1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} A_i} \right]$$

Si l'étape i présente une variation d'enthalpie ΔH_i le flux de chaleur s'écrit :

$$\frac{dQ}{dt} = V_1 \Delta H_1 + V_2 \Delta H_2 + \ldots + V_j \Delta H_j + \ldots \quad V_n \Delta H_n$$

$$\text{Soit } \frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n} V_i \Delta H_i = V_1 \Delta H = V_2 \Delta H \ldots = V_n \Delta H$$

ΔH représentant la variation d'enthalpie de la réaction globale.

La variation de masse s'écrit

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G V_j$$

On aboutit ainsi aux conclusions suivantes en ce qui concerne un régime pur :

a) Toutes les vitesses sont égales,

b) Toutes les vitesses sont proportionelles à $\frac{dQ}{dt}$ dans le rapport $\frac{1}{\Delta H}$.

Dans le cas précis de l'oxydation d'un métal par un gaz oxydant où la première étape traduit la fixation du gaz sur le solide nous avons :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G V_1 \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta H}{\alpha M_G} \frac{d\Delta m}{dt}$$

Dans la mesure où ΔH est constant en fonction du temps le rapport $\frac{\Delta H}{\alpha M_G}$ est constant et les courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ et $\frac{d\Delta m}{dt} = g(t)$ sont affines. Le rapport d'affinité est égal à $\frac{\Delta H}{\alpha M_G}$.

On remarquera que le rapport d'affinité est du même signe que celui de ΔH à savoir : négatif si la réaction est exothermique et positif si elle est endothermique.

B) *Régime mixte gouverné par les étapes consécutives j-1 et j*

L'hypothèse de ce régime se traduit par $\vec{a}_i$ et $\overleftarrow{a}_i$ infinis pour tout i différent de j et de j-1 et pour A_i, $\vec{a}_j$, $\overleftarrow{a}_j$, $\vec{a}_{j-1}$ et $\overleftarrow{a}_{j-1}$ finis (3).

Des équilibres chimiques correspondants on déduit

$$[X_i] = A_i\ [X_{i-1}]$$

Soit $[X_1] = A_1$

$$[X_{j-2}] = \prod_{i=1}^{i=j-2} A_i$$

$$[X_j] = \frac{1}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$$

Seule la concentration $[X_{j-1}]$ n'est pas stationnaire d'où les deux égalités :

$$V_1 = V_2 = \text{-------} = V_{j-1}$$

$$V_j = V_{j+1} = \text{-----} = V_n$$

La vitesse mesurée sera donc égale soit à V_{j-1} soit à V_j et le flux de chaleur s'écrira

$$\frac{dQ}{dt} = V_{j-1} \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i + V_j \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i$$

ou $V_{j-1} = \vec{a}_{j-1}\ [X_{j-2}] - \overleftarrow{a}_{j-1}\ [X_{j-1}]$

$$V_j = \vec{a}_j\ [X_{j-1}] - \overleftarrow{a}_j\ [X_j]$$

La connaissance de $[X_{j-2}]$ et de $[X_j]$ implique une relation entre V_j et V_{j-1}

en effet $[X_j] = \frac{1}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$ et $[X_{j-2}] = \prod_{i=1}^{i=j-2} A_i$

$$V_{j-1} = \vec{a}_{j-1} \prod_{i=1}^{i=j-2} A_i - \overleftarrow{a}_{j-1} [X_{j-1}]$$

$$V_j = a_j [X_{j-1}] - \frac{\overleftarrow{a}_j}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$$

l'élimination de la concentration en espèce non stationnaire $[X_{j-1}]$ dans les deux expressions précédentes permet d'écrire :

$$V_j = \frac{\vec{a}_j \vec{a}_{j-1} \prod_{i=1}^{i=j-2} A_i}{\overleftarrow{a}_{j-1}} - \frac{\vec{a}_j V_{j-1}}{\overleftarrow{a}_{j-1}} - \frac{\overleftarrow{a}_j}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$$

$$\text{ou } V_j = \left[\vec{a}_j \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i - \frac{\overleftarrow{a}_j}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i} \right] - \frac{\vec{a}_j}{\overleftarrow{a}_{j-1}} V_{j-1}$$

soit $V_j = \alpha + \beta V_{j-1}$

l'expression du flux de chaleur devient

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i + \left[\beta \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i \right] V_{j-1}$$

L'expression de la variation de masse est

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G V_{j-1} \quad \text{ou} \quad M_G V_j \quad \text{selon la nature de la réaction}$$

En ce qui concerne le régime mixte on peut donc tirer les conclusions suivantes :

a) Si on mesure deux vitesses, elles sont égales ou différentes suivant que les processus correspondants sont placés du même côté ou de part et d'autre des étapes limitantes.

b) Si on mesure une vitesse et le flux de chaleur les courbes obtenues ne sont plus affines. Dans le cas particulier des réactions d'oxydation où la mesure

de la vitesse est effectuée par thermogravimétrie : on a

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha M_G V_1 = \alpha M_G V_{j-1}$$

$$\text{donc } \frac{dQ}{dt} = \alpha \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i + \left[\frac{\beta \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i}{\alpha M_G} \right] \frac{d\Delta m}{dt}$$

Pour ce cas la condition d'affinité est donnée par

$$\alpha \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i = 0$$

Cette condition admet deux solutions

1°) $\sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i = 0$ Solution particulière

2°) $\alpha = 0$

$$\vec{a}_j \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i - \frac{\overleftarrow{a}_j}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i} = 0$$

$$\text{Soit } \vec{a}_j \left[\prod_{i=1}^{i=j-1} A_i - \frac{1}{\prod_{i=j}^{i=n} A_i} \right] = 0$$

d'où 2 cas :

α) $\vec{a}_j = 0$ la réaction ne se produit pas (vitesse nulle)

β) $$\prod_{i=1}^{i=j-1} A_i - \frac{1}{\prod_{i=j}^{i=n} A_i} = 0$$

$$\text{soit } \prod_{i=1}^{i=n} A_i = 1$$

$$\text{or } \prod_{i=1}^{i=n} A_i = \exp - \frac{\Delta G}{RT} = 1$$

donc $\Delta G = 0$

Dans ce cas la réaction globale est à l'équilibre.

C) *Régime mixte gouverné par deux étapes quelconques*

En ce qui concerne un régime cinétique mixte gouverné par deux étapes quelconques j et j+k avec k ≠ 1 le flux thermique s'écrit

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^{i=j} \Delta H_i \, V_j + \Delta H_{j+1} \, V_{j+1} + \text{-----} + \Delta H_{j+k} \, V_{j+k} + \sum_{i=j+k+1}^{i=n} \Delta H_i \, V_{j+k} \qquad (1)$$

Si la vitesse est mesurée par une méthode thermogravimétrique la variation de masse s'écrit :

$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha \, M_G \, V_1 = \alpha \, M_G \, V_j$ (cas de l'oxydation d'un métal).

Afin de comparer les courbes microcalorimétriques $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ et thermogravimétriques $\frac{d\Delta m}{dt} = g(t)$, il convient donc d'exprimer dans la relation (1) les vitesses V_{j+1}, V_{j+2} ------ V_{j+k} et V_{j+k+1} en fonction de V_j.

Devant la complexité du calcul nous n'envisagerons que le cas le plus simple où k = 2.

Les résultats que nous obtiendrons pourront d'ailleurs être généralisés au cas mixte de deux étapes quelconques.

Ainsi dans l'hypothèse de deux étapes limitantes j-1 et j+1 nous avons $\vec{a}_i$ et $\overleftarrow{a}_i$ infinis pour tout i différent de j-1 et de j+1 et A_i, $\vec{a}_{j-1}$, $\overleftarrow{a}_{j-1}$, $\vec{a}_{j+1}$ $\overleftarrow{a}_{j+1}$ finis (3).

L'équilibre des réactions (1), (2)...(j-2) permet d'écrire

$$[X_1] = A_1$$

$$[X_{j-2}] = \prod_{i=}^{i=j-2} A_i$$

De même l'équilibre des réactions (j+2), (J+3).. (n) permet aussi d'écrire

$$X_{j+1} = \frac{1}{\prod_{i=j+1}^{i=n} A_i}$$

$$X_n = \frac{1}{A_n}$$

Le flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ est

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i \; V_{j-1} + \Delta H_j \; V_j + \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i \; V_{j+1}$$

ou $V_{j-1} = \vec{a}_{j-1} \left[X_{j-2}\right] - \overleftarrow{a}_{j-1} \left[X_{j-1}\right]$ (I 1)

$$V_j = \vec{a}_j \left[X_{j-1}\right] - \overleftarrow{a}_j \left[X_j\right] \qquad \text{(I 2)}$$

$$V_{j+1} = \vec{a}_{j+1} \left[X_j\right] - \overleftarrow{a}_{j+1} \left[X_{j+1}\right] \qquad \text{(I 3)}$$

de plus $\frac{d\left[X_{j-1}\right]}{dt} = V_{j-1} - V_j$ (I 4)

$$\frac{d\left[X_j\right]}{dt} = V_j - V_{j+1} \qquad \text{(I 5)}$$

Le fait que l'étape j soit à l'équilibre explique la relation

$$A_j \left[X_{j-1}\right] = \left[X_j\right] \qquad \text{(I 6)}$$

Soit en dérivant par rapport au temps :

$$A_j \frac{d\left[X_{j-1}\right]}{dt} = \frac{d\left[X_j\right]}{dt} \qquad \text{(I 7)}$$

La combinaison des équations (I 4) (I 5) (I 7) permet d'écrire

$$A_j \left[V_{j-1} - V_j\right] = \left[V_j - V_{j+1}\right]$$

Soit $V_j = \frac{A_j \; V_{j-1} + V_{j+1}}{1 + A_j}$ (I 8)

De plus du fait que $A_j\,[X_{j-1}] = [X_j]$, (I 6) il existe une relation linéaire entre V_{j-1} et V_{j+1} (voir (I 1) (I 2) (I 3)).

Soit en résolvant

$$V_{j+1} = \left[\vec{a}_{j+1} \prod_{i=1}^{i=j} A_i - \frac{\overleftarrow{a}_{j+1}}{\prod_{i=j+2}^{i=n} A_i} \right] - \left[\frac{\vec{a}_{j+1}}{\overleftarrow{a}_{j-1}} A_j \right] V_{j-1} \qquad \text{(I 9)}$$

Les équations (I 8) et (I 9) montrent que V_{j+1} et V_j peuvent s'exprimer en fonction de V_{j-1} par des relations du type

$$V_j = a\, V_{j-1} + b$$

$$V_{j+1} = a'\, V_{j-1} + b'$$

a, a', b, b' étant des constantes.

Le flux de chaleur pourra par conséquent s'écrire sous la forme

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha'\, V_{j-1} + \beta'$$

soit

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\alpha'}{\alpha M_G} \frac{d\Delta m}{dt} + \frac{\beta'}{\alpha M_G}$$

L'expression trouvée étant de la même forme que celle obtenue dans le cas du régime limité par deux étapes consécutives ; les mêmes conclusions peuvent être formulées.

I-1-2 - MODELE REACTIONNEL A DEUX SEQUENCES PARALLELES

En cinétique hétérogène divers exemples d'un tel mécanisme peuvent être donnés :

- Réaction d'un gaz pur sur un alliage avec formation par deux réactions parallèles de deux ou plusieurs oxydes.

- Réaction d'un mélange gazeux sur un métal pur avec formation d'oxydes différents.

Soit un système réactionnel dans lequel un composé A donne par deux voies parallèles constituées respectivement de n et de m étapes élémentaires consécutives deux composés B et C.

Un tel système peut s'écrire :

$$\left.\begin{array}{l} A \overset{1}{\underset{}{\rightleftarrows}} X_1 + \beta_1 \\ \alpha_2 + X_1 \overset{2}{\rightleftarrows} X_2 + \beta_2 \\ \hline \alpha_n + X_{n-1} \overset{n}{\rightleftarrows} B \end{array}\right\} \text{séquence (a)}$$

$$\left.\begin{array}{l} A \overset{1'}{\rightleftarrows} X_1' + \beta_1' \\ \alpha_2' + X_1' \overset{2'}{\rightleftarrows} X_2' + \beta_2' \\ \hline \alpha_n' + X_{m-1}' \overset{m'}{\rightleftarrows} C \end{array}\right\} \text{séquence (b)}$$

A) *Régimes purs*

Soit le cas où le régime cinétique est gouverné par la $i^{ème}$ réaction de la séquence (a) et par la $j^{ème}$ réaction de la séquence (b).

Les hypothèses permettent d'écrire :

$$V_1 = V_2 = \text{------} = V_i = \text{---} = V_n$$

$$V_1' = V_2' = \text{------} = V_j' \text{ -----} = V_m'$$

Par microcalorimétrie on mesure l'effet thermique de la réaction globale. Il faut donc tenir compte des enthalpies de toutes les étapes élémentaires :

$$\frac{dQ}{dt} = \left[\Delta H_1 + \Delta H_2 + \ldots \Delta H_n\right] V_i + \left[\Delta H_1' + \ldots \Delta H_m'\right] V_j'$$

L'étude de la variation de masse de A est reliée aux vitesses V_i et V_j' par la relation :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha V_i + \beta V_j'$$

Les coefficients α et β sont constants, ils ont les dimensions d'une masse atomique.

On peut noter que les vitesses V_i et V'_j peuvent être de signe opposé s'il y a gain de masse par une des chaines et perte de masse par l'autre.

La comparaison entre les courbes microcalorimétriques $\frac{dQ}{dt} = \Delta H\ V_i + \Delta H'\ V'_j$ et les courbes thermogravimétriques $\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha\ V_i + \beta\ V'_j$ montrent que deux cas sont à considérer.

1°) *Les vitesses V_i et V'_i sont à tout instant proportionelles* : (c'est à dire que les lois cinétiques sont identiques)

$$V_i = k\ V'_j$$

k étant un coefficient, indépendant du temps, mais dépendant de la température.

On a $$\frac{d\Delta m}{dt} = (\alpha\ k + \beta)\ V_i$$

et $$\frac{dQ}{dt} = (\Delta H\ k + \Delta H')\ V_i$$

Les courbes $\frac{d\Delta m}{dt} = f(t)$ et $\frac{dQ}{dt} = g(t)$ sont donc affines dans le rapport

$$\frac{\alpha\ k + \beta}{\Delta H.\ k + \Delta H'}$$

L'association des deux méthodes de mesure permet de déterminer le rapport k des vitesses si les grandeurs α, β, ΔH et $\Delta H'$ sont connues.

2°) *Les vitesses V_i et V'_j ne sont pas proportionelles* : c'est le cas par exemple d'une loi cinétique parabolique d'une part, linéaire d'autre part.

Dans ce cas V'_j est indépendante du temps et V_i est une fonction du temps.

Il n'y a plus proportionnalité entre le flux thermique et la variation de masse ; les courbes microcalorimétriques et thermogravimétriques ne sont donc plus affines.

On pourra remarquer que si ΔH et $\Delta H'$ sont de signe différent le flux thermique $\frac{dQ}{dt}$ pourra changer de signe au cours de la réaction.

La connaissance de ΔH, $\Delta H'$, α et β permet de déterminer V_i et V_j' du fait que le système :

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H\ V_i + \Delta H'\ V_j'$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha\ V_i + \beta\ V_j'$$

possède en général des coefficients indépendants.

B) *Régime mixte sur la séquence (a), régime pur sur la séquence (b)*

Si nous considérons le régime mixte de deux étapes consécutives j et j+1 sur la séquence (a) et le régime pur de l'étape i' sur la séquence (b), on a alors :

$$V_1 = V_2 \text{-- = --} V_j$$

$$V_{j+1} = V_{j+2} \text{---} = V_n$$

et $$V_1' = V_2' \text{-----} = V_m'$$

En thermogravimétrie la mesure effectuée est proportionnelle soit à V_j soit à V_{j+1} pour la séquence (a) et à V_i' pour la séquence (b).

On peut donc par exemple écrire

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha\ V_j + \beta\ V_i'$$

En microcalorimétrie le flux thermique est

$$\frac{dQ}{dt} = V_j \sum_{i=1}^{j} \Delta H_i + V_{j+1} \sum_{i=j+1}^{n} \Delta H_i + V_i\ \Delta H'$$

Nous avons vu précédemment que dans un régime mixte on pouvait écrire $V_j = a\, V_{j+1} + b$, a et b étant des constantes.

On obtient ainsi pour $\frac{dQ}{dt}$ une expression de la forme

$$\frac{dQ}{dt} = A\, V_j + V_i' \Delta H' + \beta \qquad (I\ 10)$$

La comparaison des courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ et $\frac{d\Delta m}{dt} = g(t)$ montre qu'il n'y a pas affinité entre ces courbes, mais que si V_j et V_i' sont proportionnelles on peut écrire :

$$\frac{dQ}{dt} = m \frac{d\Delta m}{dt} + n \qquad (I\ 11)$$

m et n étant constants.

On peut généraliser une telle démonstration aux cas de deux régimes mixtes de deux étapes consécutives ou non. On obtiendra toujours pour $\frac{dQ}{dt}$ une expression de la forme (I 10) et la relation (I 11) pourra être écrite si les vitesses V_j et V_i' sont affines.

Cette étude montre qu'il n'y a affinité entre les courbes microcalorimétriques et thermogravimétriques que dans quelques cas particuliers : cas pur dans un modèle à une seule séquence par exemple.

En général cette affinité n'est pas vérifiée et les deux techniques apportent des informations complémentaires sur le mécanisme réactionnel.

I-1-3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'étude de la cinétique d'une réaction chimique nécessite généralement l'analyse de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

Cela se traduit par la mesure d'une énergie d'activation apparente E_a de la réaction. Si v est la vitesse de la réaction on a :

$$v = v_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Le problème est de savoir ce que représente E_a, grandeur purement expérimentale par rapport aux grandeurs ayant un sens physique telles que les énergies d'activation vraies des différents processus élémentaires qui composent la réaction. Les résultats précédents permettent une étude très précise et très générale de telles relations.

En cinétique chimique les constantes cinétiques de chaque processus élémentaire sont caractérisées par leur énergie d'activation vraie et on peut écrire :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_{i_o} \; e^{-E_i/RT}$$

et la vitesse d'une étape élémentaire s'exprime sous la forme d'une différence de deux termes

$$V_i = \vec{k}_i \, [A] - \overleftarrow{k}_i \, [B]$$

$[A]$ et $[B]$ étant les concentrations respectives en espèces réagissantes et formées.

Dans ce cas la loi d'Arrhenius ne sera suivie que si un des termes de l'expression précédente est négligeable devant l'autre.

En effet si par exemple $\vec{k}_i \, [A] \gg \overleftarrow{k}_i \, [B]$

$$V_i = \vec{k}_i \, [A] = \vec{k}_{o_i} \, [A] \; e^{-E_i/RT}$$

A partir des expressions de la vitesse globale précédemment développées nous allons voir dans quels cas une expression simple de la vitesse en fonction de la température peut être donnée.

Si nous considerons le cas où une seule étape j est limitante pour une réaction à étapes consécutives, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_j = \vec{a}_j \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i \left[1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} A_i} \right]$$

et l'on voit que la loi d'Arrhenius sera suivie si un des termes de la somme algébrique $1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} A_i}$ est négligeable devant l'autre.

en effet si $\frac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} A_i} \ll 1$

$$V \neq a_j \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i$$

ou $\vec{a}_j = \vec{a}_{j_o} \, e^{-E_j/RT}$

E_j étant l'énergie d'activation de la réaction j dans le sens de la flèche.

de plus $A_i = \frac{\vec{a}_i}{\overleftarrow{a}_i} = \frac{\vec{a}_{o_i}}{\overleftarrow{a}_{o_i}} \frac{e^{-E_i/RT}}{e^{-E'_i/RT}} = \frac{\vec{a}_{o_i}}{\vec{a}_{o_j}} \, e^{-\Delta H_i/RT}$

si on pose $\frac{\vec{a}_{o_i}}{\overleftarrow{a}_{o_j}} = A_{o_i}$ on peut écrire

$$V_j \neq \vec{a}_{o_j} \prod_{i=1}^{i=j-1} A_{o_i} \, e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}} \, e^{-E_j/RT}$$

Soit $V_j = \vec{a}_{o_j} \prod_{i=1}^{i=j-1} A_{o_i} \, e^{\frac{-\left(\sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i + E_j\right)}{RT}}$

L'énergie d'activation apparente de la réaction E_a est égale à la somme de l'énergie d'activation vraie de l'étape j et des variations d'enthalpie qui accompagnent toutes les étapes qui précèdent l'étape limitante.

$$E_a = E_j + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i$$

Un tel résultat est général pour toutes les réactions à étapes élémentaires consécutives dont une seule est limitante.

Cette expression généralise certaines relations analogues mises en évidence par P. BARRET, J. BESSON (5) (6) dans quelques cas particuliers de réactions. Ces auteurs donnent des expressions approchées de l'énergie d'activation pour chaque étape limitante après quelques approximations. L'intérêt de notre calcul est de pouvoir fournir ces expressions directement une fois le modèle cinétique écrit.

Dans les cas mixtes ou lorsque la réaction est formée d'étapes parallèles aucune expression simple de la vitesse en fonction de la température ne peut être donnée et la loi d'Arrhenius n'est pas suivie.

Nous allons voir une application de ce calcul dans le cas d'une réaction d'oxydation de métal pour laquelle il y a diffusion d'une espèce d'origine gazeuse.

La réaction globale qui s'écrit :

<M> + [G] → <MG> peut être décomposée en étapes élémentaires dont la première est l'adsorption de [G]

soit $[G] + s \overset{1}{\rightleftarrows} G - s$ ①

Les autres étapes peuvent schématiquement s'écrire

$$--- + G - s \overset{2}{\rightleftarrows} \alpha_1$$

$$--- \quad \alpha_1 \quad \overset{3}{\rightleftarrows} \quad \alpha_2$$

$$----------$$

$$----- \alpha_{n-2} \overset{n}{\rightleftarrows} -----$$

On a $A_1 = P K_1$ K_1 = rapport des constantes de vitesse

$A_2 = K_2$

$A_n = K_n$

Soit $\prod_{i=1}^{i=n} A_i = P \prod_{i=1}^{i=n} K_i$

à l'équilibre $\prod_{i=1}^{i=n} A_i = 1$

Soit $P_o \prod_{i=1}^{i=n} K_i = 1$ P_o étant la pression d'équilibre entre le métal et l'oxyde

ou encore $P_o = \dfrac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} K_i}$

on peut donc exprimer le produit des constantes A_i par la relation

$$\prod_{i=1}^{i=n} A_i = \frac{P}{P_o}$$

la vitesse s'écrit alors

$$V_j = \vec{a}_j \prod_{i=1}^{j-1} A_i \left[1 - \frac{P_o}{P}\right]$$

Comme la pression d'équilibre P_o aux températures expérimentales usuelles est de l'ordre de 10^{-10} torr et que la pression gazeuse à laquelle sont faites les expériences est de quelques torrs on pourra écrire

$$\frac{P_o}{P} \ll 1$$

$$\text{Soit } V_j = a_j \prod_{i=1}^{j-1} A_i$$

Si on considère par exemple l'adsorption comme étape limitante la vitesse s'écrira

$$V_1 = a_1$$

Dans ce cas l'énergie d'activation vraie de la réaction d'adsorption E_1 est égale à l'énergie d'activation apparente de la réaction globale.

Chapitre 2

ADAPTATION EXPERIMENTALE D'UN MICROCALORIMETRE CALVET

Nous venons de voir tout l'intérêt qu'il y avait de suivre une réaction chimique par une méthode microcalorimétrique.

En fait, une telle méthode ne sera exploitable au point de vue cinétique, que dans le cas où l'on pourra enregistrer le flux thermique global produit à chaque instant par la réaction.

Trois types d'appareils peuvent être utilisés en calorimètrie :

- Les calorimètres adiabatiques où l'on suppose que l'isolement thermique entre l'enceinte interne et l'enceinte externe est parfait. Dans ce cas, on mesure une élévation de la température dans l'enceinte interne.

- Les calorimètres isothermes : aucune quantité de chaleur ne doit s'accumuler dans l'enceinte interne, la mesure effectuée est alors celle d'un flux thermique.

- Les calorimètres à conduction du type TIAN et CALVET qui représentent une solution intermédiaire entre les deux premiers cités. Dans ce cas, on utilise des thermocouples qui réalisent à la fois les fuites thermiques et la mesure du flux.

L'expérience montre que ce dernier type d'appareil est d'une très grande sensibilité, et qu'il est le plus adapté à suivre la cinétique d'une réaction.

Celui que nous avons employé est un modèle de ce type, fabriqué par la société SETARAM.

I-2-1 - DESCRIPTION DU MICROCALORIMETRE TIAN ET CALVET (7)

A) *L'élément microcalorimétrique*

La partie essentielle du microcalorimètre TIAN-CALVET est l'élément microcalorimètrique, constitué d'une cellule cylindrique dans laquelle se produit le phénomène à étudier, et d'une thermopile. La cellule entourée d'une douille en argent (fig. 1) est l'enceinte interne du microcalorimètre. Celle-ci est reliée par la pile thermoélectrique au bloc de l'appareil ou enceinte externe.

La thermopile est constituée par des thermocouples en platine - platine rhodié montés en série et isolés électriquement de l'enceinte interne par une

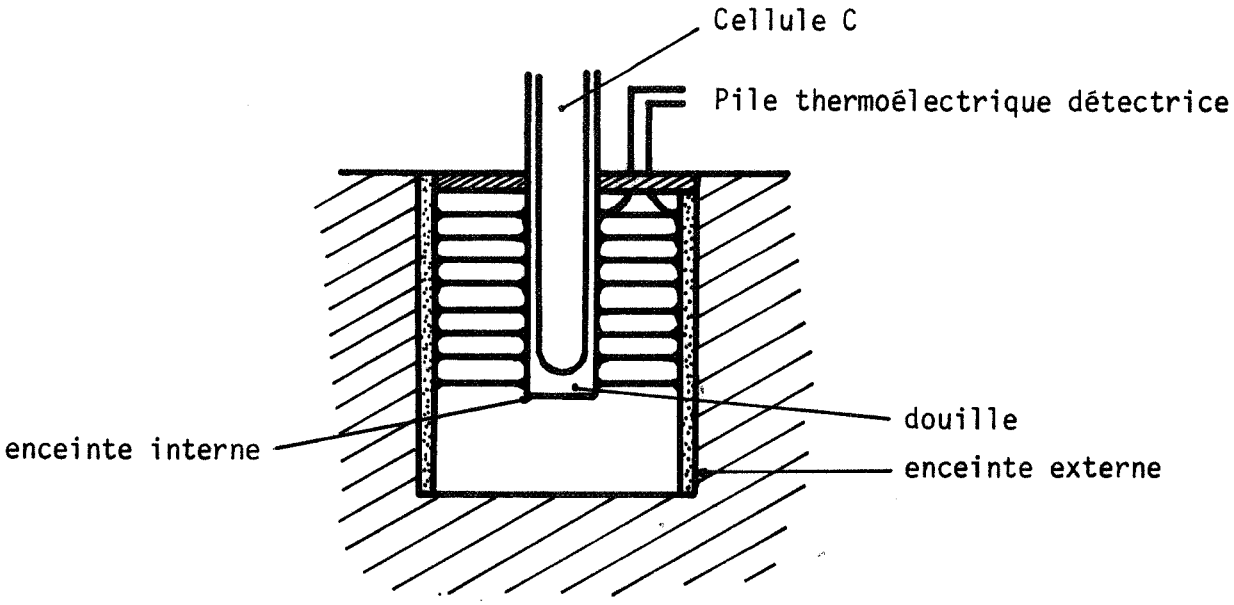


Fig. 1 : Elément microcalorimétrique

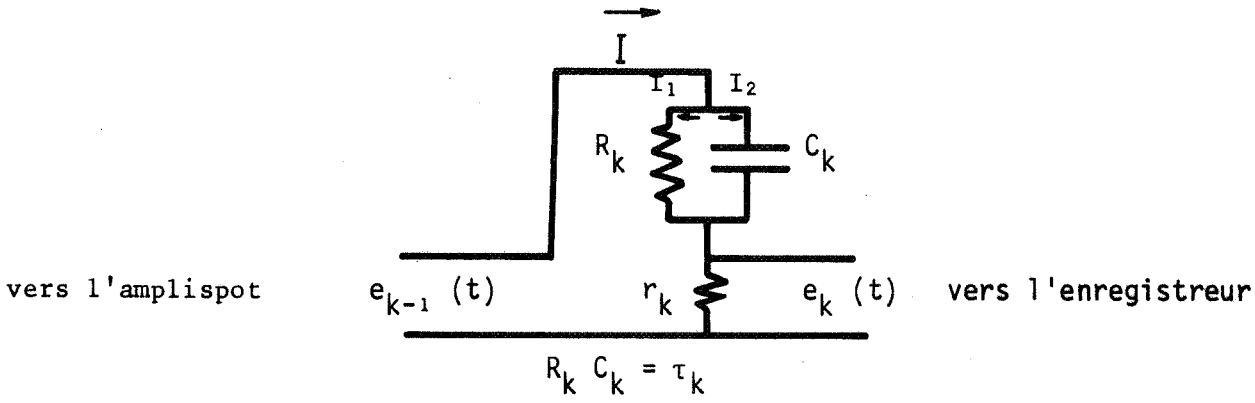


Fig. 2 : Circuit analogique de correction des thermogrammes

plaquette de mica de 0,01 mm d'épaisseur. Ces thermocouples réalisent des fuites thermiques contrôlables et mesurables entre l'enceinte interne et l'enceinte externe.

B) *Théorie de microcalorimètre*

Une partie de la chaleur produite dans la cellule sert à élever la température de l'enceinte interne de $d\theta$ pendant le temps dt.

Si on désigne par μ la capacité calorifique de l'enceinte interne, la puissance mise en jeu est égale à $\mu \frac{d\theta}{dt}$.

Notons que cette variation de température est suffisamment faible pour ne pas modifier les conditions opératoires isothermes de la réaction.

L'autre partie de la chaleur produite est évacuée vers l'enceinte externe par la thermopile. La force électromotrice produite par cette pile est proportionnelle au flux thermique transmis, qui peut s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \alpha \, \Delta\Phi_i = \alpha \sum_{i=1}^{i=n} \Delta\Phi_i = \alpha \, \Phi$$

avec $\Delta \Phi_i$ le flux thermique transmis par un élément de surface

n le nombre d'éléments de surface

et α la fraction de l'élément de surface occupée par la soudure.

soit p le coefficient de fuites thermiques, c'est à dire le flux total de chaleur fournie dans l'enceinte interne pour une différence de température de 1°C, entre les deux enceintes. p se mesure en cal s^{-1} $°C^{-1}$.

On peut écrire :

$$\Phi = p(\theta i - \theta e)$$

avec θi et θe la température de l'enceinte interne et de l'enceinte externe.

Si on fait le bilan thermique, la puissance calorifique fournie dans la cellule à l'instant t peut donc s'écrire :

$$\boxed{W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}}$$

avec $\theta = \theta i - \theta e$

2°) Les phénomènes thermiques lents

Si les phénomènes thermiques sont assez lents, on peut considèrer qu'il y a uniformité de la température dans l'enceinte interne, $\mu = c^{te}$ et l'équation de TIAN est applicable.

Dans ce cas, la connaissance de τ permet théoriquement de corriger le thermogramme à partir du signal Δ enregistré.

3°) Les phénomènes thermiques rapides

Au cours d'un phénomène thermique rapide, il y a lieu de savoir si l'uniformité de la température dans l'enceinte interne est toujours réalisée. Pour le vérifier, on produit dans l'enceinte interne un effet Joule constant $W = RI^2$. Par arrêt du courant électrique, on provoque un brusque passage de $W = RI^2$ à $W = 0$. Dans l'hypothèse de TIAN, on a alors :

$$W = 0 = \Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt}$$

et on doit avoir une réponse microcalorimétrique de la forme

$$(\Delta)\ \begin{matrix} W = 0 \\ W = C^{te} \end{matrix} = \Delta_o \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

avec Δ_o = la valeur de l'élongation en régime stationnaire, soit $\Delta_o = RI^2\ g/p$. En fait la courbe expérimentale ne vérifie pas cette équation ; cela démontre que dans ce cas μ ne peut plus être considéré comme constant et que l'équation de TIAN ne s'applique plus.

