



HAL
open science

Étude thermogravimétrique de réactions de décomposition de solides sous irradiation lumineuse

Corinne Camus

► **To cite this version:**

Corinne Camus. Étude thermogravimétrique de réactions de décomposition de solides sous irradiation lumineuse. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985. Français. NNT : 1985EMSE . tel-00845781

HAL Id: tel-00845781

<https://theses.hal.science/tel-00845781>

Submitted on 17 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre: 50 C . I .

THESE

présentée par

Corinne CAMUS

Ingénieur E . S . C . I . L .

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

**ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE
DE REACTIONS DE DECOMPOSITION DE SOLIDES
SOUS IRRADIATION LUMINEUSE**

Soutenue à St-Etienne, le 14 Octobre 1985
devant la Commission d'Examen

MM.

P. MEALLIER

Président

M. CURNIL

J.C. NIEPCE

M. RIVECCIE

M. SOUSTELLE

Examinateurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre: 50 C . I .

THESE

présentée par

Corinne CAMUS

ingénieur E . S . C . I . L .

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

**ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE
DE REACTIONS DE DECOMPOSITION DE SOLIDES
SOUS IRRADIATION LUMINEUSE**

Soutenue à St-Etienne , le 14 Octobre 1985
devant la Commission d'Examen

MM.	P. MEALLIER	Président
	M. CURNIL	} Examineurs
	J.C. NIEPCE	
	M. RIVECCIE	
	M. SOUSTELLE	

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER
Directeur des Recherches : M. MUDRY
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
VERCHERY	Georges	Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
PLA	Jean Marie	Mathématiques
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
CONRAD	Francis	Informatique
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
PEROCHE	Bernard	Informatique
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. CURNIL	Michel	Chimie
DRIVER	Julian	Métallurgie
MAGNIN	Thierry	Métallurgie
THOMAS	Gérard	Chimie

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------

à mes parents

à Marc

et à tous ceux qui me sont chers,

sans leur compréhension, ce travail n'aurait pas été ce qu'il est.

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce département, ma profonde reconnaissance pour son accueil bienveillant, et pour la confiance qu'il a toujours témoignée à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur M. COURNIL, pour son étroite collaboration et pour le dynamisme avec lequel il a dirigé cette thèse.

Monsieur le Professeur P. MEALLIER, de l'Université de Lyon I me fait un grand honneur en acceptant la présidence de ce jury, et je lui suis reconnaissante de l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail.

Que Monsieur le Professeur J.C. NIEPCE, de l'Université de Dijon, et Monsieur M. RIVECCIE, de la Société KODAK, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'attention qu'ils ont bien voulu apporter à cette étude en acceptant de s'associer à ce jury.

Ce travail n'a pu s'accomplir dans de bonnes conditions qu'avec la contribution de toute l'équipe du laboratoire de Chimie Physique. J'adresse mes sincères remerciements à tous mes collègues de travail pour la gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

Je suis reconnaissante tout particulièrement à Monsieur G. TOURNIER pour sa collaboration, à Messieurs B. BONNEFOY et J.C. MARCHAND pour leur précieuse assistance technique.

J'exprime enfin ma gratitude à Mesdames A.M. ROGER et A.A. FOURNIER pour leur efficace contribution, ainsi qu'à Madame A. BLANC pour le dévouement qu'elle m'a toujours témoigné.



PLAN DETAILLE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA REACTION PHOTOCHEMIQUE DU SOLIDE CRISTALLIN

- I A - HISTORIQUE
- I B - GENERALITES SUR L'INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE DANS LES SYSTEMES PHOTOCHEMQUES
 - I B-1 LOI QUANTIQUE D'EINSTEIN
 - I B-2 DEFINITION DE L'EINSTEIN
 - I B-3 RENDEMENT QUANTIQUE
- I C - RAPPELS : STRUCTURE ENERGETIQUE DES SOLIDES
 - I C-1 CRISTAL PARFAIT
 - I C-2 CRISTAL REEL
- I D - INTERACTION ENTRE LA LUMIERE ET UN SOLIDE CRISTALLIN
 - I D-1 REFLEXION ET ABSORPTION DES SOLIDES
 - I D-1a Absorption fondamentale
 - I D-1b Formation d'exciton
 - I D-1c Influence des imperfections
 - I D-1d Autres types d'absorption
 - I D-2 DESACTIVATION DES ETATS EXCITES : DISSIPATION DE L'ENERGIE
 - I D-2a Retour à l'état initial
 - * Fluorescence
 - * Phosphorescence
 - I D-2b Réactions photochimiques
 - I D-2b 1 Théorie générale
 - I D-2b 2 Exemples
 - (1) Formation de l'image latente en photographie
 - (2) Décomposition des azotures métalliques
- I E - CONCLUSION

CHAPITRE II : APPAREILLAGE

- II A- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDES CINETIQUES DE REACTIONS PHOTOCHEMQUES DES SOLIDES
 - II A-1 SOURCES LUMINEUSES
 - II A-2 CELLULE D'IRRADIATION
 - II A-3 SYSTEME DE MESURE
 - II A-3a Etude du solide proprement dit
 - II A-3a-1 Mesure de la conductivité électrique du solide
 - II A-3a-2 Mesure du potentiel de surface
 - II A-3a-3 Mesure du pouvoir de réflexion diffuse
 - II A-3b Etude de la phase gazeuse

- II A-3b-1 Méthodes manométriques
- II A-3b-2 Spectrométrie de masse
- II A-3b-3 Chromatographie
- II A-4 ACCESSOIRES OPTIQUES
- II A-5 CONCLUSION
- II B - PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL MIS AU POINT
 - II B-1 SOLUTIONS ENVISAGEES
 - II B-1a Fibre optique
 - II B-1b Systèmes optiques à miroir
 - II B-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE
 - II B-2a Système thermogravimétrique
 - II B-2b Système d'irradiation
- II C - CONCLUSION

CHAPITRE III :
ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DECOMPOSITION SOUS IRRADIATION DE
L'OXALATE ET DU CARBONATE D'ARGENT

