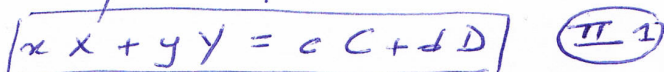


I) différentes définitions de la vitesse de réaction (de transformation)

On a déjà défini la vitesse de réaction comme la vitesse de variation de la fraction transformée  $y$  soit  $\frac{dy}{dt}$ . Il est parfois plus commode de la définir comme la vitesse de variation de la concentration des produits de réaction (ou de la concentration de la nouvelle phase) -

On représente une réaction par l'équation suivante



où  $x$  et  $y$  sont les réactifs et  $c$  et  $d$  les produits de la réaction. la vitesse de la réaction est égale ou choisie à

$$-\frac{dC_x}{dt}, -\frac{dC_y}{dt}, \frac{dC_c}{dt} \text{ ou } \frac{dC_d}{dt}$$

la fraction transformée  $y(t)$  peut être écrite de la façon suivante.

$$y(t) = \frac{C_x(0) - C_x(t)}{C_x(0) - C_x(\infty)} \quad (\text{II.2})$$

où  $C_x(0)$ ,  $C_x(t)$  et  $C_x(\infty)$  sont les concentrations de  $X$  à l'instant  $t=0$  initial, à un instant  $t$  quelconque et en fin de réaction respectivement.

la relation entre  $\frac{dy}{dt}$  et  $\frac{dC_x(t)}{dt}$  est alors

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dC_x(t)/dt}{C_x(0) - C_x(\infty)} \quad (\text{II.3})$$

en général les diverses expressions de la vitesse de réaction donne des valeurs numériques différents, mais elles sont toujours proportionnelles

par exemple quand  $x$  mols de  $X$  disparaissent  $y$  mols de  $Y$  disparaissent

donc pendant  $dt$  si  $C_x(t)$  varie de  $dC_x(t)$  et  $C_y(t)$  varie de  $dC_y(t)$  on a  $x dC_x(t) = -y dC_y(t)$

$$\frac{dC_x(t)}{dt} = - \frac{x}{y} \frac{dC_y(t)}{dt} \quad \frac{x}{y}$$

ou la dispa-

(18)

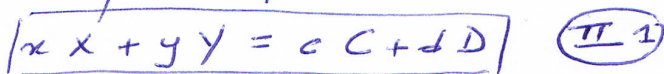
Chapitre II :

ETUDE DE LA CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

I) différentes définitions de la vitesse de réaction (de transformation)

On a déjà défini la vitesse de réaction comme la vitesse de variation de la fraction transformée  $y$  soit  $\frac{dy}{dt}$ . Il est parfois plus commode de la définir comme la vitesse de variation de la concentration de produits de réaction (ou de la concentration de la nouvelle phase) -

On représente une réaction par l'équation suivante



où  $X$  et  $Y$  sont les réactifs et  $C$  et  $D$  les produits de la réaction. la vitesse de la réaction est égale ou choisie à

$-\frac{dC_x}{dt}, -\frac{dC_y}{dt}, \frac{dC_c}{dt}$  ou  $\frac{dC_d}{dt}$

la fraction transformée  $y(t)$  peut être écrite de la façon suivante.

$y(t) = \frac{C_x(0) - C_x(t)}{C_x(0) - C_x(\infty)}$  (II.2)

où  $C_x(0)$ ,  $C_x(t)$  et  $C_x(\infty)$  sont les concentrations de  $X$  à l'instant  $t=0$  initial, à un instant  $t$  quelconque et en fin de réaction respectivement.

la relation entre  $\frac{dy}{dt}$  et  $\frac{dC_x(t)}{dt}$  est alors

$\frac{dy}{dt} = - \frac{dC_x(t)/dt}{C_x(0) - C_x(\infty)}$  (II.3)

en général les diverses expressions de la vitesse de réaction donne des valeurs numériques différents, mais elles sont toujours proportionnelles

par exemple quand  $x$  mols de  $X$  disparaissent  $y$  mols de  $Y$  disparaissent

donc pendant  $dt$  si  $C_x(t)$  varie de  $dC_x(t)$  et  $C_y(t)$  varie de  $dC_y(t)$  on a  $x dC_x(t) = y dC_y(t)$  (II.4)