Pour décrire cette courbe expérimentale, CAMIA (10) a proposé une solution du type

$$(\Delta)\ \begin{matrix} W = 0 \\ W = C^{te} \end{matrix} = \sum_{i=1}^{i=n} \alpha i \ \exp\left(\frac{-t}{\tau i}\right)$$

Dans un cas général, et compte tenu de cette hypothèse, il importe de connaître W(t) le signal d'entrée en fonction de $\Delta(t)$ le signal enregistré.

L'algèbre moderne définit $\Delta(t)$ comme le produit de convolution de W(t) par la réponse impulsionnelle.
soit $\Delta(t) = A(t) * W(t)$

en posant $A(t) = \sum_i \alpha_i \, e^{-t/\tau_i}$

en passant aux transformées de Laplace en p on obtient :

$$\Delta(p) = A(p) \cdot W(p)$$

avec dans notre cas

$$A(p) = \sum_i \frac{\alpha_i \, \tau_i}{p\tau_i + 1}$$

pour $t = 0 \quad A(t) = 0$ ce qui entraîne

$$\sum_i \alpha_i = 0$$

De même les dérivées successives sont nulles donc

$$\sum_i \frac{\alpha_i}{\tau_i^n} = 0 \qquad n = 1,2...$$

Dans ces conditions

$$A(p) = \sum_i \alpha_i \, \tau_i \times \prod_i (p\tau_i + 1)^{-1}$$

ce qui donne

$$W(p) = \frac{\Delta(p) \prod_i (p\tau_i + 1)}{\sum_i a_i \, \tau_i}$$

en passant aux transformées inverses :

$$W(t) = \frac{1}{\sum_i a_i \tau_i} \Delta(t) + \sum_i \tau_i \frac{d\Delta(t)}{dt} + \sum_{i \neq j} \tau_i \tau_j \frac{d^2\Delta(t)}{dt^2} + \sum_{i \neq j \neq k} \tau_i \tau_j \tau_k \frac{d^3\Delta(t)}{dt^3} + \ldots.$$

Cette équation est équivalente au système suivant

$$\Delta_1(t) = \Delta(t) + \tau_1 \frac{d\Delta(t)}{dt}$$

$$\Delta_2(t) = \Delta_1(t) + \tau_2 \frac{d\Delta_1(t)}{dt}$$

$$\Delta n(t) = \Delta n-1(t) + \tau_n \frac{d\Delta n-1(t)}{dt}$$

avec $\Delta n(t)$ tendant vers zéro lorsque n tend vers l'infini.

Connaître W(t) revient à calculer $\Delta n(t)$ à partir de $\Delta(t)$ qui représente l'enregistrement expérimental. Pour cela il est nécessaire de connaître les différentes constantes de temps $\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_n$ et de résoudre le système précédent.

La résolution de ce système ne présente aucune difficulté mathématique, mais son importance impose un calcul sur ordinateur.

Cependant, l'expérience montre qu'il suffit en général de connaître un petit nombre de ces constantes pour obtenir un signal proche du signal réel.

Dans ce cas, une correction automatique peut être réalisée à partir d'un système analogique constitué de plusieurs éléments montés en série. Chaque élément comporte un circuit R_k C_k en série avec une résistance (figure 2).

La tension d'entrée e_{k-1} est prise aux bornes de l'ensemble du circuit et la tension de sortie e_k est prise aux bornes de r_k.

Si $r_k \ll R_k$

$e_{k-1} = R_k I_1 + r_k I \approx R_k I$ avec I le courant qui circule dans r_k et I le courant qui circule dans R_k.

par ailleurs

$$e_{k-1} = \frac{1}{C_k} \int_0^t I_2 \, dt \qquad (2)$$

avec $I_2 = I - I_1$

d'après (2) $\qquad \frac{de_{k-1}}{dt} = \frac{I_2}{C_k}$

et $e_k = r_k I = r_k (I_1 + I_2)$

ou $e_k = \frac{r_k}{R_k} \left[e_{k-1} + C_k R_k \frac{de_{k-1}}{dt} \right]$

Si on pose $C_k R_k = \tau_k$, cet élément réalise bien une opération du système précédent :

$$e_k = \frac{r_k}{R_k} \left[e_{k-1} + \tau \frac{de_{k-1}}{dt} \right]$$

On constate que chaque élément affaiblit la tension de sortie dans le rapport $\frac{r_k}{R_k}$.

En pratique, un nombre limité de ces éléments pourra être utilisé, et dans notre cas où les effets thermiques sont relativement lents, un seul étage de correction a été mis en oeuvre.

I-2-2 - ADAPTATION DU MICROCALORIMETRE A L'ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

A) *Description du microcalorimètre*

Nous avons utilisé un microcalorimètre "SETARAM", modèle haute température, qui permet de travailler jusqu'à 800°C. Le bloc est en acier inoxydable. Au sein de ce bloc thermostaté, se trouvent deux éléments microcalorimétriques semblables, montés en différentiel (figure 4).

Un tel montage n'apporte aucune modification aux équations précédemment écrites. Cela revient à considérer la température de l'enceinte de référence à la place de la température de l'enceinte externe. Ce dispositif permet de s'affranchir des variations de la température extérieure, et l'on obtient un zéro expérimental très stable.

La température de travail du microcalorimètre est fixée à l'aide d'un régulateur programmateur du type "RT 64 SETARAM".

Le signal fourni par la thermopile est amplifié par un "Amplispot SEFRAM" de gain 10^4. Afin de pouvoir enregistrer simultanément le signal réel et le signal corrigé, nous avons monté en parallèle avec le circuit direct un circuit analogique de correction.

B) *Dispositif expérimental*

Pour conserver la symétrie du montage différentiel, deux tubes en quartz cylindriques de diamètre égal à 17 mm plongent dans les deux enceintes internes (figure 3).

A la sortie du microcalorimètre, ces deux tubes sont reliés à une même enceinte B à partir de laquelle nous avons prévu différents appareillages :

- deux passages étanches C_1 et C_2 nécessaires à l'introduction des fils d'alimentation d'une résistance électrique pour l'étalonnage de l'appareil.

- une sortie S_1 reliée par des raccords souples à un ballon de grand volume. Ce dernier comporte des jauges de pression, des vannes d'introduction pour les gaz, et un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile (figure 10).

La déviation Δ de l'enregistreur galvanomètrique est proportionnelle à la force électromotrice Φ de la pile, donc à θ.

soit $\Delta = g\theta$

et par suite :

$$W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt} = \frac{p}{g}\left[\Delta + \frac{\mu}{p}\frac{d\Delta}{dt}\right] \qquad (1)$$

Dans l'hypothèse où μ n'est pas une fonction de la variation de température de l'enceinte interne, $\frac{\mu}{p} = \tau$ est une constante qui a les dimensions d'un temps. Elle caractérise l'inertie de l'appareillage,
l'équation (1) s'écrit alors :

$$\boxed{W = \frac{p}{g}\left[\Delta + \tau\frac{d\Delta}{dt}\right]}$$

Elle représente l'équation de TIAN.

Cette relation montre que W n'est pas proportionnel à Δ et que le signal enregistré est en retard par rapport au signal fourni dans l'enceinte interne.

Théoriquement, ce résultat est peu compatible avec des mesures cinétiques, et nous allons voir dans quels cas il y a lieu de corriger ce retard.

C) *Correction de l'inertie*

Trois types de phénomènes thermiques peuvent être envisagés :

1°) Les phénomènes thermiques stationnaires : W = constante

En régime stationnaire, on a : $\frac{d\theta}{dt} = 0$ et $\frac{d\Delta}{dt} = 0$

Dans ce cas simple l'équation de TIAN s'écrit :

$$W = \frac{p}{g}\Delta$$

Le signal enregistré est bien représentatif du phénomène étudié, et aucune correction ne doit être envisagée.

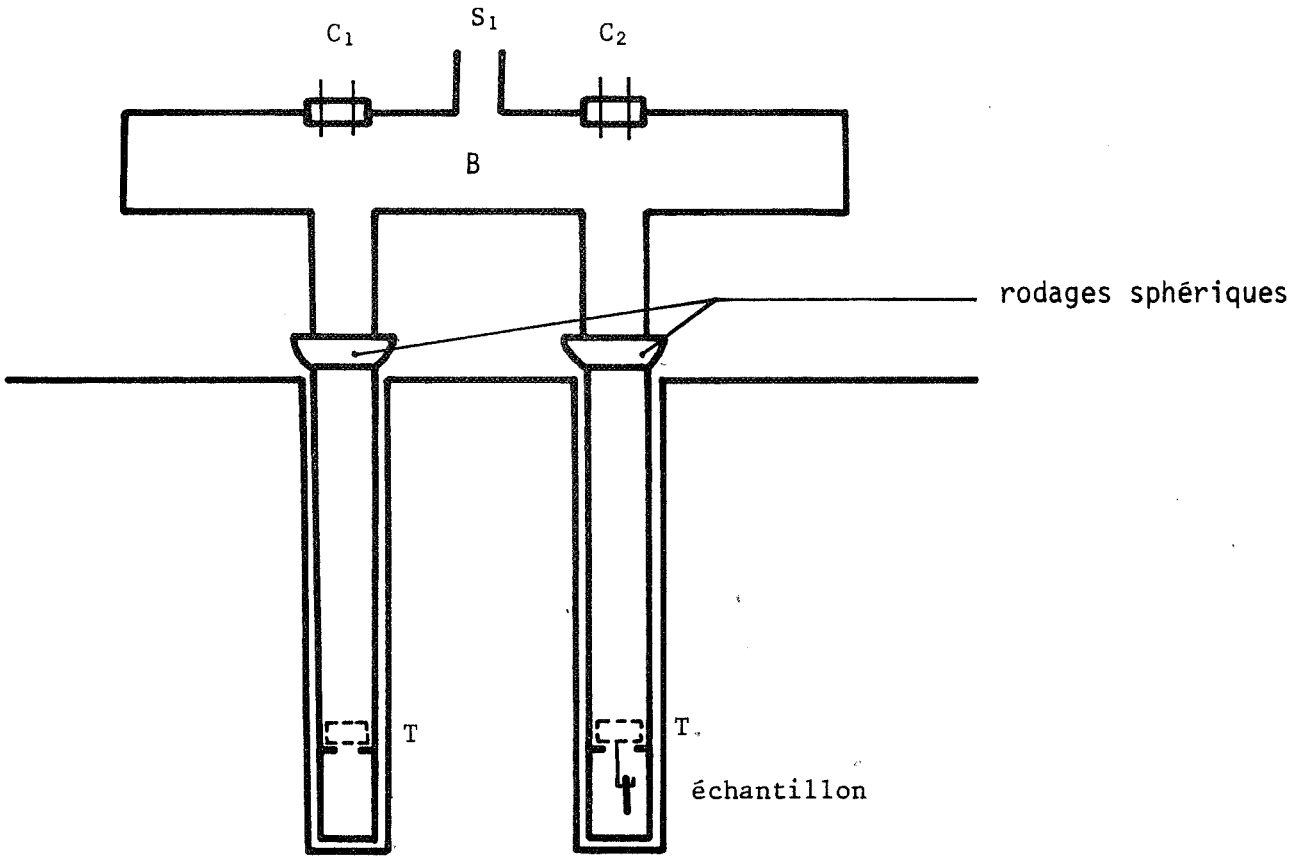


Fig. 3 : Coupe verticale des cellules à l'intérieur du microcalorimètre

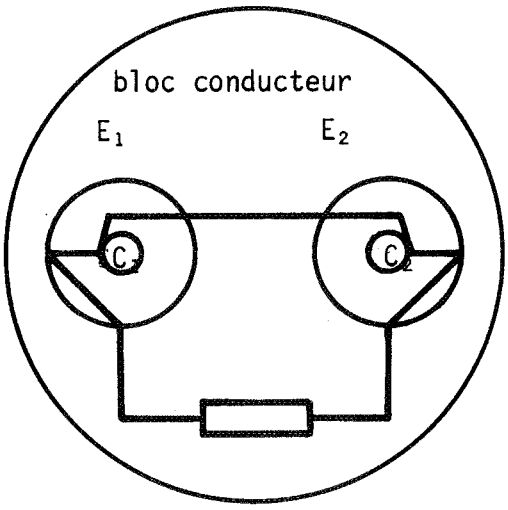


Fig. 4 : Schéma du microcalorimètre différentiel
E_1 et E_2 sont les enceintes externes
C_1 et C_2 sont les enceintes internes

Pour des raisons de reproductibilité, l'échantillon est suspendu à un chariot coulissant dans le réacteur et reposant sur trois butées T solidaires du tube en quartz à quelques centimètres du fond (figure 3).

I-2-3 - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE

Afin d'utiliser le microcalorimètre pour des mesures quantitatives, il est nécessaire de connaître les rapports $\frac{P}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$ qui figurent dans l'équation de TIAN :

$$W = \frac{P}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}$$

$\frac{P}{g}$ peut être rapidement obtenu à partir d'un effet Joule constant $W = RI^2$, produit dans l'enceinte interne qui tient lieu de réacteur.

En effet, nous avons vu qu'en régime stationnaire

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = 0$$

et que $W = RI^2 = \frac{P}{g}\Delta$

soit $\frac{P}{g} = \frac{RI^2}{\Delta}$

De même, la courbe réponse correspondant au passage $W = RI^2$ à $W = 0$ nous permettra de déterminer la valeur des constantes τ_i.
Pour réaliser ces opérations, il est indispensable de disposer d'un appareillage spécifique.

A) *Dispositif de production d'un effet Joule*

A l'aide d'une résistance R en acier inoxydable de l'ordre de 300 Ω, nous avons produit un effet Joule dans une des cellules du calorimètre (figure 5).

La résistance a des dimensions voisines de celles de l'échantillon ; les fils d'amenée du courant sont en chromel, et ils sont isolés entre eux par l'intermédiaire d'une baguette en alumine.

Pour définir parfaitement cet effet Joule, il est nécessaire de connaître avec précision la tension appliquée aux bornes de la résistance R ainsi que l'intensité du courant qui y circule.

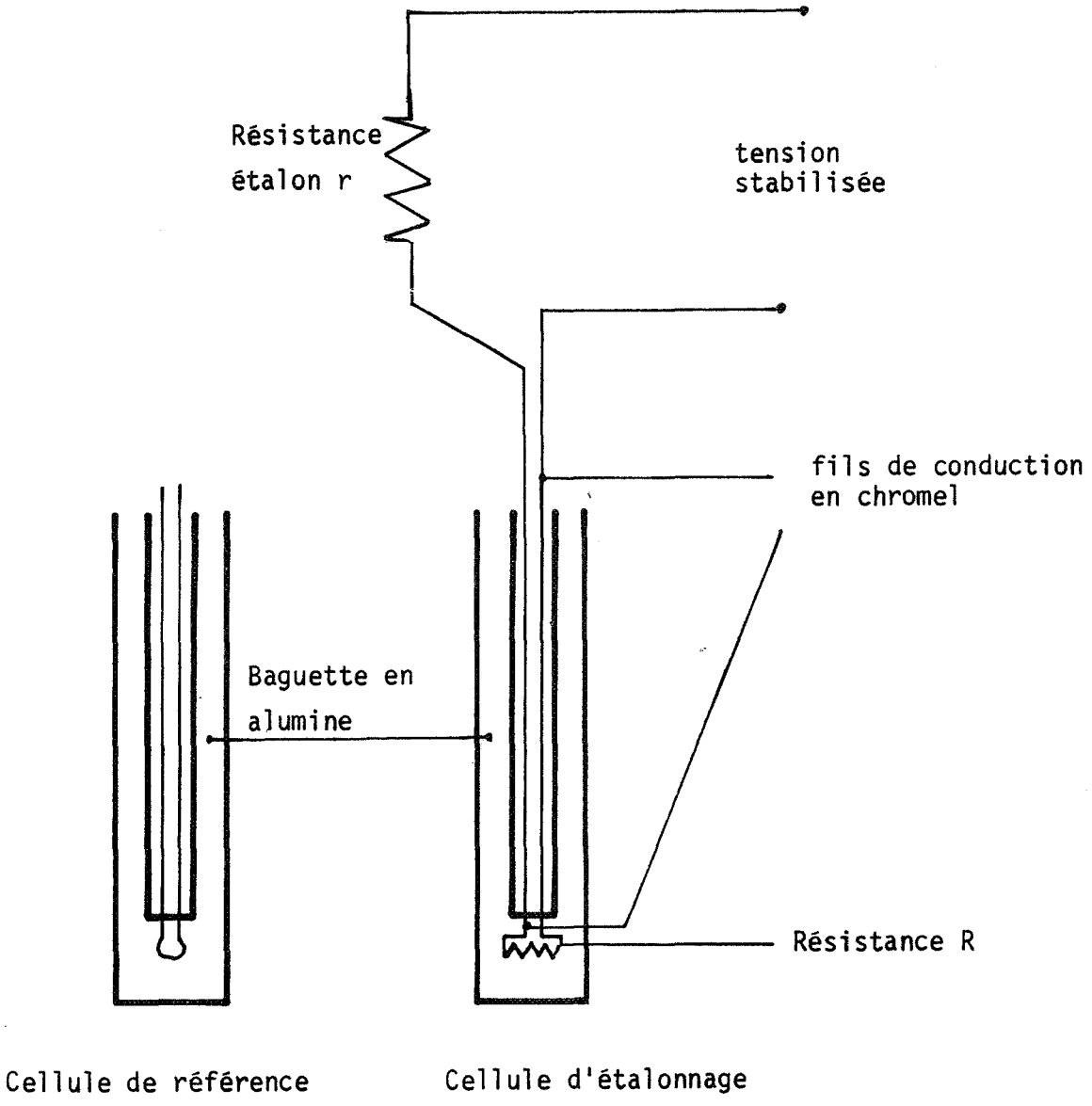


Fig. 5 : Dispositif d'étalonnage par effet de Joule

La tension est fournie par une alimentation stabilisée en tension par une méthode d'opposition ; sa valeur E est ajustée à celle d'une pile étalon prise pour référence, et dont la valeur est de 1,08365 volts.

La valeur de la tension V mesurée aux bornes d'une résistance étalon placée en série sur le circuit permet de connaître l'intensité qui traverse la résistance R, soit $I = \frac{V}{r}$.

Cette tension est mesurée avec une grande précision à l'aide d'un pont "AOIP"
ainsi $W = EI = \frac{EV}{r}$

Nos manipulations mettent en évidence certains résultats :

A puissance constante, l'amplitude du signal détecté par le microcalorimètre ne dépend pas de la température de travail jusqu'à 600°C, et elle n'est pratiquement pas fonction de la pression totale des gaz dans les cellules.

En fait, les fuites thermiques créées par les fils d'alimentation peuvent être une source d'erreurs sur nos calculs ; il convient donc de les évaluer.

D'après la loi de Fourier, la quantité de chaleur qui passe par unité de temps de la source chaude à la source froide est :

$$q = \frac{dQ}{dt} = K \frac{S}{\ell} (\theta_2 - \theta_1)$$

$\theta_2 - \theta_1$ = différence de température entre les deux extrémités
K = coéfficient de conductivité thermique
S = section du fil
ℓ = longueur du fil

Dans notre cas où la température de nos expériences n'a pas dépassé 500°C
$\theta_2 - \theta_1 = 500°C$
$S = 2 \times 0,25 = 0,5 \text{ mm}^2$
$\ell = 60 \text{ cm}$
$K = 10^{-1} \text{ W/cm°C}$

soit $\frac{dQ}{dt} = 4\ 10^{-5}$ Watt

Cette quantité est négligeable devant la puissance fournie par la résistance qui est de l'ordre de $4\ 10^{-3}$ Watt, et cela d'autant plus que le montage symétrique permet de diminuer considérablement $\frac{dQ}{dt}$.

B) *Evaluation des constantes de l'appareil*

1°) *Calcul de p/g*

Pour une puissance électrique de 3,99 mW fournie dans la cellule interne, on obtient un signal dont la valeur est 93 mVolt.

Soit $\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta} = \frac{3,99}{93} = 0,043$ mW/mV

Telle est la valeur de p/g que nous avons adoptée tout au long de ce travail.

Pour exploiter quantitativement l'élément correcteur, il convient d'effectuer le même calcul sur le signal corrigé.

Le tableau I donne la valeur de p/g pour les différentes sensibilités de notre appareil d'enregistrement. Etant donné l'impédance du circuit correcteur, il n'y a plus en effet un rapport constant entre le signal enregistré et la sensibilité de l'enregistrement.

Sensibilité	Elongation Δ_{lim}	p/g
2,5 mV	1,25 mV	3,19 mW/mV
5	1,84 mV	2,17 mW/mV
10	1,87 mV	2,13 mW/mV
25	3,1 mV	1,28 mW/mV
50	3,30 mV	1,21 mW/mV
100	3,4 mV	1,17 mW/mV

Tableau I

2°) *Evaluation des constantes de temps*

Pour évaluer les constantes de temps du microcalorimètre, on utilise la méthode de CAMIA (9). On détermine les τ_i à partir de la courbe de refroidissement de la cellule et de son contenu après un effet Joule. Nous avons vu que cette courbe est en fait une somme d'exponentielles de la forme

$$\Delta(t) = \alpha_1 \, e^{-t/\tau_1} + \alpha_2 \, e^{-t/\tau_2} + \ldots \alpha n \, e^{-t/\tau n}$$

soit $\Delta(t) = \Delta_1(t) + \Delta_2(t) + \ldots \Delta n(t)$

Pour t suffisamment grand $\Delta(t)$ se confond avec $\Delta_1(t)$ ce qui permet à partir de deux points suffisamment éloignés sur la courbe de calculer α_1 et τ_1.

On peut ainsi obtenir très aisément la première constante de temps pour l'étude de la courbe CD (figure 6).

Si on appelle Δ l'élongation à l'instant t et Δ_{max} l'élongation maximale,

$$\Delta = \Delta_{max} \, e^{-t/\tau_1}$$

ou $\text{Log}_e \frac{\Delta}{\Delta_{max}} = - \frac{t}{\tau i}$

Le temps $t_{1/2}$ mis par le spot pour atteindre la demi -déviation $\Delta = \frac{\Delta_{max}}{2}$ est donné par

$$\frac{t_{1/2}}{\tau_1} = \text{Log}_e \, 2$$

soit $\tau_1 = \frac{t_{1/2}}{0,69}$

On trouve ainsi pour le signal primaire τ_1 = 108 secondes.

Pour obtenir la seconde constante de temps τ_2, on trace la courbe $\Delta(t) - \Delta_1(t)$ qui se confond avec $\Delta_2(t)$ pour t grand.

On en déduit α_2 et τ_2 ; de même pour τ_3 et ainsi de suite.

En utilisant la méthode analogique de correction de l'inertie, on constate que pour R_k = 620.000 Ω et C_k = 150 µF

soit $\tau_k = R_k \, C_k$ = 93 s.

on a une bonne correction du signal. Un seul étage de correction permet d'obtenir pour la courbe corrigée une constante de temps de 36 secondes.

La figure 7 témoigne de l'avantage d'utiliser un circuit correcteur pour analyser des phénomènes thermiques rapides.

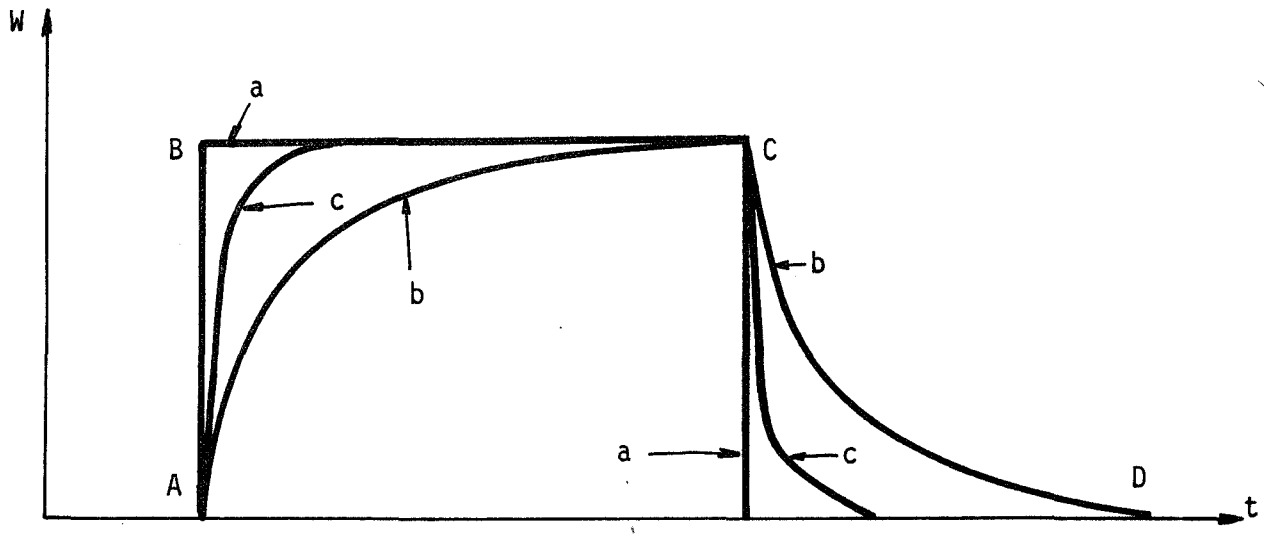


Fig. 6 : Signaux dus à un effet Joule

a) Signal théorique
b) Signal non corrigé
c) Signal corrigé à l'aide d'un étage de correction analogique

① Signal nul
② Signal non corrigé
③ Signal corrigé

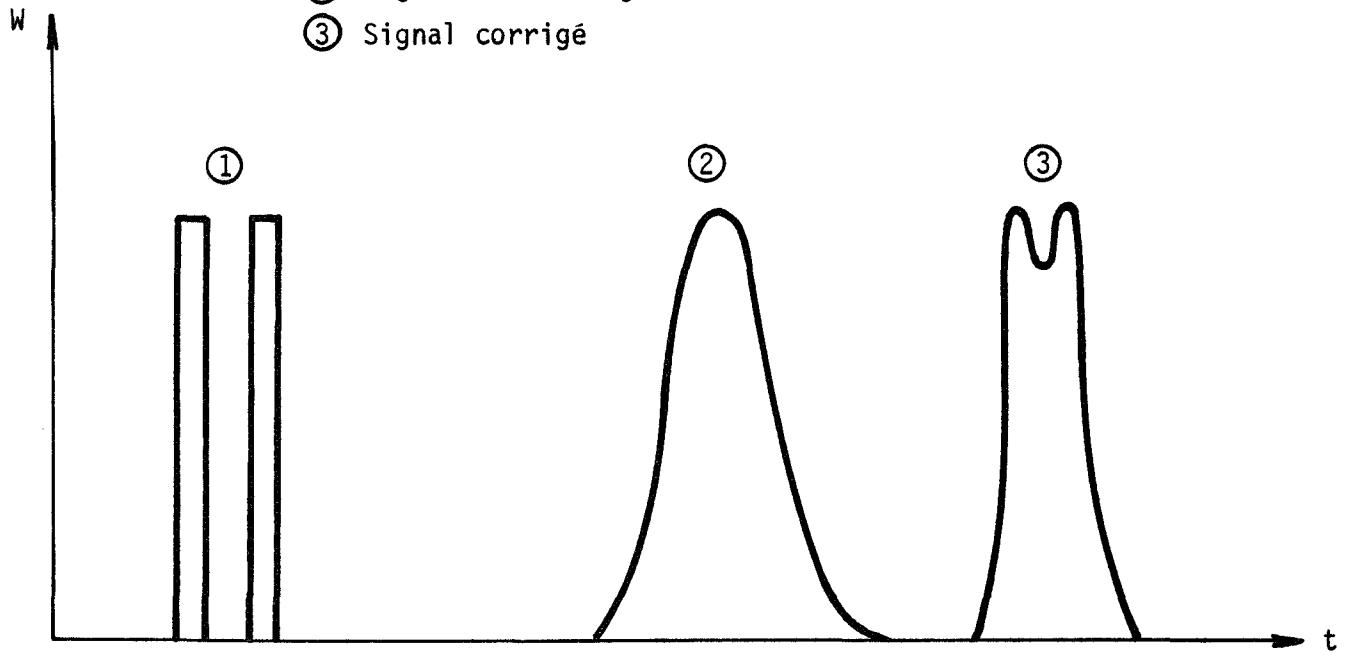


Fig. 7 : Intérêt de la correction analogique dans le cas de phénomènes thermiques rapides et successifs.

Nous avons produit deux effets joules successifs à 10 secondes d'intervalle ; on peut ainsi constater la bonne séparation des deux "pics".

Dans la suite de notre étude, la lenteur des phénomènes thermiques permettra d'utiliser de façon très satisfaisante un seul étage de correction.

C) *Analyse des phénomènes thermiques provoqués par l'entrée des gaz dans les cellules*

Dans le cadre particulier de ce travail où l'instant "0" est défini par l'entrée des gaz réactants. Il importe de savoir si cette introduction va perturber l'équilibre thermique.

Nous avons testé l'appareillage en effectuant diverses expériences ; ce phénomène se traduit par un signal et par un léger décalage de la ligne de base (figure 8).

Le premier signal dont la durée n'excède pas quelques minutes perturbe très peu le thermogramme de la réaction et en tout cas pas plus que le même phénomène sur la réponse d'une thermobalance. Par contre dans l'évaluation du bilan thermique on devra tenir compte du décalage de la ligne de base ΔW lié à l'introduction et fonction de la pression gazeuse (figure 9).

Par ailleurs nous avons constaté que ce déplacement était indépendant de la température de travail et de la nature du gaz.

Mais en pratique dans le cas particulier de l'oxydation des métaux à hautes températures, nous enregistrons des effets thermiques dus à la réaction suffisamment importants pour que ce déplacement soit négligeable.

En conclusion cette technique nous parait bien adaptée à suivre la cinétique d'une réaction hétérogène dont l'instant initial est réglé par l'introduction des gaz.

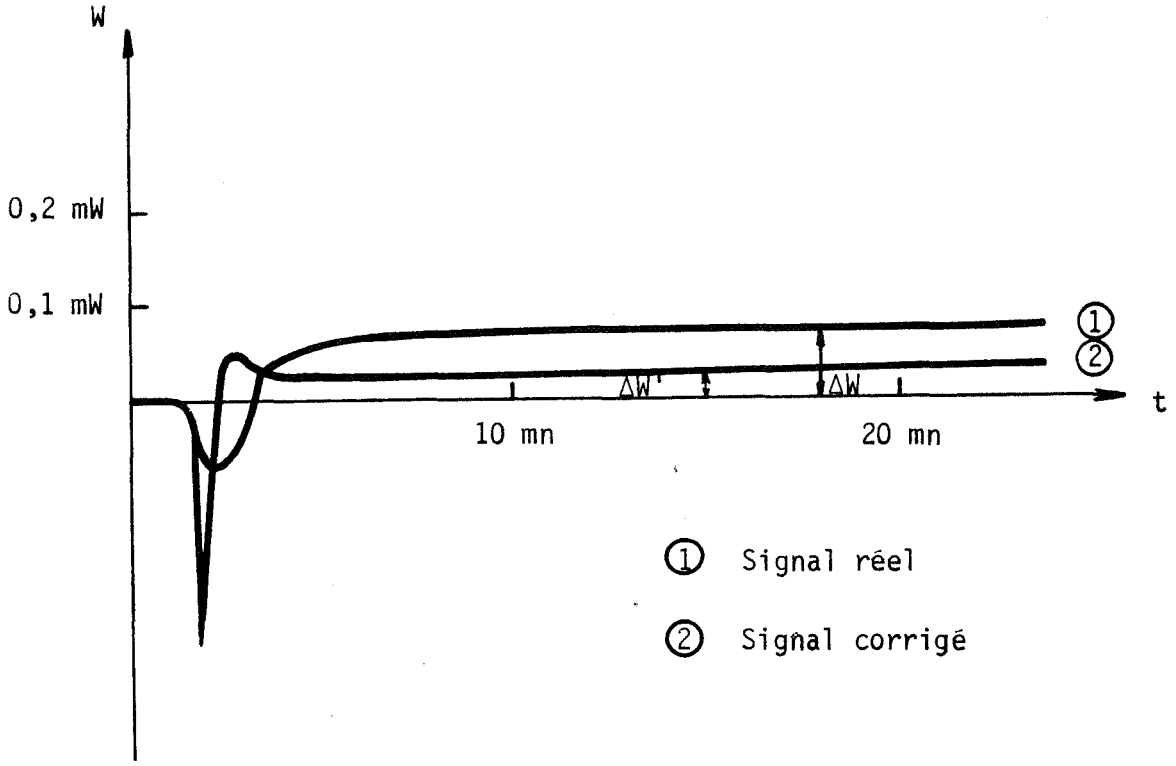


Fig. 8 : Signaux provoqués par l'entrée d'oxygène

P (torrs)	W (mW)	W' (mW)
3.10^{-1}	0	0
3	0,056	0,053
40	0,081	0,078
125	0,081	0,078
470	0,081	0,078

Fig. 9 : Influence de la pression sur le décalage de la ligne de base

DEUXIEME PARTIE

ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE L'OXYDATION DU NIOBIUM PUR PAR QUELQUES GAZ PURS OU MELANGES GAZEUX

INTRODUCTION

L'étude de l'oxydation des métaux par les gaz purs et plus particulièrement par l'oxygène a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux.

