

## Special Reviews

---

### ANALYSE THEORIQUE DES LOIS CINETIQUES COURAMMENT UTILISEES EN THERMOANALYSE POUR L'ETUDE DES REACTIONS SOLIDE – GAZ

I: LOIS DE DIFFUSION

A. FEVRE et M. MURAT

*Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique  
(Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 300), 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 30 juillet 1973)

Many authors use kinetic laws for the thermal analysis study of heterogeneous reactions which are essentially thermal decompositions. The authors carry out the theoretical analysis of six diffusion laws and show that only three of them are theoretically valid, because only these take into account all the relevant parameters. The definition of the word "diffusion" is discussed, and it is shown that the diffusion phenomena which often appear at the end of certain decompositions, cannot represent what really happens in the solid.

#### I. Introduction

Ce Journal a publié de nombreux articles concernant les applications de la thermoanalyse à l'étude cinétique des réactions "solide – gaz" et plus particulièrement des réactions de décomposition thermique des solides. Cette question est à l'ordre du jour depuis une quinzaine d'années et l'utilisation des techniques d'ATD, d'ATG ou de calorimétrie a permis à de nombreux chercheurs d'aboutir à des résultats certainement dignes d'intérêt. Cependant, deux questions se posent concernant l'utilisation de lois cinétiques  $g(\alpha) = kt$ .

1. Ces lois ont-elles été suffisamment analysées et les hypothèses concernant leurs critères d'utilisation ou de formulation s'appliquent-elles systématiquement aux réactions de cinétique hétérogène?

2. Leur utilisation pour l'interprétation des réactions solide  $\rightarrow$  solide + gaz ou solide + gaz  $\rightarrow$  solide, réalisées en régime non isotherme, est-elle fondée?

Ceci nous a conduit à entreprendre une analyse théorique systématique des lois les plus couramment utilisées (diffusion, germination, propagation d'interface, etc.) et à discuter de leurs critères de validité.

Nous étudierons dans ce premier mémoire les lois de diffusion. Par la suite, nous analyserons les lois de germination et les lois de propagation d'interface.

#### II. Étude théorique des lois de diffusion

On appelle diffusion d'une espèce chimique, le mouvement que prennent les particules de cette espèce par suite de l'existence d'un gradient de concentration. Le phénomène de diffusion peut avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide. Au

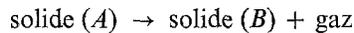
cours du présent chapitre, nous nous intéressons plus spécialement au cas des solides. Ceux-ci peuvent réagir avec les gaz à haute température ou même à température ambiante [1].

Deux cas sont à distinguer :

- Le composé formé a un volume plus faible que celui du réactif. Ce dernier se recouvre alors d'une couche poreuse qui permet le contact réactif-gaz durant toute la réaction.
- Le produit a un volume supérieur à celui du solide réagissant. Une couche protectrice imperméable se forme et la réaction ne peut se produire que si un processus de diffusion du réactif vers l'extérieur prend naissance.

Wagner [2] admet que le transport de matière à travers la couche formée s'effectue sous forme d'ions et d'électrons, d'une part sous l'influence d'un gradient de concentration dû à une variation de la composition du produit depuis l'interface réactif-produit jusqu'à l'interface produit-gaz, d'autre part, sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique dû à des différences de concentration de charge, en particulier aux interfaces.

Appliquons la théorie de Wagner aux réactions du type :



ce qui revient à négliger le gradient de potentiel devant le gradient de concentration et à considérer une couche de produit relativement épaisse.

À la base de toute étude en régime de diffusion nous avons les deux lois de Fick :

$$\text{première loi: } \vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad } C}$$

$$\text{deuxième loi: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \text{div } \overrightarrow{\text{grad } C} = D \cdot \Delta C$$

$\vec{J}$  : flux de substance qui diffuse

$C$  : concentration de l'espèce chimique qui diffuse, en un point repéré par les coordonnées  $(x, y, z)$  dans la direction du mouvement, à l'instant  $t$ .

