

MÉTHODES DE PROSPECTIVE CINÉTIQUE DE L'ÉQUILIBRE II. ASPECTS THÉORIQUES (suite)

BERNARD BEDEN

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie, U.E.R. des Sciences,
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 20 avril 1976)

ABSTRACT

We have previously shown how the use of "fictitious" notions¹ allows to estimate kinetically some equilibrium characteristics of a process even without an experimental approach. However, the first method of investigation of thermogravimetric curves then proposed, was long and fastidious.

So, on the basis of the same theoretical aspects, we have elaborated a more practical method, using generalised diagrams of transformed forms plotted against reduced coordinates.

As the first one, the second method can be extended to any case of solid-gas reaction which obeys the following criteria:

The reaction involves only one mechanism.

Surface nucleation is virtually instantaneous.

Experiences respect isobaric-isothermic conditions.

Samples have a definite symmetry type.

The regulating component must not change during the experimental observation time.

An attempt is made to specify the limits of validity of the determinations of equilibrium parameters by this second kinetic method: it appears that results are good when the reaction can be experimentally observed during a time corresponding at least to 60% of its advancement.

RÉSUMÉ

Nous avons montré précédemment¹ comment l'utilisation de données "fictives" permettait d'estimer par voie cinétique quelques caractéristiques d'équilibre de certains processus, même sans approche expérimentale. La première méthode d'investigation des données thermogravimétriques était cependant longue et fastidieuse.

Aussi, et sur la base des mêmes concepts théoriques, avons nous élaboré une méthode plus pratique, utilisant des diagrammes généralisés représentant des formes transformées en fonction de coordonnées réduites.

Tout comme la première, la seconde méthode peut être appliquée aux cas de réactions solide-gaz obéissant aux critères suivants:

La réaction ne met en jeu qu'un mécanisme.

La nucléation en surface est quasi-instantanée.

Les expériences sont conduites dans des conditions isothermes-isobares.

Les échantillons présentent un type de symétrie défini.

Le composant régulateur ne doit pas changer durant le temps expérimental d'observation.

Nous avons également montré quelles étaient les limites de validité des déterminations de paramètres d'équilibre faites avec cette seconde méthode cinétique. On constate que les résultats sont bons quand la réaction peut être observée expérimentalement pendant un temps correspondant à au moins 60% de l'avancement.

INTRODUCTION

Nous avons montré dans un précédent mémoire¹ comment, et sous quelles conditions, il était possible de *prévoir* la composition d'équilibre d'un processus hétérogène isotherme-isobare, *bien avant que la réaction ne soit terminée*.

Cette première méthode particulière de traitement des données cinétiques exigeait cependant des calculs longs et fastidieux. Aussi avons nous recherché une forme beaucoup plus *pratique*, tant dans la rapidité de mise en œuvre que dans la fiabilité des résultats obtenus.

La seconde méthode de prospective cinétique de l'équilibre, qui fait l'objet de ce travail, utilise certains des supports théoriques de la première. Il nous faudra donc tout d'abord rappeler les relations fondamentales auxquelles nous étions parvenus¹.

Notons que ces méthodes, de par leur conception même, ne sont pas de grande utilité pour les réactions rapides conduisant à des équilibres bien définis et, d'une manière générale, pour toute réaction dont l'état d'équilibre est aisé à déterminer expérimentalement. Elles sont par contre particulièrement adaptées à tous les cas où cette détermination est aléatoire, soit parce que les *réactions* étudiées sont *trop lentes*, soit parce que les *produits* formés sont *de nature non stoechiométrique*; elles contribueront grandement à clarifier certains problèmes posés par les réactions successives, en particulier lorsque les équilibres métastables séparant les diverses étapes ne sont pas nettement définis²⁻⁷.