A priori il parait intéressant d'étendre de telles études au cas des mélanges gazeux. En effet, au point de vue fondamental la présence d'un deuxième gaz peut modifier considérablement le régime de corrosion du métal et apporter ainsi des informations concernant les mécanismes réactionnels. De plus des réactions de ce type sont plus proches de celle rencontrées dans des conditions industrielles.

En fait, nos recherches bibliographiques montrent que très peu de chercheurs ont publié des travaux dans ce domaine. Cette absence d'études systématiques est liée à la difficulté d'étudier de telles réactions, difficulté qui se situe à deux niveaux :

1°) Au point de vue expérimental il y a souvent formation de composés volatils et par conséquent intervention des phénomènes de diffusion en phase gazeuse.

2°) Au point de vue des mécanismes, il importe de bien connaître l'oxydation par les gaz purs composant le mélange. Dans notre cas il s'agira du mélange chlore-oxygène.

D'où le plan adopté pour cette dernière partie :

1°) Description des moyens expérimentaux mis en oeuvre pour l'étude de la corrosion du niobium par le mélange chlore-oxygène.

2°) Etude de la cinétique d'oxydation du niobium par l'oxygène pur.

3°) Etude de la cinétique de chloruration du niobium par le chlore pur.

4°) Etude de la corrosion du niobium par des mélanges chlore-oxygène.

Chapitre 1

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pour décrire la corrosion d'un métal par un gaz il importe de connaître simultanément la cinétique de la réaction, la nature des phases formées et leur localisation. Comme il est souvent difficile d'obtenir ces renseignements, on doit avoir recours à plusieurs techniques.

Nous consacrerons donc ce premier chapitre à la description des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés.

II-1-1 - MICROCALORIMETRIE

L'intérêt et la description de cette technique ont été largement exposés dans la première partie de ce travail. Dans le cas de l'étude des mélanges gazeux, un dispositif d'homogénéisation des gaz a du être mis au point.

En effet, au cours de la réaction un gradient de concentration en gaz peut s'établir dans le réacteur qui a une hauteur grande par rapport à sa section. Il y a alors appauvrissement du mélange en un ou plusieurs gaz au niveau de l'échantillon. Pour rémédier à cela nous avons monté sur le microcalorimètre un dispositif qui assure une circulation des gaz.

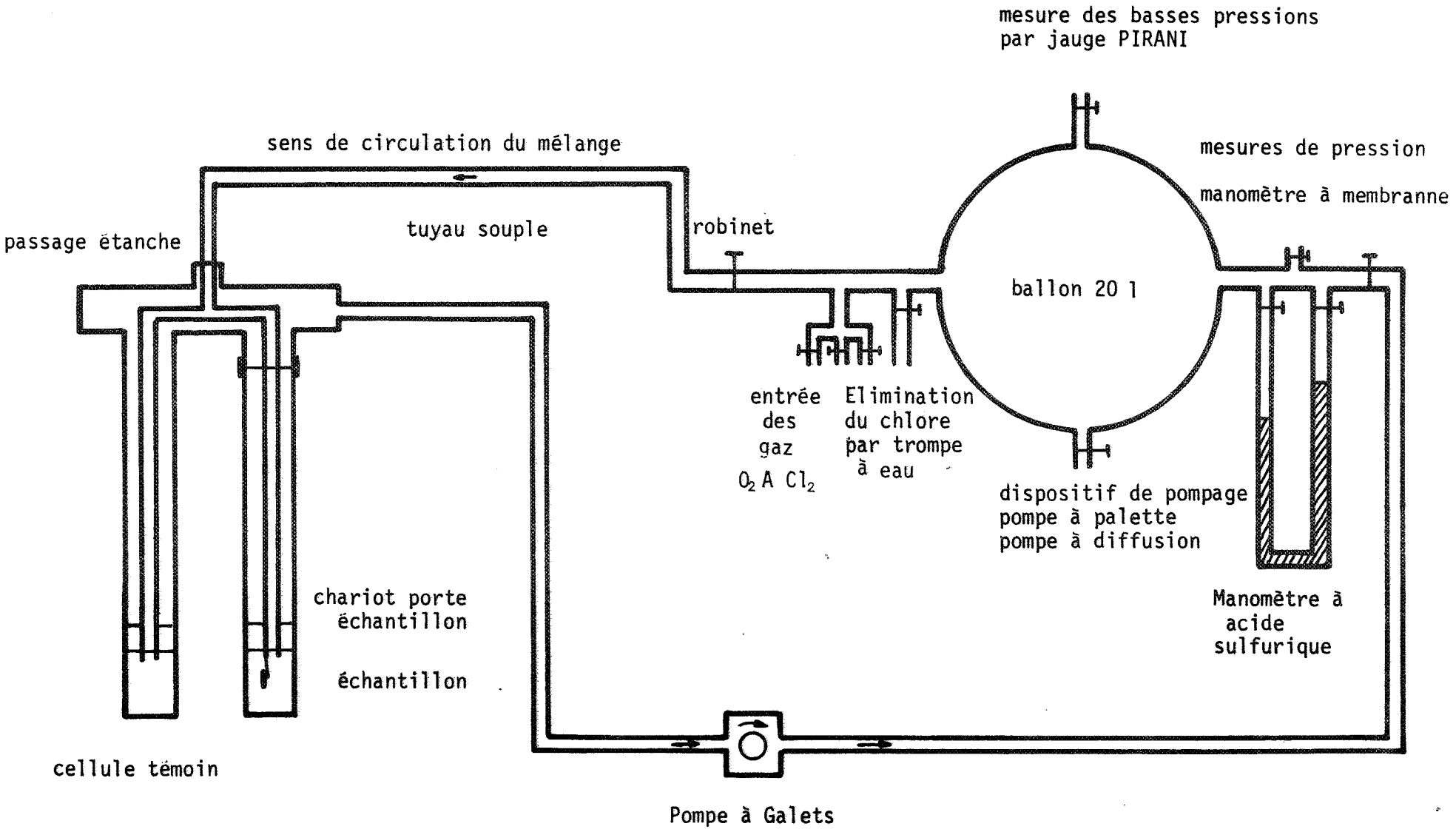
Ce dispositif comprend une pompe péristaltique agissant par écrasement sur un tuyau souple (figure 10). Ainsi le renouvellement continu du mélange gazeux dans le réacteur est assuré. L'efficacité d'un tel dispositif sera analysée dans le chapitre 4.

De plus pour éviter de trop grandes variations de la pression totale en cours de réaction nous avons augmenté le volume de l'appareil par l'adjonction d'un ballon en verre dont la contenance est de 20 litres.

La pression gazeuse est mesurée par un manomètre différentiel à acide sulfurique. Ce liquide a été choisi parce qu'il n'est pas attaqué par le chlore et l'oxygène ; de plus sa densité de 1,83 permet la mesure précise des pressions comprises entre 1 et 100 torrs. La sensibilité d'un tel manomètre est 7,4 fois plus grande que celle d'un manomètre à mercure.

Pour des pressions supérieures, nous avons utilisé un manomètre à membrane ; ce dernier n'étant corrodé qu'après un temps relativement long.

Fig. 10 : Schéma général de l'appareillage.



II-1-2 - THERMOGRAVIMETRIE

Pour l'étude cinétique des réactions et en complément au microcalorimètre CALVET nous avons utilisé une thermobalance à ressort de silice, type MAC-BAIN, dont l'allongement est de 120 cm pour une charge de 1 gramme. Ce type de balance ne comportant aucune pièce métallique en contact avec la phase gazeuse est bien adapté pour l'utilisation des gaz corrosifs.

Par ailleurs il est à remarquer que le dispositif d'homogénéisation des gaz précédemment décrit a pu être adapté sur cette balance.

II-1-3 - TECHNIQUES D'ANALYSE

Pour l'analyse des produits formés nous avons utilisé l'absorption atomique, l'analyse thermique différentielle et la spectroscopie Infra-Rouge.

L'étude radiocristallographique des phases constituant la couche externe de l'échantillon a été effectuée sur un diffractomètre CGR théta 60.

L'analyse des phases constituant les couches sous jacentes et les précipités internes à la matrice métallique a été effectuée par microsonde électronique dont nous allons préciser les caractéristiques.

L'appareil CAMECA utilisé est un microscope à balayage auquel est associée une microsonde. Cette technique a permis ainsi d'obtenir des renseignements sur l'état de surface et sur les concentrations des différents produits formés.

Cet appareil donne une image aggrandie d'un objet en utilisant l'émission d'électrons secondaires ou retrodiffusés produits sous l'impact d'un faisceau d'électrons (figure 11) ; l'appareil est schématisé figure 12. La très grande profondeur de champ de ce dispositif présente un double intérêt :

- d'une part il permet d'observer et de photographier d'une manière remarquable la surface aggrandie d'un échantillon ;
- d'autre part il donne la possibilité de mesurer ponctuellement ou linéairement par balayage la concentration des éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du Bore.

II-1-4 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

La cinétique de corrosion des métaux est considérablement influencée par la présence d'impuretés dans le métal, ainsi que par l'état de surface de l'échantillon ; c'est la raison pour laquelle la connaissance de ces deux paramètres est très importante.

En ce qui concerne le niobium, nous avons utilisé du métal de pureté 99,91 % fourni par la Société UGINE-KULHMANN. Les impuretés sont essentiellement l'oxygène (140 ppm), l'azote 80(ppm), et le tantale 70(ppm). Ce métal se présente sous la forme de barreaux cylindriques de 8 mm de diamètre que nous avons découpés en plaquettes de 1,5 mm d'épaisseur. Ces plaquettes ont été polies sur les deux faces à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium.

Afin de supprimer l'écrouissage et d'obtenir un état de surface de bonne reproductibilité, nous avons effectué un polissage électrolytique de trois minutes dans une solution dont la composition est ainsi définie :
18 % d'acide fluorhydrique, 34 % d'acide sulfurique, 48 % d'acide lactique.

Nous nous sommes placés sur le palier de la courbe intensité - potentiel I = f(V) (figure 13). A 20°C, en utilisant une cathode en graphite, nous avons adopté les valeurs V = 12 Volts et I = 2,3 Ampères.

Nous avons remarqué que pour les intensités supérieures à 2,3 Ampères, on avait une légère oxydation du métal en plaquettes et que pour les intensités inférieures à 2,3 Ampères, l'échantillon était attaqué non uniformément et présentait des piqûres.

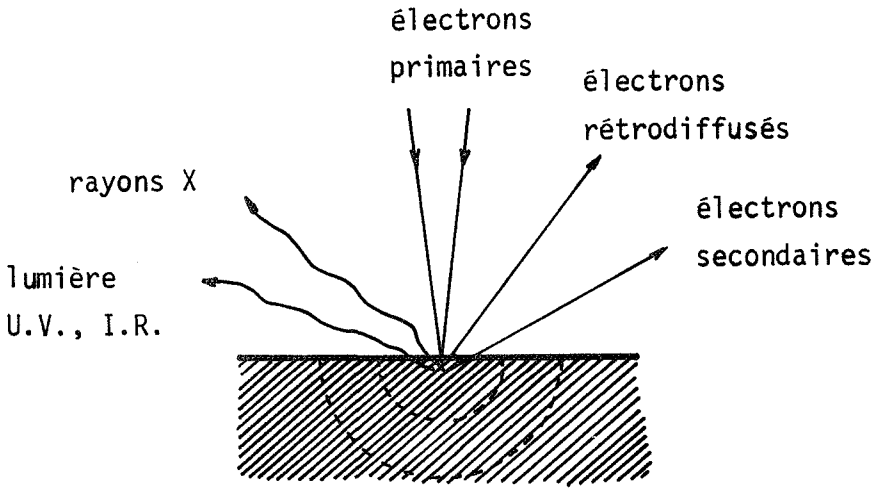


Fig. 11 : Signaux émis à l'impact de la sonde

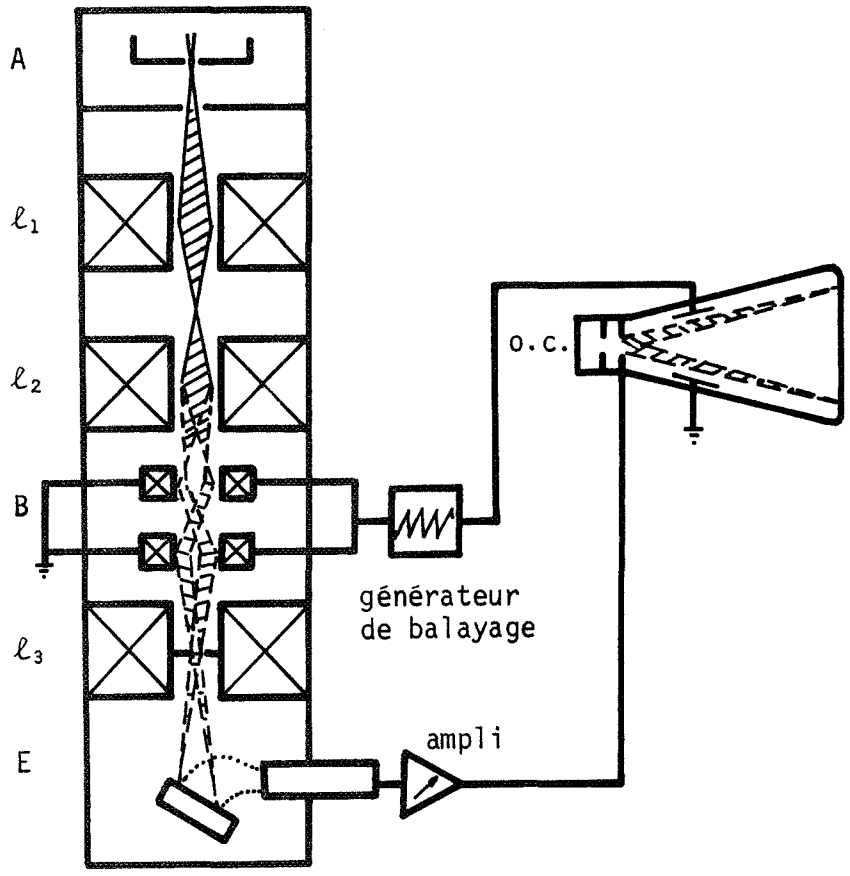


Fig. 12 : Schéma du principe du microscope à balayage

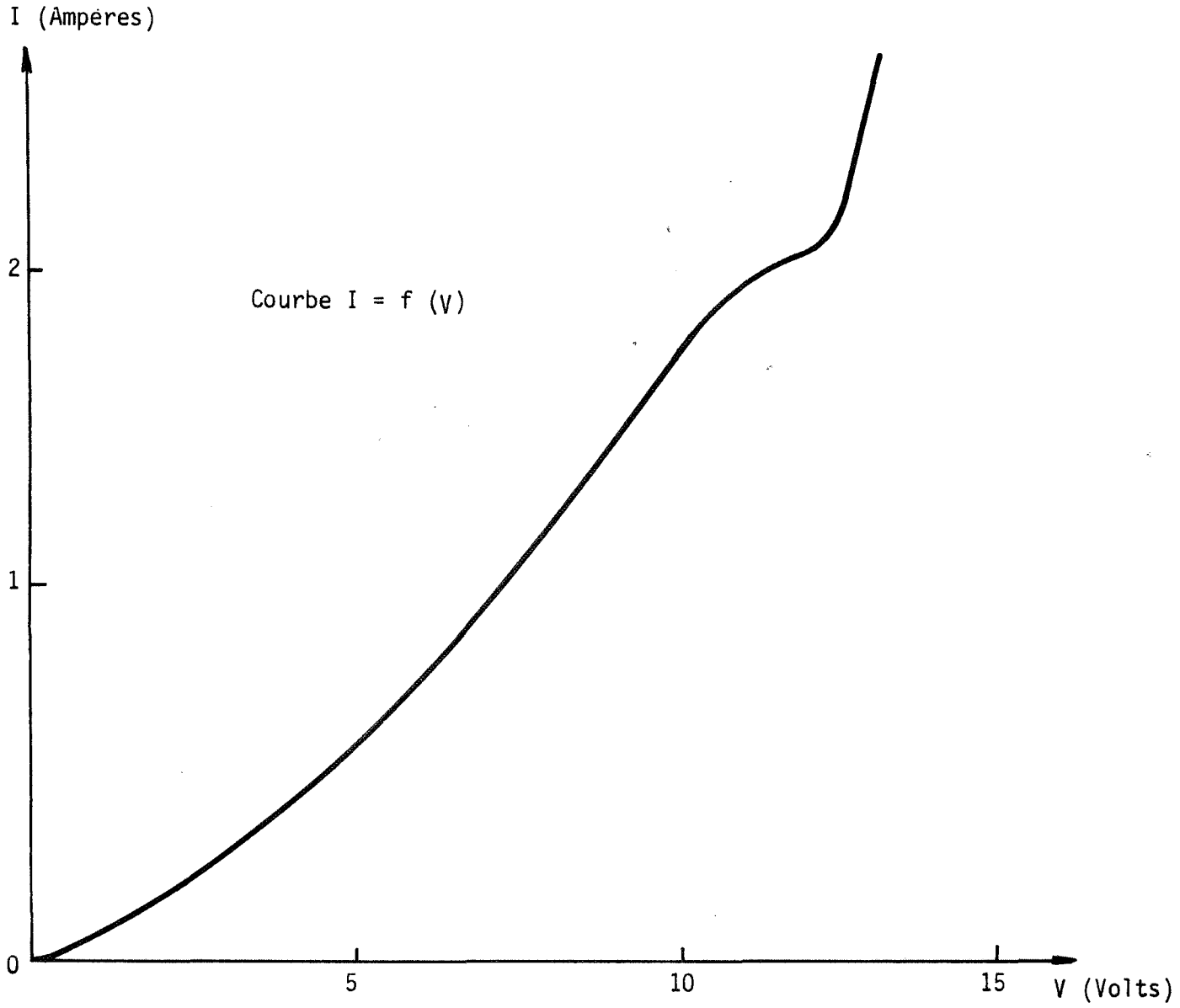


Fig. 13 : Courbe Intensité-Potentiel (polissage électrolytique)

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION ENTRE LE NIOBIUM ET L'OXYGENE PUR

II-2-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis une vingtaine d'années de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la corrosion du niobium de telle sorte que le mécanisme de son oxydation est assez bien connu. Nous citerons en particulier les recherches de GULBRANSEN (12) (13), de KOFSTAD (14) (15), de HURLEN (16) et plus récemment celles de SHEASBY (17) (18) (19) et de STRINGER (20) (21).

Ces études effectuées généralement par méthode thermogravimétrique peuvent se résumer ainsi :

1°) Au dessous de 200°C, aucune oxydation du métal pur n'a été décelée bien que la formation de nombreux oxydes soit thermodynamiquement possible.

2°) Entre 200°Cet 400°C, et dès les premiers instants de la réaction, l'oxydation du niobium se traduit par un régime linéaire (16) dont la durée est d'autant plus courte que la température augmente ; à cette première étape, succède un régime parabolique.

Durant cette période linéaire, la surface du métal se couvre d'une couche mince bleutée constituée d'oxydes dont la nature est assez mal définie. Selon NORMAN (22) et BRAUER (23), ce sont des sous oxydes de type NbO_x et NbO_z, tous deux à structure quadratique (24). NbO_x serait orienté selon la matrice métallique, et se formerait seulement au dessous de 450°C environ, BRAUER a suggéré pour cet oxyde une formule de type Nb_5O ou Nb_6O.
NbO_z se formerait aussi près du métal, et aurait une dimension de maille approximativement égale à 6 fois celle du niobium. Cependant, d'autres chercheurs (24) (25) font état d'oxydes plus simples tel que NbO et NbO_2.

Ce phénomène de croissance s'accompagne d'une dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique (39). Ce phénomène a pu être mis en évidence par des mesures de dilatation de la maille (24), ou par des essais de microdureté (28). DALLIBARD (27), en mesurant l'épaisseur de la couche d'oxydes par une méthode ellipsomètrique, a montré que le gain de masse enregistré par oxydation était dû, pour la majeure partie, à la dissolution de l'oxygène dans le métal.

Cette dissolution peut s'effectuer de deux façons différentes :

1°) Dans les défauts étendus du métal ; il s'agit alors d'une dissolution non freinée, et rapide, qui peut expliquer le régime linéaire.

2°) Dans le réseau du métal où un régime de diffusion s'établit, on a alors une loi parabolique.

L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation a été étudiée par HURLEN (16) :

a) Régime linéaire :

Jusqu'à une pression de 1 Torr, la constante linéaire d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la pression. Au dessus de 1 Torr, elle est indépendante.

L'auteur suggère que cette influence de pression peut s'expliquer par un mécanisme en deux étapes.

1°) Adsorption dissociative de l'oxygène sur un site s du métal.

2°) Réaction d'interface de l'espèce adsorbée avec le métal, le sous produit final étant les deux sous oxydes NbO_x et NbO_z.

HURLEN formule ce mécanisme de la façon suivante :

$$1/2\ O_2 \overset{\rightarrow}{\leftarrow} O$$

$$s + O \overset{K}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} (O\text{-}s) \qquad (1)$$

$$O - s + (Nb) \overset{k}{\rightarrow} \frac{1}{z}(NbO_z) + s \qquad (2)$$

$$O - s + (Nb) \overset{k}{\rightarrow} \frac{1}{x}(NbO_x) + s \qquad (2')$$

Dans l'hypothèse où le phénomène d'adsorption (1) est toujours à l'équilibre et que l'équilibre de formation des sous oxydes est nettement déplacé vers la gauche, la vitesse du processus s'écrit :

$$V = \frac{ak(K\,P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K\,P_{O_2})^{1/2}}$$

- si P_{O_2} est grand $(K\,P_{O_2})^{1/2}$ est très supérieur à 1 donc

$V = ak$; la pression n'a pas d'influence sur la vitesse.

- si P_{O_2} est petit $(K\,P_{O_2})^{1/2}$ est très inférieur à 1 et

$V = ak\,(K\,P_{O_2})^{1/2}$; la vitesse est alors proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène.

Dans le premier cas où $V = ak$ avec $k = k_o \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$, l'énergie d'activation apparente E_{a_1} est égale à l'énergie d'activation vraie de la réaction ② soit E_1.

Dans le deuxième cas où $V = ak\, K^{1/2}\, PO_2{}^{1/2}$ avec $k = k_o \exp \frac{-E_1}{RT}$ et $K = K_o \exp \frac{-\Delta H}{RT}$, l'énergie d'activation apparente E_{a_2} est égale à la somme $E_1 + \frac{\Delta H}{2}$

Expérimentalement, on trouve :

E_{a_1} = 20 kcal/mole et E_{a_2} = 14,8 kcal/mole ; ces résultats nous ont permis d'évaluer l'enthalpie d'adsorption, soit

ΔH = 10,4 kcal/mole.

b) Régime parabolique :

La loi parabolique est indépendante de la pression d'oxygène ; la valeur de l'énergie d'activation diffère d'un auteur à l'autre ; elle varie de 22,8 kcal/mole (13) à 27,6 kcal/mole (16).

c) Au dessus de 400°C, apparaissent à la surface du métal les premiers germes de Nb_2O_5.

Ceux-ci vont former une couche poreuse n'offrant aucune résistance à la pénétration de l'oxygène.

Au régime de germination succèdera donc un règime cinétique linéaire. L'influence de la pression est complexe :

- Au dessous de 440°C et d'après SHEASBY (19) la vitesse est indépendante de la pression ; l'énergie d'activation apparente de la réaction est de 27,6 kcal/mole.

- Au dessus de 440°C environ, et suivant les auteurs, la vitesse est proportionnelle à $P_{O_2}{}^{1/2}$ ou à P_{O_2} ; KOFSTAD (29) explique ces différences par la nature des traitements de surface ou par des orientations cristallines différentes. L'énergie d'activation apparente est de 9,6 kcal/mole (19).

d) Vers 600°C l'étape de formation de la couche de sous oxydes est très courte et le régime linéaire de formation de Nb_2O_5 est atteint après quelques minutes d'oxydation.

A cette température, il n'y aurait plus formation du sous-oxyde NbO_z, tandis qu'à la surface du métal apparaîtraient des oxydes tels que NbO et NbO_2 (14).

Toutes ces expériences ayant été conduites par des méthodes thermogravimétriques, il nous a paru utile de les reprendre à partir d'une méthode microcalorimétrique et de voir dans quelle mesure cette méthode pouvait apporter des informations nouvelles susceptibles de faciliter l'interprétation des résultats précédents.

II-2-2 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'OXYDATION DU NIOBIUM PAR L'OXYGENE PUR

Dans cette étude effectuée par microcalorimétrie, nous nous limiterons à l'aspect cinétique de la réaction ; en effet, aucune information complémentaire concernant la nature des phases formées n'a été décelée.

La diversité des mécanismes de cette réaction en fonction de la température, nous a conduit à proposer un plan en trois parties :

1°) Etude de l'oxydation à des températures inférieures à 400°C.
2°) " " " comprises entre 400°C et 440°C
3°) " " " supérieures à 440°C.

A) *Oxydation à des températures inférieures à 400°C*

1) - Allure des courbes cinétiques

Au début de la réaction, les courbes microcalorimétriques $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ ont l'allure de celles de la figure 14 ; elles sont caractérisées par un pic exothermique dont l'intensité n'a rien de comparable avec celui créé par l'introduction du gaz en l'absence d'échantillon. A ce pic, succède un palier endothermique.

Il y a lieu de donner quelques précisions sur la nature du "pic" exothermique que nous retrouverons dans tous les enregistrements. Au cours d'une réaction du type solide-gaz, la vitesse V_o à l'instant initial est généralement très grande par le fait que les deux réactants sont directement en contact. Il s'ensuit que le système d'enregistrement doit brusquement passer de la valeur de base 0 à la valeur V_o. Le temps mis pour atteindre cette valeur dépend de la

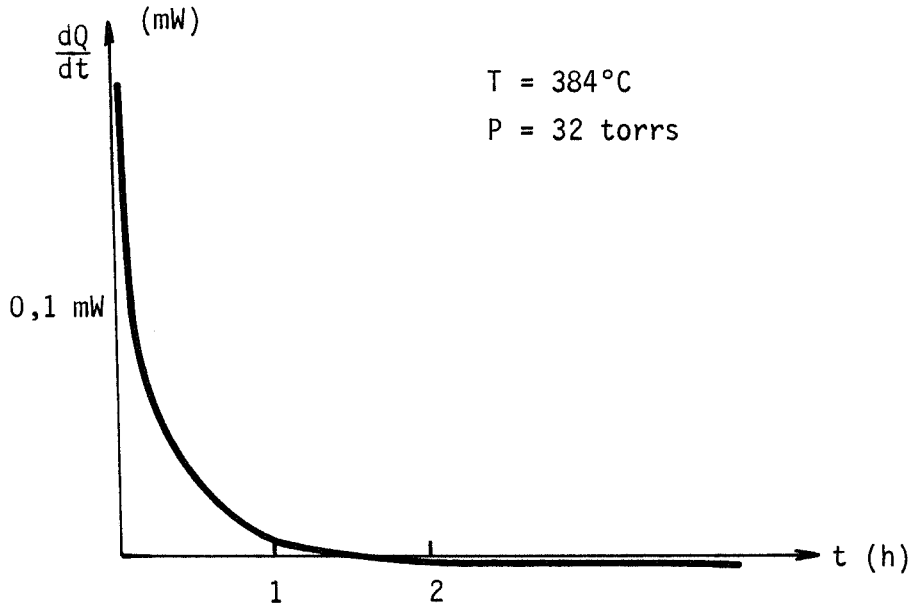


Fig. 14 : Oxydation prolongée du niobium à 384°C

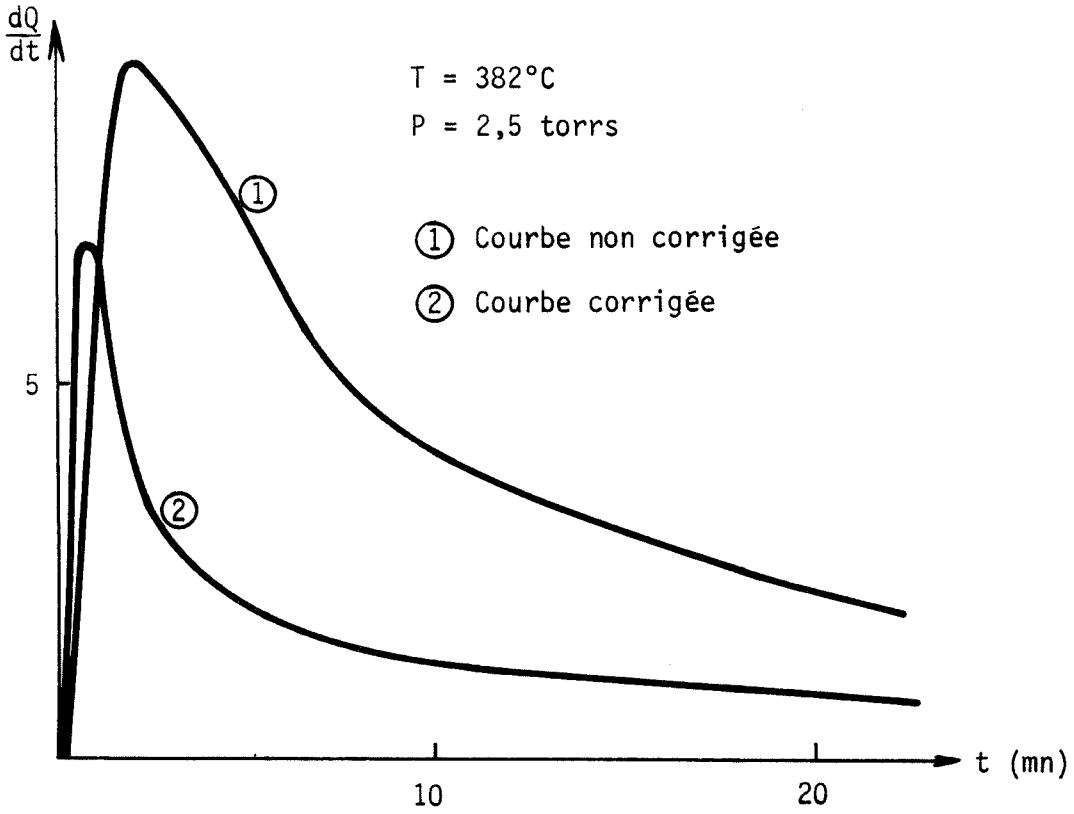


Fig. 15 : Thermogramme $\frac{dQ}{dt} = f(t)$

constante de temps de l'appareillage.

Dans le cas d'une réaction réglée par un processus diffusionnel, la vitesse est une fonction décroissante du temps ; d'où la forme de "pic" pour l'enregistrement des premiers instants de la réaction.

Pour interpréter quantitativement ces courbes cinétiques, nous avons dû utiliser le système correcteur afin de diminuer le temps de réponse de l'appareillage. En effet, à partir de l'enregistrement non corrigé ① et de l'enregistrement corrigé ② de la figure 15, nous avons cherché une loi cinétique du type $t = KQ^n$; on trouve n = 1,65 pour la courbe ①

et n = 1,8 pour la courbe ②.

2) - Influence de la température sur le pic exothermique

Sur la figure 16, nous avons relevé les enregistrements de la vitesse $v = \frac{dQ}{dt}$ en fonction du temps à pression d'oxygène constante : P_{O_2} = 32 torrs et pour différentes températures.

Si l'on trace log V (*) en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure 17), on obtient une droite dont la pente détermine la valeur de l'énergie d'activation apparente, Ea de la réaction.
Ea a été calculée pour différents degrés d'avancement de la réaction, dans chaque cas, on trouve une valeur sensiblement égale à 18,5 kcal/mole. Ce résultat implique probablement un régime unique au moins durant la première heure.
Etant donnée la valeur calculée de n = 1,8 pour une loi du type $KQ^n = t$, on peut admettre un régime diffusionnel.