$D$  : coefficient de diffusion que nous considérons indépendant des coordonnées et de la concentration de l'espèce chimique étudiée.

$$\Delta C = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}.$$

### II.1. Loi parabolique

Elle est relative à la diffusion unidimensionnelle, ce qui permet de simplifier les lois de Fick [3].

$$\vec{J} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$\vec{i}$  : vecteur unitaire selon l'axe de diffusion

En régime permanent:  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ .

$$\text{Donc } \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \text{constante} \quad C = C_0 + C_1 x. \quad (1)$$

*La diffusion unidimensionnelle est donc caractérisée par un gradient linéaire de concentration.*

Considérons une lamelle de réactif *A* de surface *S* et d'épaisseur *e* (figure 1). La vitesse de la réaction peut s'exprimer par la variation de l'épaisseur *x* de la pellicule constituée par le produit *B*.

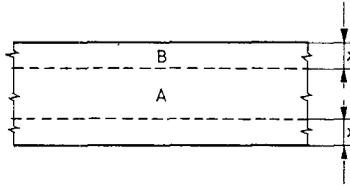


Fig. 1

Exprimons le gradient de concentration de *A* au sein de la couche de produit *B* en surface: pour la valeur *x*, *B* est pur, donc la concentration  $C_A$  de *A* est nulle; à l'interface *A-B*: pour  $x = 0$ , *A* est pur, donc sa concentration est égale à l'unité.

$$\text{Nous déduisons de l'équation (1)} \quad \begin{cases} C_0 = 1 \\ C_1 = -\frac{1}{x} \end{cases}$$

$C_1$  dépend de *x* puisque nous ne connaissons pas la concentration pour des valeurs particulières de l'épaisseur de la couche de produit. Si  $|J|$  représente le module du flux, la première loi de Fick appliquée à l'équation (1) permet d'écrire:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = C_1 = -\frac{1}{x} \quad |J| = \frac{+D}{x}.$$

*Nous appellerons au cours des développements qui suivent:*

$\alpha$ : la fraction de réactif *A* transformé

$z$ : le volume de produit *B* formé par unité de volume de réactif *A* consommé.

A l'instant *t*, le volume de réactif non transformé s'écrit:

$$V_A = S \left( e - \frac{2x}{z} \right)$$

La dérivation par rapport au temps donne:

$$\frac{dV_A}{dt} = \frac{-2S}{z} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

Nous pouvons écrire également que le volume de réactif qui disparaît par unité de temps est égal au produit du flux  $|J|$  par l'aire de l'interface:

$$\frac{dV_A}{dt} = -2S |J|.$$

En faisant l'égalité des deux équations précédentes et en remplaçant  $|J|$  par sa valeur, nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dx}{dt} = z D \cdot \frac{1}{x}$$

dont l'intégration, tenant compte des conditions initiales, donne l'équation reliant l'épaisseur de la couche de produit au temps.

$$x^2 = 2z D t.$$

D'autre part:  $\alpha = \frac{2S x}{z} \cdot \frac{1}{S e} = \frac{2x}{z e}.$

Nous obtenons la formule mathématique donnant la variation de  $\alpha$  en fonction du temps dans le cas où la cinétique est régie par un processus de diffusion unidimensionnelle:

$$\alpha^2 = \frac{8D}{z e^2} \cdot t = kt \quad k = \frac{8D}{z e^2}. \quad (D_1)$$

## II.2. Diffusion bidimensionnelle

Considérons la diffusion d'une espèce donnée, à travers une paroi cylindrique, selon les directions radiales.

*La première loi de Fick s'écrit:*

$$\vec{J} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \vec{u} \quad (2)$$

avec  $\vec{u}$ : vecteur unitaire suivant la direction radiale.