I. PARTIE THÉORIQUE

1.1. Généralités

Principales notations utilisées et renvois aux paragraphes de définition

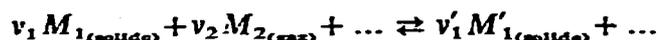
a, b, c	coefficients numériques du polynôme en α	1.3
α	degré d'avancement	1.1
α_f	degré d'avancement fictif	1.2
Δ	section dans le faisceau des transformées fictives	2.1.3
$\Delta\lambda/\lambda$	erreur relative sur λ	2.4

e	en indice, caractérise une donnée propre à l'équilibre	
f	en indice, caractérise une donnée fictive	1.2
$\varphi(\alpha)$	fonction du degré d'avancement	1.1
$\Phi(\lambda_{re})$	fonction de λ	2.2.1
$g(\alpha)$	transformée du degré d'avancement	1.1
$g(\alpha_f)$	transformée fictive	1.2
k	constante de vitesse	1.2
k_R	constante de vitesse réduite	2.1.2
$k_{(i)}$	vitesse moyenne de variation horaire de la transformée fictive	1.3
l, m, n	puissances successives de α quand $g(\alpha)$ est développé sous forme de polynôme	1.3
λ_{re}	rapport du degré d'avancement fictif de référence au degré d'avancement proprement dit	1.3
M_{sol}	désignation très générale d'un réactif solide	
M_{gaz}	désignation très générale d'un réactif gazeux	
n_i	nombre de moles de l'espèce i	1.1
n_r	nombre de moles de référence	1.2
n_e	nombre de moles à l'équilibre	1.1
N	valeur prise par la fonction $g(\alpha)$ quand $\alpha = 1$	1.1
N'	valeur particulière de la fonction $g(\alpha)$ (en pratique on prend $N' = N/2$)	2.1.3
ν_i	coefficient stoechiométrique de l'espèce i	1.1
P	pression	1.1
r	en indice, caractérise une donnée de référence	1.1
r_0	caractéristique géométrique de l'échantillonnage	1.1
R	en indice, caractérise une grandeur réduite	2.1.1
t_c	temps nécessaire à ce que la réaction atteigne l'équilibre	1.1
t_n, t_n'	temps nécessaire à ce que la fonction $g(\alpha)$ atteigne la valeur N, N'	2.3.2
t_r	temps de référence	1.1
t_R	temps réduit	2.1.1
t^*	temps de référence arbitraire	2.1.1
T	température	

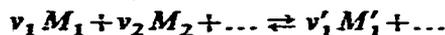
Reprenons brièvement les points principaux de la publication antérieure¹.

Les méthodes concernent exclusivement les *réactions hétérogènes solide-gaz*, admettant, sous des conditions *isothermes-isobares*, un mécanisme *unique* gouverné par une *composante lente*. Il faut en outre que la *germination* soit *instantanée*, que l'échantillonnage présente un type de symétrie défini (caractérisable par la dimension uniforme r_0) et que le gaz réactif soit en grand excès par rapport au solide initial.

Dans ces conditions, écrivons une réaction hétérogène sous la forme très générale



v_1, v_2, \dots, v'_1 sont les coefficients stoechiométriques respectifs aux espèces M_1, M_2, \dots et M'_1 ; les nombres de moles n_i relatifs à chaque constituant i sont, pour divers temps t_i :



temps initial	t_0	n_{i0}	0
temps intermédiaire	t	n_i	n'_i
temps de référence	t_r	n_{ir}	n'_{ir}
équilibre	t_e	0	n'_{ier}

Le *degré d'avancement* de la réaction est défini à tout instant $0 \leq t \leq t_e$ par exemple par le rapport

$$\alpha = \frac{n'_i}{n'_{ie}} \quad (1)$$

Les variables t et α sont liées par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k_{(T,P,r_0)} \cdot \varphi(x) \quad (2)$$

Mais, comme la pression P , la température T et la dimension caractéristique r_0 , sont des paramètres maintenus constants, l'intégration entre t_0 (où $\alpha = 0$) et t_e (où $\alpha = 1$) conduit à

$$k_{(T,P,r_0)} \cdot \int_{t_0}^{t_e} dt = \int_0^1 \frac{dx}{\varphi(x)}$$

soit, plus simplement

$$g(\alpha) = k \cdot t \quad (3)$$

$g(\alpha)$ est la *transformée du degré d'avancement*. Sa représentation en fonction du temps est une droite passant par l'origine, de pente égale à k , constante de vitesse de la réaction (Fig. 1a). $g(\alpha)$ prend la valeur N quand α est égal à 1, c'est-à-dire quand $t = t_e$.