Ces résultats peuvent apparaître différents de ceux de HURLEN (16) qui, pour la même période initiale, propose deux régimes successifs :
un régime linéaire pendant les premières minutes, puis un régime parabolique.
En fait, ces résultats doivent être analysés sur la base de deux techniques différentes, et seront interprétées dans un prochain paragraphe.

3) - Influence de la pression

A la température constante de 382°C, lorsque la pression d'oxygène varie de 0,5 à 500 torrs (figure 18), la vitesse suit une loi homographique en

(*) *La vitesse est mesurée à degré d'avancement c'est à dire à Q constant.*

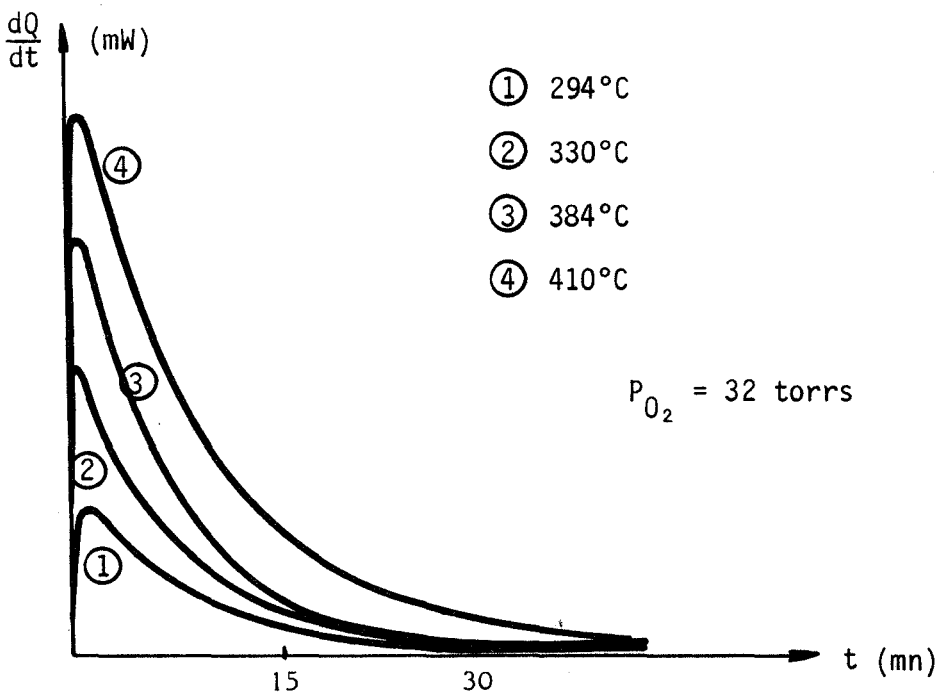


Fig. 16 : Courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes températures

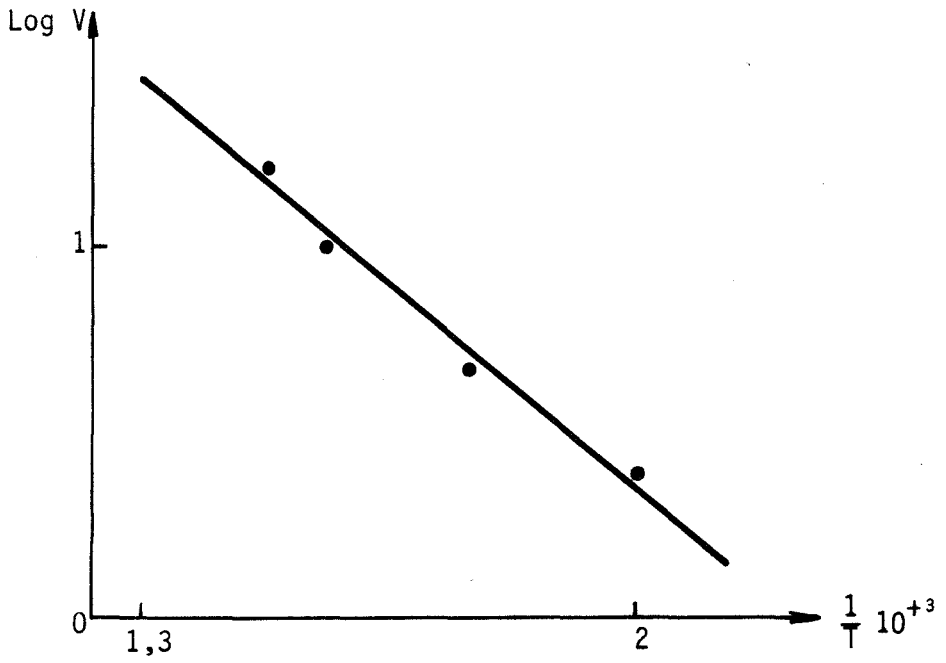


Fig. 17 : Log V = f $(\frac{1}{T})$

fonction de la pression. Pour le vérifier, nous avons porté $\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{V}$ en fonction de $\sqrt{P_{O_2}}$ (figure 19). La courbe obtenue est une droite de pente 1, ce qui correspond bien à une loi homographique du type

$$V = \frac{\alpha P_{O_2}^{1/2}}{1 + \alpha P_{O_2}^{1/2}} \quad *$$

si V est exprimée en milliwatt, et si P_{O_2} est exprimée en torrs, on trouve pour α la valeur de 0,15.

Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par la bibliographie.

4) - Etude thermogravimétrique

Pour terminer cette étude, nous avons effectué des mesures par thermogravimétrie à 375°C et sous une pression de 53 torrs. Nos résultats reportés sur la figure 20 sont ici en accord avec ceux de HURLEN (16) : c'est à dire régime linéaire pendant les 20 premières minutes, puis régime sensiblement parabolique.

5) - Essai d'interprétation

Dans ce domaine de température, nous venons de voir qu'un certain nombre de différences apparaissent entre les courbes microcalorimétriques intégrales Q = f(t), figure 21 et les courbes thermogravimétriques $\Delta m = g(t)$, figure 20 ; nous allons tenter de les expliquer.

L'étude bibliographique a montré que le gain de masse observé en thermogravimétrie était dû à la fois à la formation de sous oxydes et à la dissolution d'oxygène dans le métal ; ce dernier phénomène étant le plus important (27).

Si nous désignons par n_1 le nombre d'atomes d'oxygène participant à la formation de sous oxydes et par n_2 le nombre d'atomes d'oxygène dissous dans le métal, l'augmentation de masse totale Δm s'écrira

$$\Delta_m = M_o(n_1 + n_2) = \Delta_{m_1} + \Delta_{m_2}$$

M_o étant la masse atomique de l'oxygène.

Si nous adoptons comme lois cinétiques celles qui sont généralement admises par de nombreux auteurs, à savoir :

Une loi parabolique de formation des sous oxydes :

* *La vitesse est mesurée à degré d'avancement constant, c'est-à-dire à Q constant.*

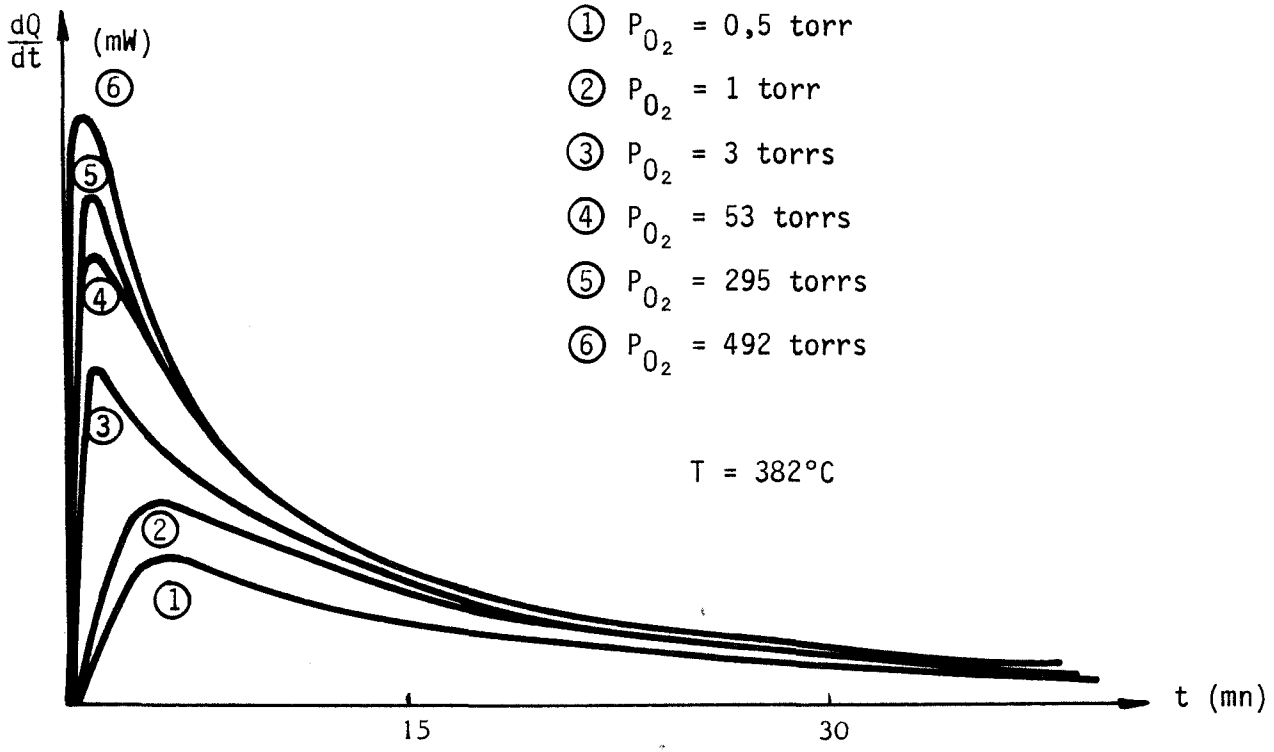


Fig. 18 : $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes pressions

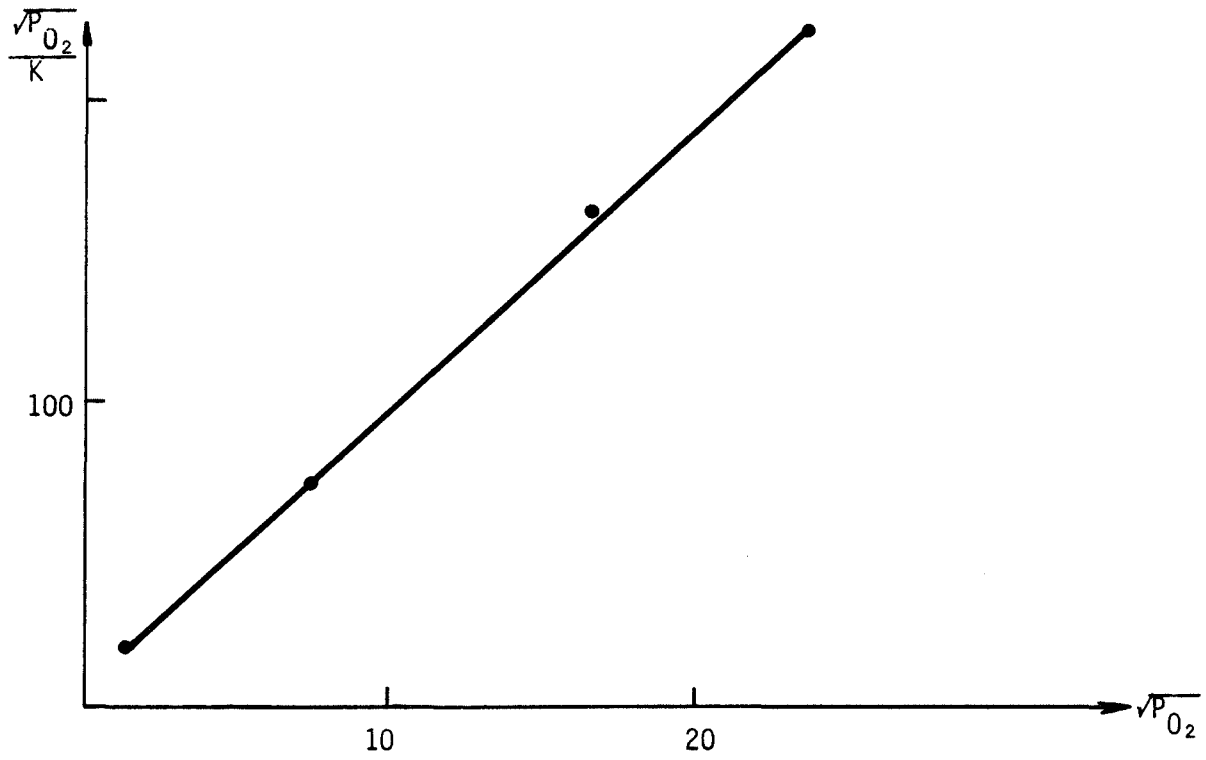


Fig. 19 : Courbe $\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{V} = f(\sqrt{P_{O_2}})$

$n_1 = K_1 \sqrt{t}$

et une loi de dissolution d'oxygène du type

$n_2' = k_2' t$ pour $0 < t < t_o$ et dans le cas d'une dissolution non freinée dans les défauts étendus

et $n_2'' = k_2'' \sqrt{t}$ pour $t > t_o$ et dans le cas d'une dissolution freinée dans le réseau.

avec t_o de l'ordre de 20 minutes. On a :

$$\Delta m = M_o \left[K_1 \sqrt{t} + k_2' t\right] \text{ pour } 0 < t < t_o$$

$$\text{et } \Delta m = M_o \left[K_1 \sqrt{t} + k_2'' \sqrt{t}\right] \text{ pour } t > t_o$$

L'allure des courbes dépendra donc de l'importance relative de la dissolution et de la formation d'oxydes. En fait la quantité d'oxygène dissous étant très supérieure à la quantité d'oxygène participant à la formation des sous oxydes, on peut admettre que $n_2 >> n_1$, et dans ce cas pour $0 < t < t_o$

$\Delta m \# M_o k_2' t$

La courbe $\Delta m = f(t)$ (figure 22) est bien une droite.

pour $t > t_o$ $\Delta m \# M_o (K_1 + k_2'') \sqrt{t}$

La courbe $\Delta m = f(t)$ (figure 22) est une parabole. Et dans ce cas, quelles que soient les valeurs relatives des deux processus, la courbe cinétique gardera la même allure.

De même l'allure des courbes microcalorimétriques peut être très différente suivant l'importance relative des deux mécanismes : *dissolution et formation des sous oxydes.*

En effet, le bilan thermique Q enregistré s'exprime par

$Q = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$

et ΔH_1 et ΔH_2 qui sont les enthalpies de réaction des deux mécanismes sont des grandeurs algèbriques qui ne sont pas nécessairement indépendantes du temps.

Dans le cas particulier de l'oxydation du niobium, le rapport $\frac{n_2}{n_1}$ est grand (27), mais, celui des enthalpies $\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}$ est petit avec un signe négatif ; en effet, ΔH_2 est de l'ordre de + 8 kcal par atome d'oxygène (27) et ΔH_1 est voisin de - 90 kcal par atome d'oxygène (38). On conçoit dès lors qu'une faible variation du rapport $\frac{n_1}{n_2}$ puisse modifier le signe du bilan thermique.

Compte tenu des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, et des remarques précédentes, l'allure des courbes microcalorimétriques peut s'expliquer de la manière suivante :

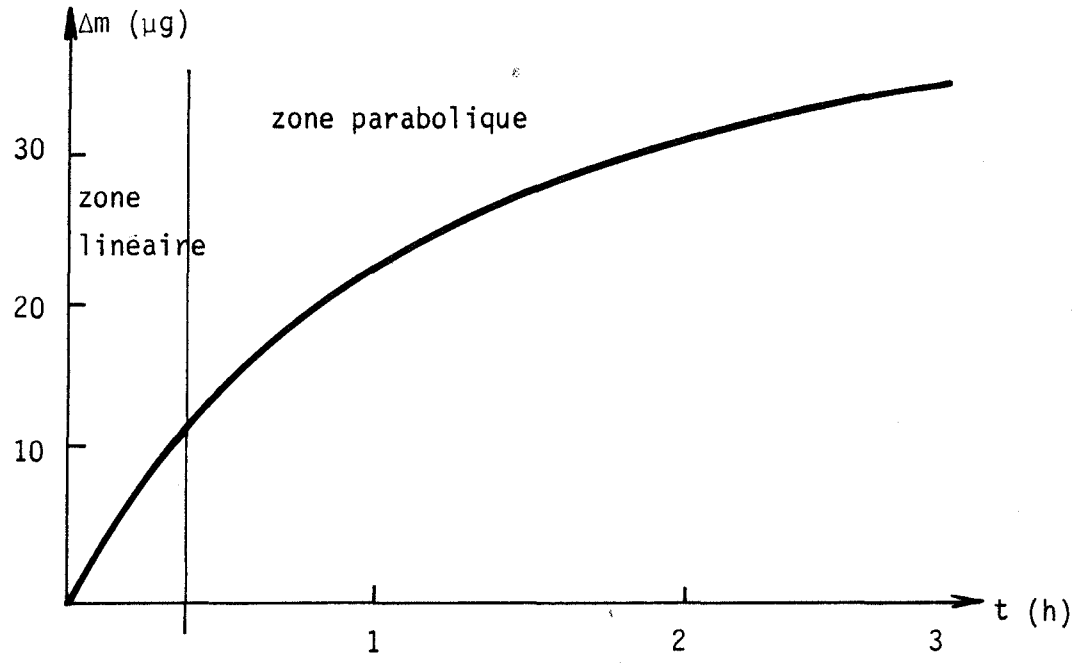


Fig. 20 : Courbe $\Delta m = f(t)$ (375°C) P_{O_2} = 53 torrs

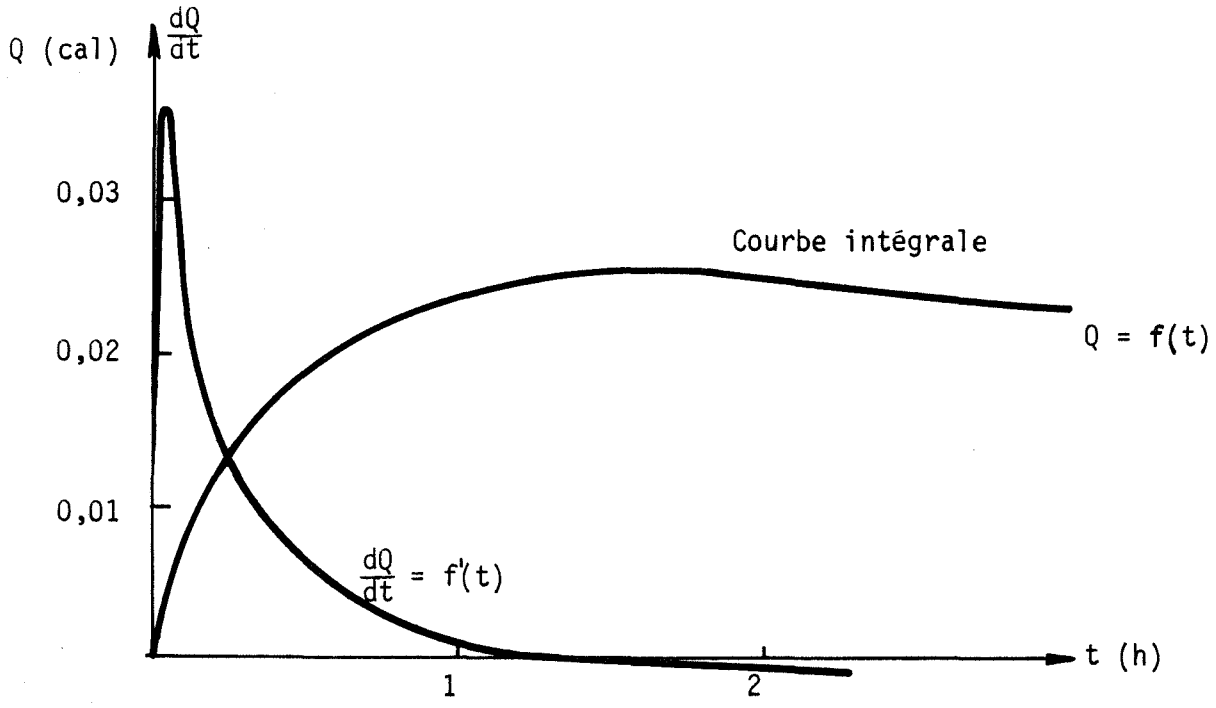


Fig. 21 : Courbes $\frac{dQ}{dt} = f'(t)$ et $Q = f(t)$ (380°C) P_{O_2} = 53 torrs

1°) Pendant les premiers instants de la réaction les effets thermiques dus à la formation des sous oxydes $n_1 \Delta H_1$ sont supérieurs en valeur absolue aux effets thermiques dus à la dissolution $n_2 \Delta H_2$; cela se traduit par un effet exothermique tel que nous l'avons représenté sur la figure 23.

2°) Après quelques dizaines de minutes de réaction, l'effet thermique $n_2 \Delta H_2$ dû à la dissolution devient supérieur en valeur absolue à l'effet thermique dû à la formation de sous oxydes et le bilan thermique est alors négatif.

Ce résultat expérimental confirme bien un des aspects de nos conclusions du chapitre I de la première partie, à savoir que le rapport $\frac{\Delta m}{Q}$ peut avoir un signe algébrique variable en fonction du temps.

B) *Oxydation à des températures comprises entre 400°C et 440°C*

1) - *Analyse des produits formés*

Nous avons contrôlé par RX que le produit formé était bien du pentoxyde de diniobium.

Ce composé est blanc à température ordinaire et jaune à haute température.

2) *Analyse des courbes cinétiques*

Nous avons vu précédemment qu'en dessous de 400°C environ, l'enregistrement $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ avait l'allure d'un "pic" exothermique suivi d'un palier endothermique. Vers 408°C, après quelques heures d'oxydation, une accélération de la réaction se produit ; le flux thermique devient alors positif et croît jusqu'à une valeur limite sensiblement constante (figure 24).

Pour interprêter ces différents phénomènes, nous avons décomposé la loi cinétique en quatre zones qui correspondent chacune à un régime particulier d'oxydation.

Zones I et II - figure 24

Ces zones correspondent aux phénomènes thermiques décrits dans le paragraphe précédent ; leur importance relative en intensité et en amplitude dans le temps par rapport au régime accéléré qui les suit diminue lorsque la température augmente.

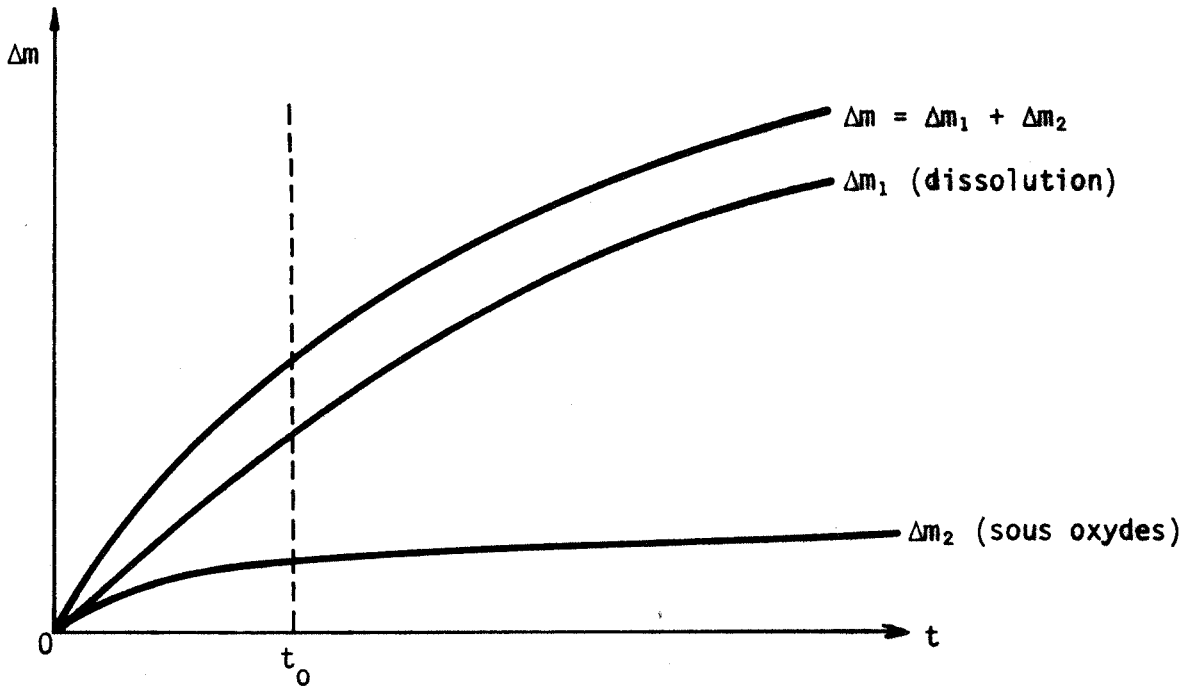


Fig. 22 : Courbes thermogravimétriques

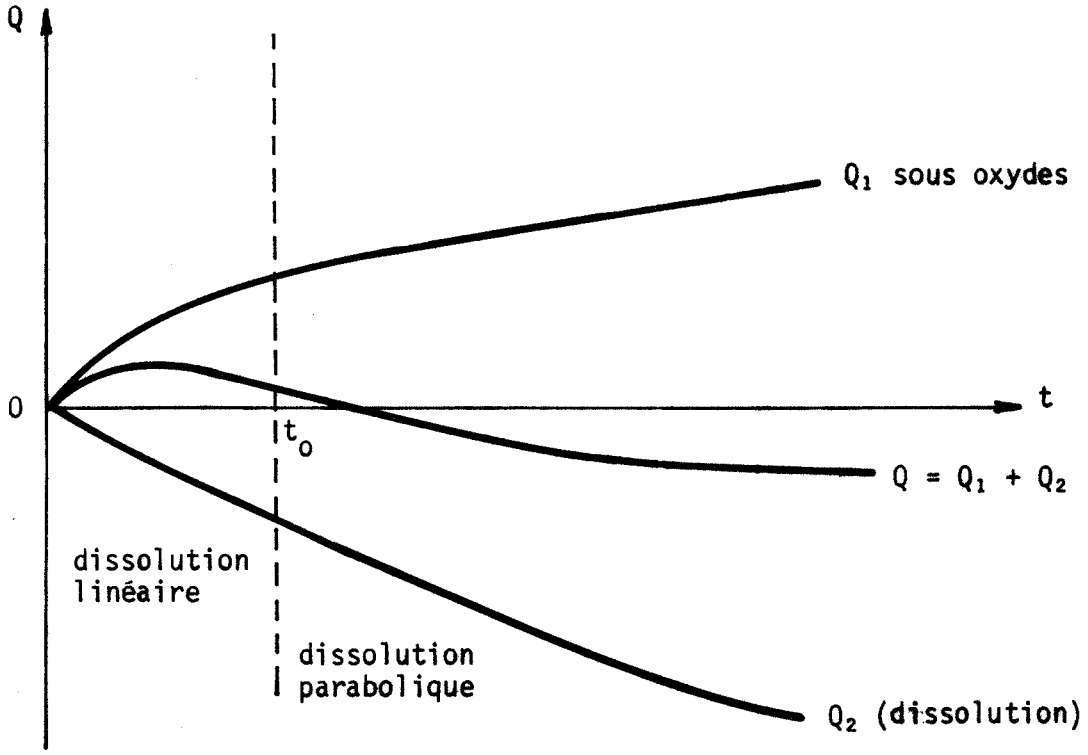


Fig. 23 : Courbes microcalorimétriques

Les courbes microcalorimétriques et thermogravimétriques ne sont pas affines.

Zone III - figure 24

Cette zone correspond à la période d'accélération.
Les courbes $Q = f(t)$ et $\Delta m = g(t)$ deviennent affines.

Cette accélération de la réaction peut être attribuée à la croissance des germes de pentoxyde de diniobium Nb_2O_5.
D'après KOFSTAD (14), la formation de ces germes serait dûe à la transformation des sous oxydes en pentoxyde.

La figure 25 montre les photographies de l'état de surface d'un échantillon oxydé 2 heures à 408°C. On se trouve alors dans la zone III, et on constate que les germes tendent à recouvrir toute la surface de l'échantillon.

Zone IV

Le flux thermique Q devient constant ; la surface est alors recouverte en totalité par une couche poreuse d'oxyde Nb_2O_5.

Les courbes $Q = f(t)$ et $\Delta m = g(t)$ sont toujours affines.

3) - Influence de la température

La figure 26 montre l'évolution des courbes cinétiques en fonction de la température.

Dans la zone I l'influence de la température reste identique à celle que nous avons observée pour les basses températures.

En ce qui concerne la zone II, sa durée est d'autant plus courte que la température est élevée, et vers 410°C elle s'annule.

Dans les zones III et IV, la température a une grande influence sur la vitesse de la réaction.

Dans la zone IV, la loi d'Arrhenius est suivie, et la valeur calculée de l'énergie d'activation est de 27,6 kcal/mole ; elle est comparable à celle calculée par SHEASBY qui utilise une balance.

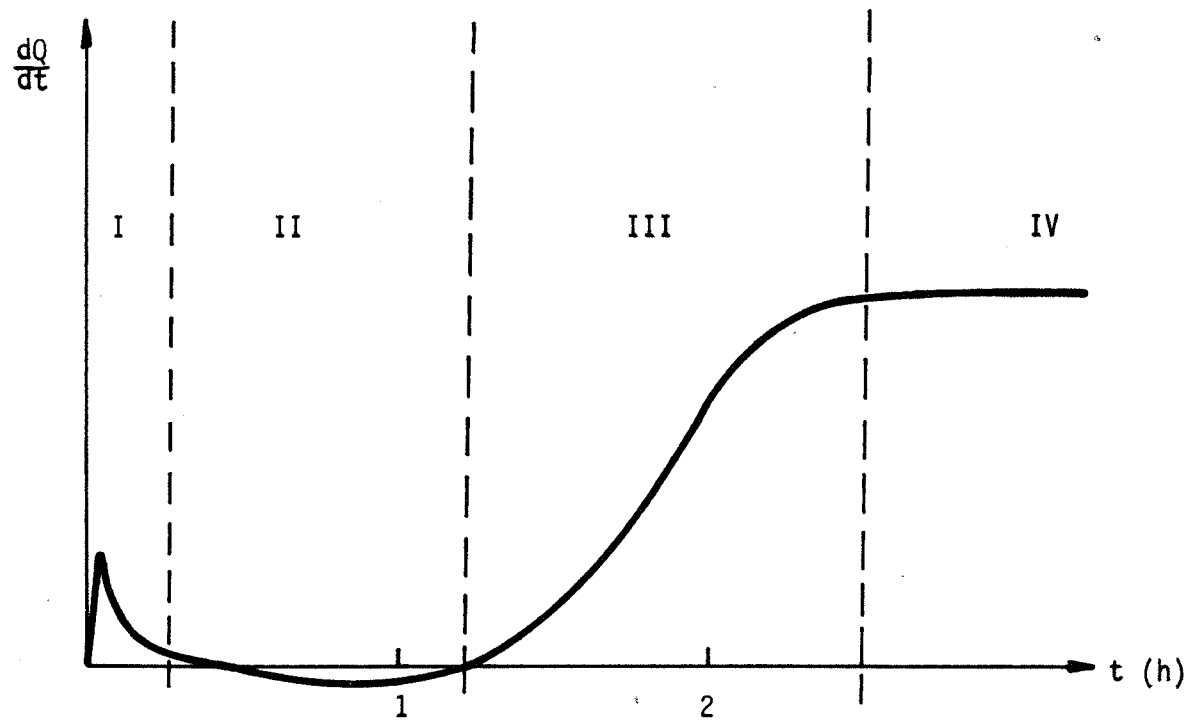


Fig. 24 : Oxydation du niobium à 408°C

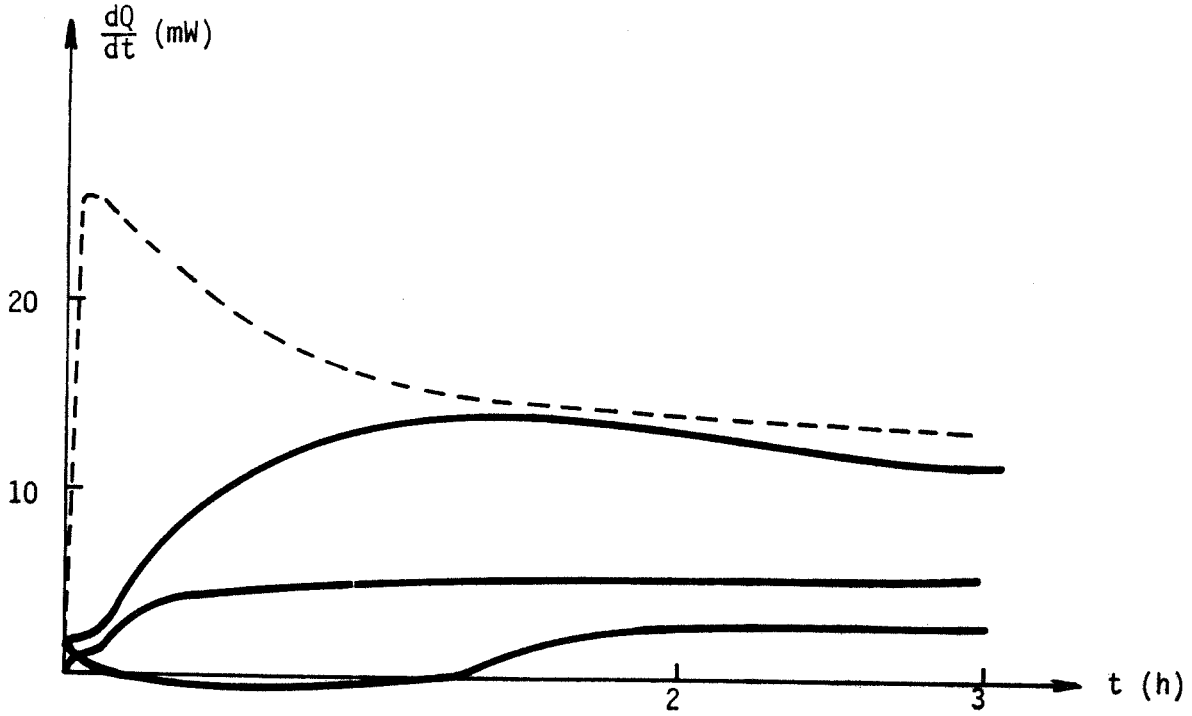


Fig. 26 : Influence de la température

4) - Influence de la pression (figure 27)

Dans la zone I, on n'observe pas de différence par rapport aux résultats trouvés à basse température.