*La deuxième loi de Fick s'écrit:*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (3)$$

En régime permanent on a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = 0.$$

Posons  $y = \frac{\partial C}{\partial r}$  soit  $\frac{\partial y}{\partial r} + \frac{1}{r}y = 0$

dont l'intégration donne  $\text{Log} |y| = -\text{Log} r + \text{Log} K$ . En choisissant  $K > 0$  et, puisque  $r$  est toujours positif, nous avons le droit d'écrire:

$$|y| = \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{K}{r} \text{ soit, puisque } \frac{\partial C}{\partial r} < 0 : y = \frac{-K}{r}.$$

Cette dernière équation s'intègre pour donner la variation de  $C$  avec  $r$ .

$$C = -K \text{Log} r + \text{Log} Q \quad Q > 0. \quad (4)$$

Considérons maintenant le réactif  $A$  sous forme de fil dont le rayon  $r_0$  est bien inférieur à la longueur  $l_0$  (figure 2).

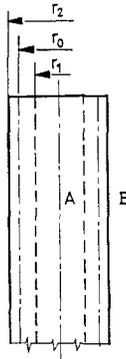


Fig. 2

Appelons  $r_1$  : le rayon du fil constitué par le réactif non transformé à l'instant  $t$

$r_2$  : le rayon extérieur du fil à l'instant  $t$

Pour  $r = r_1$  le réactif est pur, donc sa concentration  $(C_A)r = 1$

Pour  $r = r_2$  le produit est pur, donc sa concentration  $(C_A)r = 0$

$$(C_A)r_1 = 1 \rightarrow 1 = -K \text{Log} r_1 + \text{Log} Q$$

$$(C_A)r_2 = 0 \rightarrow 0 = -K \text{Log} r_2 + \text{Log} Q.$$

Ce qui permet de tirer  $K$ :

$$K = \frac{1}{\text{Log} \frac{r_2}{r_1}}.$$

Nous constatons que  $K$  est positif, puisque  $r_2 > r_1$ . Par contre, il dépend de  $r$ , puisque nous ne connaissons pas les valeurs particulières de la concentration pour des valeurs particulières du rayon.

Nous pouvons exprimer  $r_2$  en fonction de  $r_1$ , en faisant le bilan matière :

$$\pi r_2^2 l_0 = \pi r_1^2 l_0 + \pi l_0 (r_0^2 - r_1^2) z$$

$$r_2^2 = z r_0^2 + r_1^2 (1 - z).$$

Donc

$$K = \frac{2}{\text{Log} \left[ 1 + z \left( \frac{r_0^2}{r_1^2} - 1 \right) \right]}$$

$\frac{\partial C}{\partial r_1} = \frac{-K}{r_1}$ , ce qui permet d'exprimer le flux d'après la première loi de Fick :

$$|J| = \frac{2D}{r_1 \text{Log} \left[ 1 + z \left( \frac{r_0^2}{r_1^2} - 1 \right) \right]}.$$

A l'instant  $t$ , le volume de réactif présent s'écrit :

$$V_A = \pi l_0 r_1^2.$$

Dérivons par rapport au temps :

$$\frac{dV_A}{dt} = 2\pi l_0 r_1 \frac{dr_1}{dt}.$$

Nous pouvons écrire également que le volume de réactif qui disparaît par unité de temps est égal au produit du flux  $|J|$  par l'aire de l'interface.

$$\frac{dV_A}{dt} = -2\pi l_0 r_1 |J|.$$

En faisant l'égalité des deux équations précédentes et en remplaçant  $|J|$  par sa valeur, nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$r_1 \text{Log} \left[ 1 + z \left( \frac{r_0^2}{r_1^2} - 1 \right) \right] dr_1 = -2D dt$$

que l'on peut exprimer en fonction de  $\alpha$  sachant que

$$\alpha = \frac{r_0^2 - r_1^2}{r_0^2} \quad \text{et} \quad d\alpha = \frac{-2r_1}{r_0^2} dr$$

$$\text{Log} \left[ 1 + \frac{z\alpha}{1-\alpha} \right] d\alpha = \frac{4D}{r_0^2} dt.$$

Intégrons :

$$\int_0^{\alpha} \text{Log} \left[ 1 + \frac{z\alpha}{1-\alpha} \right] d\alpha = \frac{4D}{r_0^2} \int_0^t dt.$$

