

Séance d'exercices 2 : corrigé

1) Quelle est la composition minéralogique des poudres pour la production d'une porcelaine dure?

Le composition est 25% Quartz, 50% Kaolin (argile), 25% Feldspath

2) a) Quel est le modèle simple décrivant la décomposition d'un sel ou l'oxydation d'un métal pour la synthèse d'une poudre céramique ?

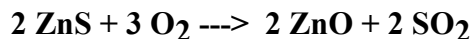
Il y a deux modèles qui décrivent les cinétiques de réactions solide-fluide (donc qui s'appliquent à la décomposition d'un sel ou l'oxydation d'un métal) :

- a) le modèle de conversion progressive
- b) le modèle du noyau rétrécissant

b) Quelles sont les étapes qui peuvent limiter les cinétiques des réactions fluide-solide ?

- a) transfert de masse du fluide réactif ou produit au travers d'un film (la couche limite)
- b) diffusion du réactif gazeux et / ou produit au travers de la couche de produit solide vers la surface du noyau non réagi
- c) réaction chimique ou décomposition à la surface du noyau

3) Des particules de blende de zinc ayant un rayon $R = 1$ mm sont calcinées dans un flux gazeux à 8% d'oxygène à 900°C et 1 atmosphère. La stœchiométrie de la réaction est :



En supposant que la réaction progresse selon le modèle cœur rétrécissant (shrinking core model)

(a) Calculer le temps nécessaire pour la conversion complète d'une particule et la résistance relative due à la diffusion à travers la couche de produit pendant cette opération.

(b) Faites le même calcul pour des particules de rayon $R = 0,05$ mm.

Données du problème :

Densité du solide $\rho_B = 4,13 \text{ g/cm}^3 = 0,0425 \text{ Mol/cm}^3$

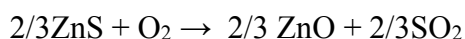
Constante de vitesse de la réaction $k_s = 2 \text{ cm/sec}$.

Constante de gaz parfait $R_g = 82,057 \text{ atm.cm}^3 / \text{K.Mol}$

Pour les gaz dans la couche de ZnO , $D_p = 0.08 \text{ cm}^2 / \text{sec}$, $b=2/3$

Notez que la résistance de la couche laminaire de gaz peut être négligée sans inconvénient tant que la croissance de la couche de produit est en cours, aussi en considérant seulement les effets de transfert de masse et $C_a = P/R_g.T \text{ (Mol/cm}^3\text{))}$.

$2 \text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ – réarrange pour le gaz réactive a un coefficient stoichiometric de 1



Particules de blende de zinc

$T = 900^\circ = 1173 \text{ K}$ $p = 1 \text{ atm}$, 8% O_2

Le temps qui est nécessaire pour la conversion totale : $T_T = T_F + T_D + T_R$

On néglige T_F

a) Pour $R = 1 \text{ mm} = 0.1 \text{ cm}$

$$T_D = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b \cdot Dp \cdot Ca}$$

$$Ca = \frac{Po_2}{Rg \cdot T} = \frac{0.08}{82.057 \cdot 1173} = 8.31 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$\Rightarrow T_d = \frac{0.0425 \cdot (0.1)^2}{6 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.08 \cdot 8.31 \cdot 10^{-7}} = 1597.95 \text{ s}$$

$$T_R = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot kg \cdot Ca} = \frac{0.0425 \cdot 0.1}{\frac{2}{3} \cdot 2 \cdot 8.31 \cdot 10^{-7}} = 3835.74 \text{ s}$$

$$\Rightarrow T_T = 5433.7 \text{ s}$$

Résistance relative due à la diffusion à travers la couche de produit : $100 \frac{T_D}{T_T} = 29.41\%$

b) Pour $R = 0.005 \text{ cm}$

$$T_D = \frac{0.0425 \cdot (0.005)^2}{6 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.08 \cdot 8.31 \cdot 10^{-7}} = 4 \text{ s}$$

$$T_R = \frac{0.0425 \cdot 0.005}{\frac{2}{3} \cdot 2 \cdot 8.31 \cdot 10^{-7}} = 191.8 \text{ s}$$

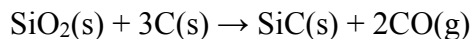
$$\Rightarrow T_T = 195.8 \text{ s}$$

$$\text{Et } \frac{T_D}{T_T} \cdot 100 = 2.04\%$$

Ainsi on voit que lorsque le rayon diminue, la réaction se fait plus rapidement. Mais la diffusion est moins importante comme résistance. Etape limitante devient réaction chimique et même T_F devrait peut être reconsidéré.

4) Donne une réaction typique solide-solide pour produire une poudre céramique.