Dans la zone II, la durée de cette étape diminue lorsque la pression augmente, à 408°C et pour P_{O_2} = 0,8 torr l'étape II dure près de quatre heures, alors que pour P_{O_2} = 100 torrs, elle n'apparaît pas. Cependant, aucune influence significative n'a été constatée sur l'amplitude du signal endothermique.

Dans la zone IV, si nous traçons la courbe log V = f(log P) (figure 28) la pente moyenne de la courbe obtenue est 0,15 ; ceci nous amène à conclure que la pression d'oxygène n'a pratiquement pas d'influence sur la cinétique de la réaction. L'ensemble de ces résultats sera discuté à la fin du paragraphe suivant.

C) *Etude de l'oxydation à T > 440°C*

1) - Allure des courbes cinétiques

Au dessus de 440°C, alors que le composé formé est toujours du pentoxyde de diniobium Nb_2O_5, on constate une modification de l'allure des courbes cinétiques $\frac{dQ}{dt} = f(t)$.

Celles-ci sont caractérisées par la réapparition d'un "pic" exothermique important au début de la réaction et dont l'amplitude est supérieure à celle du "palier" qui lui succède (fig. 29).

2) - Influence de la pression d'oxygène

A 598°C, l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse a été mesurée à partir de la hauteur du "palier". Entre 12 et 294 torrs, on constate (figures 30 et 31) que la vitesse est proportionnelle à la pression d'oxygène suivant la loi

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha \, P_{O_2}$$

Si P_{O_2} est exprimé en torrs

Si $\frac{dQ}{dt}$ est exprimé en mW on trouve : α = 0,45 mW/torr.

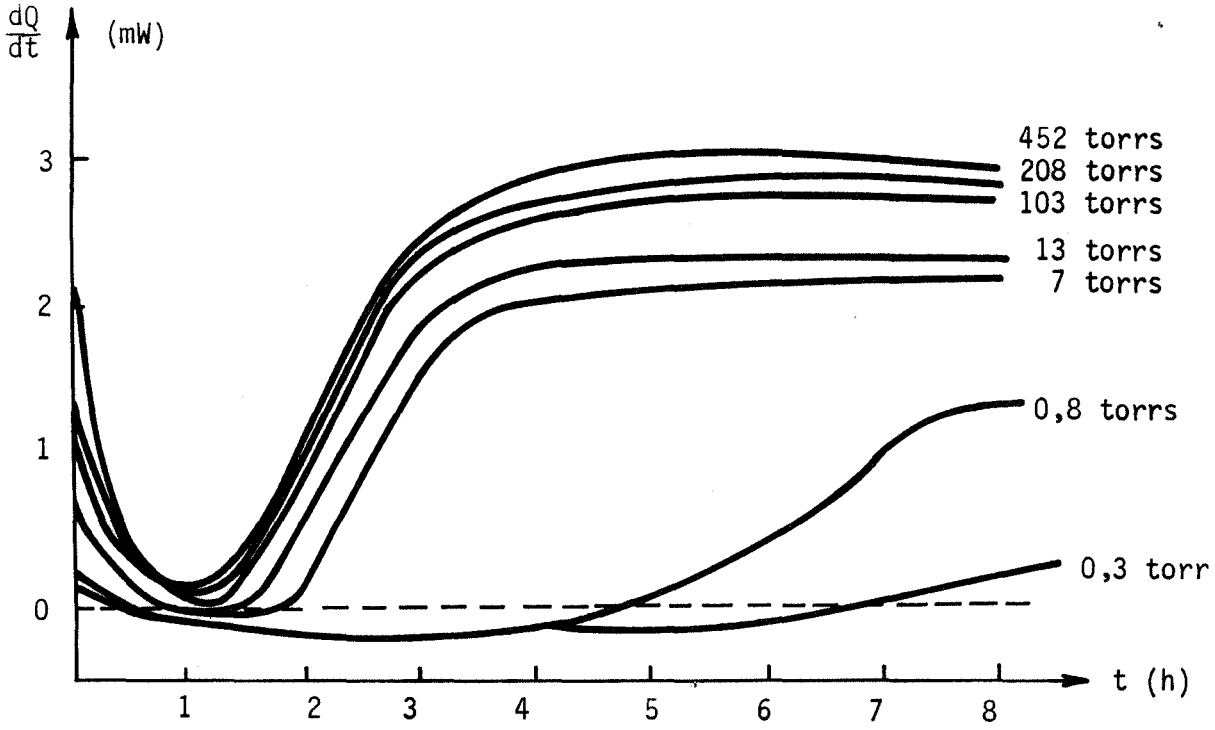


Fig. 27 : Courbes $\frac{dQ}{dt}$ = f (t) à différentes pressions

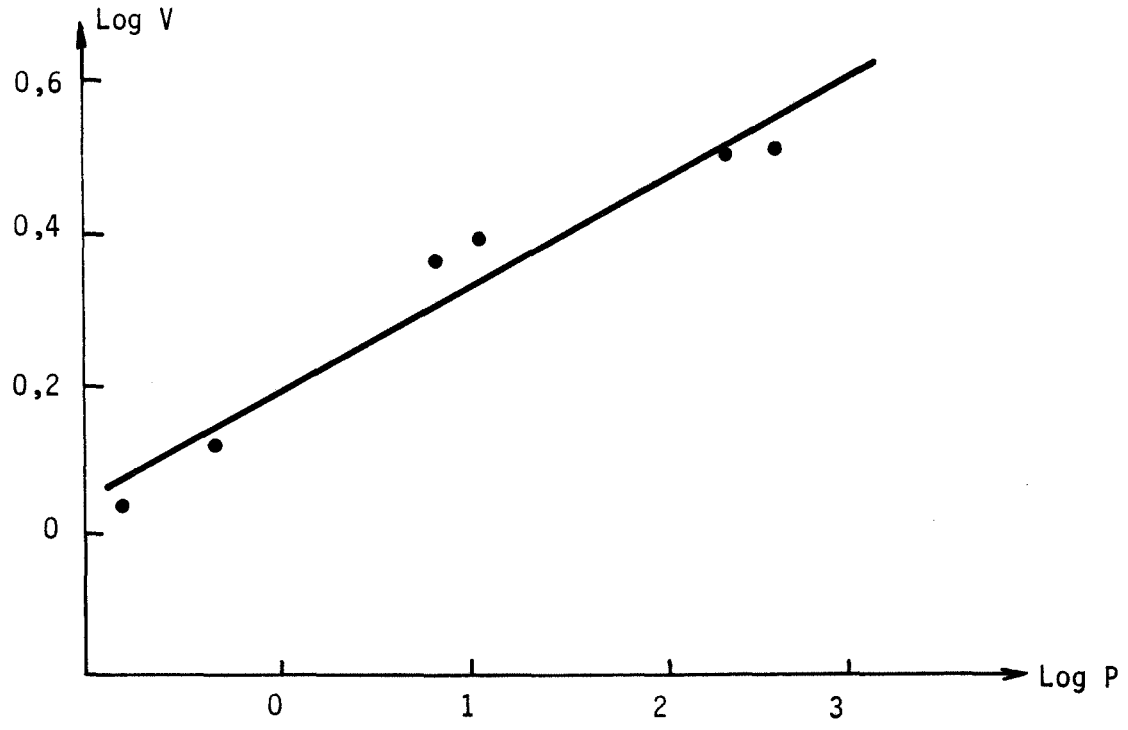
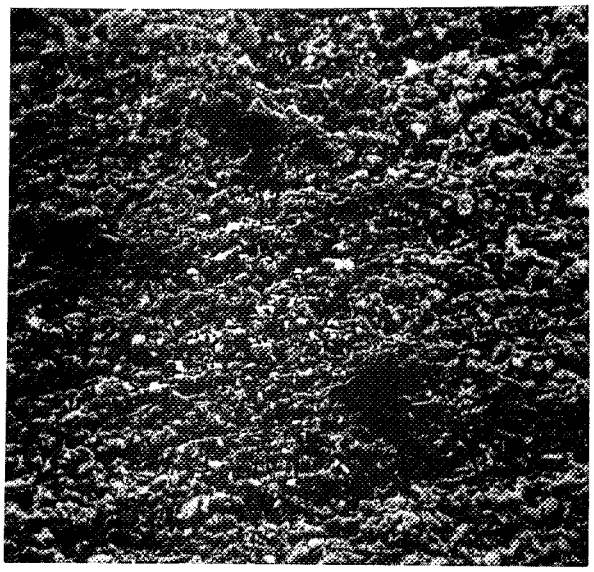
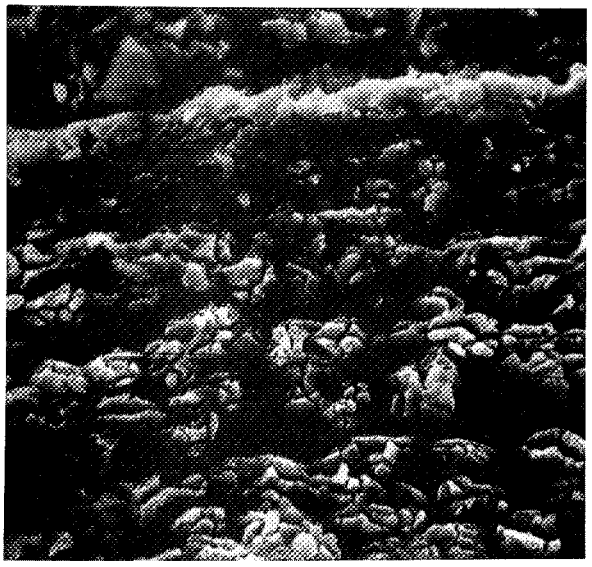


Fig. 28 : Influence de la pression : Log V = f (Log P)



x 1300

x 2450



x 6500

Fig. 25

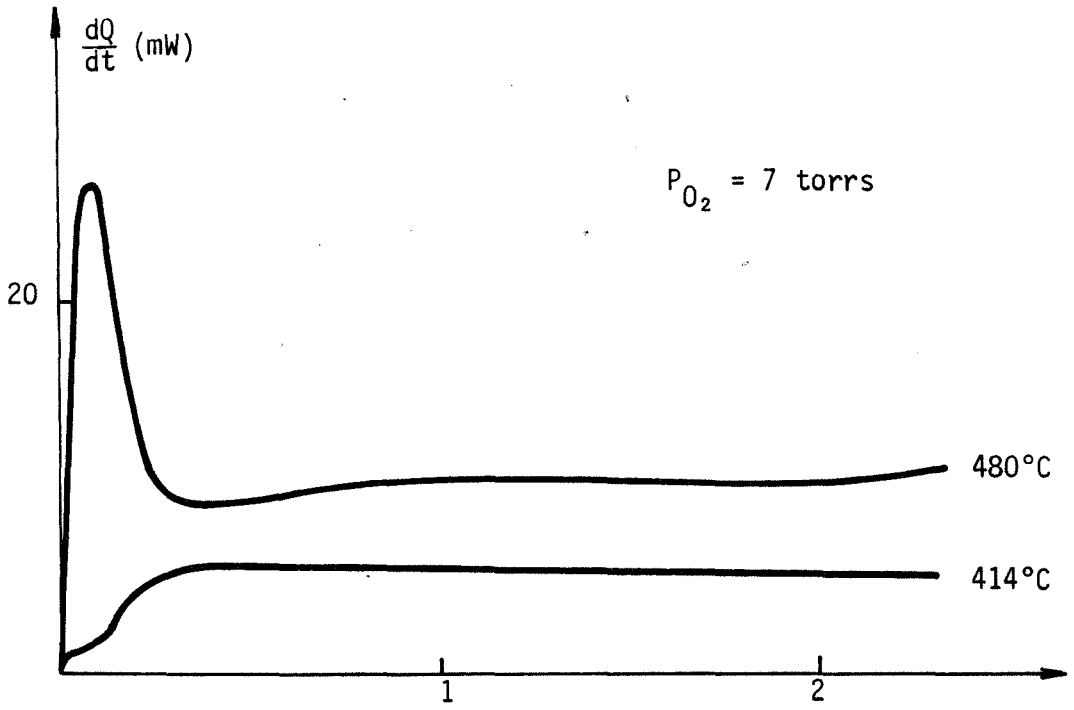


Fig. 29 : Thermogrammes à T = 480°C et à T = 414°C

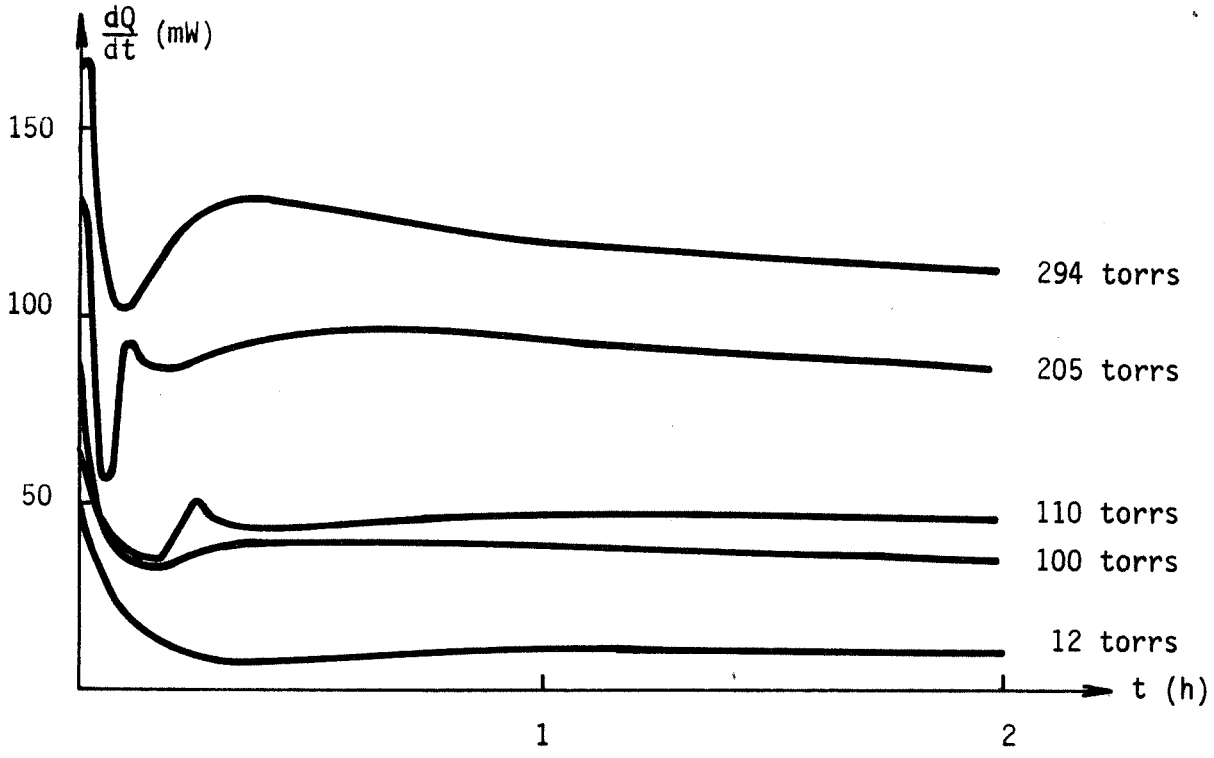


Fig. 30 : Courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes pressions

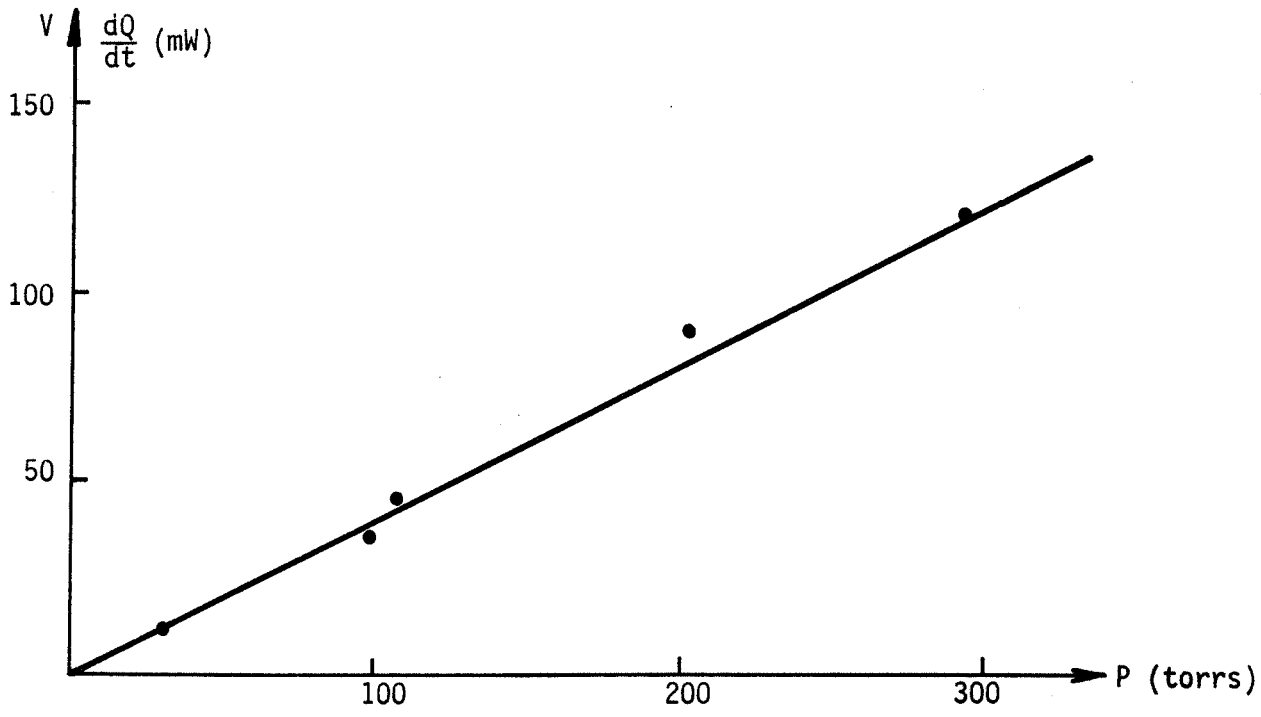


Fig. 31 : Courbe V = f (P) à T = 598°C

3) - Influence de la température

Pour des températures comprises entre 450°C et 598°C les courbes microcalorimétriques (figure 32) sont sensiblement affines.
La courbe log V = f($\frac{1}{T}$) (figure 33) est une droite et l'énergie d'activation apparente calculée est de 9,6 kcal/mole.
On peut encore noter que cette valeur est en bon accord avec celle donnée par SHEASBY.

4) - Bilan et interprétation

De ces résultats, nous retiendrons deux points importants.

- Au voisinage de 440°C l'énergie d'activation de la réaction passe brutalement de 22,6 kcal/mole à 9,6 kcal/mole. Cela confirme le changement de régime déjà observé par plusieurs auteurs (19) (29).

Compte tenu des observations effectuées sur les sous oxydes (24), ce changement de régime peut s'interprêter par la disparition du sous oxyde NbOx à 440°C.

- Encore au voisinage de 440°C, on passe d'une vitesse de réaction indépendante de la pression d'oxygène à une vitesse proportionnelle à la pression mais toujours constante dans le temps.

Si l'on tient compte que Nb_2O_5 se forme dès la température de 400°C ces résultats pourront s'interprêter sur la base du modèle suivant :

1°) - 400°C < T < 440°C

Les produits formés sont constitués par un film mince de sous oxydes dont l'épaisseur ne varie pratiquement pas en fonction du temps, et d'une couche poreuse et externe de Nb_2O_5.

Dans ce cas, on peut envisager comme processus limitant une diffusion à travers le film mince d'épaisseur sensiblement constante.

Pour expliquer le fait que la vitesse soit indépendante de la pression, il est indispensable d'envisager les sous oxydes comme des semi-conducteurs de type n (3).

2°) - <u>T > 440°C</u>

Les produits formés se limitent à la couche poreuse de Nb_2O_5. On peut envisager une influence linéaire de la pression d'oxygène si l'on considère que le gaz est pratiquement toujours en contact avec le métal. Dans ce cas, la vitesse doit être fortement augmentée et cela est confirmé par la présence d'un pic exothermique intense au début de la réaction.

Ces derniers résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec le chlore pour lequel aucun produit solide ne se forme à la surface. On observe alors un pic intense et exothermique au début de la réaction. On peut aussi remarquer que les énergies d'activation ont des valeurs très voisines : 9,6 kcal/mole pour la réaction avec l'oxygène et 10,4 kcal/mole avec le chlore.

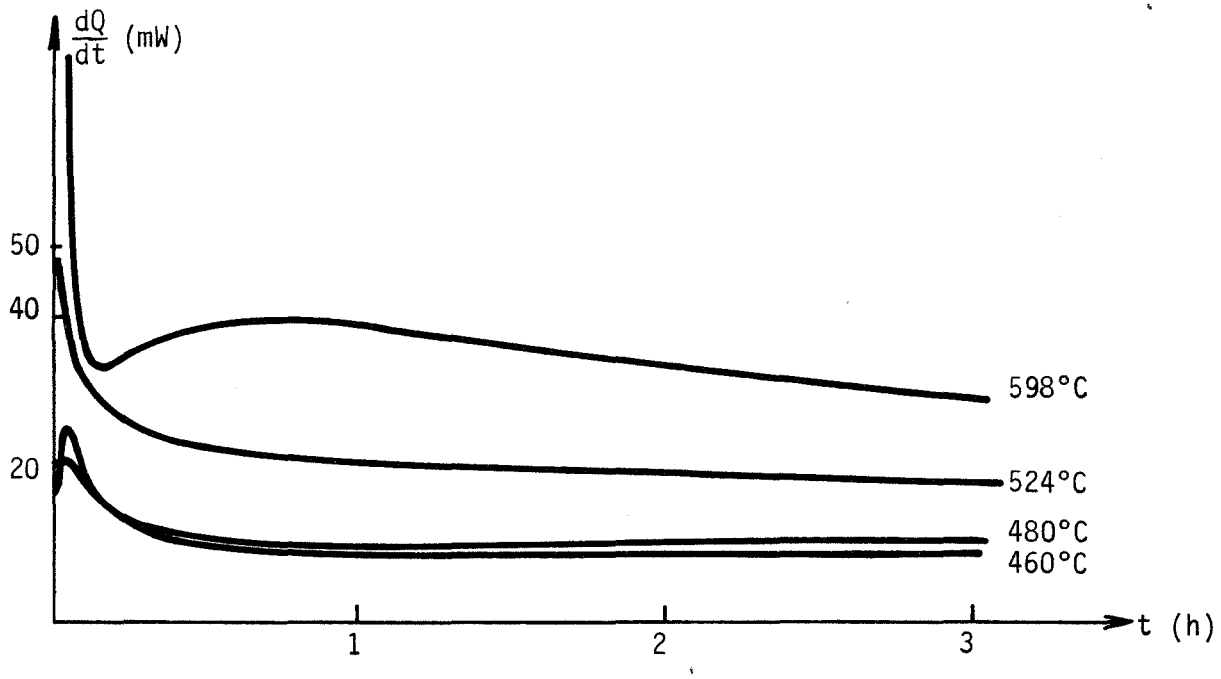


Fig. 32 : Influence de la température entre 450°C et 600°C

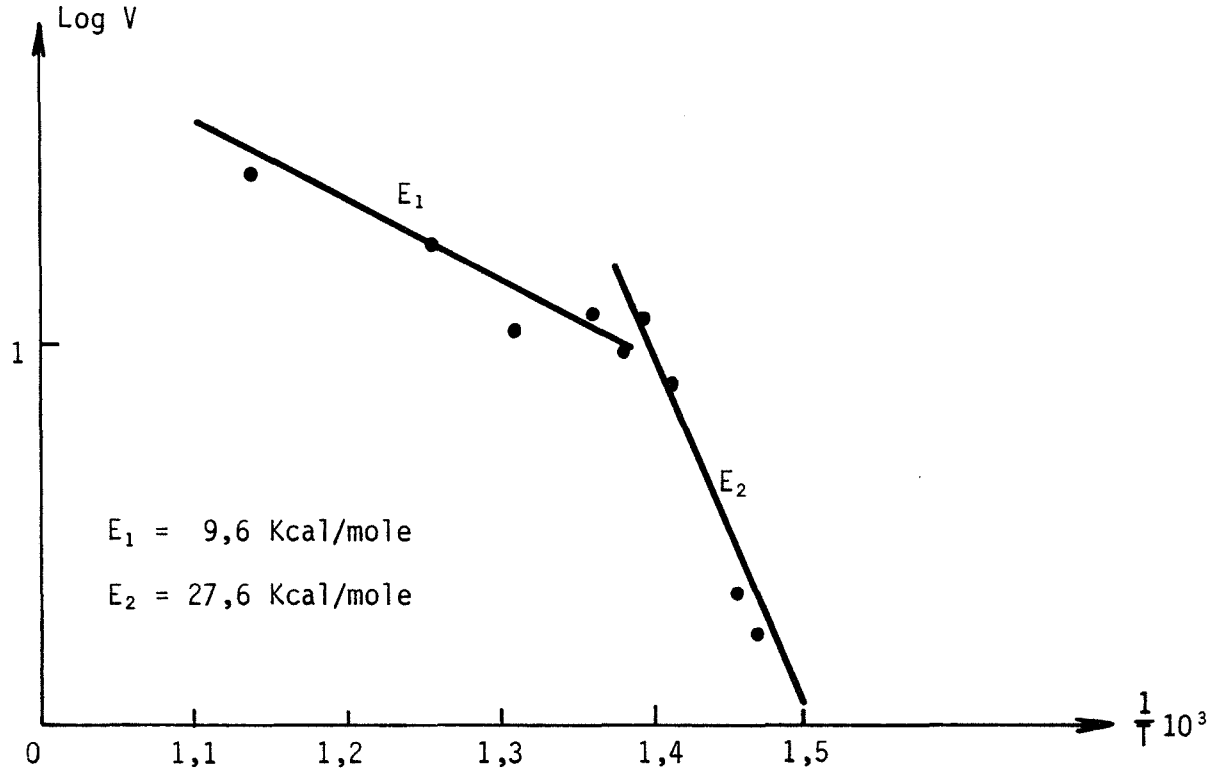


Fig. 33 : Courbe Log V = f $(\frac{1}{T})$

Chapitre 3

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION CHLORE-NIOBIUM ENTRE 200°C ET 400°C

Cette réaction qui se caractérise par la sublimation des produits formés ne semble pas avoir été envisagée sous l'aspect cinétique. Les résultats recueillis dans la littérature (41) (42) (43) se limitent à la caractérisation des produits formés à différentes températures.

Dans un premier temps, nous avons entrepris de suivre une telle réaction par une méthode thermogravimétrique. Du fait que le composé formé présente une tension de vapeur extrémement faible à température ordinaire, on constate une condensation du pentachlorure de niobium sur les points froids de l'appareillage, et en particulier sur les suspensions de la balance.

On conçoit dès lors qu'une telle technique ne soit pas parfaitement adaptée pour cette étude. Une fois encore dans ce cas, l'utilisation de la microcalorimètrie est particulièrement intéressante, car la condensation qui s'effectue à l'extérieur de la cellule ne perturbe pas le signal.

Il est à remarquer que cette réaction va se dérouler en présence de deux gaz : le chlore et le pentachlorure de niobium $NbCl_5$ qui diffusent à contre courant.
On peut donc s'attendre à ce que la réaction de surface soit perturbée par un phénomène de diffusion en phase gazeuse.
Pour faciliter notre étude des mécanismes de la réaction de surface, nous avons alors tenté d'éliminer ces phénomènes de diffusion et nous avons utilisé le dispositif d'homogénéisation des gaz précédemment décrit.

II-3-1 - NATURE DES PRODUITS FORMES

Dans le domaine de température étudié 200 - 400°C, on observe au cours de la réaction :

a) une perte de masse de l'échantillon ;

b) la condensation sur les points froids de l'appareillage d'un produit qui se présente sous la forme de paillettes jaunes.

Exposé à l'air humide, ce composé évolue assez rapidement pour donner un produit cotonneux blanc que nous avons pu recueillir et analyser par rayons X.

- Ces observations qualitatives en accord avec les résultats donnés par la littérature (41) (42) (43) permettent de penser à la formation du pentachlorure de niobium qui, en milieu humide, s'hydrolyse suivant la réaction :

$$2\langle NbCl_5\rangle + n[H_2O] \rightarrow \langle Nb_2O_5, nH_2O\rangle + 10\ [HCl] \qquad ①$$

- Par ailleurs, pour un atome de niobium, nos mesures calorimétriques donnent pour le chlorure une chaleur de formation égale à 166 kcal. Cette valeur est très proche de l'enthalpie de formation de $NbCl_5$ gazeux soit 160,5 kcal (38).
Du fait que les enthalpies de formation des autres chlorures $NbCl_4$ et $NbCl_3$ gazeux sont respectivement égales à 146 et 119 kcal, on peut confirmer la formation de $NbCl_5$ gazeux.

L'analyse par rayons X du produit recueilli a permis la mise en évidence de deux raies caractéristiques de $NbCl_5$, à savoir : d(6,4,0) = 1,766 Å et d(3,5,1) = 2,723 Å (fiches ASTM) (61).
Ce résultat laisse supposer que la réaction ① n'est pas instantanée. La difficulté d'analyser les autres raies du spectre réside dans le fait que le pentoxyde de diniobium sous sa forme hydratée est assez mal défini du point de vue cristallographique.

c) L'absence de $NbCl_5$ à la surface de l'échantillon.

En effet, l'analyse par rayons X de l'échantillon traité donne uniquement le spectre de niobium pur. Il n'y a donc pas d'accumulation du pentachlorure de niobium à la surface de l'échantillon. Cette absence de couche protectrice à la surface se traduit d'ailleurs par une vitesse de réaction relativement élevée.

II-3-2 - ETUDE CINETIQUE

Après intégration, la valeur du signal fourni par le microcalorimètre en fonction du temps, est reportée sur les figures 34 et 35 .

