

## INTERET ET OBTENTION DES COURBES VITESSE-DEGRE D'AVANCEMENT EN CINETIQUE HETEROGENE

G. THOMAS, J. J. GRUFFAT et M. SOUSTELLE

*Laboratoire de Cinétique Hétérogène  
Département de Chimie  
Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, France*

(Reçu le 4 novembre 1970)

The kinetics of heterogeneous reactions are in most cases studied by means of integral curves which represent the degree of reaction as a function of the time. Recently, rate vs. time curves have also been used for this purpose. The present paper draws attention to the importance of curves giving the degree of reaction as a function of the rate of reaction; these facilitate the investigation of separate points, make possible the interpretation of various factors, and provide valuable data concerning the mechanism. Three methods are suggested for preparing these curves and the decomposition of sodium hydrogen carbonate is given as an example.

En cinétique chimique, la classification des réactions hétérogènes à l'intérieur des grandes catégories (réactions gaz-solide, décomposition des solides . . .) est en général fondée sur la forme des courbes intégrales qui représentent les variations du degré d'avancement  $\lambda$  (ou d'une grandeur qui lui est proportionnelle) en fonction du temps. Dans la mesure du possible, on utilise les expressions analytiques de ces courbes. C'est ainsi que pour les réactions gaz-solide, on parle de lois paraboliques, linéaires, cubiques, etc . . . [1]; pour les réactions de décomposition des solides, on distingue quatre types de courbes d'allures sigmoïdes [2]. Il en résulte que les expérimentateurs s'attachent surtout à obtenir ces courbes intégrales par diverses méthodes: thermogravimétrie, thermomanométrie, mesures d'épaisseurs de films, etc . . .

On constate fréquemment des changements de régimes au cours d'une réaction. La courbe intégrale est alors constituée par une succession d'arcs de courbes correspondant à des mécanismes élémentaires différents dont il est souvent délicat de détecter avec précision les limites. Dans d'autres cas, la courbe intégrale possède un point d'inflexion dont la localisation est peu précise sur des enregistrements de longue durée. La recherche de ces points remarquables est facilitée par l'emploi des courbes vitesse-degré d'avancement qui représentent les variations de la fonction:

$$v = \frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda)$$

Les points d'inflexion de la courbe intégrale apparaissent alors sous forme d'extrémums et les points correspondant à un changement de régime cinétique

sont caractérisés par une brusque rupture de pente car, si en ces points, les courbes intégrales qui se raccordent admettent le plus souvent la même tangente, il n'y a en général aucune raison pour qu'elles soient osculatrices. Evidemment si les tangentes des courbes intégrales ne sont pas communes, la courbe vitesse-degré d'avancement présentera une discontinuité.

Certes les courbes vitesse-temps qui représentent les variations de la fonction  $v = \frac{d\lambda}{dt} = g(t)$  présentent les mêmes singularités ce qui explique leur utilisation de plus en plus répandue [3-5] depuis leur introduction par De Keyser [6, 7]. Cependant, ces courbes vitesse-temps ne présentent pas le même intérêt que les courbes vitesse-degré d'avancement pour l'interprétation des résultats car la variable « temps » ne permet pas, contrairement à la variable « degré d'avancement », de définir l'état du système.

Cela est particulièrement important pour l'étude de l'influence des facteurs extérieurs (pression, température...) sur la vitesse. Cette étude est facilitée lorsqu'on dispose d'un réseau de courbes vitesse-degré d'avancement obtenues en faisant varier le paramètre étudié, les autres étant maintenus constants. Il est en effet aisé de tracer la courbe qui donne, pour un degré d'avancement déterminé, les variations de la vitesse en fonction du paramètre étudié pour déceler son influence, et cela pour différents degrés d'avancement, ce qui permet de savoir si la vitesse peut être représentée par une fonction à variables séparées [8]:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k[T, P]f[\lambda].$$

Cette étude donne des indications sur le mécanisme de la réaction en explicitant l'influence des paramètres. Par exemple, l'étude de l'influence de la température conduit très rapidement et avec une bonne précision à la courbe donnant l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement; or on sait que la valeur de l'énergie d'activation est une caractéristique d'un mécanisme de réaction. De plus, l'expression de la fonction  $f(\lambda)$  est très importante pour l'interprétation des résultats.

On peut remarquer en effet que presque tous les modèles théoriques de mécanismes de réactions conduisent à cette fonction  $f(\lambda)$  qu'il est souvent difficile d'intégrer sans approximation, alors que cette intégration est nécessaire pour permettre la comparaison avec les courbes intégrales d'origine expérimentale. Nous citerons comme exemple les réactions d'oxydation des métaux par un gaz.

Dans certaines conditions, la théorie de Mott et Cabrera [9] conduit à une loi du type:  $\frac{d\lambda}{dt} = K \exp \frac{\lambda}{\lambda_1}$ .

Moyennant certaines approximations, l'intégration conduit à la loi inverse-logarithmique. Or, l'expression précédente peut s'écrire:

$$\ln \frac{d\lambda}{dt} = \ln K + \frac{\lambda}{\lambda_1}$$

Cette relation permet la comparaison avec l'expérience si on dispose des courbes vitesse-degré d'avancement.