1.2. Données fictives

Pour le même processus, changeons maintenant de référence et définissons un *degré d'avancement fictif* α_f par rapport à un nombre de moles n'_i (que nous noterons n'_{ir}), distinct de la valeur n'_{ie} de l'équilibre.

Par analogie avec (3) nous écrivons la *transformée fictive* de ce degré d'avancement fictif sous la forme

$$g(\alpha_f) = k_{f(t)} \cdot t \quad (4)$$

La représentation de $g(\alpha_f)$ en fonction du temps ne peut plus cette fois être une

droite puisque $k_{f(t)}$ dépend lui-même du temps. Deux cas sont cependant possibles (Fig. 1b).

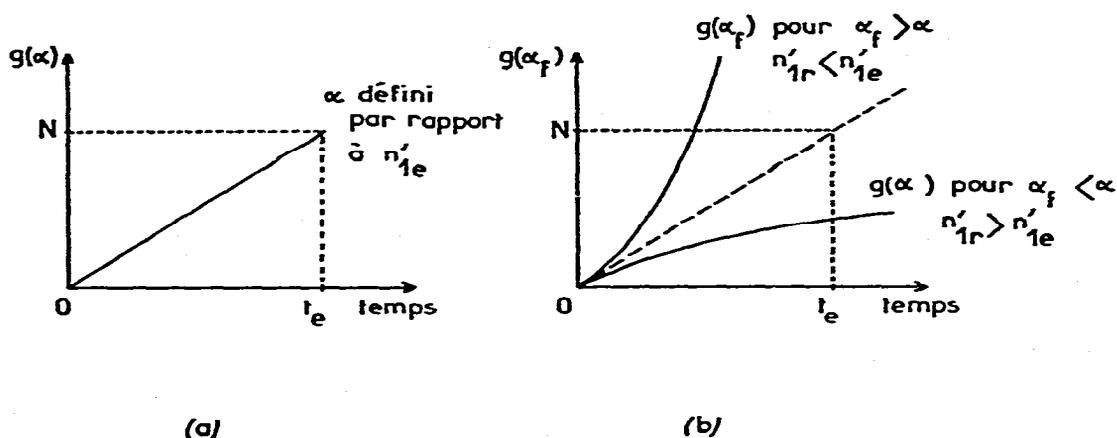


Fig. 1. Comparaison, en fonction du temps, des allures (a) d'une transformée réelle du degré d'avancement; (b) de transformées fictives de degrés d'avancement fictifs.

Si $n'_{1r} < n'_{1e}$ (c'est-à-dire $t_r < t_e$) la concavité est tournée vers le haut; $g(\alpha_f)$ atteint la valeur N quand $\alpha_f = 1$ et devient supérieur à N quand $\alpha_f > 1$.

Si $n'_{1r} > n'_{1e}$ (c'est-à-dire $t_r > t_e$) la concavité est tournée vers le bas; $g(\alpha_f)$ est toujours plus petit que N .

Cependant, dans les deux cas, la concavité est d'autant plus accentuée que n'_{1r} est éloigné de n'_{1e} . C'est sur l'observation de cette concavité que reposent les principes des méthodes de prospective cinétique de l'équilibre.

1.3. Rappel de la première méthode

Nous avons précédemment défini¹

le coefficient λ_{re} , rapport entre le nombre de moles n'_{1r} , pris comme référence au temps t_r et le nombre de moles n'_{1e} caractérisant la même espèce au temps t_e

$$\lambda_{re} = \frac{n'_{1r}}{n'_{1e}} = \frac{\alpha}{\alpha_f} \quad (5)$$

le degré d'avancement fictif α_f (c'est-à-dire le degré d'avancement de la réaction lorsque la référence est n'_{1r})

$$\alpha_f = \frac{n'_1}{n'_{1r}} \quad (6)$$

la transformée fictive correspondante

$$g(\alpha_f) = k_{f(t)} \cdot t \quad (4)$$

Puis nous avons cherché à comparer k , constante de vitesse de la réaction

(relation [3]) avec $k_{f(t)}$, vitesse moyenne de variation horaire de la transformée fictive $g(x_f)$ entre 0 et x_f , définie par la relation (4).