Ces courbes représentatives du degré d'avancement de la réaction sont des droites quelle que soit la température et la pression de travail : $Q = Kt$ avec K la constante de vitesse de la réaction.

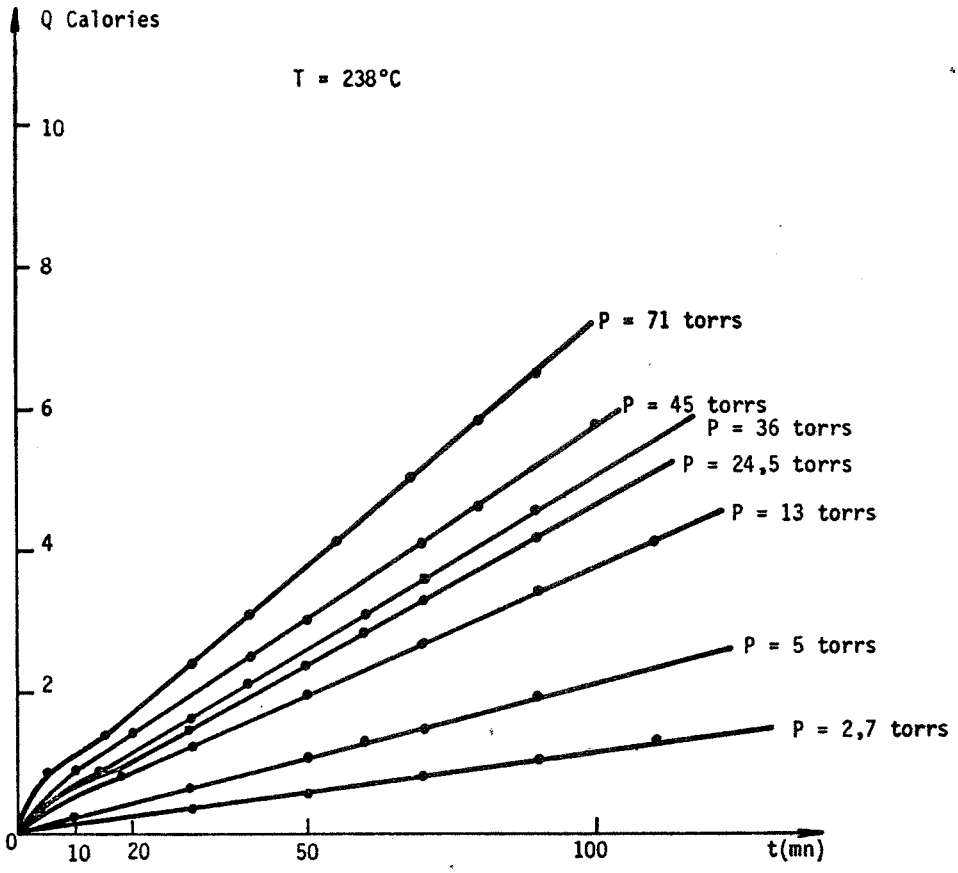


Fig. 34 : Cinétique de chloruration à différentes pressions.
Courbe intégrale Q = f(t)

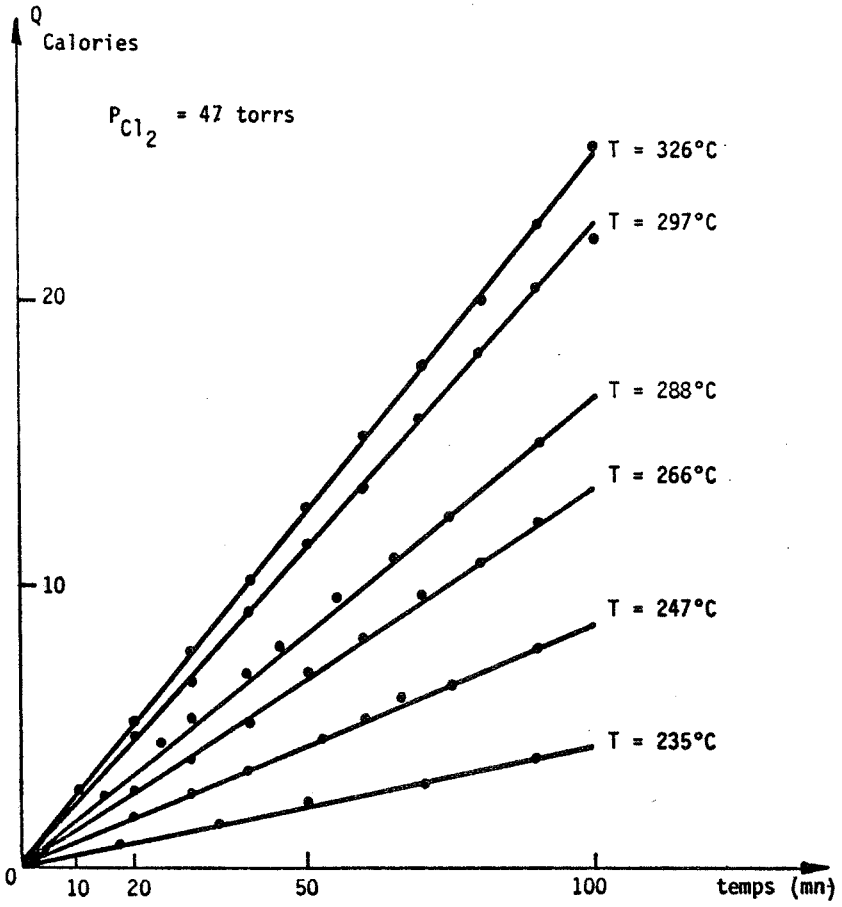


Fig. 35 : Cinétique de la choruration à différentes températures.
Courbe intégrale Q = f(t)

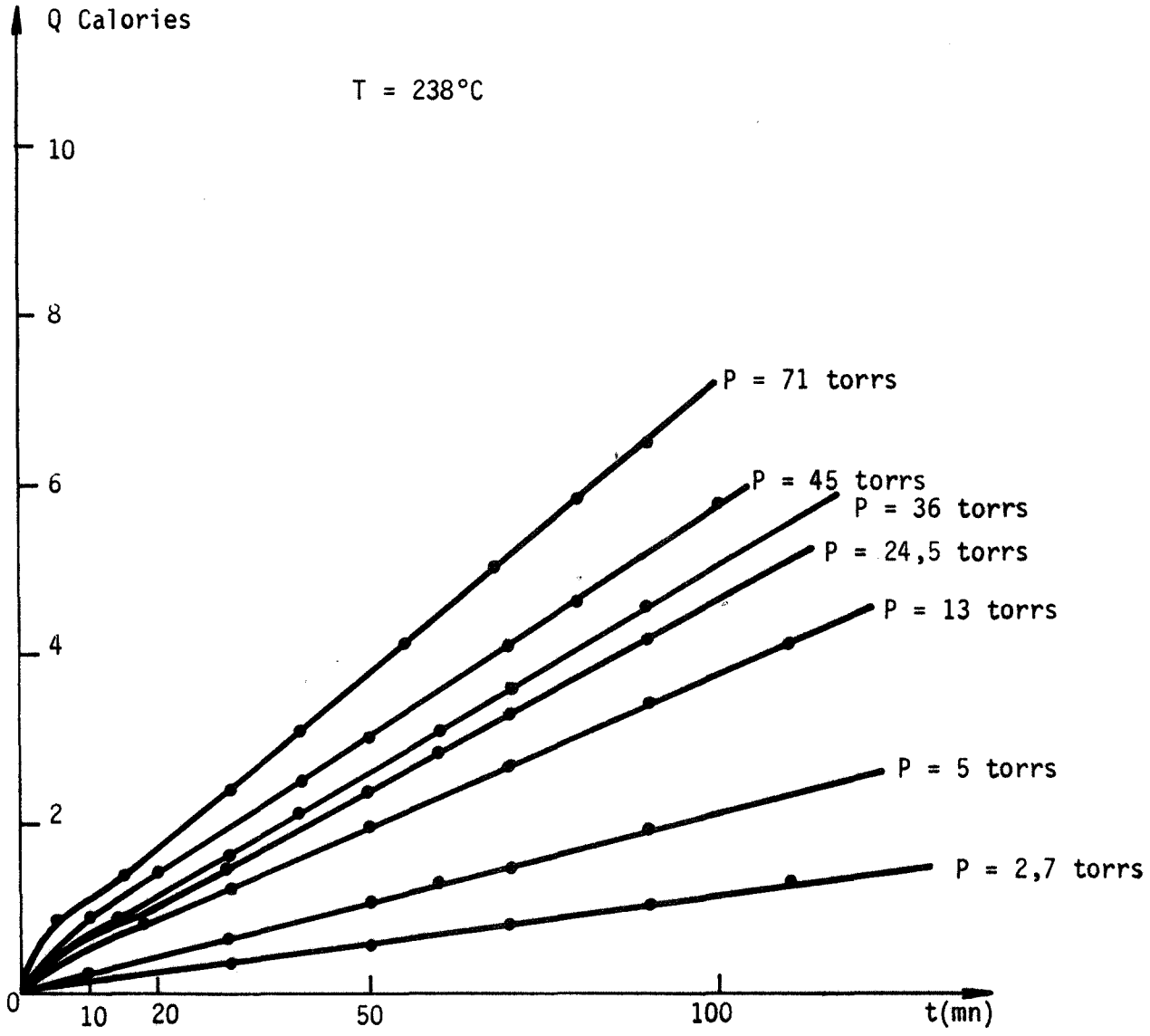


Fig. 34 : Cinétique de chloruration à différentes pressions.
Courbe intégrale Q = f(t)

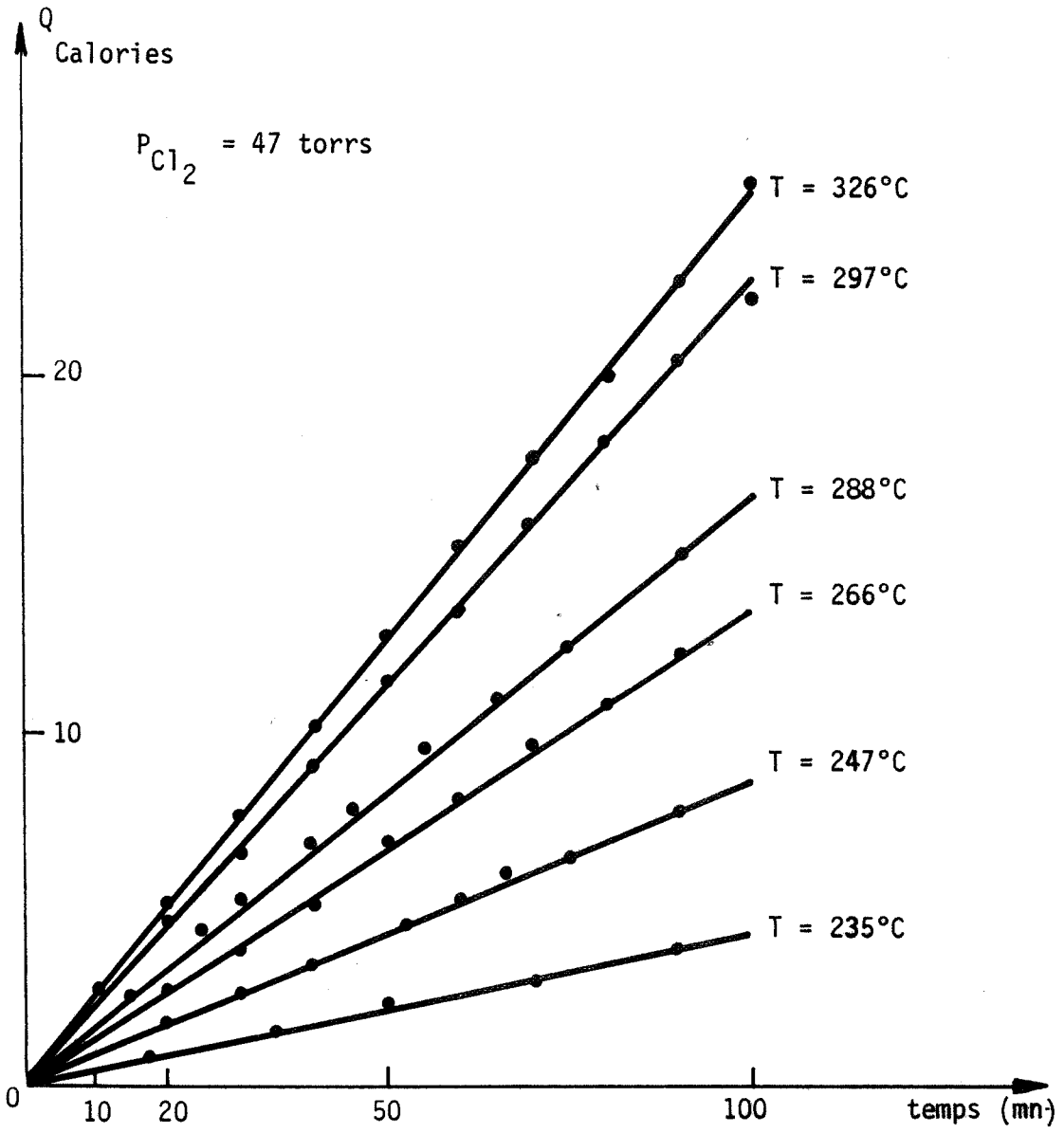


Fig. 35 : Cinétique de la choruration à différentes températures.
Courbe intégrale Q = f(t)

A) *Influence de la température*

La constante de vitesse K a été déterminée pour différentes températures et à pression de chlore constante.

Les valeurs obtenues obéissent à la loi d'Arrhenuis : (figure 36)

$$K = Ko \exp \left[- \frac{E_a}{Rt} \right]$$

L'énergie d'activation apparente de la réaction E_a a été calculée pour deux pressions différentes de chlore

E_a = 11,6 kcal/mole pour P_{Cl_2} = 13 torrs

E_a = 10,4 kcal/mole pour P_{Cl_2} = 47 torrs

Ces deux valeurs sont voisines et on peut admettre un seul mécanisme réactionnel.

B) *Influence de la pression de chlore*

L'influence de la pression de chlore a été étudiée entre 2 et 71 torrs et pour une température de 238°C.

On constate (figure 37) que les valeurs de la constante de vitesse suivent une loi en $\sqrt{P_{Cl_2}}$, soit :

$$K = \alpha \sqrt{P_{Cl_2}}$$

C) *Etude de la sublimation de $[NbCl_5]$*

Pour compléter ce travail, nous avons effectué une étude comparative entre la cinétique de réaction du chlore sur le niobium et la cinétique de sublimation du pentachlorure seul.

L'étude microcalorimétrique de la sublimation pose un problème au niveau de la mise en température de l'échantillon solide. L'utilisation du microcalorimètre qui présente une très grande inertie thermique, impose de pouvoir maîtriser l'instant initial de la réaction.

Cette condition qui est satisfaite pour des réactions gaz-solide, pour lesquelles l'instant initial est représenté par l'entrée du gaz ne l'est pas pour

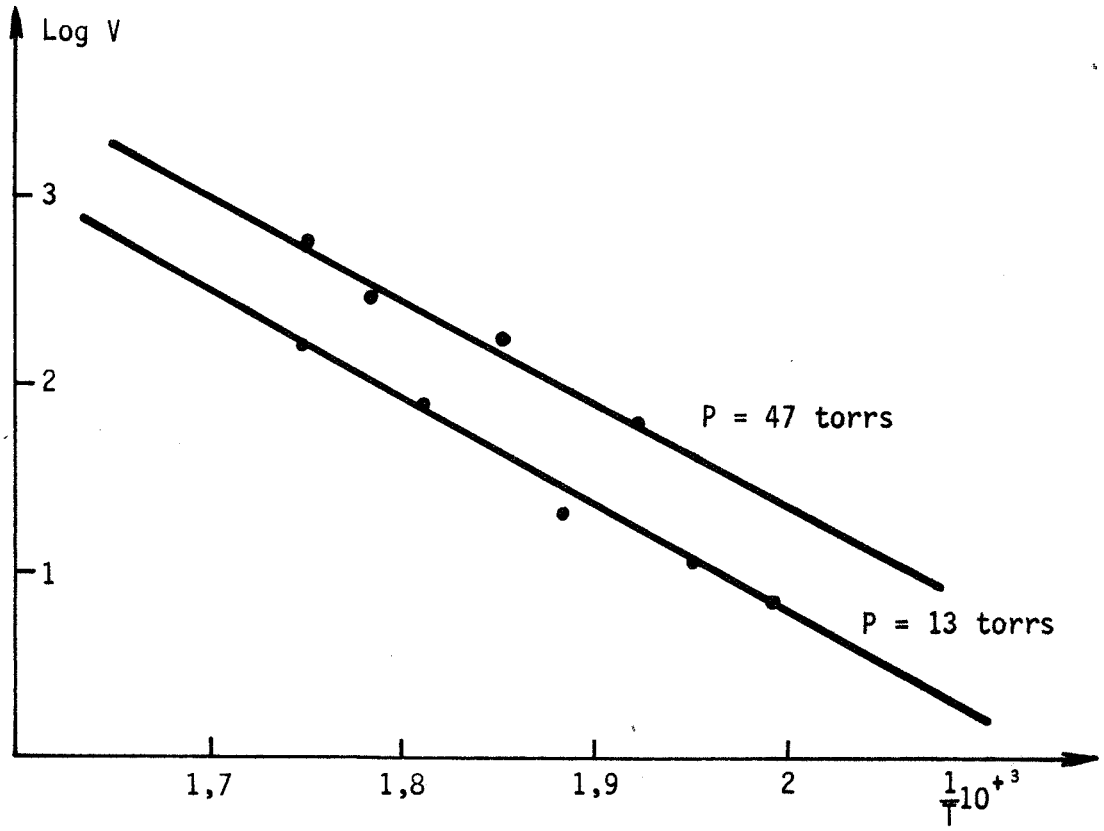


Fig. 36 : Influence de la température

Log V = f $(\frac{1}{T})$

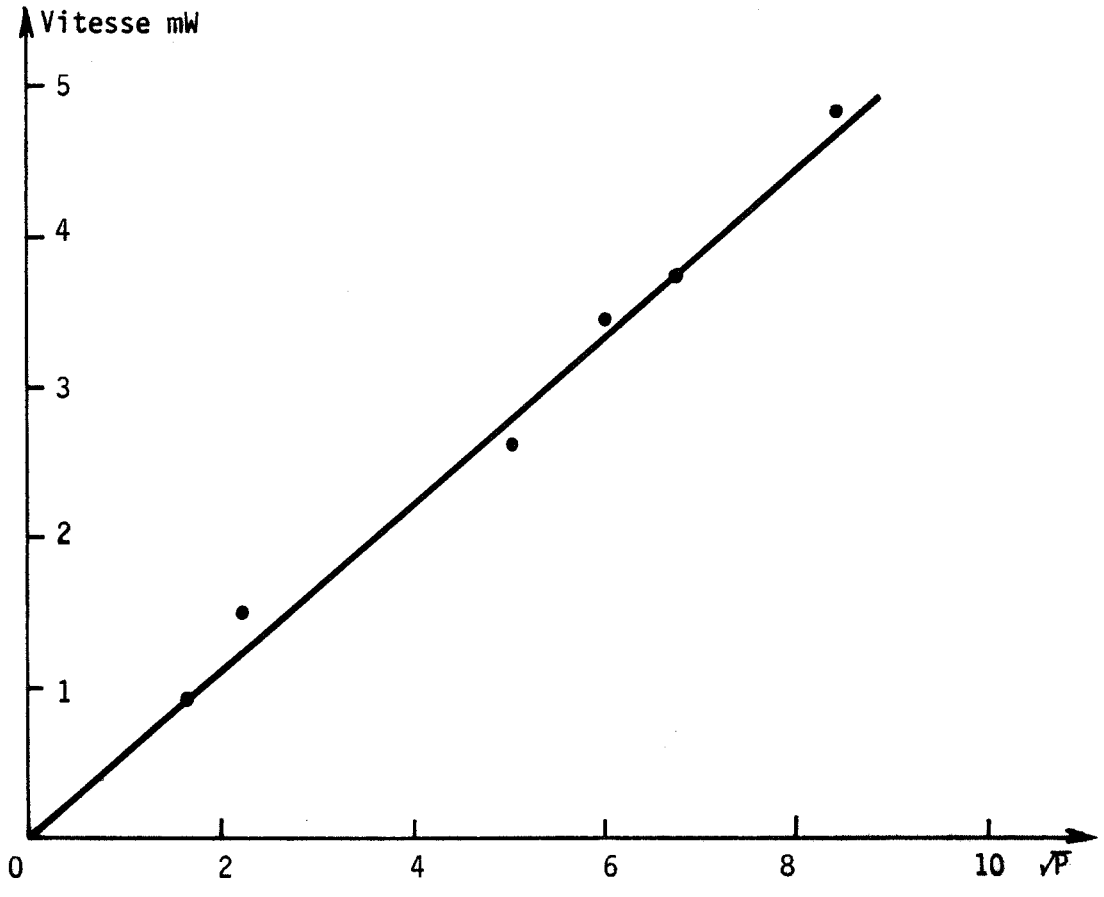


Fig. 37 : Influence de la pression de chlore

$V = f(\sqrt{P_{Cl_2}})$

des réactions du type sublimation. C'est la raison pour laquelle nous avons dû utiliser une thermobalance.
Notons que le dispositif d'homogénéisation des gaz précédemment décrit, a été adapté sur la thermobalance afin de réaliser les mêmes conditions opératoires que pour la réaction entre chlore et niobium.

Nos résultats qui sont reportés sur la figure 38 montrent nettement que la vitesse de réaction est très inférieure à la vitesse de sublimation. L'importance de l'écart obtenu entre les vitesses des deux processus n'est en aucun cas comparable aux erreurs dues à la condensation du produit formé sur les suspensions de la balance.

Cette constatation laisse déjà supposer que le processus limitant la réaction de chloruration n'est pas la sublimation du produit formé, $NbCl_5$.

II-3-3 - MECANISME DE LA REACTION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Différentes interprétations (44) (45) ont déjà été proposées dans le cas de certaines réactions hétérogènes faisant intervenir plusieurs gaz.
Nous proposons un nouveau modèle basé sur la théorie des sauts (46), qui met en évidence toutes les étapes élémentaires caractérisant la formation de $NbCl_5$.

A) *Mécanisme réactionnel*

Une réaction hétérogène avec phases solides (46, 47, 48) peut être décomposée en une succession d'actes élémentaires de même nature auxquels on peut appliquer la théorie des vitesses absolues d'Eyring (49).

Dans notre cas, l'action du chlore sur le niobium se traduit par la réaction globale :

$$<Nb> + 5/2\ [Cl_2] \rightarrow [NbCl_5]$$

et nous avons admis le modèle réactionnel suivant :

1°) Dissociation du gaz sous la pression P
soit $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ et $P_{Cl} = P_1 = \sqrt{P_{Cl_2}}$

2°) Adsorption faible (10) du chlore dissocié sur un site métallique
soit $Cl + <M>_s \rightarrow Cl-<M>_s$

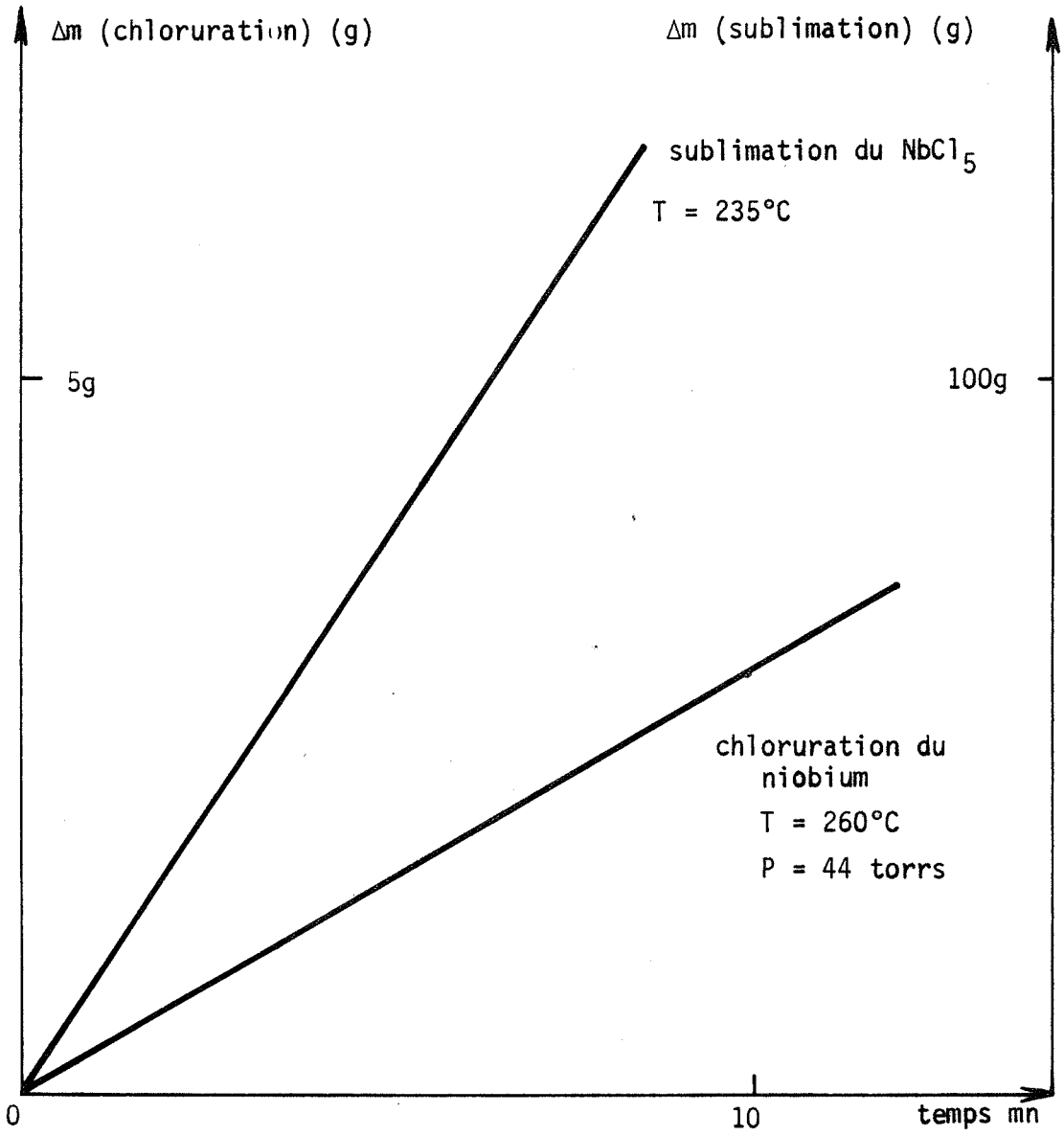


Fig. 38 : Etude comparative de la chloruration du métal et de la sublimation du chlore.

$<M>_s$ désigne un atome métallique en surface.

3°) Adsorption forte (10) : Cette étape se caractérise par la participation d'un électron du réseau métallique qui vient se fixer sur l'atome de chlore faiblement chimisorbé. L'apparition d'une densité de charges négatives crée implicitement des lacunes cationiques en surface.

$$Cl\text{-}<M>_s \rightarrow Cl^- - <M>_s$$

4°) Transfert d'un atome métallique du réseau dans la lacune cationique de surface pour créer un élément $NbCl_5$.
Ce déplacement de matière est lié à un déplacement électronique.
En effet l'atome de niobium déplacé dans la lacune cationique va prendre une charge 5^+ qui correspondra au produit final. Pour cela l'atome de niobium va piéger les trous d'électrons du réseau métallique et par suite des atomes de chlore fortement chimisorbés vont passer à l'état faiblement chimisorbés.

Sur le schéma (1) on peut voir la représentation d'un tel transfert pour la formation d'un gaz plus simple MCl_2.

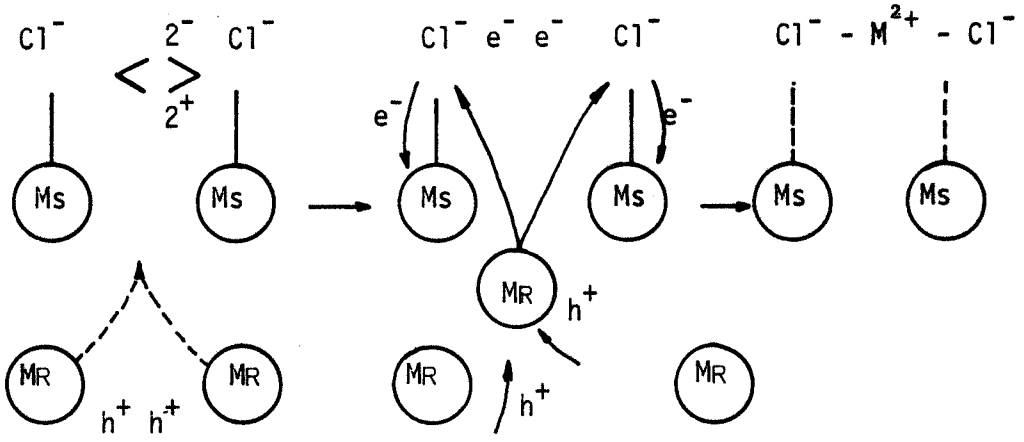


Schéma (1)

Cl - M adsorption forte Cl...M adsorption faible

soit $2h^+ + <M>_R + <>^{2-}_{2+} \rightarrow <M^{2+}>_{2+}$

5°) Désorption du composé $NbCl_5$ sous la pression $P_{NbCl_5} = P_2$

soit Nb^{5+}, 5 $[Cl^- .....<M>_s] \rightarrow [NbCl_5] + 5\ <M>_s$

B) *Expression de la vitesse des différents processus*

Dans le but de simplifier les calculs nous admettrons que l'état stationnaire est atteint pour les trois premières étapes qui décrivent l'adsorption au sens large du terme.

Soient Co le nombre total de sites métalliques vacants

C_1 le nombre de sites occupés par un atome de chlore ionisé ou neutre.

C_2 le nombre de sites occupés par un atome de chlore lié à un cation métallique.

Si V_1 désigne la vitesse d'adsorption du chlore à l'état atomique, il vient :

$$V_1 = a_1 P_1 (1-C_1-C_2) - b_1 C_1$$

Pour la deuxième étape qui correspond à un transfert de matière et si C* et F désignent respectivement la concentration en complexe active et la probabilité de sauts nous aurons pour la réaction directe

$$C^* = \vec{h}Co \quad \text{et} \quad \vec{F} = \frac{C_1}{5Co}$$

$$\text{soit } \vec{V}_2 = \vec{h}Co \frac{C_1}{5Co} = a_2 C_1$$

dans le sens inverse :

$$C^* = \frac{\overleftarrow{h}C_2}{5} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{F} \neq 1$$

$$\text{soit } \overleftarrow{V}_2 = b_2 C_2$$

Ici la probabilité est prise égale à 1 car la surface réelle du solide n'est pas une surface bidimensionnelle parfaite. La présence de marches, de dislocations sont autant de pièges à élément métallique.

d'où $V_2 = a_2C_1 - b_2C_2$

Enfin pour la troisième étape qui correspond à la désorption

$$V_3 = a_3\ C_2^5 - b_3\ (1 - C_1 - C_2)^5\ P_2$$

l'équilibre global de la réaction sera réalisé pour

$$V_1 = 0 \quad V_2 = 0 \quad \text{et} \quad V_3 = 0$$

en posant

$$K_1 = \frac{a_1}{b_1} \quad K_2 = \frac{a_2}{b_2} \quad K_3 = \frac{a_3}{b_3}$$

$(P_1)_o$ et $(P_2)_o$ La valeur des pressions à l'équilibre, il vient

$$\frac{(P_1^5)_o}{(P_2)_o} = \frac{1}{K_1^5\ K_2^5\ K_3}$$

Compte tenu de l'équation globale

$$Nb + 5Cl \rightarrow NbCl_5$$

la constante d'équilibre K s'écrira : $K = \dfrac{(P_2)_o}{(P_1{}^5)_o} = K_1{}^5\ K_2{}^5\ K_3$

Pour le bilan thermique on aura

$$\frac{d\phi}{dt} = \Delta H_1 V_1 + \Delta H_2 V_2 + \Delta H_3 V_3$$

a) Le processus limitant de la réaction est l'adsorption :

Cette étape impose sa vitesse donc $V_1 = V_2 = V_3$

V_2 et V_3 sont à l'équilibre et

$$\frac{d\phi}{dt} = V_1 \sum_i \Delta H_i$$

d'où $\dfrac{C_2}{C_1} = K_2$ et $\left[\dfrac{K_3}{P_2}\right]^{1/5} = \dfrac{1-C_1-C_2}{C_2}$

$$\text{et } V_1 = \frac{b_1 \left(K_1 K_2 K_3^{1/5} P_1 - P_2^{1/5}\right)}{K_2 K_3^{1/5} + P_2^{1/5} (1+K_2)}$$

Le régime cinétique est linéaire et la constante de vitesse varie linéairement en $PCl_2^{1/2}$ et homographiquement en $P_{NbCl_5}^{1/5}$

b) le processus limitant est le transfert de matière

$V_2 = V_1 = V_3$

V_1 et V_3 sont à l'équilibre

et $\frac{d\phi}{dt} = V_2 \sum_i \Delta Hi$

d'où $\frac{K_3^{1/5}}{P_2} = \frac{1 - C_1 - C_2}{C_2}$ et $K_1 P_1 = \frac{C_1}{1-C_1-C_2}$

$$\text{et } \frac{d\phi}{dt} = \frac{b_2 \left(K_1 K_2 K_3^{1/5} P_1 - P_2^{1/5}\right)}{K_3^{1/5} + P_2^{1/5} + K_1 P_1 K_3^{1/5}}$$

Le régime cinétique est linéaire et la constante de vitesse varie homographiquement en $P_{Cl_2}^{1/2}$ et homographiquement en $P_{NbCl_5}^{1/5}$

c) Le processus limitant est la désorption de $NbCl_5$

$V_3 = V_2 = V_1$

V_2 et V_1 sont à l'équilibre

et $\frac{d\phi}{dt} = V_3 \sum_i \Delta Hi$

d'où $K_1 P_1 = \frac{C_1}{1-C_1-C_2}$ et $\frac{C_2}{C_1} = K_2$

$$\text{et } \frac{d\phi}{dt} = \frac{b_3 \left(K_1^5 K_2^5 K_3 P_1^5 - P_2\right)}{\left[1 + K_1 P_1 (1 + K_2)\right]^5}$$

Le régime cinétique est linéaire et la constante de vitesse varie linéairement en P_{NbCl_5} et homographiquement en $P_{Cl_2}^{5/2}$.