Réaction solide-solide :



Mais cependant d'autres réactions intermédiaires peuvent intervenir \rightarrow volatilisation d'un produit intermédiaire

- a) $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$
 $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow 3\text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
 $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \text{SiO}$
- b) $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$
 $\text{SiO} + 2\text{SiC} \rightarrow 2\text{Si} + \text{CO}$

5) Quand la diffusion contrôle la vitesse de production du produit par la voie solide-solide, comment l'épaisseur de la couche de produit croît-elle ? Comment peut-on accélérer la réaction?

La vitesse de croissance de l'épaisseur de la couche de diffusion a un profil parabolique proportionnelle au $t^{0.5}$.

Plus la taille de la particule est petite, plus les longueurs de diffusion diminuent, donc on réduisant la taille la vitesse de réaction est plus rapide.

Autres facteurs influençant la cinétique sont la température ainsi que l'atmosphère gazeux. Si l'on augmente la température, on accélère la réaction. De même si l'on change la pression ou composition de l'atmosphère gazeux – comment dépend de réaction si le gaz est un réactif ou un produit.

6) Comment varie les températures de décomposition de CaCO_3 , BaCO_3 et MgCO_3 en fonction de pression partielle de CO_2 dans le gaz d'un four i) état standard (1 atm de CO_2) ii) l'air ambiante ($p_{\text{CO}_2} 5 \times 10^{-4}$ atm) iii) azote avec 10ppm de CO_2 (10^{-5} atm)

CaCO_3 T= température de décomposition

- | | | |
|------|---|----------------------|
| i) | $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ | $T = 1160 \text{ K}$ |
| ii) | $P_{\text{CO}_2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ | $T = 825 \text{ K}$ |
| iii) | $P_{\text{CO}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$ | $T = 710 \text{ K}$ |

BaCO_3

- | | |
|------|----------------------|
| i) | $T = 1110 \text{ K}$ |
| ii) | $T = 820 \text{ K}$ |
| iii) | $T = 710$ |

MgCO_3

- | | |
|------|-----------------|
| i) | 675 K |
| ii) | 500 K |
| iii) | 450 K |

On voit que la température baisse avec l'abaissement de la pression partielle de CO_2 qui est fonction de sa pression partielle. Gaz produit $P \downarrow$ réaction \uparrow

7) Quelles sont les différents mécanismes de germination/nucléation possibles dans un réacteur avec agitation?

- germination homogène : elle a lieu en l'absence d'interface solide et est un résultat direct de la sursaturation.
- germination hétérogène primaire : elle a lieu à la surface des solides.
- germination secondaire véritable : elle a lieu lorsqu'on utilise des particules fines qui agissent comme des germes.
- germination secondaire apparente : elle a lieu lorsque de petits fragments se détachent de la surface des germes créant ainsi des germes supplémentaires.
- germination secondaire de contact : elle a lieu lorsque des fragments de précipité se détachent d'une particule au contact du réacteur, de l'agitateur ou même d'autres particules.

8) Quelle est la signification de la taille critique d'un germe d'un cristal dans un système de précipitation?

- Au dessus de la taille critique du germe, les germes deviendront thermodynamiquement stables et croîtront. ΔG diminue ↓ quand r augmente ↑

-Au dessous de cette taille critique, les germes deviendront instables et vont se dissoudre. ΔG diminue ↓ quand r diminue ↓

9) Pour la précipitation d'une poudre de calcite à température ambiante (25°C) calcule la taille critique pour 2 différents rapports de sursaturation ; $\ln S_R = 2.0$ et 7.76 ; discute la validité des résultats.

$$(V_m = 6.13 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{molécule}, \gamma = 0.127 \text{ N/m}^2 \beta_V = 4\pi/3 \text{ et } \beta_A = 4\pi).$$

Précipitation d'une poudre de calcite :

Taille critique :

$$R^* = \frac{2\beta_A \gamma V_m}{3\beta_V k_B T \ln(S_R)} = \frac{8\pi \gamma V_m}{4\pi k_B T \ln(S_R)} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T \ln(S_R)}$$

Application numérique :

$$\text{i) } R^* = \frac{2 \cdot 0.127 \cdot 6.13 \cdot 10^{-29}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 2.0} = 1.89 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.89 \text{ nm} \quad (\text{pour } \ln(S_R)=2)$$

$$\text{ii) } R^* = \frac{2 \cdot 0.127 \cdot 6.13 \cdot 10^{-29}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 7.76} = 4.88 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.49 \text{ nm}$$

Lorsque R^* est très petit ($\leq 1 \text{ nm}$) ce calcul de la taille critique n'est plus valable. En effet, le concept d'énergie libre de surface et la définition d'énergie de surface (dont découle la relation donnant R^*) ne sont plus toujours valable.

10) Quelles sont les différentes méthodes pour produire une poudre à partir des réactifs gazeux? Donne un exemple typique.

a) spray-pyrolyse : Cette méthode est utile pour produire des poudres d'oxyde à plusieurs composants. Une solution (p.ex. chlorures de métaux) est atomisée en gouttelettes et est ensuite évaporée en passant au travers d'un four. Au cours de l'évaporation, le chlorure de métal précipite puis se décompose en oxydes lorsque les gouttelettes atteignent la partie très chaude du four.