A cet effet, il est nécessaire de développer $g(x)$ et $g(x_f)$ sous forme de polynômes (limités à trois termes pour des raisons pratiques), ordonnés suivant les puissances croissantes de α , tels que

$$g(x) \simeq ax^l + bx^m + cx^n \quad (5)$$

avec $l < m < n$

En procédant ainsi, on obtient finalement¹

$$\frac{k_{f(t)}}{k} = \frac{1}{\lambda_{re}^l} \frac{a + b\lambda_{re}^{(m-l)} + c\lambda_{re}^{(n-l)}}{a + b\lambda_{re}^{(m-l)}\alpha_f^{(m-l)} + c\lambda_{re}^{(n-l)}\alpha_f^{(n-l)}} \quad (8)$$

Cette équation (8), développée, conduit à un polynôme de degré $(n-l)$ en λ_{re} que l'on peut résoudre après avoir fixé α_f et déterminé graphiquement $k_{f(t)}$ et $k_{f(0)}$. Connaissant alors λ_{re} il est possible de calculer n'_{ic} au moyen de la relation (5).

1.4. Telle quelle cette méthode a été utilisée par ailleurs^{2,7}. Sa mise en œuvre est cependant délicate car il faut déterminer $k_{f(0)}$ avec une très grande précision en procédant, si possible, par extrapolation quand α_f tend vers 0. Nous préférons donc désormais la méthode qui suit.

2. NOUVELLE MÉTHODE DE PROSPECTIVE CINÉTIQUE DE L'ÉQUILIBRE

2.1. Principe

2.1.1. Nous avons cherché à présenter un réseau théorique de courbes (fictives et réelles) dans un système de coordonnées tel que la superposition de données cinétiques expérimentales permette d'estimer la valeur de l'équilibre par simple interpolation.

Le choix de coordonnées réduites s'imposant, nous avons opté pour le système $[g(x), t_R]$ où t_R est un temps réduit, rapport adimensionnel du type

$$t_R = \frac{t}{t^*} \quad (9)$$

t^* , temps de référence arbitraire est en fait le temps nécessaire à ce que le degré d'avancement fictif atteigne une valeur convenue, 1 (ou 0,99 ou 0,9 suivant le type de réaction). Cela ne veut cependant pas dire qu'il soit nécessaire d'observer la réaction jusqu'à 100% (ou 99% ou 90%) de son avancement — ce qui supposerait que l'état d'équilibre soit connu — mais que chaque transformée fictive est caractérisée par le temps t^* nécessaire à ce que son propre degré d'avancement fictif atteigne la valeur 1 (ou 0,99 ou 0,9).

2.1.2. Ayant fait choix de la référence pour le calcul des temps réduits t_R , les transformées fictives sont écrites sous la forme

$$g(x_f) = k_{f(t_R)} \cdot t_R \quad (10)$$

Toutes les courbes représentatives de ces fonctions ont deux points communs avec la transformée réelle

$$g(\alpha) = k_R \cdot t_R \quad (11)$$

puisque $g(\alpha) = g(\alpha_f) = 0$, quand $t_R = 0$ et $g(\alpha) = g(\alpha_f) = g(\alpha_f) = N$ quand $t_R = 1$ (Fig. 2).

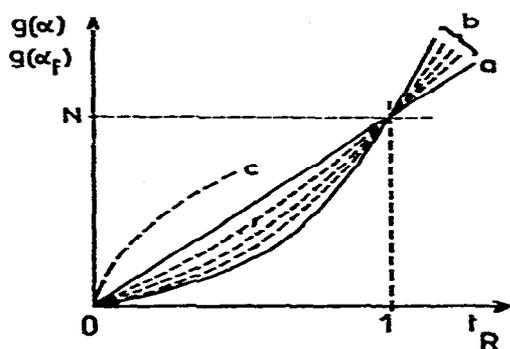


Fig. 2. Comparaison, en fonction d'un temps réduit, des allures (a) de la transformée réelle; (b) de transformées fictives (cas de sous-estimation de l'équilibre); (c) de transformées fictives (cas de surestimation de l'équilibre).