C) *Interprétation et conclusion*

La comparaison de nos résultats expérimentaux, c'est à dire régime cinétique linéaire et influence de la pression en $\sqrt{P_{Cl_2}}$ avec l'expression formelle des vitesses montre que le processus limitant est sans doute un processus d'adsorption. (voir tableau 1).

En fait, une discussion peut s'établir sur la valeur relative de certains termes qui apparaissent dans les expressions de vitesse. En particulier dans l'expression de V_2 on constate que si

$K_1 P_1 << \left[\frac{P_2}{K_3}\right]^{1/2}$ on retrouve encore une loi linéaire en $\sqrt{P_{Cl_2}}$, et il n'est plus possible de choisir entre l'adsorption et le transfert de matière comme processus limitant.

Une étude de l'influence de la pression de pentachlorure de niobium permettrait plus sûrement de conclure. Cependant, expérimentalement, cette vérification s'avère très délicate étant donné la température élevée de vaporisation du pentachlorure.
Une telle étude obligerait à thermostater l'ensemble microcalorimétrique à plus de 200°C ce qui est peu compatible avec notre dispositif expérimental.

Processus limitant	Expression de la vitesse	Régime cinétique	Influence de la pression
Adsorption	$V_1 = \dfrac{b_1\left[K_1\ K_2\ K_3^{1/5}\ P_{Cl_2}^{1/2} - P_{NbCl_5}^{1/5}\right]}{K_2\ K_3^{1/5} + P_{NbCl_5}^{1/5}\ (1 + K_2)}$	linéaire	linéaire en $P_{Cl_2}^{1/2}$ homographique en $P_{NbCl_5}^{1/5}$
Transfert de matière	$V_2 = \dfrac{b_2\left[K_1\ K_2\ K_3^{1/5}\ P_{Cl_2}^{1/2} - P_{NbCl_5}^{1/5}\right]}{\left[K_3^{1/5} + P_{NbCl_5}^{1/5} + K_1\ P_{Cl_2}^{1/2}\ K_3^{1/5}\right]}$	linéaire	homographique en $P_{Cl_2}^{1/2}$ homographique en $P_{NbCl_5}^{1/5}$
Desorption	$V_3 = \dfrac{b_3\left[K_1^5\ K_2^5\ K_3\ P_{Cl_2}^{5/2} - P_{NbCl_5}\right]}{\left[1 + K_1\ P_{Cl_2}^{1/2}\ (1 + K_2)\right]^5}$	linéaire	linéaire en P_{NbCl_5} homographique en $P_{Cl_2}^{5/2}$

Tableau 1

ETUDE DE LA REACTION NIOBIUM-MELANGE CHLORE-OXYGENE

Les publications qui concernent l'action des mélanges gazeux sur les métaux sont pour la plupart relatives à des mélanges gazeux du type gaz oxydant + gaz inerte.

Dans ce cas les effets du gaz "étranger" sur la vitesse de la réaction peuvent être dus à différents phénomènes : (60)

1°) Evolution de la conductivité thermique du système qui peut modifier les effets de surtempérature.

2°) Adsorption du gaz étranger qui fait diminuer le nombre de sites vacants.

3°) Variation de la stoechiométrie des solides réactants et création ou annihilation de défauts ponctuels qui sont très souvent les espèces intermédiaires nécessaires à la réaction.

4°) Effet catalytique ou inhibiteur produit par une lente combinaison des gaz réactants à l'état adsorbé avec le gaz étranger. Une telle combinaison peut augmenter ou diminuer la désorption des gaz réactants.

5°) Le mélange de deux gaz réactifs complique considérablement le problème ; chaque gaz peut en effet réagir séparément avec le métal pour donner un composé solide ou gazeux. Tous ces composés étant susceptibles de réagir entre eux. Un tel problème a été étudié par HAUFFE et HINRICHS (54) dans un cas particulier, il s'agit de la réaction d'un mélange gazeux chlore - oxygène sur le nickel. Ce travail constitue une sérieuse référence de départ pour notre étude relative à l'action des mélanges gazeux chlore - oxygène sur le niobium (55).

Pour ne pas trop compliquer l'analyse de nos résultats nous avons manipulé en atmosphère dynamique, et cela en pensant minimiser les phénomènes de diffusion en phase gazeuse.

Ces phénomènes jouent un rôle considérable sur la vitesse de réaction en raison des faibles dimensions du réacteur. Sur la figure 39 on peut remarquer l'influence du balayage gazeux sur la cinétique de la réaction ; en effet la vitesse diminue considérablement si on travaille en atmosphère statique. Ce résultat peut s'expliquer soit par la formation de composés volatils tels que

les chlorures ou oxychlorures en particulier qui freinent l'arrivée des gaz corrosifs sur le métal, soit par un appauvrissement en l'un des deux gaz réactifs au niveau de l'échantillon.

La technique microcalorimétrique utilisée pour l'oxydation et la chloruration du niobium nous a paru bien adaptée à notre problème ; et nous l'avons utilisée dans cette étude.

Nous examinerons successivement :

1°) La nature et la localisation des produits formés.
2°) L'étude de la cinétique de la réaction.
3°) L'interprétation des résultats.

II-4-1 - ETUDE DES PRODUITS FORMES AU COURS DE LA REACTION

La réaction se caractérise par la formation de nombreux composés. Pour la clarté de l'exposé nous distinguerons les composés volatils à la température de l'expérience, et les composés fixés à la surface de l'échantillon.

A) *Les composés volatils*

Ces composés se condensent en différents points de l'appareillage et leur nature varie suivant la température de ces points.

Au sommet du réacteur où la température est de l'ordre de 120°C on observe simultanément la présence d'un composé jaune sous forme de paillettes et celle d'un anneau blanc d'aspect cotonneux. L'analyse aux rayons X a permis d'identifier le pentachlorure de niobium $NbCl_5$ pour le premier, et l'oxytrichlorure de niobium $NbOCl_3$ pour le second.

Ces deux produits se forment dans tout le domaine de pression et de température étudié ; cependant, le pourcentage de pentachlorure de niobium augmente lorsque le rapport $\frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}}$ augmente ; P_{Cl_2} et P_{O_2} étant les pressions partielles en chlore et en oxygène.

Au coeur du réacteur, c'est à dire au voisinage immédiat de l'échantillon : sur les suspensions de l'échantillon et sur les parois de la cellule ; il apparaît en très faible quantité un dépôt brun, et cela, quelle que soit la

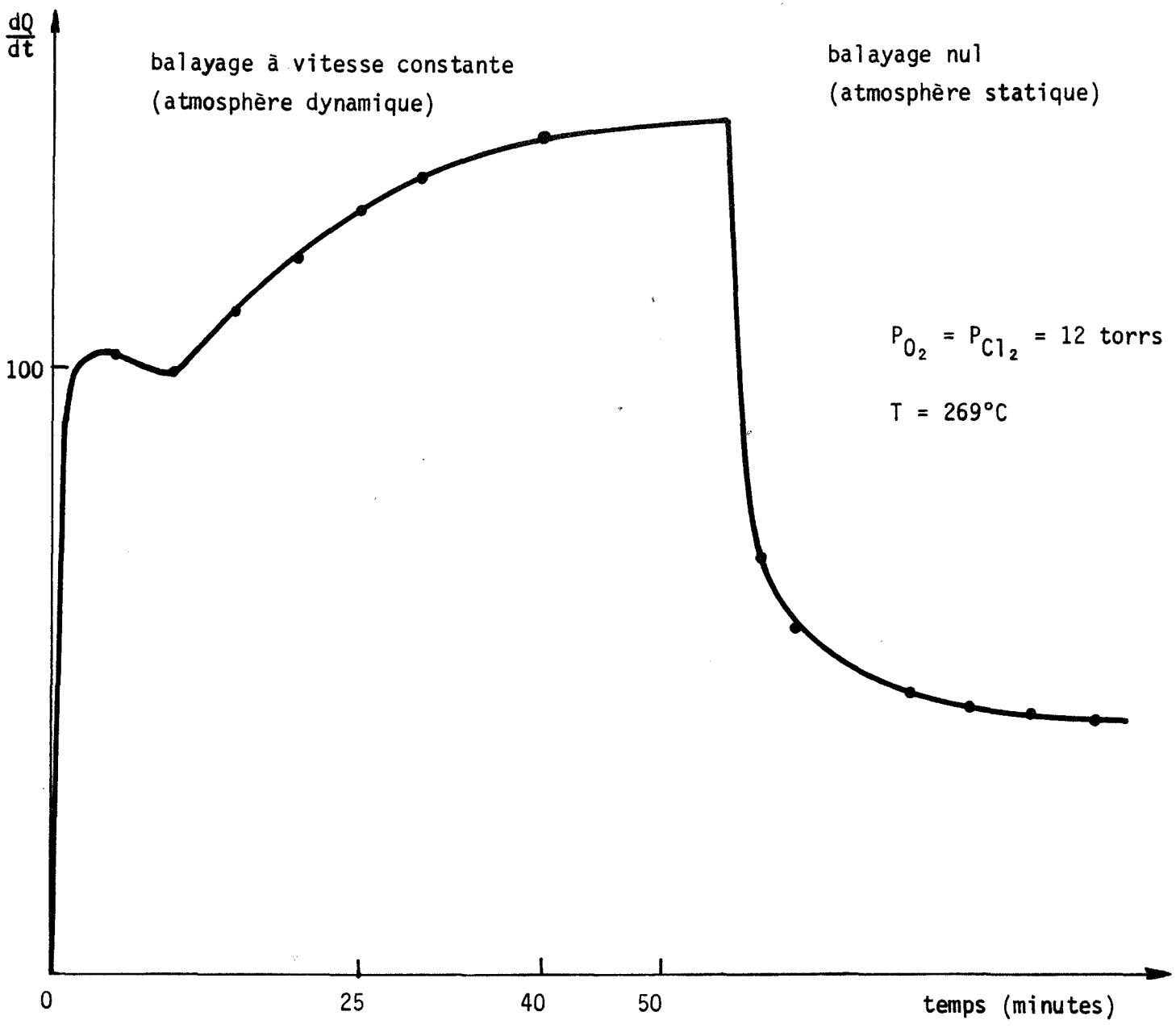


Fig. 39 : Influence du balayage sur la vitesse de corrosion

température et la pression de travail.

Ce composé très stable n'est pas attaqué par les acides ; son spectre de rayons X qui ne laisse apparaître que deux raies peu intenses d(hkl) = 2,59 Å et d(hkl) = 2,78 Å, ne nous a pas permis de l'identifier.

Une analyse qualitative par microsonde indique la présence de chlore, d'oxygène et de niobium. Une autre analyse par adsorption atomique donne pour le niobium une concentration de 57 % en masse. Dans l'hypothèse où l'on admet que ce produit est pur dans sa phase, il s'agirait d'un oxychlorure. Cette hypothèse peut se justifier par le fait que le spectre de rayons X ne donne aucune raie relative à des oxydes ou à des chlorures connus. Dans ce cas, seule la formule NbO_2Cl est compatible avec le pourcentage de niobium trouvé précédemment.

B) *Les composés fixés à la surface de l'échantillon*

En ce qui concerne les produits formés à la surface de l'échantillon, on note une très nette influence des conditions expérimentales sur leur nature et leur localisation.

1°) La température est comprise entre 200°C et 280°C

Dans ce domaine de température, les enregistrements microcalorimétriques de la réaction sont très souvent caractérisés par de très violents et de très courts dégagements thermiques qui viennent se superposer à un effet thermique continu (figure 40).

Ces remarques nous ont conduit à observer et à analyser avec soin la surface des échantillons avant et après ces violents effets thermiques. Dans le premier cas, après quelques heures de réaction, une observation microscopique de la surface permet de constater une très forte attaque de l'échantillon aux joints de grains et l'absence de produits formés ; ce dernier résultat nous a été confirmé par différentes analyses de la surface. Cette attaque, qui est beaucoup plus importante que dans le cas d'une réaction avec le chlore pur (figure 41), fait apparaître la surface comme étant formée de petits pavés (figure 42).

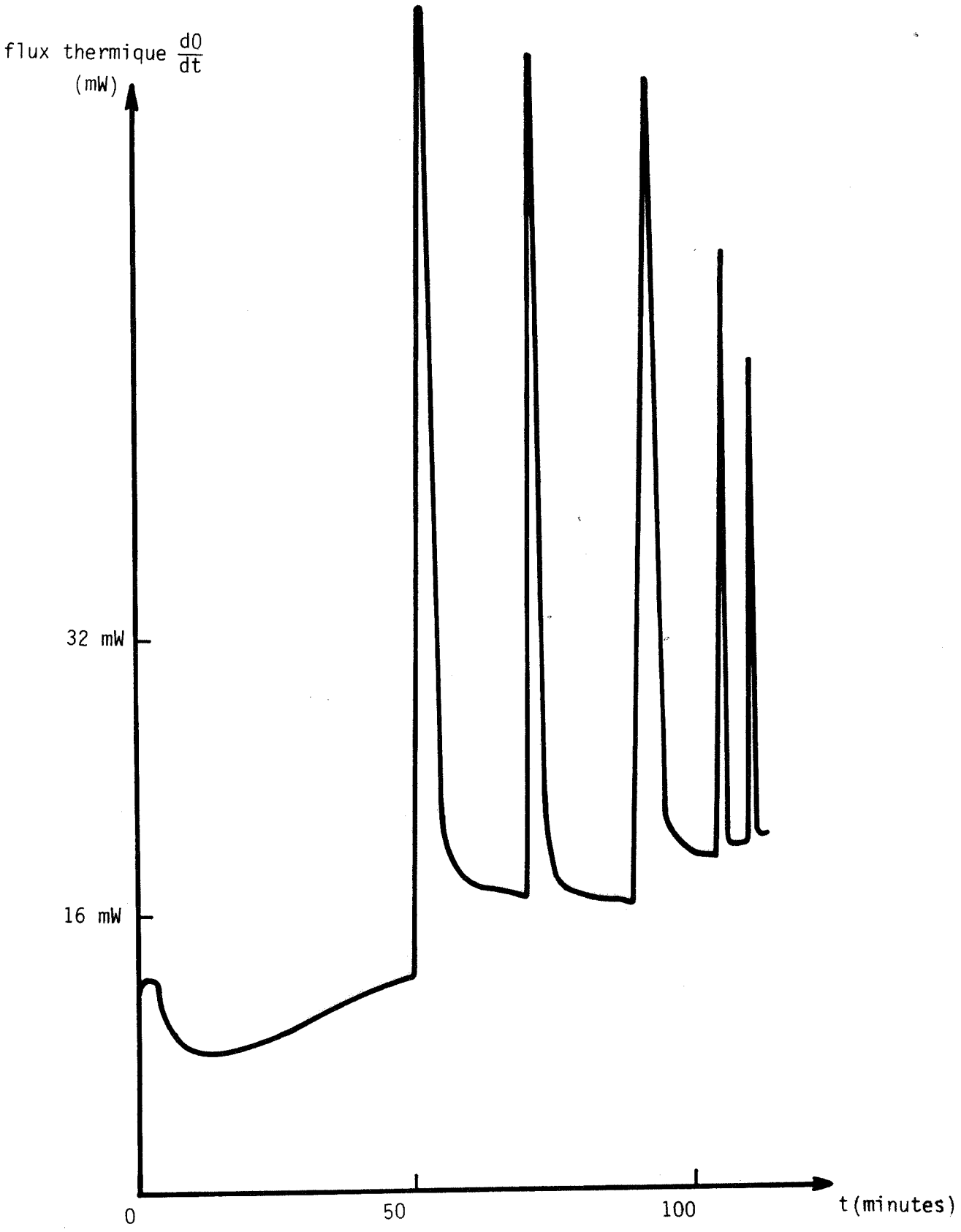


Fig. 40 : Enregistrement microcalorimétrique de l'oxydation du niobium par le mélange chlore-oxygène à T = 273°C

P_{O_2} = 8,5 Torrs

P_{Cl_2} = 23 Torrs

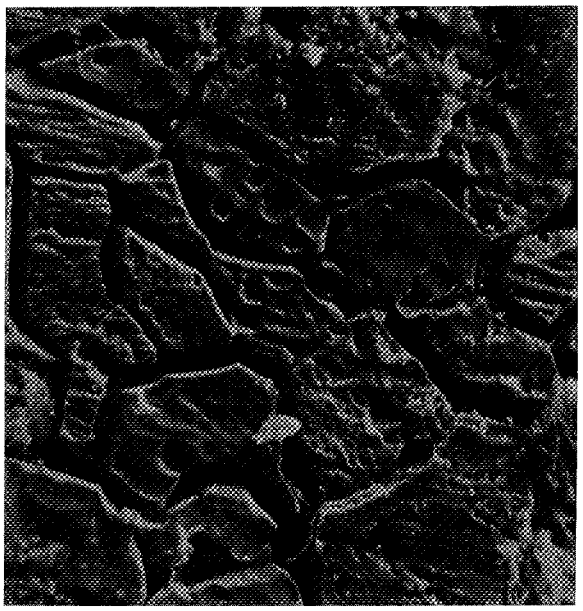


Fig. 41 : Photographie de la surface (x 800) après 2 heures de corrosion par le chlore pur à 243°C sous une pression de chlore de 20 Torrs.

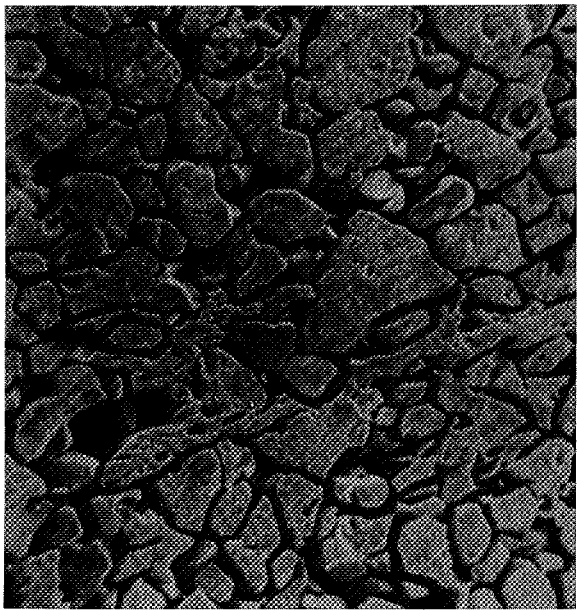


Fig. 42 : Photographie de la surface (x 400) après 1 h 30 de corrosion par un mélange chlore oxygène à 243°C.

P_{O_2} = 9 Torrs

P_{Cl_2} = 24 Torrs

Dans le deuxième cas, c'est à dire après l'effet thermique violent l'observation des échantillons nous a permis de constater que la surface était composée d'alvéoles provenant, semble-t-il, de déchaussement de grains superficiels (figure 43).

Aucune trace de produit formé n'a pu être décelée.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux donnés par HAUFFE et HINRICHS (54) ; ceux-ci ont observé des phénomènes analogues d'"explosions" dans le cas d'une réaction entre le nickel et un mélange gazeux chlore - oxygène. Ces auteurs qui supposent une réaction du type :

$$2\ NiCl(ads) + O_2\ (gaz) \rightarrow 2\ NiO(s) + Cl_2\ (gaz)$$

ne donnent pas d'informations sur la nature de ces explosions.

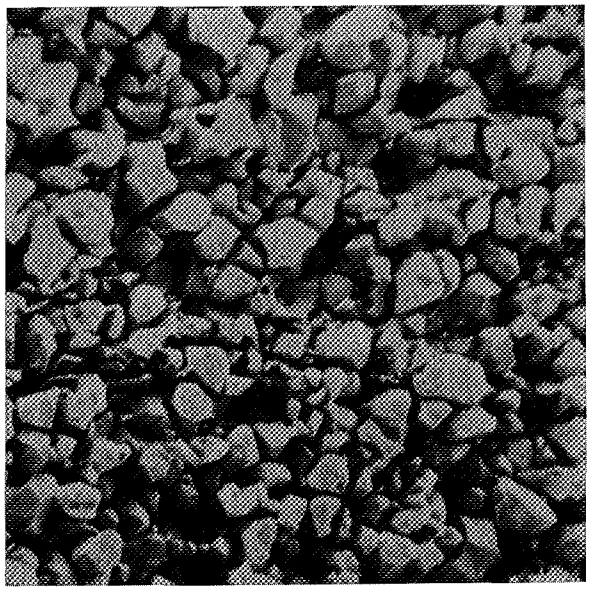
Les conditions expérimentales qui accompagnent ces phénomènes thermiques ne semblent pas très bien définies. On notera qu'ils se produisent généralement au cours des deux premières heures de la réaction, et qu'ils peuvent se succèder à quelques minutes d'intervalle.

2°) A plus haute température et en début de réaction, on note l'apparition d'un composé blanc localisé aux joints de grains. La figure (44) montre très nettement un grain de niobium entouré par des excroissances d'oxydes qui prennent naissance dans les joints de grains. La figure (45) donne le profil des concentrations en niobium et en chlore relevé au cours d'une analyse linéaire par microsonde sur le grain de la figure (44).

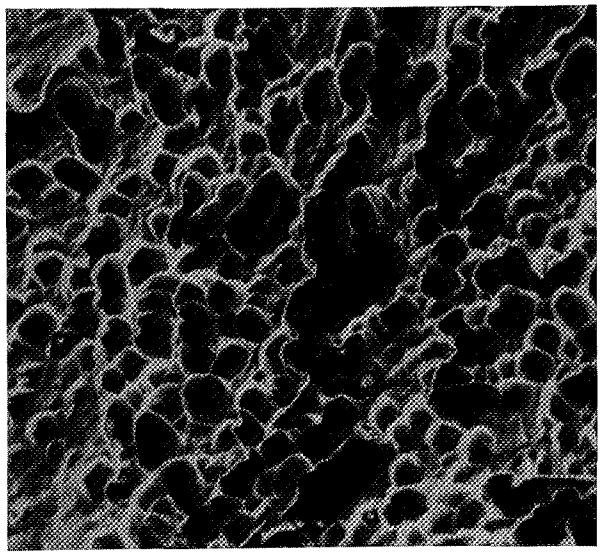
La droite AB de la figure (44) matérialise la zone d'analyse ; ce relevé qualitatif témoigne de la présence de chlore dans les produits formés.

L'étude par rayons X a permis d'identifier le pentoxyde de diniobium Nb_2O_5 et le pentachlorure de niobium $NbCl_5$ en faible quantité. Enfin, dans le spectre X certaines raies étrangères aux deux produits précédents pourraient être attribuées à l'oxytrichlorure de niobium $NbOCl_3$. Si l'expérience se prolonge, ces produits tendent à recouvrir entièrement le grain et à former une couche compacte par zones.

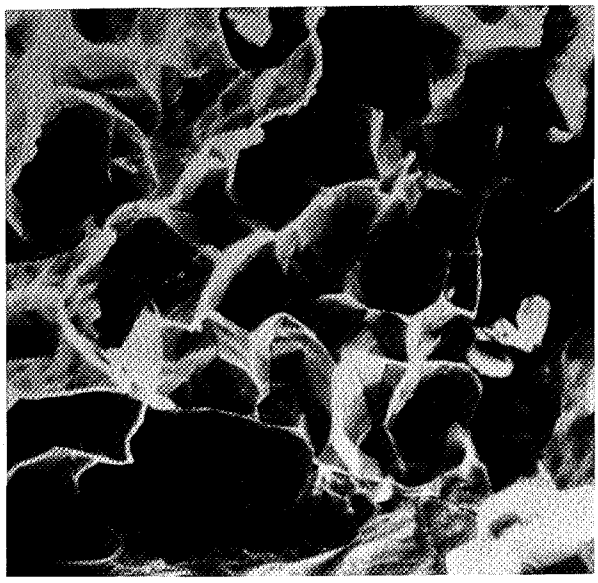
Après 10 heures de réaction et à 326°C, on a pu effectuer une coupe transversale dans la couche des produits formés. L'analyse par microscopie à balayage montre que la concentration en chlore est plus importante à l'extérieur de la couche que près du métal ; en ce qui concerne l'oxygène, on enregistre



(a) x 400



(b) x 400



(c) x 400

Fig. 43 : Photographies de la surface avant explosion (a) et après explosion (b), (c).

T = 258°C P_{O_2} = 12 Torrs, P_{Cl_2} = 12 Torrs

A -

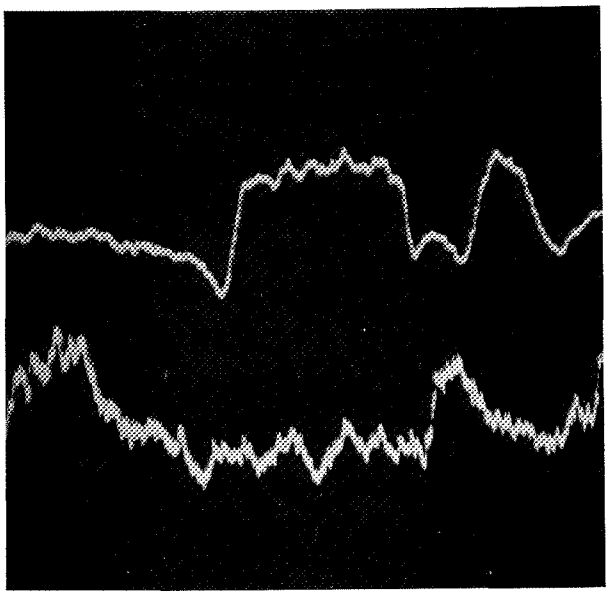
- B

Fig. 44 : Photographie de la surface (x 1500) lors de la formation d'oxydes dans les joints de grains.

$T = 326°C$

$P_{O_2} = 12$ Torrs

$P_{Cl_2} = 20$ Torrs



← Niobium

← Chlore

Fig. 45 : Profil de concentration en Niobium et en chlore au niveau de la droite AB de la figure 44.

l'effet inverse ; pour le niobium, sa concentration est sensiblement constante dans toute la couche (figure 46).

De ces résultats, nous retiendrons :

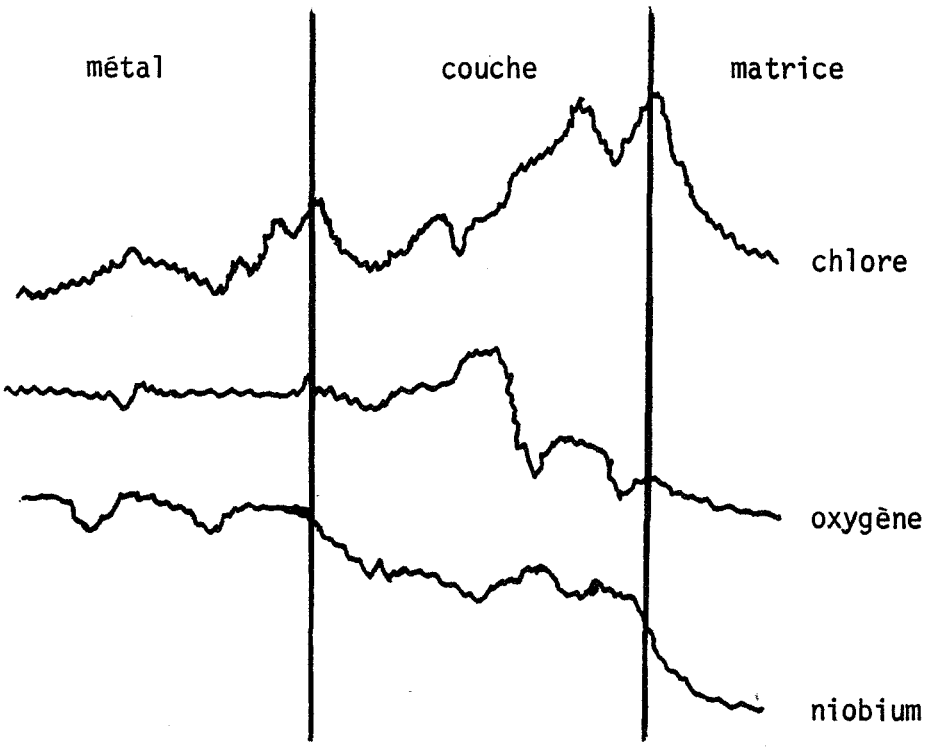
- La formation de Nb_2O_5 dans un domaine de température pour lequel il n'apparaît jamais au cours d'une réaction niobium - oxygène pur.

- La présence de $NbCl_5$ solide dans les produits formés et à la température de la réaction. On peut s'étonner d'une telle présence à la surface de l'échantillon si l'on tient compte du fait qu'à la température de l'expérience (280°C) le pentachlorure de niobium doit être gazeux.

Cela nous a conduit à étudier la stabilité de ce produit. La totalité du composé formé est étudiée sous rayons X, à chambre chauffante, et sous vide. Ce n'est qu'à partir de 500°C que l'on enregistre une disparition des raies attribuées à $NbCl_5$. Ce résultat confirme bien la présence d'un composé stable à la température de notre expérience, et dont le spectre de rayons X est celui de $NbCl_5$.

Certaines conditions expérimentales semblent favoriser l'apparition de ce composé. Nous avons, en effet, observé que si nous augmentions le volume du réacteur, la quantité de $NbCl_5$ présent dans la couche formée diminuait rapidement.

Cette dernière constatation témoigne de la difficulté qu'il y a d'obtenir des résultats reproductibles, et montre l'influence de certains paramètres telles que les dimensions du réacteur. A ce propos, si l'échantillon métallique est mis en contact avec l'oxygène avant l'introduction du chlore, une mince couche de sous oxydes de niobium protège celui ci de la corrosion par le mélange gazeux. La durée de cette protection est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la couche est importante.
C'est pourquoi la qualité du vide préalable dans lequel se trouve l'échantillon lors de la mise en équilibre du microcalorimètre revêt une grande importance.
La figure 47 montre le rôle protecteur que peuvent jouer les sous-oxydes et la modification de la vitesse apportée par ceux-ci.
Ce phénomène est d'ailleurs responsable en partie des difficultés rencontrées en ce qui concerne la reproductibilité de certaines manipulations.