Ces courbes facilitent la reconnaissance du régime cinétique même pour des lois analytiques simples. Nous donnerons comme exemple la loi logarithmique qui se rencontre dans les réactions gaz-solide et qui constitue la loi d'Elovich [10] en cinétique d'adsorption des gaz. On sait que cette loi s'écrit :

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{t + t_0}{t_0}$$

Decrue et Susz [11] ont préconisé une méthode par approximations successives pour déterminer les constantes  $\alpha$  et  $t_0$ , encore que cette méthode exige que l'on ait de fortes raisons de prévoir une loi logarithmique.

En coordonnées vitesse-degré d'avancement, cette loi s'écrit :

$$\frac{d\lambda}{dt} = Ae^{-\alpha\lambda} \quad \text{avec} \quad t_0 = \frac{1}{A\alpha}$$

En passant aux logarithmes, cette expression devient :

$$\ln \frac{d\lambda}{dt} = \ln A - \alpha\lambda$$

Donc si l'on dispose des courbes  $v(\lambda)$ , il sera aisé de vérifier que le régime est bien logarithmique et de calculer les constantes  $\alpha$  et  $t_0$ .

Après avoir montré l'intérêt des courbes vitesse-degré d'avancement, nous allons examiner les méthodes pour les obtenir. Nous nous plaçons dans le cas où la méthode expérimentale choisie donne directement la courbe intégrale  $\lambda(t)$ ; ce sera par exemple le cas de la thermogravimétrie. Il est évidemment nécessaire d'obtenir les courbes  $V(\lambda)$  avec la meilleure définition possible. Trois procédés que nous avons illustrés sur un exemple de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium (fig. 1) en thermobalance Setaram M.T.B. 10-8, peuvent être envisagés.

Le premier, par le calcul à partir de la courbe intégrale, paraît le plus simple. Pour obtenir une résolution correcte, il est nécessaire d'utiliser un assez grand nombre de points de la courbe intégrale. L'utilisation d'un ordinateur est avantageuse, l'imprimante peut d'ailleurs donner directement la courbe dérivée cherchée. En fait, le nombre de points utilisés résulte d'un compromis : l'erreur relative sur la variation  $\Delta\lambda$  du degré d'avancement pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est d'autant plus grande que  $\Delta t$  est plus petit, puisque les coordonnées des extrémités de l'intervalle  $\Delta t$  sont entachées d'une incertitude expérimentale non nulle. Dans l'exemple choisi, nous avons utilisé une période de dérivation de 20 minutes, soit 30 points de la courbe intégrale. Il est bien évident que les régions extrêmes de la courbe sont assez mal définies.

Le deuxième procédé consiste à utiliser conjointement un dérivateur électronique et un enregistreur à deux voies sur lequel on trace simultanément la courbe

intégrale et la courbe vitesse-temps. Plusieurs dérivateurs électroniques adaptés à des thermobalances sont actuellement disponibles sur le marché (Metrimpex, Cahn, Setaram). Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter un relèvement des points pour obtenir la courbe vitesse-degré d'avancement. Mais elle présente l'avantage de donner la courbe vitesse-temps qui permet parfois une meilleure résolution des points d'inflexion car le temps croît de façon uniforme, ce qui n'est pas le cas pour le degré d'avancement. Dans notre exemple, nous avons choisi un dérivateur Setaram dt 25 avec une période d'intégration d'une minute d'où une résolution bien supérieure à celle de la méthode fondée sur le calcul direct.

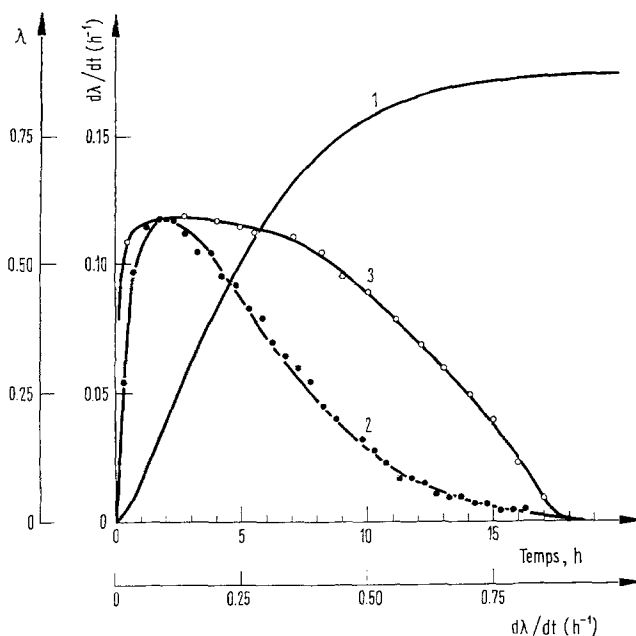


Fig. 1. Décomposition sous vide dynamique de l'hydrogénocarbonate de sodium. Comparaison des courbes obtenues par divers procédés. 1:  $\lambda(t)$  enregistrée; 2:  $\frac{d\lambda}{dt}(t)$  enregistrée;