- III A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE
 - III A-1 DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT
 - III A-1a Détermination préliminaire du domaine d'étude
 - III A-1a-1 Domaine d'absorption U.V-visible
 - III A-1a-2 Influence de la lumière sur la stabilité du produit
 - III A-1b Etude cinétique
 - III A-1b-1 Influence de paramètres non liés à la lumière
 - III A-1b-1a Influence de la température
 - III A-1b-1b Influence de la pression du gaz de réaction
 - III A-1b-1c Influence de la pression d'oxygène
 - III A-1b-2 Paramètres liés à la lumière
 - III A-1b-2a Influence de l'intensité lumineuse
 - III A-1b-2b Influence de la longueur d'onde
 - III A-2 DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT
 - III A-2a Détermination préliminaires du domaine d'étude
 - III A-2a-1 Domaine d'absorption U.V - visible
 - III A-2a-2 Influence de la lumière sur le domaine de stabilité du produit
 - III A-2b Etude cinétique
 - III A-2b-1 Paramètres non liés à la lumière
 - III A-2b-1a Influence de la température
 - III A-2b-1b Influence de la granulométrie
 - III A-2b-1c Influence de l'oxygène
 - III A-2b-2 Paramètres liés à la lumière
 - III A-2b-2a Influence d'une irradiation intermittente
 - III A-2b-2b Influence de l'intensité lumineuse
 - III A-2b-2c Influence de la longueur d'onde

III B - AUTRES TECHNIQUES

III B-1 CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

III B-1a Analyse granulométrique

III B-1b Diffraction des rayons X

III B-1c Analyse infra-rouge

III B-1d Recherche des défauts dans le solide

III B-1d-1 Thermoluminescence

III B-1d-2 E.E.T.S. et triboémission

III B-1e Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

III B-1f Réflexion diffuse

III B-2 ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE : THERMODESORPTION

CHAPITRE IV :

QUELQUES ASPECTS THEORIQUES DES REACTIONS DE DECOMPOSITION DE L'OXALATE ET DU CARBONATE D'ARGENT

IV A- ROLE ET NATURE DE L'ACTIVATION PAR LA LUMIERE

IV A-1 ASPECT THERMODYNAMIQUE

IV A-2 ASPECT CINETIQUE

IV A-2a Modification de l'énergie d'activation : différents cas possibles

IV A-2b Traduction expérimentale de ces différents cas

IV A-3 COEXISTENCE DES EFFETS THERMIQUES ET PHOTOCHIMIQUES

IV A-3a Même chemin réactionnel

IV A-3b Les chemins réactionnels sont différents

IV A-3c Conclusion

IV A-4 OU S'EXERCE L'ACTIVATION ?

IV B- PROPOSITION DE MECANISMES POUR LA DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT ET DU CARBONATE D'ARGENT

IV B-1 MECANISME DE DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT

IV B-1a Rappels bibliographiques

IV B-1b Mécanisme proposé

IV B-1c Calcul de la vitesse de réaction dans l'hypothèse de l'étape limitante. Compatibilité avec les résultats expérimentaux

IV B-1d Conclusion

IV B-2 MECANISME DE DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

IV B-2a Rappels bibliographiques

IV B-2b Rappel des résultats expérimentaux

IV B-2c Proposition d'un mécanisme

IV B-2c-1 Diffusion limitante

IV B-2c-2 Autres mécanismes

a) Effet de la géométrie sphérique des grains

b) Déblocage de la réaction de décomposition par précipitation d'argent

c) Germination-croissance

d) Autocatalyse de l'argent

d) Remarques

IV B-2d Conclusion

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

L'objectif de cette recherche a été, dans un premier temps, la réalisation d'un montage permettant la mise en évidence de l'activation d'une réaction, à l'état solide, par une irradiation lumineuse et, dans un deuxième temps, la caractérisation de cette activation par l'étude expérimentale et théorique de la décomposition de deux solides minéraux.

Bien qu'en marge des études faites au laboratoire de chimie-physique des processus industriels, ce travail s'intègre tout à fait à son objectif de recherche sur la cinétique des réactions du solide. En effet, un des buts de l'étude cinétique d'un système chimique est d'identifier les moyens pouvant le faire évoluer vers des systèmes d'énergies inférieures à la sienne. On étudie ainsi les moyens d'activation.

On peut distinguer actuellement quatre types de processus :

- L'activation thermique :

qui, par l'augmentation de température, exalte les interactions extra et intra-moléculaires et apporte l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe, dit "activé".

Il en résulte une activation non différenciée de tous les liens interatomiques et celle-ci n'est pas sélective.

- L'activation chimique :

Elle consiste à ajouter un ou plusieurs constituants au système inerte, et de permettre ainsi son évolution. La catalyse en est une des applications principales. Le catalyseur assure à la réaction un nouveau déroulement, nécessitant une activation plus faible que la réaction purement thermique.

- L'activation mécanique :

La méthode la plus employée est le broyage, qui a des répercussions diverses et mal connues sur la réactivité des solides. Ainsi, l'augmentation de la surface spécifique, la désorganisation du réseau cristallin accroissent l'enthalpie libre de formation du réactif. L'élévation de la pression locale et l'apparition de défauts (réticulaires), qui résulte de ce traitement, modifient les conditions d'équilibres thermodynamiques de la réaction.

- L'activation par rayonnement :

L'activation photochimique, qui correspond à l'action des ondes lumineuses, principalement ultra-violettes, est la plus utilisée. Elle se traduit par l'excitation très sélective d'un niveau électronique particulier. Les ondes électromagnétiques de plus hautes énergies (rayons X, γ , β ...) peuvent être utilisées. Ces réactions concernent alors la radiochimie. Elles apportent une énergie, souvent beaucoup trop grande, qui active indifféremment les espèces chimiques. Leur action est peu sélective.

La présentation de ce travail comprend quatre parties :

- Dans un premier chapitre, nous rappelons des notions importantes concernant l'interaction entre un rayonnement et un solide cristallin, de manière à préciser le cadre physique de cette étude. Par ailleurs, les principaux aspects de la théorie des réactions photochimiques sont présentés pour des transformations caractéristiques.