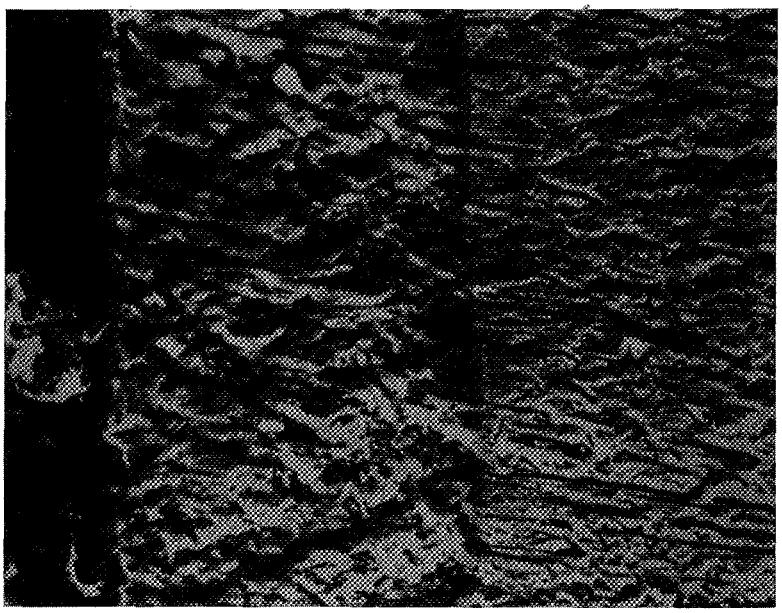


Fig. 46 : Photographie (x 3000) témoignant de la présence d'une couche compacte d'oxydes à 326°C après oxydation prolongée (10 h).

P_{O_2} = 12 Torrs P_{Cl_2} = 24 Torrs

Les profils de concentration en chlore, oxygène et niobium sont matérialisés au dessus de la photographie.

3°) A des températures supérieures à 400°C la corrosion du niobium est très rapide. Elle donne lieu à la formation d'une couche pulvérulente uniquement formée de pentoxyde de diniobium Nb_2O_5.

Nos résultats concernant la nature et la localisation des composés formés lors d'une telle réaction sont résumés dans le tableau 2.

<table>
<tr><th>Gaz</th><th colspan="4">Domaine de température
280° 328° 400°</th><th>lieu d'observation</th></tr>
<tr><td>oxygène</td><td colspan="3">Sous oxydes protecteurs</td><td>Nb_2O_5 en couche compacte</td><td>Surface de l'échantillon</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Chlore</td><td colspan="4">aucun composé</td><td>Surface</td></tr>
<tr><td colspan="4">pentachlorure $NbCl_5$ condensé</td><td>Points froids de l'appareillage</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Mélange oxygène + chlore</td><td colspan="4">pentachlorure $NbCl_5$ + oxytrichlorure $NbOCl_3$ condensés</td><td>Points froids</td></tr>
<tr><td colspan="4">NbO_2Cl ?</td><td>au coeur du réacteur</td></tr>
<tr><td>aucun composé
déchaussement de grains</td><td colspan="2">Nb_2O_5 + $NbCl_5$ + $NbOCl_3$
dans les points de grains | en couche compacte</td><td>Nb_2O_5 en couche compacte</td><td>en surface</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="4">280° 316° 400°</td><td></td></tr>
</table>

Tableau 2

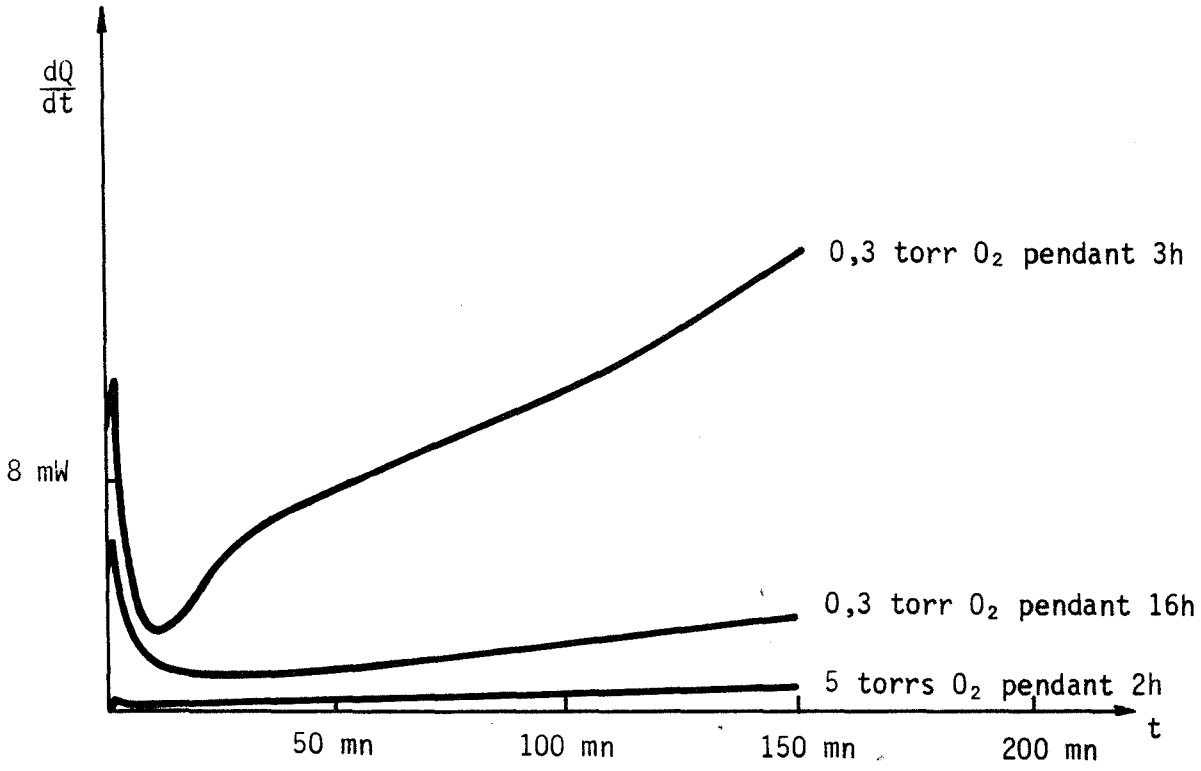


Fig. 47 : Influence de la pression d'oxygène (résiduelle avant l'instant t_o) sur la vitesse de la réaction.

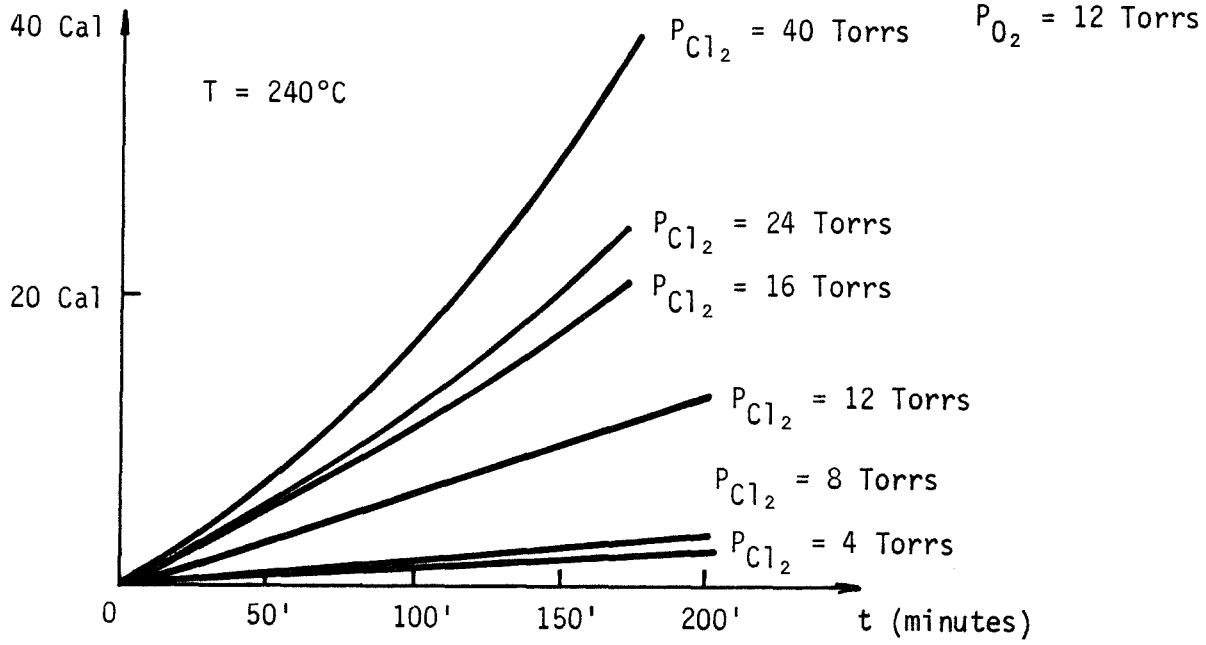


Fig. 48 : Courbes Q = f(t) à P_{O_2} = cte et à P_{Cl_2} variable

T = 240°C

II-4-2 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION

A) *Influence de la pression de chlore*

Les courbes microcalorimétriques obtenues à basse température T = 240°C et à pression d'oxygène constante P_{O_2} = 12 torrs, (figure 48), lorsqu'il n'y a aucune couche formée à la surface du métal mettent en évidence une très nette influence de la pression de chlore ; cette pression favorisant la réaction.

D'autre part, on peut aussi constater que pour les basses pressions de chlore la vitesse est sensiblement constante alors que pour les hautes pressions la vitesse augmente avec le temps de réaction.

Aucune loi simple donnant la vitesse en fonction de P_{Cl_2} n'a pu être trouvée, cependant il semble que la vitesse soit proportionnelle à $P_{Cl_2}^{n}$ avec $0,5 < n < 1$.

B) *Influence de la pression d'oxygène*

A pression de chlore constante les courbes cinétiques Q = f(t) ont été enregistrées pour différentes pressions d'oxygène.

Dans le domaine des basses températures T = 240°C et P_{Cl_2} = 12 torrs la pression d'oxygène augmente la vitesse de la réaction (figure 49).

A plus haute température (figure 50) lorsqu'il y a formation d'une couche d'oxydes, on constate que les faibles pressions d'oxygène favorisent la réaction et que par contre les hautes pressions la ralentissent.

Ce dernier résultat est compatible avec la présence d'une couche homogène à la surface de l'échantillon.

C) *Etude de la corrosion d'un monocristal de niobium*

Nous avons vu précédemment l'importance de la corrosion du niobium aux joints de grain dans le cas de plaquettes polycristallines ; il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'un monocristal dans les mêmes conditions expérimentales.

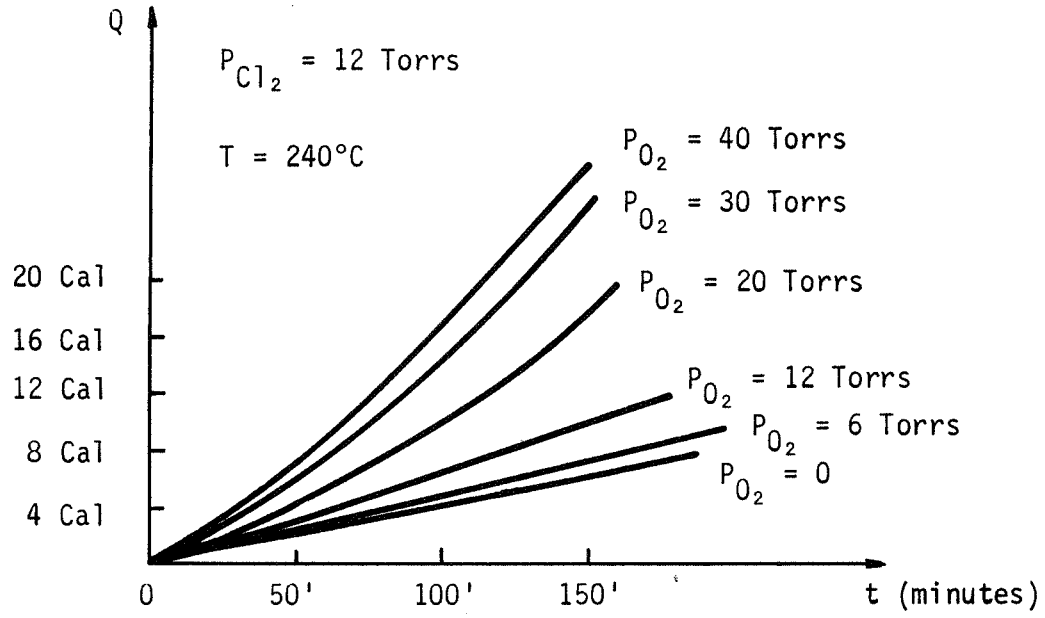


Fig. 49 : Courbes Q = f(t) à P_{Cl_2} = cte et P_{O_2} variable

T = 240°C

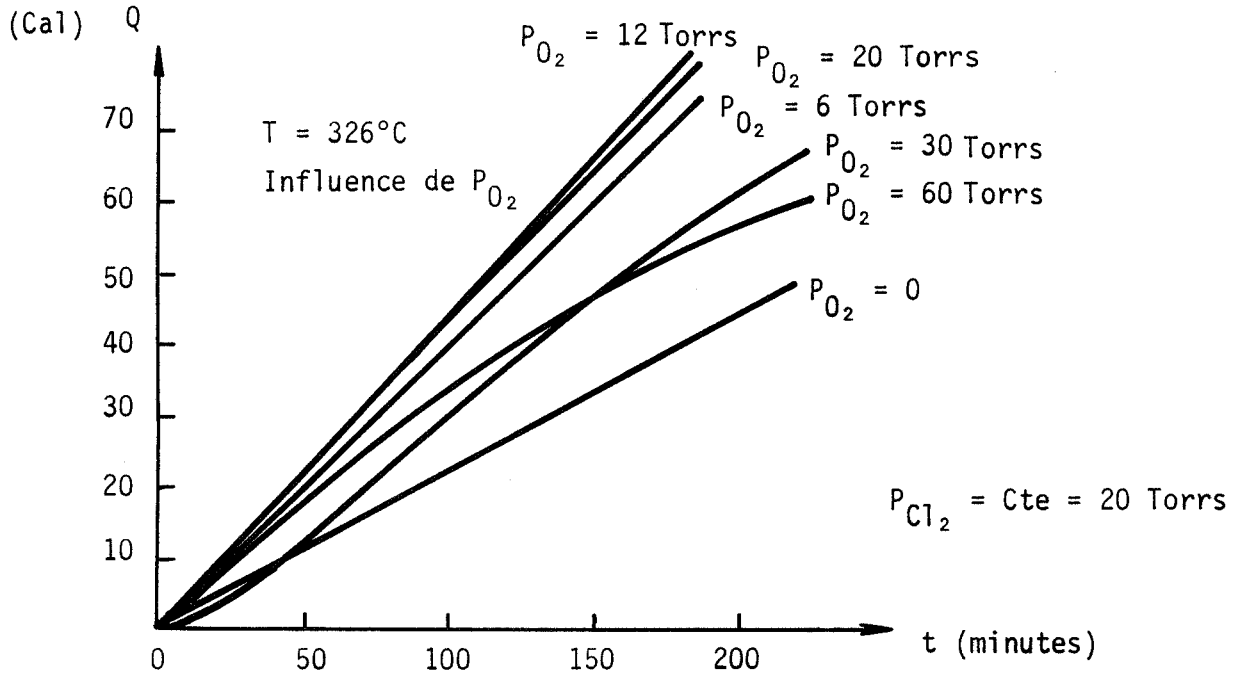


Fig. 50 : Courbes Q = f(t) à P_{Cl_2} = cte et à P_{O_2} variable

T = 326°C

Sur un monocristal, il a été constaté que :

- Au-dessous de 280°C, la vitesse de corrosion est sensiblement constante (figure 51) ; alors qu'avec un polycristal, la vitesse était une fonction croissante du temps.

- Après oxydation (en-dessous de 280°C), la surface du métal est peu tourmentée.

- Aucune "explosion thermique" n'a été décelée dans ces diverses expériences.

- A plus haute température, la surface se recouvre d'une mince pellicule d'oxyde Nb_2O_5 peu adhérente, dans laquelle nous n'avons jamais observé de pentachlorure $NbCl_5$.

II-4-3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous distinguerons le cas des basses températures T < 280°C et le cas des hautes températures T > 280°C.

A) *T < 280°C*

L'analyse des produits formés au cours de la réaction a permis de mettre en évidence le pentachlorure de niobium $NbCl_5$ et l'oxytrichlorure de niobium $NbOCl_3$. La seule possibilité pour la formation de $NbCl_5$ est une attaque directe du métal par le gaz. Par contre pour $NbOCl_3$ on peut émettre plusieurs hypothèses :

1) Sa formation se réalise en phase gazeuse : $NbCl_5$ volatil réagit avec l'oxygène gazeux suivant la réaction :

$$2\ [NbCl_5] + [O_2] \rightarrow 2\ [NbOCl_3] + 2\ [Cl_2]$$

Cette réaction est thermodynamiquement possible et elle a été mise en évidence dans ce domaine de température (56) (57) (à 600°K ΔG = - 38 kcal/mole).

Le choix d'une telle hypothèse peut se justifier du fait que le pourcentage d'oxychlorure formé diminue avec le rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{Cl_2}}$

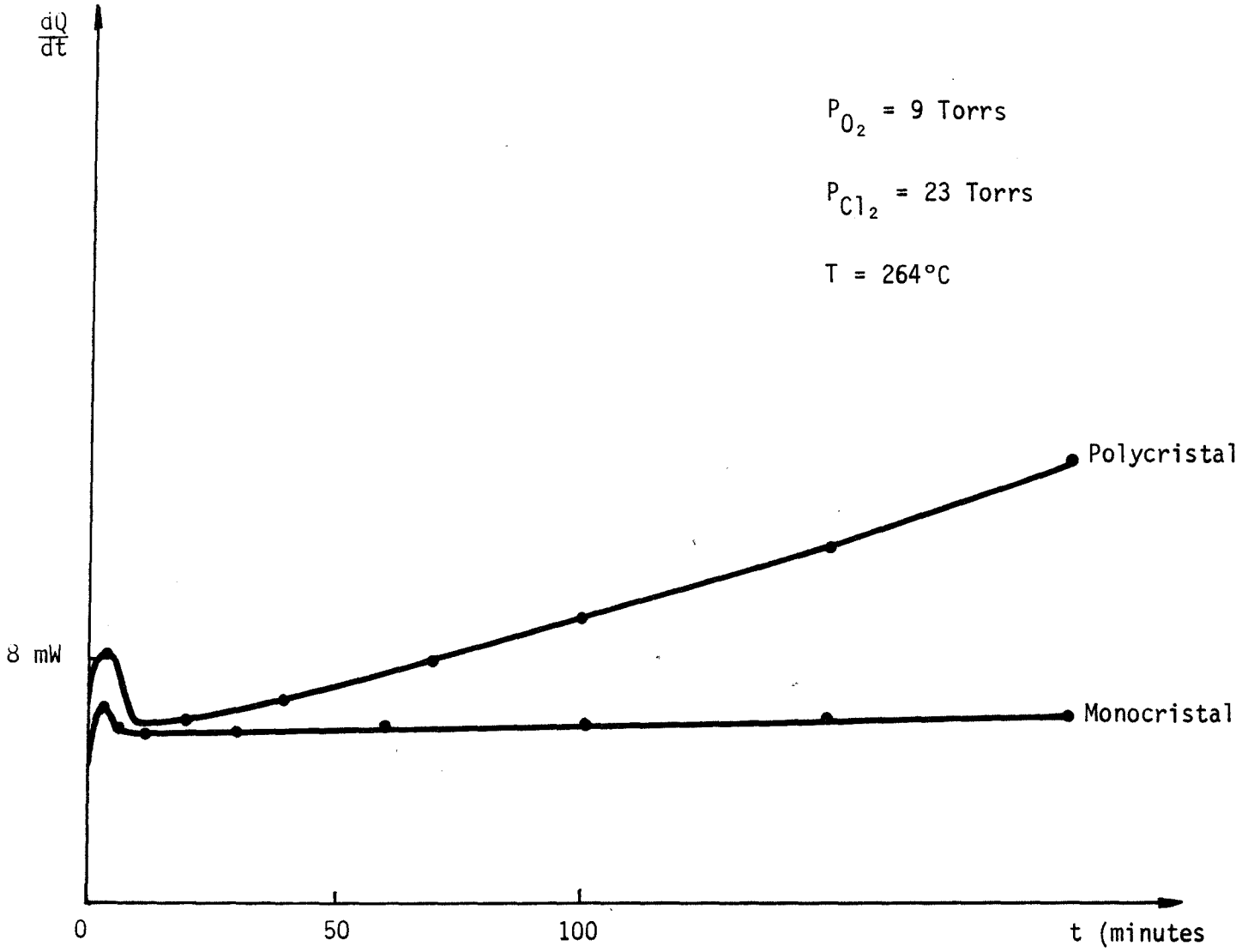


Fig. 51 : Enregistrements microcalorimétriques de l'oxydation d'un monocristal et d'un polycristal de niobium.

2) Sa formation se fait au niveau du métal avec les deux gaz réactants suivant la réaction :

$$<Nb> + \frac{1}{2}\,[O_2] + \frac{3}{2}\,[Cl_2] \rightarrow [NbOCl_3]$$

3) Sa formation se réalise dans la masse de l'échantillon par l'intermédiaire de l'oxygène dissous suivant la réaction :

$$<<Nb>> + <<O>> + \frac{3}{2}\,[Cl_2] \rightarrow [NbOCl_3]$$

On sait en effet que le niobium est capable de dissoudre une grande quantité d'oxygène (59). Il peut donc se produire une réaction en volume et préférentiellement aux joints de grains.

Cette dernière hypothèse pourrait permettre d'expliquer les phénomènes d'"explosions" ou de déchaussement des grains. Car si $NbOCl_3$ qui est volatil, se forme dans la masse de l'échantillon ou tout au moins sur une faible profondeur, ce gaz cherchera à s'évacuer rapidement en provoquant de petites détentes susceptibles d'arracher les grains.

Cette hypothèse qui n'exclut pas d'ailleurs les deux précédentes se trouvera confirmée par les observations faites à plus haute température.

Le déchaussement des grains pourrait aussi s'expliquer par la présence de chlorates détonnants. Toutefois dans la limite de nos possibilités d'analyse aucun de ces produits n'a pu être mis en évidence.

B) *T > 280°C*

Nos observations et les analyses nous ont permis de conclure à la formation de Nb_2O_5 et de $NbCl_5$ solides à la surface de l'échantillon.

Si l'on tient compte du fait qu'entre 280°C et 400°C $NbCl_5$ d'une part est un composé volatil et que Nb_2O_5 d'autre part n'apparaît pas au cours d'une réaction entre le niobium et l'oxygène pur, la présence de ces deux composés ne peut pas s'expliquer de façon simple.

Pour le cas de Nb_2O_5 et dans l'hypothèse où $NbOCl_3$ se forme dans la masse de l'échantillon aux joints de grains on peut envisager une réaction de décomposition de cet oxychlorure selon :

$$5\ [NbOCl_3] \rightarrow \langle Nb_2O_5 \rangle + 3\ [NbCl_5]$$

Cette réaction permet donc d'expliquer la présence de Nb_2O_5 solide à cette température.

On notera que ce processus permet aussi de fabriquer du pentachlorure de niobium dans les joints de grains de l'échantillon.

Pour le cas de $NbCl_5$ aucun doute ne semble possible sur sa caractérisation aux rayons X. Par ailleurs une analyse à la microsonde décèle la présence de chlore dans les produits formés, ce qui confirme l'existence d'un produit chloré.

Pour expliquer sa stabilité on peut admettre plusieurs hypothèses :

- présence d'impuretés dans le réseau de $NbCl_5$ en l'occurence de l'oxygène.

- $NbCl_5$ gazeux se forme dans la masse de l'échantillon. Les conditions thermodynamiques, en particulier la pression partielle de $NbCl_5$ qui peut être différente de celle qui existe dans le réacteur, peuvent favoriser sa stabilité à l'état solide.

En conclusion l'action d'un mélange gazeux chlore-oxygène sur le niobium, apparaît comme un processus complexe mettant en jeu des réactions entre différents composés gazeux et entre des composés solides et gazeux.

On notera la formation de $NbCl_5$ et de Nb_2O_5 solides à la surface de l'échantillon dans des conditions expérimentales inhabituelles. En aucun cas nous n'avons observé la formation d'une couche protectrice efficace contre la corrosion du niobium. Toutefois dans le domaine "hautes températures" la présence d'oxygène évite une oxydation catastrophique du métal.

La difficulté d'obtenir des mélanges gazeux homogènes au niveau de l'échantillon ne nous a pas permis d'interpréter quantitativement les résultats cinétiques de ce travail.

Enfin l'étude de la corrosion d'un monocristal de niobium montre que dans ce cas aucune "explosion thermique" et aucune formation de $NbCl_5$ n'ont été observées ; ces résultats confirment l'importance des joints de grains dans cette réaction.

Il semble donc que localement dans les joints de grains il existe des conditions particulières de pression, de mélange gazeux telles qu'il puisse se former du pentachlorure de niobium. Ces mêmes conditions expliquant les phénomènes d'explosions.

CONCLUSION

L'utilisation de la microcalorimétrie en cinétique hétérogène a permis de montrer l'intérêt de cette technique en tant que méthode d'étude de la cinétique d'une réaction chimique. Cette technique peut être même nécessaire lorsque les gaz oxydants sont fortement corrosifs ou lorsque les composés formés par la réaction sont volatils à la température de la réaction et condensables à basse température.

En outre au delà de son simple intérêt expérimental, cette étude a mis en évidence l'importance au point de vue théorique du couplage microcalorimétrie-thermogravimétrie.

Un tel couplage a été appliqué à l'étude de la corrosion du niobium par les gaz et a apporté des informations particulièrement intéressantes sur la réaction niobium-oxygène. En ce qui concerne la réaction niobium-chlore la technique microcalorimétrique a facilité son analyse et a permis une interprétation.

L'action des mélanges gazeux chlore-oxygène sur le niobium est très complexe et n'a pu être interprétée au point de vue cinétique, bien que la nature des phases formées ait été définie.

Il faut cependant se garder de généraliser l'idée selon laquelle tout couplage apporte des informations supplémentaires ou complémentaires sur la cinétique d'une réaction. En effet pour obtenir ce résultat le couplage doit être homogène au sens de M. SOUSTELLE (62) c'est à dire qu'il faut que les deux techniques soient utilisables séparément pour obtenir des courbes d'évolution du système.

Ce n'est qu'après une étude théorique approfondie que ce choix pourra être fait.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. BODENSTEIN : Z phys. chem., 85, 329, 1913.

(2) N.N. SEMENOV : Zh Fiz Khim, 17, 187, 1943

(3) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 63, 1049, 1966 et 61, 1018, 1964.

(4) R. LALAUZE, M. SOUSTELLE, A. SOUCHON.: Oxidation of Metals Vol. 10 N°2, 1976.

(5) P. BARRET, J. Chim. phys., 70, (2) 225, 1973.

(6) J. BESSON : J. Chim. phys., 937, 1965.

(7) E. CALVET, H. PRAT : Traité de microcalorimétrie, MASSON, Paris, 1956.

(8) Y. THOUVENIN, C. HINNEN, A. ROUSSEAU : Colloque de microcalorimétrie du C.N.R.S., Marseille, 1965.

(9) F.M. CAMIA : J. phys. theor., 5, 271, 1961.

(10) F.M. CAMIA : C.R. Acad. Sci., 244, 2897, 1957.

(11) G. HENRY et R. TIXIER : Bulletin du cercle d'étude des métaux, 77-130, 1972.

(12) E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW : J. Electrochem. Soc., 96, 364, 1949.

(13) E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW : Trans. A.I.M.E., 188, 586, 1950.

(14) P. KOFSTAD, H. KJOLLESDAL : Trans. A.I.M.E., 221, 285, 1961.

(15) P. KOFSTAD, S. ESPEVIK : J. Electrochem. Soc., 112, 153, 1965.

(16) T. HURLEN : J. Inst. Met., 88, 301, 1959-60.

(17) J.S. SHEASBY, G.R. WALLWORK : J. Electrochem. Soc., 113, 1255, 1966.

(18) J.S. SHEASBY, G.R. WALLWORK : J. Electrochem. Soc., 115, 695, 1968.

(19) J.S. SHEASBY : Agard. Conf. Proc., 52, 11, 1970.

(20) J. STRINGER : Met. Rev., 11, 113, 1966.

(21) J. STRINGER : Acta. Met. : 17, 1227, 1969.

(22) N. NORMAN, P. KOFSTAD, O.J. KRUDTAA : J. Less. Common Metals, 10, 124, 1962.

(23) G. BRAUER, H. MULLER, G. KUHNER : J. Less. Common Metals, 4, 583, 1962, d'après P. KOFSTAD (29).

(24) N. NORMAN : J. Less Common Metals, 4, 124, 1962.

(25) P.E. BLACKBURN : J. Electrochem. Soc., 109, 1142, 1962.

(26) B. COX, T. JOHNSTON : Trans. A.I.M.E., 227, 36, 1963.

(27) G. DALLIBARD : Thèse, Orléans, 1970.

(28) C.T. SIMS, W.D. KLOPP, R.I. JAFFEE : Trans. Am. Soc. Met., 51, 282, 1958.

(29) P. KOFSTAD : High Temperature Oxidation of metals, John Wiley, New York, 1966.

(30) ECKEHARD, FROMM, HERMANN, JEHN : Metallurgical Transactions, 3, 1685, 1972.

(31) R.P. ELLIOTT : Trans. Am. Soc. Met., 52, 990, 1960.

(32) A.V. SEYBOLT : Trans. Am. Inst. Met. Eng., 200, 774, 1960.

(33) E. GEBHART, R. ROTHENBACHER : Z Met., 443, 1963.

(34) F. TROMBE : C.R. Acad. Sci., 218, 457, 1944.

(35) J. BENARD : L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris 1962, Tomes I et II.

(36) E. FROMM : J. Less. Common Met., 14, 113, 1963.

(37) P. PASCAL : Chimie Minérale, MASSON, Paris, 1962, XX, p.528.

(38) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS : La thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(39) J. JUPILLE : Thèse, Nancy, 1974.

(40) R. LALAUZE, M. SOUSTELLE, A. SOUCHON : J. Chim. phys., 7-8 p.868, 1975.

(41) A.F. CADENHEAD : Canadian Metals, 16, 1954.

(42) H. SHAFER, O. GONSER, L. BAYER : Z Anorg. Chem., 265-268, 1951.

(43) R.C. YOUNG, C.H. BRUBAKER : J. Am. Chem. Soc., 74, 3690, 1952.

(44) P. BARRET : C.R. Acad. Sci., 269, 73-76, 1969.

(45) J. BESSON, A. PELLOUX : C.R. Acad. Sci., 262, 1579, 1966.

(46) M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci., 273, C 2032, 1970.

(47) M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 67, 240, 1970.

(48) M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 67, 1773, 1970.

(49) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING : Theory of the rate process, New York, Mac Graw Hill, Book Company, p.190, 1941.

(50) G. THOMAS : Thèse Grenoble 1972.

(51) J. STRINGER : J. Elec. Soc., 112, 1083-91, 1965.

(52) C. CATELLA, R. STREIFF : J. Elec. Soc., Solid State Solidi, 1006-1009, 1971.

(53) A. PELLOUX : Thèse, Grenoble, 1969.

(54) K. HAUFFE, HINRICHS : Werkstoffe und Korrosion, 21, 11, 945-65.

(55) R. LALAUZE, M. SOUSTELLE, A. SOUCHON : Bull. Soc. chim., 1970.

(56) W.T. HART, G. MEYER : Rec. Trav. Chim., 1191-98, 1967.

(57) W.T. HART, G. MEYER : Rec. Trav. Chim. (Pays Bas), 1155-65, 1964.

(58) K. SHAFER, P. PIETRUCK : Z Anorg. Chem., 264, 2, 1951.

(59) K. SHAFER, P. PIETRUCK : Z Anorg. Chem., 267, 175, 1951.

(60) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE, B. GUILHOT, G. THOMAS : GOETEBORG, 1976.

(61) ASTM : 9-123.

(62) M. SOUSTELLE : S C F, Groupe de thermochimie, Réunion de Cadarache, 4-5 Mars 1976.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974

VU les rapports de Messieurs les Professeurs BESSON et SOUSTELLE

Monsieur le Professeur BARDOLLE

Monsieur ROUQUEROL, Maître de Recherche au C.N.R.S. de MARSEILLE

M. SOUCHON ALAIN est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 17 Mars 1977

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

Ph. TRAYNARD