Posons  $u = \frac{z\alpha}{1-\alpha}$ , nous obtenons :

$$\int_z^u \text{Log}(u+1) \cdot \frac{1}{(z+u)^2} du = \int_0^t \frac{4D}{r_0^2} dt.$$

Cette expression s'intègre facilement par parties

$$\left[ \text{Log}(u+1) \cdot \frac{-1}{(z+u)} \right]_z^u + \frac{1}{z-1} \left[ \text{Log} \frac{u+1}{z+u} \right]_z^u = \frac{4D}{r_0^2} t.$$

En repassant à la variable  $\alpha$ , nous obtenons l'équation qui lie le taux de transformation du corps réagissant au temps, lorsque la cinétique est régie par un processus de diffusion à symétrie cylindrique. Cette équation fut établie par Valensi dans le cas de l'oxydation de fils de nickel [4].

$$\frac{\text{Log}[1 + \alpha(z-1)]}{z-1} \cdot 1 + \alpha(z-1) + (1-\alpha) \text{Log}(1-\alpha) = \frac{4D}{r_0^2} t. \quad (5) \quad (D'_2)$$

Si nous faisons l'approximation  $z=1$ , ce qui revient à dire que la réaction n'entraîne pas de changement de volume, l'équation précédente se simplifie.

$$\frac{\text{Log}[1 + \alpha(z-1)]}{(z-1)} \quad \text{est de la forme} \quad \frac{\text{Log}(1 + \alpha x)}{x}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\text{Log}(1 + \alpha x)}{x} = \alpha$$

$$(1-\alpha) \text{Log}(1-\alpha) + \alpha = \frac{4D}{r_0^2} \cdot t = kt \quad k = \frac{4D}{r_0^2}. \quad (D_2)$$

### II.3. Équation de Jander

Jander établit une équation traduisant la vitesse de réaction d'un composé pulvérulent, lorsque le processus de diffusion constitue l'étape lente.

Considérons une sphérule du corps  $A$ , de rayon  $r_0$  (figure 3). Appelons  $r_1$  le rayon de la sphère constituée par le réactif non consommé à l'instant  $t$ .

Posons

$$x = r_0 - r_1.$$

Jander [5] admet que l'épaisseur  $x$  augmente avec une vitesse proportionnelle à  $x$ .

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x}.$$

L'intégration, tenant compte des conditions initiales, donne:  $x^2 = 2Dt$ . A l'instant  $t$ , le volume de réactif non transformé s'écrit:

$$V_A = \frac{4}{3} \pi (r_0 - x)^3$$

et

$$V_A = \frac{4}{3} \pi (1 - \alpha) r_0^3.$$

En écrivant l'égalité des deux relations précédentes, nous tirons la valeur de  $x$ :

$$x = r_0 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$$

valeur que nous reportons dans l'équation intégrale précédente pour obtenir l'équation de Jander.

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{2D}{r_0^2} \cdot t = kt \quad k = \frac{2D}{r_0^2}. \quad (D_3)$$

L'équation de Jander est approchée pour deux raisons:

II.3.1 - La loi  $\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x}$ , nous l'avons vu au paragraphe II.1, est valable pour un processus de diffusion en couche plane. A l'extrême rigueur, cette analyse peut être admise pour les faibles valeurs de  $x$ , c'est-à-dire, lorsque le rapport des surfaces  $\frac{4\pi r_0^2}{4\pi r_1^2}$  est voisin de l'unité.

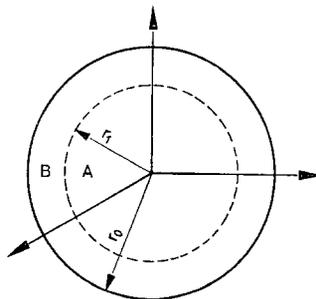


Fig. 3

II.3.2 — La deuxième approximation est introduite, lorsque nous écrivons l'égalité des deux équations donnant le volume de réactif non consommé à l'instant  $t$ .

En effet, cette égalité n'est valable que pour  $\alpha = 0$  et  $x = 0$ , ou encore si la réaction n'entraîne pas de changement de volume.