- Après une revue bibliographique des techniques utilisées en

cinétique photochimique du solide, nous décrivons, dans un deuxième chapitre, l'appareillage mis au point. En effet, la littérature mentionne des systèmes d'irradiation U.V-visible, associés à des procédés de contrôle discontinus ou continus, qui posent souvent des problèmes d'utilisation ou d'interprétation. C'est pourquoi, nous avons voulu essayer d'adapter une méthode thermogravimétrique à ce type d'étude. Toutefois, tels qu'ils sont actuellement conçus, les appareillages d'A.T.G. nécessitent un certain nombre d'aménagements pour se prêter à une utilisation photochimique avec une irradiation in situ.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la décomposition de deux solides minéraux, déjà étudiée au laboratoire dans des conditions purement thermiques : l'oxalate et le carbonate d'argent.

- Le quatrième chapitre traite de quelques aspects théoriques des réactions de décomposition sous irradiation. Après une réflexion générale sur la nature de l'activation d'une réaction hétérogène par la lumière, nous proposons une interprétation des principaux résultats expérimentaux grâce à des mécanismes réactionnels. Par ce fait, nous voudrions montrer qu'une étude de l'influence d'une irradiation peut apporter des informations précises à la connaissance du solide impliqué dans une réaction, même non purement photochimique.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA REACTION PHOTOCHIMIQUE DU SOLIDE CRISTALLIN.

La photochimie, ou chimie sous rayonnement U.V.-visible, est un domaine très particulier où les interactions rayonnement matière rendent possibles des transformations nouvelles, accélèrent ou aident à orienter des réactions déjà connues. Ainsi dans certains cas l'action de la lumière peut être assimilée à celle d'un catalyseur facilitant des réactions thermodynamiquement possibles, tandis que dans d'autres cas elle est indispensable au déroulement de la réaction qui n'aurait pas lieu sans cet apport d'énergie (I-1).

Les possibilités de la photochimie sont variées et l'on peut s'étonner que, disposant d'une source naturelle telle que le soleil, la photochimie industrielle soit encore assez peu développée. Les facteurs économiques (coût du photon, des réactifs,...), techniques (difficultés de réalisation et calcul des réacteurs) mais aussi scientifiques sont probablement la raison de ce retard. En effet, il est remarquable que, si les techniques issues de l'activation thermique ont été dominées bien avant leur explication théorique (que ce soit la fonte de métaux, ou la machine à vapeur), les activités photochimiques industrielles, à l'exception de la photographie, ont toujours été des conséquences d'études fondamentales (I-2).

Toutefois, la crise de l'énergie et les besoins nouveaux de l'électronique font que depuis quelques décennies et grâce au développement de sources lumineuses artificielles concentrées, la photochimie a connu un essor considérable, et suscite un foisonnement de recherches. Ainsi, s'est ouvert un vaste domaine théorique, dont la progression rapide a provoqué l'éclatement en zones de spécialisation. De même que les réactions photochimiques sont multiples et diverses, l'approche du phénomène est très variable suivant le domaine étudié. Ainsi, nous, physico-chimistes du solide minéral, sommes beaucoup plus intéressés par les mécanismes des phénomènes engagés, que par les produits de l'irradiation. Cette partie de la photochimie, définie par J.LEMAIRE (I-3) comme "l'étude quantitative de la désactivation des états excités", nous préoccupe en effet beaucoup plus que la découverte de produits nouveaux.

Les transitions énergétiques, mises en jeu en photochimie, concernent les niveaux électroniques; mais, selon l'appartenance des électrons à des orbitales moléculaires, ou leur délocalisation sur l'ensemble d'un solide cristallin, les états excités ne se présentent pas sous la même forme. Ainsi, en photochimie moléculaire on néglige les interactions entre molécules alors qu'en photochimie cristalline, les propriétés d'absorption et d'émission du solide sont liées à l'existence du réseau cristallin, et disparaissent donc avec lui (par dissolution ou par fusion) (I-4).

Pour cette revue de la littérature consacrée à la réaction photochimique, nous n'avons retenu que quelques aspects de ce vaste domaine, qui nous seront utiles dans l'essai d'interprétation présenté au dernier chapitre de ce rapport.

D'autre part cette étude s'intègre aux recherches faites au laboratoire, sur la cinétique des réactions du solide minéral. Ainsi après un rappel de quelques propriétés des solides, nous étudierons plus particulièrement leurs interactions et les phénomènes, en particulier photochimiques, qui en découlent.

I A - HISTORIQUE (I-5, I-6)

La possibilité d'induire ou de modifier des transformations chimiques par l'action de la lumière, indépendamment des effets thermiques, est connue depuis longtemps. La première observation du phénomène photochimique remonte au XIII^e siècle, lorsque S. HALES mit en évidence l'importance essentielle de la lumière pour la croissance des végétaux et que C.W SCHEELE observa l'instabilité des sels d'argent à la lumière. Cette possibilité de transformation chimique est même à l'origine de la découverte par RITTER, en 1801, des rayonnements ultra-violet, surnommés alors "rayonnements chimiques" pour les opposer aux rayonnements infra-rouges connus depuis longtemps sous le nom de "rayonnements thermiques".

Mais la première loi qualitative, liant les caractéristiques de la lumière aux phénomènes photochimiques observés, n'a été énoncée qu'au milieu du siècle dernier par GROTHUS et DRAPER. Suivant cette loi, il ne peut y avoir de transformation chimique provoquée dans un système par une radiation que si celle-ci est absorbée par le système. Ce principe apparemment très simple, implique la nécessité pour les photochimistes de connaître le spectre d'absorption de la substance à transformer, et d'utiliser des sources adéquates.

On peut noter que, dès 1878, EDISON fabriqua la première source artificielle : la lampe à incandescence.

Ce n'est qu'au XX^e siècle, avec l'avènement des concepts quantiques, que l'avancement de la réaction photochimique a pu être relié à la quantité d'énergie absorbée, grâce à l'introduction de la notion de discontinuité des interactions entre matière et rayonnement. En effet, seul l'établissement par EINSTEIN (1905 - 1912) de la nature corpusculaire de la lumière, associée à ses caractéristiques ondulatoires, a pu permettre de nouveaux développements. Ce n'est qu'à la suite des travaux de celui-ci, complétés par ceux de STARK (1908) et BOHR (1916) qu'a pu se dégager la loi de l'équivalent photochimique, établissant une relation entre la quantité de substance chimiquement transformée et la quantité de lumière absorbée.

Dès lors une véritable théorie de la photochimie a pu être développée, dont nous présentons quelques aspects.