On constate, comme précédemment, que la « courbure » de la transformée fictive est d'autant plus accentuée que l'état d'équilibre a été mal estimé. La concavité est tournée vers le haut en cas de sous-estimation de l'équilibre et vers le bas en cas de surestimation.

2.1.3. Pour « mesurer » l'écart par rapport à l'équilibre, il n'est pas cependant nécessaire de tracer la totalité de la transformée fictive: tous les points (sauf erreurs expérimentales) étant au même titre caractéristiques, il suffit même d'en tracer un seul.

En effet, si par l'ordonnée $0 < N' < N$ (Fig. 3a), nous faisons passer une droite Δ parallèle aux abscisses (ce qui revient à fixer une valeur de α_f), nous déterminons dans l'épaisseur du faisceau une suite de temps réduits caractéristiques de chaque transformée fictive. Inversement, chaque point de la droite Δ (c'est-à-dire chaque temps réduit), peut constituer, dans un abaque déterminé, une mesure de l'écart par rapport à l'équilibre, ainsi qu'il est illustré sur la Fig. 3b. En abscisse de ce dernier diagramme on trouve des temps réduits car le rapport des temps t_n/t^* et t_n/t^* conduit à

$$\frac{t_n/t^*}{t_n/t^*} = \frac{t_n'}{t_n} = \frac{t_n'}{t^*} = t_R$$

En pratique on utilisera $N' = N/2$ (point voisin duquel le faisceau est le plus large).

2.1.4. Pour une détermination sur une transformée fictive quelconque il faudra successivement: (a) choisir à titre de référence au temps t_r , un nombre de moles n_r' (en respectant toutefois la compatibilité avec les conditions expérimentales); (b) cal-

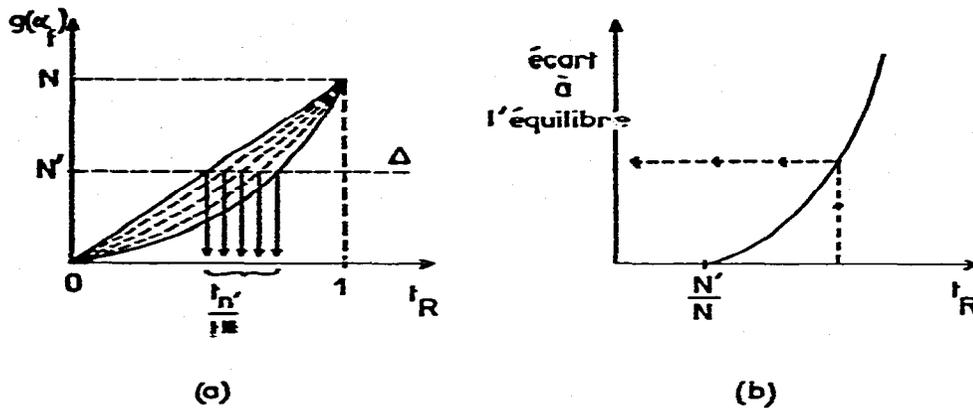


Fig. 3. Obtention d'un abaque généralisé (3b) après section du faisceau des transformées fictives par une droite Δ (3a).

culer pour les autres données expérimentales acquises aux temps $t < t_r$ les degrés d'avancement fictifs α_f ; (c) calculer suivant le type de loi $g(x)$ choisi les transformées fictives $g(\alpha_f)$; (d) tracer $g(\alpha_f)$ en fonction du temps; (e) mesurer comme il est dit en 2.1.3 les temps t^* et t'_a nécessaires à ce que les transformées fictives $g(\alpha_f)$ atteignent les valeurs N et N' ; (f) calculer t_R et se reporter à l'abaque généralisé du type de celui de la Fig. 3b: la valeur lue en ordonnée mesure l'écart par rapport à l'équilibre de la réaction; (g) corriger n'_r en fonction de cet écart et trouver ainsi n'_c , sans qu'il y ait eu accès expérimental à l'équilibre.