L'équation de Jander peut être vivement critiquée, et lorsqu'on porte  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$  en fonction du temps, il n'est pas anormal que les points ne s'alignent pas sur toute l'échelle de  $\alpha$ , depuis  $\alpha$  nul jusqu'à des valeurs voisines de l'unité.

#### II.4. Équation de Ginstling et Brounhstein

Ginstling et Brounhstein ont repris l'étude des réactions sur des particules sphériques, lorsque la cinétique est régie par un processus de diffusion [6]. Ils ont établi leur développement mathématique à partir de la deuxième loi de Fick.

Considérons le processus de diffusion selon la direction radiale, la première loi de Fick s'écrit:

$$\vec{J} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \vec{u} \quad (2')$$

$\vec{u}$ : vecteur unitaire selon la direction radiale

La deuxième loi de Fick s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}. \quad (6)$$

En régime permanent, on a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} &= 0. \end{aligned}$$

Posons  $y = \frac{\partial C}{\partial r}$

$$\frac{\partial y}{\partial r} + \frac{2}{r} y = 0 \quad \frac{\partial y}{y} = -2 \frac{\partial r}{r}.$$

L'intégration donne:  $\text{Log } |y| = -2 \text{Log } |r| + \text{Log } K$ . En choisissant  $K$  positif,  $r$  étant toujours positif, nous avons le droit d'écrire:

$$\text{Log} \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right| = \text{Log} \frac{K}{r^2}$$

$\frac{\partial C}{\partial r}$  est négatif, donc  $\left| \frac{\partial C}{\partial r} \right| = -\frac{\partial C}{\partial r}$ . Par conséquent:  $\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{-K}{r^2}$  qui donne par intégration

$$C = \frac{K}{r} + Cte. \quad (7)$$

Appelons  $r_1$  le rayon à l'instant  $t$  de la sphère constituée par le réactif non consommé. Pour  $r = r_0$ , le produit est pur, donc la concentration du composé  $A$  est nulle  $(C_A)r_0 = 0$ .

Pour  $r = r_1$ , le réactif est pur, donc sa concentration est égale à l'unité  $(C_A)r_1 = 1$

$$\left. \begin{array}{l} (C_A)r_0 = 0 \quad 0 = \frac{K}{r_0} + Cte \\ (C_A)r_1 = 1 \quad 1 = \frac{K}{r_1} + Cte \end{array} \right\}$$

Nous pouvons tirer  $K$ :

$$K = \frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1}.$$

Nous vérifions bien que  $K$  est positif, puisque  $r_0 > r_1$ .  $K$  dépend de  $r_1$ , puisque nous ne connaissons pas de valeurs de la concentration pour des valeurs particulières du rayon.

$\frac{\partial C}{\partial r_1} = \frac{-K}{r_1^2}$ , d'où l'expression du flux d'après la première loi de Fick:

$$|J| = \frac{Dr_0}{r_1(r_0 - r_1)}.$$

A l'instant  $t$ , le volume de réactif présent est donné par la relation:

$$V_A = \frac{4}{3} \pi r_1^3.$$

Dérivons par rapport au temps:

$$\frac{dV_A}{dt} = 4\pi r_1^2 \frac{dr_1}{dt}. \quad (8)$$

Nous pouvons écrire également que la variation de volume du réactif par unité de temps est égale au produit de l'aire de l'interface par le flux  $|J|$ .

$$\frac{dV_A}{dt} = -4\pi r_1^2 |J|. \quad (9)$$

En écrivant l'égalité des deux équations précédentes, puis en remplaçant  $|J|$  par sa valeur, nous obtenons l'équation différentielle:

$$\frac{dr_1}{dt} = \frac{Dr_0}{r_1(r_1 - r_0)}$$

Par intégration

$$\int_{r_0}^{r_1} r_1 (r_1 - r_0) dr_1 = Dr_0 \int_0^t dt$$

$$r_1^2 \left( \frac{r_1}{3} - \frac{r_0}{2} \right) + \frac{r_0^3}{6} = Dr_0 t$$