I B - GENERALITES SUR L'INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE DANS LES SYSTEMES PHOTOCHIMIQUES

I B-1 LOI QUANTIQUE D'EINSTEIN :

L'énergie nécessaire à une réaction photochimique est fournie par la lumière; elle peut être quantifiée par la loi de l'équivalent photochimique, selon laquelle chaque molécule réagissant sous l'influence de la lumière, absorbe un photon qui provoque sa transformation, et dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence du rayonnement, selon l'équation bien connue :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \nu$$

- où h = constante de PLANCK (6,6 10²⁷ erg.s)
 λ = longueur d'onde de la radiation
 ν = fréquence de la radiation en s⁻¹
 c = vitesse de la lumière (3.10¹⁰ cm/s)

Le processus photochimique n'étant pas le seul à se produire, il est important d'en déterminer l'efficacité. On l'exprime par le "rendement quantique"; celui-ci précise donc, de manière quantitative, la corrélation entre l'absorption de la lumière et son effet chimique. Il est égal au rapport du nombre d'unités chimiques ayant réagi au nombre de photons absorbés (I-7, I-8) :

$$R_q = \frac{\text{nombre de molécules ayant réagi}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Cette grandeur, par sa valeur, renseigne, dans le cas de la photochimie moléculaire, sur le type de mécanisme mis en jeu. Ainsi, les rendements quantiques globaux supérieurs à l'unité sont observés pour des réactions en chaîne; tandis que des rendements quantiques très inférieurs à l'unité sont souvent associés à des phénomènes de désactivation rapide des états excités.

Toutefois, pour des réactions mettant en jeu des solides cristallins, il est peu employé, car il est toujours extrêmement faible et peu significatif, du fait des propriétés de réflexion et de diffusion des cristaux.

I C - RAPPELS : STRUCTURE ENERGETIQUE DES SOLIDES

On peut dire qu'il existe deux manières d'envisager les solides. Ainsi, deux modèles différents sont employés lors des investigations théoriques relatives à leurs propriétés (I-9) :

- dans le premier le solide est représenté comme étant formé d'atomes séparés, ou ions, qui interagissent entre eux. Ce modèle, très adapté pour représenter la progression d'une réaction dans un solide, est utilisé par les chimistes pour les solides moléculaires, ou les descriptions des espèces atomiques.

- dans le second les électrons ne sont pas supposés être liés à leur propre atome mais libres de bouger à travers le réseau. Ce modèle est spécialement adapté pour différencier les semiconducteurs, les métaux et les isolants, ainsi que pour mettre en évidence l'influence de paramètres physiques sur ces produits.

Pour notre part, afin de bien comprendre l'action photochimique de la lumière sur les solides, nous manipulerons ces deux formes d'expression successivement. En effet, nous utiliserons plus particulièrement : la théorie de l'électron en commun et les diagrammes de bandes pour quantifier l'excitation; et le modèle du cristal constitué d'atomes, d'ions indépendants et de défauts, pour caractériser la progression de la réaction.

I C-1 CRISTAL PARFAIT

L'application des théories de la mécanique quantique aux solides permet le calcul des niveaux énergétiques accessibles aux électrons. La représentation énergétique d'un solide conduit à des bandes d'énergies permises, séparées par des zones interdites (I-10). Suivant l'écartement et le remplissage des bandes à 0°K, on aura un métal, un isolant ou un semiconducteur. Pour ces derniers, la bande d'énergie supérieure contenant les électrons est complètement remplie (bande de valence). La bande d'énergie immédiatement supérieure (bande de conduction), ne contient aucun électron. La largeur de la bande interdite des semiconducteurs intrinsèques est faible. Ainsi, à température ordinaire quelques électrons ont une énergie thermique suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Les semiconducteurs extrinsèques doivent cette propriété à la présence

d'impuretés, créant des niveaux intermédiaires dans la bande interdite.

L'électron (et le trou que son départ a laissé) pourront être entraînés par un champ électrique : il y aura alors conductivité électrique.

I C-2 CRISTAL REEL

Les cristaux parfaits ne sont qu'une limite simplifiée des cas réels. Beaucoup de propriétés des solides cristallins, comme la couleur, la luminescence, la conductivité électronique ou ionique, sont liées à la présence d'imperfections. Ces différents défauts, au sens large, créent des perturbations du champ électrostatique périodique. Ainsi ils peuvent faciliter les transitions électroniques en créant des niveaux discrets d'énergie situés dans la bande interdite, ou piéger les électrons en créant un "puits de potentiel". Il est évident que la présence de ces défauts modifiera considérablement les zones d'absorption du solide et ses réactions en présence de lumière. C'est pourquoi nous y reviendrons plus particulièrement dans la partie concernant les interactions lumière-matière.

I D - INTERACTION ENTRE LA LUMIERE ET UN SOLIDE CRISTALLIN (I-11, I-12)

Avant d'étudier les mécanismes de désactivation des espèces activées créées par la lumière, nous ferons un bref rappel des interactions lumière-solide (absorption d'énergie, caractérisation des états activés).

I D-1 REFLEXION ET ABSORPTION DES SOLIDES

Le caractère cristallin d'un solide modifie ses possibilités d'absorption. Ainsi contrairement aux produits non cristallisés, les poudres peuvent, par les propriétés de réflexion des cristaux, ne pas absorber des radiations de longueur d'onde situées dans la zone d'absorption du produit.

La plupart des solides ont la propriété de diffuser la lumière qu'ils reçoivent. Ainsi, la réflexion qui se produit à la surface d'une poudre fine est formée de deux composantes (I-13) :

- la réflexion de surface qui a lieu sur les faces externes des cristaux sans transmission dans le cristal
- la réflexion diffuse due à une radiation, qui après avoir pénétré dans le cristal et ainsi perdu de l'intensité, selon la loi de LAMBERT, ressort à la surface après avoir subi de multiples réflexions.

Ces deux types de réflexion interagissent et perturbent l'absorption de radiations convenables par le solide.

Toutefois ces propriétés sont intéressantes, et sont mises à profit pour déterminer le spectre d'absorption de produits diffusant la lumière et pour lesquels les méthodes classiques de spectroscopie ne fonctionnent pas. En effet, l'absorption apparente :

$$\text{Abs} = \text{Log}(I_0/I)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente

et I l'intensité de la lumière transmise

généralement utilisée, dépend fortement du diamètre moyen des particules

et l'on détermine plutôt le spectre de réflexion diffuse, technique sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre II.