●  $\frac{d\lambda}{dt}(t)$  calculée; 3:  $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$  enregistrée; ○  $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$  calculée

Le troisième procédé n'a, à notre connaissance, jamais été utilisé. Il consiste à employer conjointement un dérivateur électronique et un enregistreur XY. La voie X est reliée au signal intégral et la voie Y au signal dérivé. On obtient ainsi en continu, sans relever de points, directement la courbe cherchée. En fait, comme la courbe intégrale garde son intérêt, dans l'exemple choisi, nous avons utilisé le montage de la figure 2. L'enregistreur  $X_1X_2$  enregistre la courbe intégrale et la courbe vitesse-temps. Cet enregistreur est muni de deux potentiomètres de reco-

pie (Pr) qui permettent d'obtenir sur l'enregistreur XY la courbe  $V(\lambda)$ . Ce procédé permet d'associer les avantages des deux dernières méthodes.

En conclusion, il semble que jusqu'à présent, on ait méconnu l'intérêt des courbes vitesse-degré d'avancement en cinétique hétérogène. Nous pensons que leur utilisation systématique simplifie souvent le dépouillement et l'interprétation des résul-

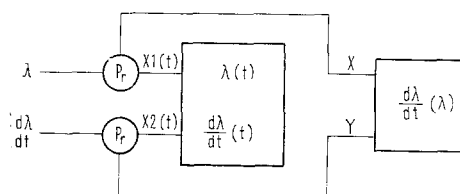


Fig. 2. Schéma de principe du montage

tats expérimentaux. La méthode d'obtention directe permet de garantir le maximum de précision et fournit un gain de temps appréciable. Aucun problème technique ne s'oppose à sa généralisation avec la diffusion croissante des matériels nécessaires.

\*

Nous présentons nos remerciements à la Société Setaram de Lyon pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée au cours de la réalisation de ce travail.

### Bibliographie

1. J. BENARD, L'oxydation des métaux, T. 1, Gauthier-Villars, Paris, 1962.
2. W. E. GARNER, Chemistry of the Solid State, Butterworths, London, 1955, p. 182.
3. G. LIPTAY et P. K. DAVID, Hung. Sci. Instr., 7 (1966) 7.
4. P. L. WATERS, J. Sci. Instr., 35 (1958) 41, d'après (5).
5. G. BLANDINET, J. L. DETHEVE et J. P. PERON, Chim. Anal., 50 (1968) 385.
6. W. L. DE KEYSER, Nature, 172 (1953) 364.
7. W. L. DE KEYSER, Bull. Soc. Franç. Céramique, 20 (1953) 1.
8. P. BARRET, C. R. Acad. Sci. Paris 270 (1970) 1917.
9. O. KUBASCHEWSKI et B. E. HOPKINS, Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, London, 1953, p. 45.
10. J. D. LOW, Chem. Rev., 60 (1960) 297.
11. J. DECRUE et B. SUSZ, Helv. Chim. Acta, 39 (1956) 619.

**RÉSUMÉ** — Le plus souvent, l'étude de la cinétique d'une réaction hétérogène est faite en traçant les courbes intégrales qui donnent les variations du degré d'avancement en fonction du temps. Depuis quelques années, on commence à utiliser les courbes vitesse-temps. Nous attirons l'attention sur l'importance des courbes vitesse-degré d'avancement, qui facilitent la mise en évidence des points singuliers, permettent l'étude de l'influence des facteurs extérieurs et peuvent rendre de grands services dans la recherche des mécanismes. Trois méthodes sont suggérées pour l'obtention de ces courbes, un exemple est donné pour la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Kinetik heterogener Reaktionen wird oft durch das Studium der durch die Darstellung der Änderungen des Fortschreitungsgrades als Funktion der Zeit erhaltenen Integralkurven untersucht. In neuester Zeit werden hierzu auch die Geschwindigkeits-Zeitkurven verwendet. Auf die Bedeutung der Kurven vom Fortschreitungsgrad als Funktion der Geschwindigkeit wird hingewiesen, diese erleichtern die Berücksichtigung einzelner Punkte. Weiterhin wurde die Untersuchung äußerer Faktoren ermöglicht und gute Ergebnisse bei der Prüfung des Mechanismus erhalten. Drei Methoden wurden zur Ermittlung dieser Kurven vorgeschlagen und ein Beispiel für die Zersetzung des Natriumbikarbonates gegeben.

Резюме — Кинетика гетерогенных реакций изучается, в большинстве случаев, посредством интегральных кривых, которые представляют порядок реакции как функцию времени. Недавно для этой цели были также использованы кривые скорости относительно времени. Настоящая статья обращает внимание на важность кривых, дающих порядок реакции как функцию скорости реакции, что облегчает интерпретацию отдельных точек, делает возможным исследование различных факторов и дает ценные данные относительно механизма реакции. Для получения этих кривых предложено три метода. В качестве примера приведено разложение бикарбоната натрия.