Connaissant l'expression de  $r_1$  en fonction de  $\alpha$

$$r_1^3 = r_0^3(1 - \alpha)$$

nous pouvons éliminer  $r_1$  et nous obtenons finalement l'expression donnée par Ginstling et Brounhstein

$$\left( 1 - \frac{2}{3} \alpha \right) - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2D}{r_0^2} t = kt \quad k = \frac{2D}{r_0^2} \quad (D_4)$$

Cette équation demeure néanmoins approchée, car elle suppose que la réaction s'effectue sans changement de volume. Il est délicat de faire une telle hypothèse, car nous savons que le composé formé par la réaction doit recouvrir le réactif, pour qu'il puisse exister un phénomène de diffusion.

## II.5. Équation de Carter

Reprenant l'étude du processus de diffusion à symétrie sphérique et des réactions sur les composés pulvérulents, Carter [5] établit une équation générale qui ne néglige aucun des paramètres initialement envisagés.

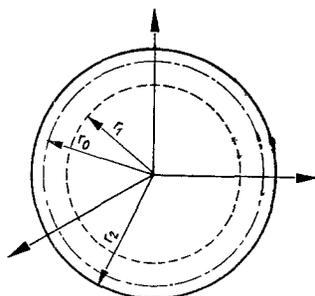


Fig. 4

Désignons par  $r_1$  le rayon à l'instant  $t$  de la sphère constituée par le réactif non consommé et par  $r_2$  le rayon extérieur à l'instant  $t$  (figure 4).

Pour  $r = r_2$ , le composé  $B$  est pur, donc la concentration du réactif  $A$  est nulle  
 $(C_A)_{r_2} = 0$ .

Pour  $r = r_1$ , le réactif  $A$  est pur, donc sa concentration est égale à l'unité  $(C_A)_{r_1} = 1$ .  
 D'après l'équation (6) nous pouvons écrire le système suivant:

$$\left. \begin{array}{l} (C_A)_{r_2} = 0 \quad 0 = \frac{K}{r_2} + Cte \\ (C_A)_{r_1} = 1 \quad 1 = \frac{K}{r_1} + Cte \end{array} \right\}$$

Nous pouvons tirer la valeur de  $K$ :

$$K = \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1}$$

puis la valeur du flux  $|J|$  d'après la première loi de Fick, puisque

$$\frac{\partial C}{\partial r_1} = \frac{-K}{r_1^2}$$

$$|J| = \frac{Dr_2}{r_1(r_2 - r_1)}$$

Remarquons que  $K$  est positif (en accord avec l'hypothèse mathématique), puisque  $r_2$  est toujours supérieur à  $r_1$ . Par contre, il dépend de  $r_1$  et  $r_2$ , puisque nous ne connaissons pas de valeurs de la concentration pour des valeurs particulières du rayon.

Il est possible d'éliminer  $r_2$  en l'exprimant en fonction de  $r_1$  à partir du bilan matière.

$$\frac{4}{3} \pi r_2^3 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 + z \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_1^3)$$

$$r_2^3 = zr_0^3 + r_1^3(1 - z)$$

et

$$|J| = \frac{D(zr_0^3 + r_1^3(1 - z))^{1/3}}{r_1[(zr_0^3 + r_1^3(1 - z))^{1/3} - r_1]}$$

Comparons les équations (8) et (9) et remplaçons  $|J|$  par la valeur ci-dessus. Nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$\left[ r_1 - \frac{r_1^2}{(zr_0^3 + r_1^3(1 - z))^{1/3}} \right] dr_1 = -D dt$$

dont l'intégration entre  $[r_0$  et  $r_1]$  et de  $[t = 0$  à  $t = t]$  donne:

$$[(1 - z)r_1^3 + zr_0^3]^{2/3} - (1 - z)r_1^2 - zr_0^2 = 2(1 - z)D \cdot t$$

Éliminons  $r_1$  grâce à son expression en fonction de  $\alpha$ :  $r_1^3 = r_0^3(1 - \alpha)$ . Nous obtenons l'équation de Carter