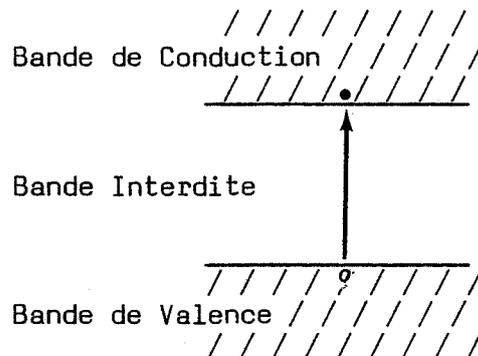
Le spectre d'absorption complet d'un solide est égal à la superposition des spectres d'absorption des différents centres. Ainsi dans les semiconducteurs, on distingue plusieurs mécanismes d'absorption : l'absorption propre ou fondamentale, l'absorption par les impuretés, l'absorption par porteur de charges libres, par les vibrations du réseau, par les excitons (I-4, I-9, I-10, I-12).

I D-la Absorption fondamentale (I-4, I-14)

L'absorption intrinsèque de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc une transition de la bande de valence à la bande de conduction. L'absorption n'est possible que lorsque l'énergie $h\nu$ est supérieure, ou égale à la largeur du gap (ΔE_0).

Le départ de l'électron laisse dans la bande valence un défaut de charge négative (trou), équivalent à une charge positive. Les comportements des électrons libérés et de leurs "trous" ne sont pas semblables. L'un et l'autre sont mobiles dans la bande qui les contient, mais avec des vitesses très différentes, beaucoup plus grande pour l'électron que pour le trou. Ces éléments ainsi formés sont tout à fait indépendants l'un de l'autre et leur mobilité se manifeste par une diffusion extrêmement rapide sous l'influence des vibrations thermiques, ce qui rend très peu probable la recombinaison directe des éléments de la paire. On a un phénomène de photoconductivité, qui peut être utilisé pour la mesure des flux lumineux (ex : sulfure de cadmium).

Cette transition peut être caractérisée par le schéma (I.1) suivant :



Ainsi chaque élément de la paire (e^- , h^+) diffuse et peut se fixer, pour une durée variable sur une particule; le résultat final est la formation d'une irrégularité équivalente à un dipôle. La perturbation de l'état polaire du réseau va donner au cristal de nouvelles possibilités d'absorption qui modifieront probablement son spectre d'absorption, pourvu que la densité des irrégularités soit suffisante. On a dès lors création de niveaux intermédiaires dans la bande interdite.

I D-1b Formation d'exciton

Il peut arriver que dans certains cristaux (PbI_2 , AgI , Cu_2O ..) apparaissent à très basses températures des bandes d'absorption nouvelles, appelées niveaux d'excitons (I-4). Ces bandes constituent des niveaux intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction. Il a longtemps été admis que la formation d'excitons découlait de la faculté du réseau d'absorber une quantité d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite. C'est ce que l'on nomme : phénomène d'excitation résonnante (I-15).

On constate, en effet, qu'en illuminant un semiconducteur avec une lumière polychromatique, celle-ci n'est absorbée qu'à certaines fréquences bien précises et inférieures à l'énergie du gap. Chacune de ces absorptions correspond à un niveau d'exciton d'énergie particulière.

Dans ce cas, l'électron restera lié à l'atome qui passera à un état excité. L'énergie d'excitation peut être transférée d'un atome à un autre et l'excitation peut se déplacer dans le cristal.

On a montré (I-15) qu'il est possible de produire des excitons dans un matériau semiconducteur avec une énergie d'excitation supérieure à l'énergie de la bande interdite (excitation non résonnante). Lorsqu'un électron et un trou ont été créés dans leur bande respective par absorption d'un photon, ils se déplacent rapidement vers leur état d'énergie minimale. L'un tend vers l'état d'énergie minimale de la bande de conduction et l'autre vers l'état d'énergie supérieure de la bande de valence. Toutefois ayant ainsi minimisé leur énergie individuelle, ils peuvent encore réduire leur énergie totale en s'associant pour former un exciton.

L'exciton est défini comme une quasi-particule. En effet, le dipôle qui le caractérise ressemble au point de vue énergétique à un atome d'hydrogène. Comme pour celui-ci, il existe une série de valeurs permises d'énergie de l'exciton, chaque valeur correspondant à un état excité particulier de la paire (e^- , h^+). Cette série converge vers une valeur limite de haute énergie égale à celle de la bande interdite du semiconducteur. L'expérience a largement confirmé ce point de vue, car il a été possible d'observer à la fois en absorption et en émission des spectres dus à l'exciton, qui ont la même structure que le spectre atomique de l'hydrogène. Cependant, l'énergie de liaison des excitons est environ cent à mille fois inférieure à celle de l'atome d'hydrogène, ainsi la distance moyenne entre les deux constituants est très supérieure au diamètre de l'atome. L'orbite d'un exciton couvre plusieurs mailles élémentaires du réseau cristallin. Par conséquent, aux températures ordinaires, les vibrations thermiques du réseau cristallin sont si violentes qu'elles cassent la liaison excitonique. Pour produire ces quasi-particules en assez grand nombre il est généralement nécessaire de refroidir le matériau à des températures proches du zéro absolu. Même dans ces conditions, un exciton ne subsiste pas indéfiniment, car à plus ou moins long terme l'électron retombe dans le trou de la bande de valence; un photon est émis lors de ce processus, appelé recombinaison. La probabilité de ce phénomène varie beaucoup d'un cristal à l'autre, elle dépend plus particulièrement de la présence d'impuretés. Dans les cristaux très purs, la durée de vie d'un exciton est généralement comprise entre la nanoseconde et la milliseconde. On peut remarquer que l'exciton étant un ensemble neutre, son apparition n'entraîne pas de photoconductivité.

I D-1c Influence des imperfections

La présence d'imperfections dans le cristal a pour résultat de rendre possible de nouvelles transitions d'électrons. Ces imperfections sont représentées par des niveaux caractéristiques qui pourront être dans la bande de valence, bande interdite et bande de conduction. Ces niveaux peuvent être plus ou moins larges.