Exemple : poudre $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$

b) synthèse en phase vapeur :

- flamme
- plasma
- four
- laser

Les principes de base sont similaires à la méthode de pyrolyse par atomisation (cf. ci-dessus). La différence majeure réside dans le fait que l'on produit une vapeur des réactifs sous forme moléculaire et qu'on la décompose dans une zone chaude. Les réactifs sont également souvent des chlorures de métaux.

Exemple : poudre TiO_2

Les étapes d'une telle méthode de synthèse sont donc :

-la décomposition de produits (à partir d'un mélange de vapeur + air)

-germination de précipités

-croissance (voir coalescence, c'est-à-dire fusion de précipités, condensation), agglomération et/ou frittage.

11) Donner trois méthodes de synthèse d'une poudre céramique et donner des avantages et inconvénients de ces méthodes.

Synthèse hydrothermale :

- (+ve) - peut faire précipiter des phases de haute température et pression thermodynamiquement instables à l'ambiante, c'est-à-dire une poudre céramique directement.
- permet de produire une poudre fine et de grande pureté et non pas un précurseur de céramique précipités d'où on a besoin de traitement thermique par la suite.
- (-ve)- difficulté de sécher des poudres fines sans avoir la formation d'agglomérats durs.
- hautes pressions et températures de fonctionnement engendrent des coûts élevés.
- sécurité
- Données thermodynamique ne sont pas toujours disponibles pour modélisation de mécanismes de formation.

Spray pyrolyse :

- (+ve) – permet de grandes productions d'oxydes mixtes complexes
- (-) – si les solubilités relatives de chaque composant sont trop différentes, il y aura ségrégation et le mélange moléculaire des composants sera imparfait.
- agglomération souvent présent
- formes irrégulières
- chimie disponible limité par sels solubles.

Synthèse en phase vapeur :

- (+ve) – permet la synthèse de poudre à haute surface spécifique
- (-ve) – mauvais contrôle de l'agglomération (coagulation → forte agglomération ; condensation → faible agglomération)
- limité avec chimie (difficile de faire des mélanges complexes. Plutôt TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , etc)

12. Calculer la force ionique I d'une solution aqueuse d'électrolytes. Déterminer ensuite les coefficients d'activité γ des ions présents dans la solution.

Exemples

a) Solution aqueuse de AlCl_3 0.050 [mol/L] à 25°C ($\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+}$ et Cl^-).

b) Solution aqueuse de CaSO_4 0.025 [mol/L] à 25°C ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ et SO_4^{2-}).

On calcule la force ionique I de la solution à l'aide de l'Eq. (1.6.18)

a) Solution aqueuse de AlCl_3 0.050 [mol/L] à 25°C ($\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$).

$$I = 0.05 \times [3^2 + 3 \times (-1)^2] / 2 = 12 \times 0.025 = 0.300 \text{ [mol/L]}$$

b) Solution aqueuse de CaSO_4 0.025 [mol/L] à 25°C , ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ et SO_4^{2-}).

$$I = 0.025 \times [2^2 + (-2)^2] / 2 = 8 \times 0.0125 = 0.100 \text{ [mol/L]}$$

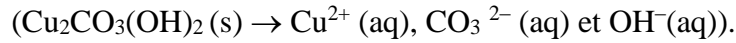
13. Etablir l'équation stoechiométrique d'une réaction de dissolution ou de dissociation d'un électrolyte, et en déduire l'expression de sa constante d'équilibre K_d .

Exemples

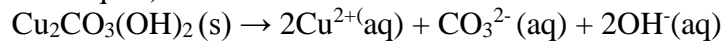
(a) Dissolution de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite) ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}), \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$ et $\text{OH}^- (\text{aq})$).

(b) Dissociation de H_3PO_4 (Acide ortho-phosphorique) ($\text{H}_3\text{PO}_4^0(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$)

(a) Dissolution de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite)



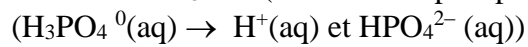
Equation stoechiométrique (balancer les éléments Cu, C, O et H, ainsi que les charges électriques) :



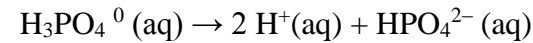
De là, on obtient K_d :

$$K_d = (\text{Cu}^{2+})^2 (\text{CO}_3^{2-}) (\text{OH}^-)^2$$

(b) Dissociation de H_3PO_4 (Acide ortho-phosphorique)



Equation stoechiométrique (balancer les éléments P, O et H, ainsi que les charges électriques) :



De là, on obtient K_d :

$$K_d = (\text{HPO}_4^{2-}) (\text{H}^+)^2 / (\text{H}_3\text{PO}_4^0)$$