2.2. Justification théorique

2.2.1. Pour justifier cette manière de procéder, écrivons l'équation (8) dans le système de coordonnées réduites du paragraphe 2.1.2 en tenant compte de ce que k y admet, quel que soit t_R , la valeur unique N . Nous avons alors

$$\frac{k_{t(t_R)}}{N} = \frac{1}{\lambda_{rc}^t} \cdot \frac{a + b\alpha_f^{(m-1)} + c\alpha_f^{(n-1)}}{a + b\lambda_{rc}^{(m-1)}\alpha_f^{(m-1)} + c\lambda_{rc}^{(n-1)}\alpha_f^{(n-1)}} \quad (12)$$

autrement dit, si α_f est fixé, $k_{t(t_R)}$ est uniquement fonction de λ_{rc} , ce que l'on note

$$k_{t(t_R)} = N \cdot \Phi(\lambda_{rc}) \quad (13)$$

En reportant cette valeur dans éqn (10) on obtient finalement

$$g(\alpha_f) = N \cdot \Phi(\lambda_{rc}) \cdot t_R \quad (14)$$

Faire, comme en 2.1.3, la section Δ , revient à fixer α_f puis $g(\alpha_f) = N$,

d'où $N' = N \cdot \Phi(\lambda_{rc}) \cdot t_R$

soit $\Phi(\lambda_{rc}) = \frac{N'}{N} \cdot \frac{1}{t_R}$

ou encore, pour des raisons pratiques

$$\Phi'(\lambda_{rc}) = \frac{N}{N'} \cdot t_R \quad (15)$$

En particulier, si nous prenons, comme en 2.1.3, $N' = N/2$

$$\Phi'(\lambda_{rc}) = 2t_R \quad (15')$$

2.2.2. Les abaques $[\Phi'(\lambda_{rc}), t_R]$ sont gradués directement^{2,5,7}. La Fig. 3b montre bien qu'il suffit d'une valeur de t_R pour déterminer Φ' .

2.3. Méthode pratique de graduation d'un abaque

2.3.1. Voyons maintenant comment procéder pour graduer l'abaque $[\Phi'(\lambda_{rc}), t_R]$ propre à une loi cinétique connue.

Supposons que nous voulions étudier une réaction hétérogène solide-gaz $v_1 M_{1sol} + v_2 M_{2gaz} \rightleftharpoons v'_1 M'_{1sol}$, isotherme-isobare, cinétiquement gouvernée par une seule étape lente. Supposons de plus, pour raisonner sur un exemple simple, que ce soit l'étape interfaciale interne; la loi globale que respecterait un tel processus envisagé en symétrie sphérique, suivrait l'expression bien connue^{8,9}

$$g(x) = 1 - (1 - x)^{1/3} = k \cdot t$$

C'est-à-dire que la représentation de $g(x)$ en fonction du temps serait une droite, de pente k , passant par l'origine.

Appelons d cette droite (Fig. 4). Soit n'_{1e} le nombre de moles de l'espèce M'_1 , formé à l'équilibre. En choisissant, à titre de références, diverses valeurs $n'_{1r} < n'_{1e}$, nous tracerons les transformées fictives correspondantes.

A cet effet, il conviendra de dresser un tableau numérique en suivant l'exemple ci-après

	$g(x) = 1 - (1 - x_c)^{1/3}$	α_c	$\alpha_r = \lambda \alpha_c$	$g(x_r) = 1 - (1 - \alpha_r)^{1/3}$
Exemple pour $\lambda = 2$	0,1200	0,3185	0,6370	0,2867
	:	:	:	:
	0,2000	0,4880	0,9760	0,7116
	:	:	:	:
$\lambda = 1,5$	0,1200	0,3185	0,4778	0,1947
	:	:	:	:
	0,2000	0,4880	0,7320	0,3553
	:	:	:	:

De chaque valeur de $g(x)$ on tire donc tout d'abord la valeur de α_c , puis, pour un λ déterminé, le degré d'avancement fictif α_r et enfin la transformée fictive $g(x_r)$.