- rôle dans l'absorption :

L'absorption de la lumière correspond aux échanges électroniques entre ces niveaux et les bandes de conduction ou de valence : transitions bande de valence \rightarrow niveau accepteur, niveau donneur \rightarrow bande de conduction.

- rôle dans la dissipation d'énergie :

Il peut arriver qu'un niveau M voisin de la bande de conduction ait la possibilité de recevoir des électrons provenant de cette bande, supposée partiellement remplie à la suite d'une excitation lumineuse préalable du cristal. Etant placés à une énergie moindre que le bas de la bande de conduction, les électrons pourront y descendre spontanément (avec émission de chaleur ou rayonnement I.R). Par la suite, deux possibilités d'évolution peuvent être envisagées :

- la transition (M \rightarrow bande de valence) est possible, auquel cas le niveau M agit comme un relais entre la bande de conduction et la bande de valence (désactivation par palier)

- la transition (M \rightarrow bande de valence) est interdite, dans ce cas M est semblable à un niveau métastable (niveau piège à électrons).

I D-1d Autres types d'absorption (I-12)

- absorption par porteur de charge libre : a lieu dans le cas de solide soumis à un champ électrique

- absorption par le réseau : l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau.

- ...

Cette énumération non exhaustive montre la sensibilité du spectre d'absorption à toute forme d'action extérieure susceptible de faire varier l'état des atomes du solide, des défauts et des vibrations du réseau. On doit donc s'attendre à ce que ce spectre d'absorption dépende de la température, du taux de dopage, de la pression (I-16), des champs électriques et magnétiques appliqués, ou de l'irradiation par des particules.

I D-2 DESACTIVATION DES ETATS EXCITES : DISSIPATION DE L'ENERGIE

Dans le paragraphe précédent nous avons vu les phénomènes primaires entraînés par l'absorption d'un photon par un solide. Nous allons maintenant essayer de cerner comment ces espèces excitées, situées à des niveaux d'énergie supérieurs (instables) vont pouvoir regagner un niveau d'énergie plus stable, qu'il soit identique à l'état initial (désactivation photophysique) ou non (désactivation photochimique).

I D-2a Retour a l'etat initial

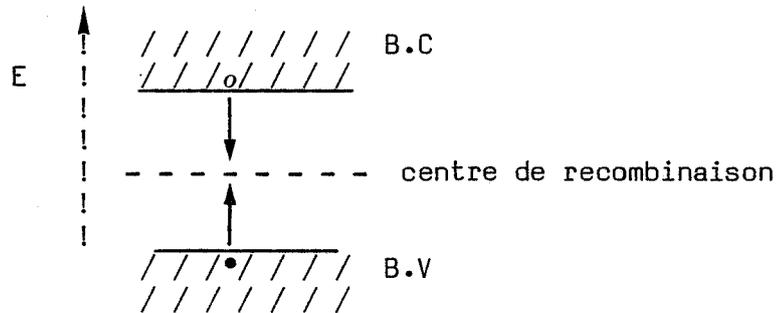
Dans presque tous les cas, une part ou toute l'énergie est dissipée en chaleur. Dans certains cas, malgré tout, une partie de l'énergie est réémise sous forme de rayonnement. On dit que le produit présente une luminescence. Ce terme est général, il englobe la fluorescence et la phosphorescence (I-4, I-14).

Les cristaux parfaits ne sont luminescents que de manière exceptionnelle : soit par recombinaison (probabilité très faible), soit par la présence d'excitons, ce qui est rare (I-15). Ainsi, la luminescence des cristaux réels chimiquement purs, est due essentiellement aux imperfections de leur réseau cristallin.

*Fluorescence

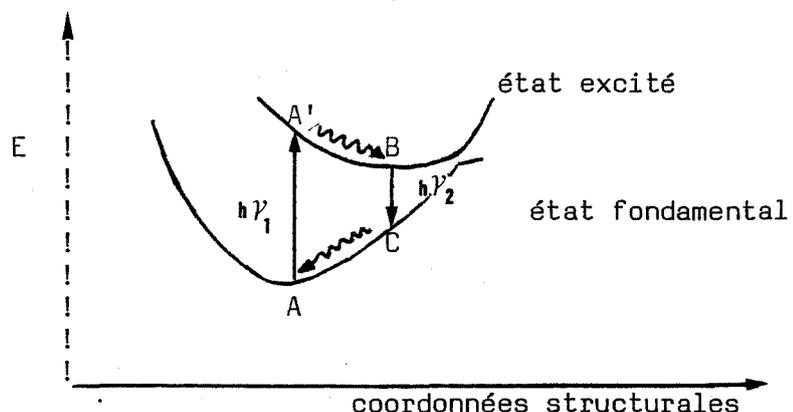
Il peut arriver que les transitions entre les bandes de valence et conduction, et un même niveau intermédiaire soient beaucoup probables que la transition directe. Certains pièges à trous ont une meilleure probabilité de piéger des électrons et facilite, ainsi, leur recombinaison avec une possibilité d'émission de lumière.

On représente souvent les centres de recombinaison par le schéma (I.2) suivant :



L'énergie du photon réémis est, en général, plus faible que celle absorbée. En d'autres termes la bande d'émission a une plus grande longueur d'onde que l'absorption (loi de STOCKES). En effet, si on prend en compte l'agitation thermique des atomes, du fait de l'action des phonons, l'atome ne se situe jamais réellement dans sa position d'équilibre.

Le diagramme, due à SEITZ (I-17) et VON HIPPEL (I-18), représente les valeurs de son énergie pour chaque coordonnée structurale, de la particule à l'état fondamental et à l'état excité, par des courbes à minimum (schéma I.3).



* Phosphorescence

"Un corps est phosphorescent quand, ayant absorbé de l'énergie qui l'a fait passer à un état excité, il ne peut restituer tout, ou une partie de cette énergie sous forme de lumière qu'en recevant un appoint d'énergie."

Ainsi, si une émission lumineuse est une phosphorescence et si l'on diminue suffisamment la température du corps émetteur protégé de toute lumière active, celui-ci cesse d'émettre à partir d'une certaine température limite, au dessous de laquelle il pourra conserver indéfiniment son énergie d'excitation. Ces états sont dits métastables.

Les pièges à électrons concernés sont de deux types :

- niveaux métastables d'ion étranger (atomique ou moléculaire) qui constituent le centre luminogène
- niveaux métastables créés dans le réseau du cristal de base par des défauts (lacune anionique, ...)