$\frac{dC_x(t)}{dt} = \frac{x}{y} \frac{dC_y(t)}{dt}$  99

si la dispa-

(17)

$$\Rightarrow n = dC_x(t) \quad y/x n = dC_y(t) \Rightarrow$$

$$y/x dC_x(t) = dC_y(t) \Rightarrow dC_x(t) = \frac{x}{y} dC_y(t) \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{dC_x(t)}{dt} = \frac{x}{y} \frac{dC_y(t)}{dt}} \quad \textcircled{11.4}$$

Les facteurs de proportionnalité sont constants  $\Rightarrow$  ds les expériences on s'intéresse surtout aux variations du volume de réaction avec la température, la composition, la structure etc... On peut donc ignorer les facteurs de proportionnalité et utiliser à l'importe quelle définition pour la vitesse

## II) METHODES permettant la mesure de la vitesse de réaction

pour mesurer la vitesse de transformation, on peut mesurer directement la concentration de la phase en ft du temps, ce qui donne  $\frac{dC}{dt}$ . On peut aussi l'évolution de tout autre quantité liée à la concentration dans le temps.

Ds le cas de transformations à l'état solide, la métallographie quantitative et les rayons X permettent en théorie d'accéder à la vitesse de transformation en faisant des analyses dans le temps; ces méthodes sont lentes et fastidieuses - elles sont souvent peu précises - elles nécessitent l'examen soit

\* d'une série d'échantillons ayant subi pendant ds temps différents, toutes les autres conditions expérimentales ayant été gardées constantes

\*\* ou d'un échantillon pour lequel on utilise la même durée pour faire les analyses pour ds temps de réaction (transformation) différents -

Dans le 1er cas la difficulté est d'assurer la comparabilité ds échantillons dans le 2ème la suite de temps rapide et de chauffage rapide peuvent modifier la cinétique de la transformation et introduire ds ~~erreurs~~ erreurs ds la mesure

Une autre voie consiste à mesurer une propriété physique des matériaux liée à la concentration en fonction du temps - On peut utiliser la porosité de surface (Rx), la variation de volume spécifique (dilatométrie), la mesure de résistivité électrique ou de susceptibilité magnétique  $\chi$  en supposant qu'elle varie linéairement avec la concentration dans le domaine de température où se fait la transformation. sur cette base et à un coefficient de proportionnalité pris, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de variation de la propriété utilisée pour la mesure. Cependant  $\Rightarrow$  cette hypothèse peut être cause d'erreur, car les propriétés physiques telles que la résistivité et la dilatabilité peuvent être sensibles à d'autres facteurs tels que la taille des grains et la cohérence du réseau -

III) variation d'enthalpie et constante ds vitesse

III Equation d'évolution et constante de vitesse  
d'une transformation (Réaction)

pour une température donnée et d'autres paramètres expérimentaux constant, nous avons vu dans paragraphe I que l'on peut exprimer la vitesse de réaction par différentes vitesses telles que  $\frac{dy}{dt}$ ,  $\frac{dx}{dt}$ ,  $\frac{dC}{dt}$  ou  $\frac{dD}{dt}$  correspondant chacune à la variation dans le temps de la fraction transformée  $y$ , à l'évolution de la concentration de  $x$ , à celle de  $y$ , à celle de  $C$  et à celle de  $D$ . Ceci n'est pas commode théoriquement car il faut correspondre la vitesse à l'élément homogène transformé. Pour éviter cette difficulté on exprime théoriquement l'évolution de la transformation sous la forme d'une équation d'évolution dans le temps et qui est une relation fonctionnelle entre la vitesse et à la fraction transformée ou à la concentration - cette équation d'évolution s'exprime de la façon suivante:

$\frac{dx}{dt} = k_c f(C)$  (II 5) a ou en fct de  $y$  par

$\frac{dy}{dt} = k_y f(y)$  (II 5) b où  $f(C)$  et  $f(y)$  sont des fonctions

de la concentration et de la fraction transformée et  $k_c$  et  $k_y$  sont souvent des constantes appelées constantes de vitesse ou vitesse de réaction spécifiques -  $f(C)$ ,  $f(y)$ ,  $k_c$  et  $k_y$  sont déterminés expérimentalement (à partir de données expérimentales) - ils souvent  $f(C)$  et  $f(y)$  ne changent pas de forme, lorsque la température ou d'autres paramètres physiques expérimentaux changent - dans ce cas toutes les caractéristiques cinétiques de la transformation (réaction) sont décrits complètement par la variation de la constante de vitesse  $k_y$  ou  $k_c$  - Par ailleurs expérimentalement on ne mesure pas  $\frac{dy}{dt}$  dans le temps mais  $y$  ou  $C$  ou une autre propriété que l'on est liée - En conséquence l'équation (II 4) est utilisée sous la forme qui résulte après interprétation et représentation des variables  $y$  et  $t$  ou  $C$  et  $t$ . Ceci donne

$g(y) = k_y t$  (II 6 a) et

$g(C) = k_c t$  (II 6 b)

où  $g(y)$  et  $g(C)$  sont des fonctions

Les équations de type (II 5) sont

de la fraction transformée et de la concentration. Les équations d'évolution intégrées - appelées équations d'évolution intégrées -

Les équations d'évolution intégrées sont souvent déterminés en utilisant l'analyse numérique à partir de données expérimentales - Il en existe beaucoup qui sont tabulées et qui correspondent aux mécanismes de transformations de phases connues - Cependant si aucune des équations d'évolution tabulées ne peut correspondre à des données expérimentales, il est possible toujours d'utiliser une relation relative aux

(21)

peut revenir à la forme initiale (II 4) pour déterminer  $f(y)$ ,  $f(c)$ ,  $k_y$  et  $k_c$  -  
Remarquons que pour une transformation donnée, on peut trouver deux équations d'évolution  
intégrées possibles donc deux valeurs possible de  $k_y$  et  $k_c$  -

La dimension de  $k_y$  sont l'inverse des temps ( $t^{-1}$ ), celle de  $k_c$  sont  $t^{-1}$  que  
multiplié  $C^n$ , n dépendant de la forme de  $f(c)$ .  
Par ailleurs on peut déduire la transformation par des équations d'évolution intégrées donnant  
des constantes de vitesse sans dimensions comme on le verra plus loin. Ce sont des  
constantes de vitesse apparentes.

(II 4) Equations d'évolution dans les transformations (réactions) en phase homogène  
réaction du premier et du second ordre.

nous entendons par transformations (réactions) en phase homogène, les transformations  
en phases gazeuses, liquides ou solide homogène (solide à 1 seule phase).  
une réaction du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> ordre est une réaction dont la vitesse de réaction  
est proportionnelle à la concentration (ou à la puissance de la concentration). Pour ce genre de  
réaction l'équation d'évolution devient alors

$$* \left[ -\frac{dc}{dt} = k_c C \right] \text{ (II 7)}$$

$$\Rightarrow -\frac{dc}{c} = k_c dt \text{ et si à } t=0 \text{ } c=c_0 \Rightarrow$$

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{c} = k_c t \Rightarrow \ln c - \ln c_0 = -k_c t \text{ ou}$$
$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_c t \text{ (II 8)}$$

si on considère la fraction transformée à  $t$  que soit  $y$  cette équation se  
transforme en

$$* \left[ \ln(1-y) = -k_y t \right] \text{ (II 9)}$$

on vérifie la validité de ces formules en reportant sur un graphique  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$   
en ft du temps - la courbe obtenue est alors une droite de pente  $[-k]$  - l'utilité  
de log décimales est à dire  $\log_{10}\left(\frac{c}{c_0}\right) = \frac{-k}{2.3} t$ , la pente de la droite obtenue

$$\text{serait } \left[ \frac{-k}{2.3} \right]$$

1. conditions  $\Rightarrow$  cf annexe I livrée à la fin de