$$[1 + (z - 1)\alpha]^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - z = \frac{2(1 - z)D}{r_0^2} \cdot t = kt \quad (D_5)$$

$$k = \frac{2(1 - z)D}{r_0^2} \quad \text{avec } z \neq 1.$$

## II.6 Signification de la constante $k$ dans les lois de diffusion

$k$  peut être assimilé à une constante de vitesse. En effet,  $k$  est proportionnel au coefficient de diffusion  $D$  qui varie avec la température suivant une loi analogue à celle d'Arrhenius pour une constante spécifique de vitesse [7]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

expression dans laquelle

$$D_0 = \frac{d^2 v}{3} \quad \text{avec } d = \text{distance séparant deux sites voisins du réseau}$$

$v = \text{fréquence de vibration d'une particule dans le réseau}$

$R =$  constante des gaz parfaits

$T =$  température absolue

$Q$  représente l'énergie à fournir à une mole de particules pour qu'elle puisse diffuser au sein du cristal. Dans le cas d'un réseau simple contenant des lacunes, cette énergie peut être considérée comme étant la somme de deux termes:  $Q = E_b + E_\square$

$E_b$  est, pour une mole de particules, la barrière d'énergie qui sépare les particules de la lacune

$E_\square$  est l'énergie nécessaire à la formation d'une mole de lacunes.

Signalons que cette énergie  $Q$  dépend de la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que les distances réticulaires varient avec celle-ci. Jost et Nehlep [8] on traduit cette dépendance par l'équation suivante:

$$Q = E_0(1 + \beta T).$$

L'expression de  $D$  devient:

$$D = D_0 \exp \frac{\beta E_0}{R} \cdot \exp \frac{-E_0}{RT}.$$

Le terme  $E_0$  ne dépend pas de la température et peut donc être identifié à une énergie d'activation.

## III. Conclusion

En conclusion, nous pouvons traduire chaque type de diffusion par l'équation mathématique reliant le taux de transformation du réactif au temps.

Diffusion unidimensionnelle:

$$\alpha^2 = kt \quad (D_1)$$

Diffusion bidimensionnelle:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1 + \alpha(z - 1)}{z - 1} \cdot \text{Log} [1 + \alpha(z - 1)] + (1 - \alpha) \text{Log} (1 - \alpha) = kt \quad (D'_2) \\ \text{Lorsque } z = 1 \text{ (} D'_2 \text{) donne (} D_2 \text{)} \\ (1 - \alpha) \text{Log} (1 - \alpha) + \alpha = kt. \quad (D_2) \end{array} \right.$$

Diffusion tridimensionnelle:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad \text{Jander} \quad (D_3)$$

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad \text{Ginstling et Brounstein} \quad (D_4)$$

$$[1 + (z - 1)\alpha]^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - z = kt. \quad \text{Carter} \quad (D_5)$$

Les lois ( $D_1$ ), ( $D'_2$ ) et ( $D_5$ ) sont les lois générales tout à fait valables du point de vue théorique, car elles tiennent compte de la variation de tous les paramètres.

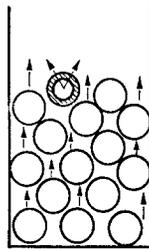


Fig. 5. → Diffusion intergranulaire. —→ Diffusion du gaz ou du réactif au sein de la couche du produit

Nous pouvons admettre que  $z$  est supérieur à l'unité dans le cas de réaction solide + gaz → solide (oxydation d'un métal, par exemple). Par contre, il est bien rare que cette condition se vérifie pour les réactions solide → solide + gaz (décomposition thermique, ...). Dans le cas d'une déshydratation par exemple, on peut penser que ces lois ne peuvent rendre compte de la diffusion de la vapeur d'eau au sein de la couche de produit. Il s'agit donc de s'entendre sur la définition du mot diffusion. Un schéma simple (figure 5) permet de montrer qu'il existe, en plus de celle dont nous venons de parler, une diffusion intergranulaire qui peut très bien régir la cinétique et dans ce cas masquer les processus réellement mis en jeu dans le solide (germination croissance de germes, propagation d'interface). Ce phénomène se produit souvent au cours d'une déshydratation réalisée dans une

nacelle de hauteur importante et de petit diamètre. En conséquence, il faut être très prudent lors de l'exploitation théorique des résultats obtenus par ATG ou ATD.