2.3.2. Ces résultats sont ensuite reportés sur un diagramme semblable à la Fig. 4 avec mention, pour chaque transformée fictive, de sa propre valeur de λ .

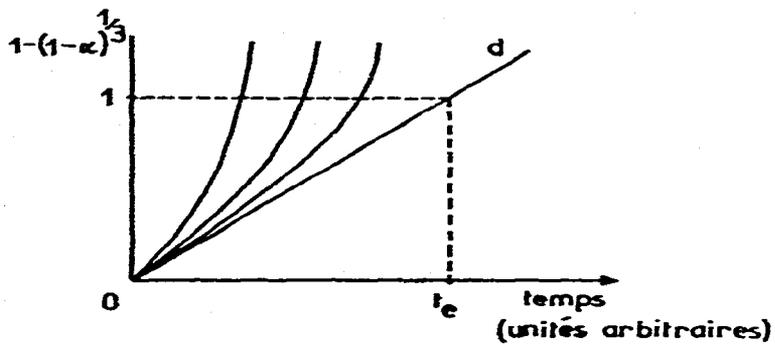


Fig. 4. Exemple de construction de transformées fictives à partir d'une droite d . La loi interfaciale choisie correspond ici au cas de réduction homothétique de grains sphériques.

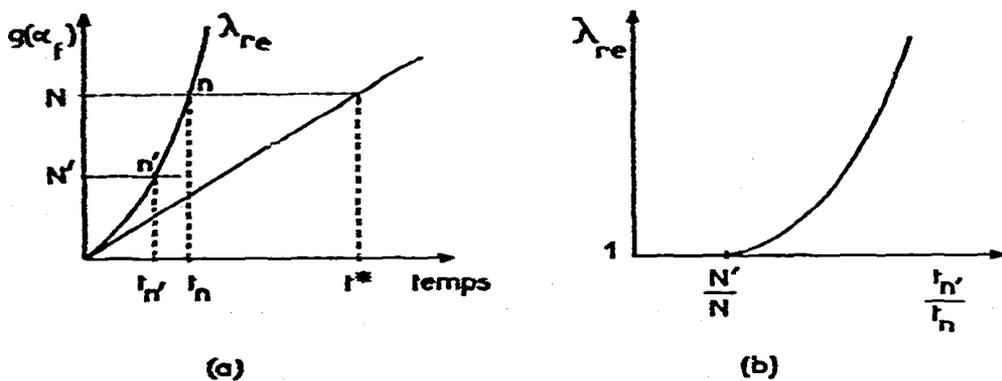


Fig. 5. (a) Détermination pratique des temps t_n et t_n' . (b) Lecture de la valeur correspondante de λ_{re} dans l'abaque généralisé.

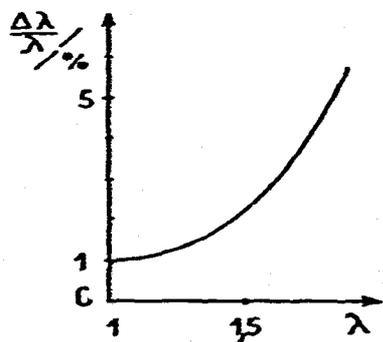


Fig. 6. Erreur relative sur la détermination graphique du paramètre λ .

Puis, ayant fait choix d'un temps t^* conformément au paragraphe 2.1.1, on trace les parallèles aux abscisses passant par N et $N' = N/2$ (Fig. 5a).

Les temps réduits $t_{n'}$ et t_n caractéristiques de chaque λ_{re} se déterminent aux intersections. Les écarts à l'équilibre sont représentés par les rapports $t_{n'}/t_n = N'n'/Nn$, puis reportés, conformément à la relation (15'), en abscisse d'un abaque généralisé dont l'ordonnée est constituée des valeurs de λ_{re} .

2.4. Par un procédé analogue on graduera des abaques propres à chaque type de fonction $g(x)$. Il est évidemment intéressant de comparer entre elles les allures des divers abaques ou d'étudier l'incidence des paramètres cinétiques: c'est l'objet des travaux en cours¹⁰.