Dans ce dernier cas, une lacune anionique, par exemple, se comporte comme une charge positive et peut fixer un électron. Celui-ci sera piégé et ne pourra évidemment pas se libérer sans l'aide d'une énergie extérieure.

La profondeur du piège sera mesurée par la plus petite énergie (le plus généralement thermique) capable de libérer l'électron piégé.

C'est ce principe qui est mis en oeuvre dans la thermoluminescence (I-19), utilisée lors de l'étude expérimentale (chapitre III).

I D-2b Réactions photochimiques

L'étape d'absorption de la lumière aboutit à la création d'espèces promues à un niveau d'énergie supérieure au niveau d'énergie fondamentale. C'est seulement lorsque ces états excités évoluent vers des espèces différentes des produits de départ que l'on peut parler d'un processus photochimique.

On constate qu'un grand nombre de cristaux courants peuvent être décomposés en les exposant à une lumière intense : azotures, oxalates, sels et oxydes métalliques.

Le lien entre le comportement photochimique d'une substance et sa "biographie" (I-20); c'est-à-dire la nature et le nombre des imperfections du réseau, la facilité de réduction des cations qui le composent, la mobilité des trous et des électrons, la nature et le nombre de molécules adsorbées à la surface du solide, la stabilité du réseau des produits solides, a été mis en évidence par de nombreuses études. Ainsi l'élaboration d'un mécanisme est extrêmement délicat car de nombreux facteurs influent sur chaque résultat.

I D-2b 1 Théorie générale

Une réaction photochimique nécessite l'existence de porteurs pouvant transférer l'énergie du photon jusqu'au point du cristal où se produira la réaction. Les électrons, les trous, les excitons sont les porteurs les plus probables (I-20).

Il faut distinguer l'acte primaire de la lumière à la surface du solide, de la réaction observée par laquelle le défaut réagit. Si la première étape est maintenant admise, le devenir de l'espèce activée et son rôle dans la réaction est encore mal connu. Nous avons vu que lorsqu'un photon est absorbé par un cristal, le processus d'absorption

met en jeu une transition interbande (création de paire électron-trou), et / ou des centres d'imperfections (soit pour les transition, soit comme piège). Ces centres peuvent être des défauts ponctuels ou des impuretés.

Dans la bande de conduction l'électron peut se déplacer jusqu'à ce qu'il soit fixé par un centre piège. Le trou créé, peut se déplacer dans la bande de valence, jusqu'à ce qu'il rencontre un piège à trou. Généralement la mobilité du trou et la durée de vie sont considérablement plus faibles que celle de l'électron. Lorsqu'il y a production d'excitons par absorption de photons, ces excitons peuvent migrer, en transportant de l'énergie qu'ils libèrent par interaction avec un centre ou un défaut.

Mais le rôle des pièges est encore peu défini. Pour HERLEY et LEVY (I-11) ils ne serviraient que de lieu de recombinaison et par le dégagement de l'énergie stockée faciliteraient la réaction photolytique élémentaire. Pour d'autres, il semble que le piège participe directement à la création d'espèces réactives. C'est ce que nous allons essayer de cerner par les exemples suivants.

I D-2b 2 Exemples

Après avoir dégagé les principales caractéristiques de la formation de l'image latente en photographie nous verrons, à travers la décomposition photochimique des azotures métalliques, l'intérêt d'une étude de différents paramètres lors de l'élaboration d'un mécanisme photochimique.

Le mécanisme de formation de l'image latente en photographie est une illustration intéressante de l'évolution d'une théorie dans le domaine de la photochimie du solide minéral. Son application industrielle a suscité de nombreuses recherches et lui a valu une très grande avance dans l'élaboration de mécanismes cinétiques. Ainsi, ce processus sert souvent de base à l'interprétation de phénomènes dus à la lumière dans d'autres solides.

(1) Formation de l'image latente en photographie

Une émulsion photographique est composée de cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans une gélatine, qui, sous l'action de la lumière, passent sous forme activé. Le développement, au moyen d'un produit réducteur, transforme ces cristaux activés en argent métallique noir, plus rapidement que ceux non activés. L'halogénure n'ayant pas réagi est éliminé par fixage.

Toutefois si la photographie est connue depuis longtemps, le processus primaire de formation de l'image latente fait encore l'objet de nombreuses recherches en vue de déterminer le rôle de la gélatine, des défauts des cristaux etc...

Les halogénures d'argent sont photoconducteurs. En effet, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite (2,6 eV pour le bromure d'argent, soit une longueur d'onde de 475 nm) provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. En l'absence de piège, cet électron pourrait se déplacer dans le cristal, provoquer le passage d'un courant électrique, mais il n'y aura pas de formation d'image latente (I-21). Ainsi pour que le processus ait lieu il faut que cet électron soit piégé et que le piège soit suffisamment profond pour que le phénomène soit irréversible.

Suivant l'évolution de la théorie, les pièges envisagés ont été :

- des amas de sulfure d'argent (I-22) dus à la

sensibilisation par la gélatine. Mais, MITCHELL (I-23) a montré que l'image latente était constituée essentiellement d'argent métallique