Cependant, si une loi du type  $(D_1)$ ,  $(D'_2)$  ou  $(D_5)$  est vérifiée dans le cas d'une décomposition thermique, c'est qu'elle rend compte par exemple de la diffusion au sein du solide de lacunes susceptibles de conduire à la formation de germes. Ce phénomène devra apparaître pour les faibles valeurs du taux d'avancement (ou pendant la période d'induction), mais non pas en fin de réaction. Si une loi du type  $(D_1)$ ,  $(D'_2)$  ou  $(D_5)$  est vérifiée expérimentalement à partir d'un certain degré d'avancement, on peut considérer que c'est un phénomène tout à fait fortuit qui ne rend pas compte de ce qui se passe réellement dans le solide.

### Bibliographie

1. W. JOST, Diffusion in solids, liquids, gases; third printing with addendum, 1960, Academic Press, chapitre IX, p. 340.
2. C. WAGNER, Pittsburg Internation. Conference on surface reactions, 1948, 77.
3. W. JOST, Diffusion in solids, liquids, gases; third printing with addendum, 1960, Academic Press, chapitre I, p. 2.
4. G. VALENSI, Kinetics of the oxidation of metallic wires, C. R. Acad. Sc., 201, 602—604, 1935.
5. R. E. CARTER, Kinetic model for solid-state reactions, J. Chem. Phys. 34 (6), 2010—15, 1961.
6. R. E. CARTER, Addendum: Kinetic model for solid-state reactions. 35 (3), 1137—38, 1961.
7. W. JOST, Diffusion in solids, liquids and gases; third printing with addendum, 1960, Academic Press, chapitre III, p. 136—137.
8. W. JOST, Diffusion in solids, liquids and gases; third printing with addendum, 1960, Academic Press, chapitre III, p. 149 et 150.

RÉSUMÉ — De nombreux chercheurs font état de lois cinétiques pour l'étude par thermo-analyse, de réactions hétérogènes, essentiellement les réactions de décompositions thermiques. Les auteurs font une analyse théorique de six lois de diffusion et montrent que seulement trois d'entre elles sont valides, car elles tiennent compte de tous les paramètres. Ils discutent ensuite de la définition à donner au terme "diffusion" et montrent que les phénomènes qui se manifestent très souvent à la fin des réactions de décomposition ne peuvent pas être représentatifs de ce qui se produit réellement dans le solide.

ZUSAMMENFASSUNG — Viele Autoren machen bei dem Studium der thermischen Analyse heterogener Reaktionen, im wesentlichen thermischer Zersetzung, von kinetischen Gesetzen Gebrauch. Die Autoren führen die theoretische Analyse sechs verschiedener Diffusions-gesetz durch und zeigen, daß nur drei dieser theoretisch gültig sind, da sie alle wichtigen Parameter in Betracht ziehen. Die Definition des Wortes "Diffusion" wird umstritten und es wird gezeigt, daß Diffusionserscheinungen, die oft am Ende eines Zersetzungs Vorganges in Erscheinung treten, nicht geeignet sind, die sich wahrhaftig im Festkörper abspielenden Vorgänge zu beschreiben.

Резюме — Многие авторы используют кинетические законы в термическом анализе при изучении гетерогенных реакций, протекающих, в основном, при термическом разложении. В этом сообщении авторы проводят теоретический анализ шести диффузионных законов и показывают, что только три из них теоретически обоснованы, поскольку учитывают все соответствующие параметры. Проведено обсуждение, относящееся к определению понятия «диффузия». Показано, что явление диффузии, которое часто появляется в конце некоторых реакций разложения, не может представлять все то, что в действительности происходит в твердом теле.