Il est également fondamental de discerner avec quelle précision se fait la détermination sur λ_{re} , donc sur le paramètre d'équilibre (leurs erreurs relatives sont les mêmes). On peut admettre en première approximation que l'erreur est essentiellement d'ordre graphique et que la détermination des rapports $t_{n'}/t_n$ se fait constamment à 0,01 unité près, introduisant alors sur λ une erreur relative variable avec l'écart à l'équilibre.

Nous avons tracé sur la Fig. 6 les variations de $\Delta\lambda/\lambda$ en fonction de λ . L'allure de la courbe montre, ce qui semble d'ailleurs évident du point de vue expérimental, que la précision est d'autant meilleure que la détermination a été faite proche de l'équilibre (donc quand λ tend vers 1).

On peut cependant considérer que les résultats sont acceptables (erreur relative inférieure à 3%) pour les mesures faites alors que l'avancement est à moins de 40% de sa valeur d'équilibre, et très bons (erreur relative voisine ou inférieure à 1%) lorsque l'écart à l'équilibre est inférieur à 20%.

CONCLUSION

Tout comme la première¹, la seconde méthode de prospective cinétique de l'équilibre, que nous proposons dans ce travail, permet d'estimer par voie cinétique l'état d'équilibre vers lequel tend, en régime isotherme-isobare, un processus hétérogène solide-gaz dont le mécanisme unique est gouverné par une composante lente.

Son principe même est cependant différent: c'est que, bien que les bases théoriques et les critères de sélection soient identiques, nous l'avons voulu essentiellement « pratique ». L'emploi d'abaques généralisés et celui, systématique, de certaines grandeurs réduites permet une plus grande rapidité dans les déterminations cinétiques des paramètres d'équilibre, pour une fiabilité satisfaisante.

Cette méthode semble donc (mieux que la première, puisque plus rapide) particulièrement adaptée à l'étude des processus pour lesquels il est délicat d'accéder à l'équilibre, que les raisons en soient d'ordre thermodynamique — il se pourrait par exemple que la formation de la couche de produit soit exagérément lente, ou que la réaction principale soit perturbée par des réactions secondaires, ou encore que les

produits formés soient de nature non stoechiométrique — ou d'ordre purement expérimental comme les modifications de régime dues à des craquelures, boursofflures, décollements, apparaissant dans la couche de produit ou au niveau des interfaces.

Il était enfin important de montrer comment estimer la limite du domaine de validité des paramètres d'équilibre. En tout état de cause et sauf raisons particulières, il semble que pour qu'une détermination soit correcte il soit nécessaire de conduire l'observation expérimentale de la réaction pendant au moins 60% de son avancement.

Une publication ultérieure, beaucoup plus concrète, proposera des applications des deux méthodes de prospective cinétique de l'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Beden, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 123.
- 2 B. Beden, *Thèse de doctorat ès Sciences*, Poitiers, 1974, CNRS AO 9912.
- 3 B. Beden, M. J. Croissant et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 366.
- 4 B. Beden et M. J. Croissant, *C.R. Acad. Sci.*, 280C (1975) 539.
- 5 M. J. Croissant, *Thèse de doctorat d'université*, Poitiers, 1975.
- 6 B. Beden, A. Cointot, M. J. Croissant et G. Valensi, Communication à la 25^e réunion internationale de la Société de Chimie Physique, Dijon 1974, *Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 703.
- 7 B. Beden, M. J. Croissant, J. M. Leger et G. Valensi, Communication à Euroanalysis II (Second European Conference on Analytical Chemistry), Budapest (1975).
- 8 M. Billy et G. Valensi, *Proc. CITCE*, Butterworths, London, 6 (1955) 371; *J. Chim. Phys.*, 53 (1956) 832.
- 9 G. Valensi, dans J. Benard, *L'Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962.
- 9 B. Delmon, *Introduction à la Cinétique Hétérogène*, Technip, Paris, 1969.
- 10 J. M. Leger, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1976; J. M. Leger et B. Beden, travaux en cours; U.E.R. des sciences, Poitiers.