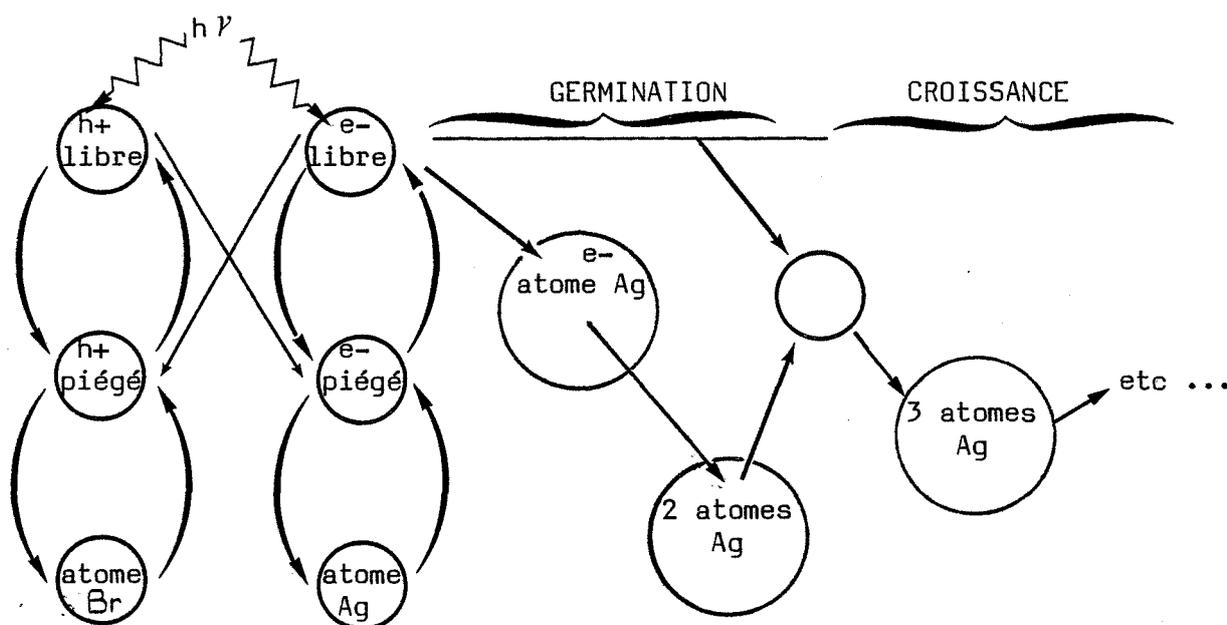
- des ions Ag^+ en excès à la surface, aux joints de grains et aux dislocations, placés en position interstitielle

- des régions de potentiel de surface positif, au voisinage des dislocations

- des sites anioniques vacants; les défauts de SCHOTTKY sont, en effet, prédominants dans les halogénures d'argent.

Même dans le cristal de bromure d'argent le plus pur, selon MALINOWSKI (I-24), les deux porteurs (e^- , h^+) sont fixés dans des pièges profonds au bout de 10^{-7} à 10^{-5} secondes après l'absorption. La probabilité de leur recombinaison est donc très faible. D'autre part, elle dépend de leur mobilité : celle-ci est de l'ordre de $75 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour l'électron (I-21) et $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour le trou positif. En ce qui concerne les trous, MITCHELL (I-23) avançait que la présence de la gélatine était nécessaire à leur piégeage définitif. Mais MALINOWSKI (I-24) a montré que leur durée de vie, dans des petits monocristaux, est extrêmement sensible à la présence d'impuretés dispersées dans le réseau. Il pense donc qu'elle est largement plus faible dans un cristal de pureté courante et que le rôle de la gélatine ne se situe pas là.

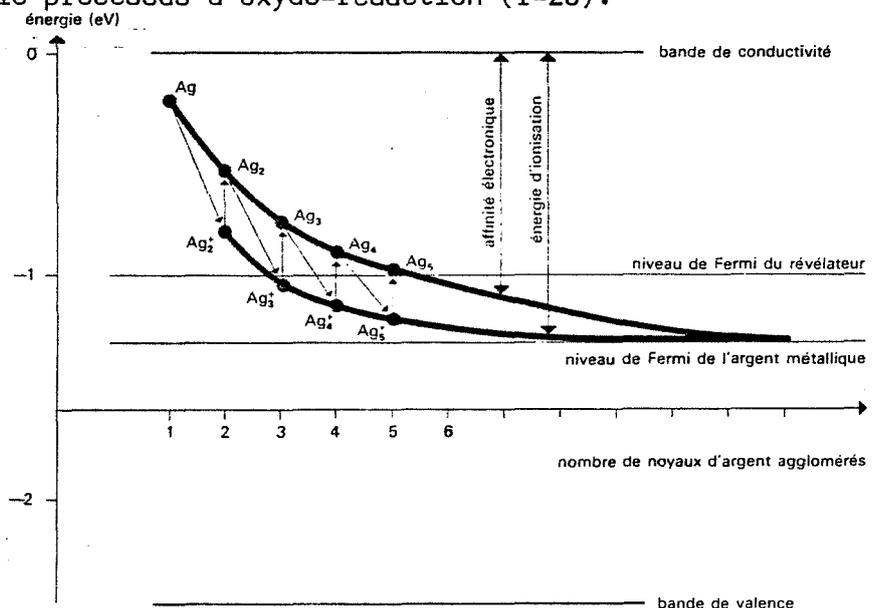
Le modèle théorique présenté par HAMILTON (I-25) est très intéressant car il prend en compte la durée de vie de chacune des espèces et la concurrence de chacun des processus (schéma I.4).



La neutralisation des trous positifs se ferait, par l'intermédiaire de lacunes d'ion positif, créant un centre V (lacune + h^+) et pouvant réagir avec un ion bromure pour donner un atome de brome. Celui-ci est fixé par réaction avec la gélatine, choisie, entre autre, pour cette propriété.

D'autre part, la capture d'un électron, par un piège rend celui-ci plus négatif. Il peut donc attirer et réagir avec un ion interstitiel Ag^+ , mobile. Il y a formation d'un atome d'argent et le piège recouvre sa charge initiale. Cette étape correspond à un accroissement de la profondeur du piège et de la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège (environ 8 secondes). Ces deux facteurs (profondeur, durée) sont favorables pour piéger un deuxième électron qui sera neutralisé par un deuxième ion argent, etc. Ce n'est qu'après la fixation de trois

atomes que l'énergie est suffisante pour catalyser le développement pour un révélateur normal. La croissance ou la décomposition de l'image latente est par ailleurs, suivant l'hypothèse de BAYER et HAMILTON, liée à l'affinité électronique (probabilité de piéger un électron) et à l'énergie d'ionisation (perte d'un atome d'argent). Le rapport de ces deux niveaux énergétiques par rapport au niveau de FERMÍ du révélateur règle le processus d'oxydo-réduction (I-26).



shéma I.5 : HYPOTHESE DE TRAUTWEILER (I-27)

Toutefois la nature des pièges n'est pas encore déterminée à coup sûr; de nombreuses théories s'opposent encore à ce sujet. Pour HAMILTON (I-25) il semble suffisant que l'électron soit piégé par une dislocation pour qu'il puisse attirer un ion Ag^+ interstitiel par attraction coulombienne. Mais MITCHELL (I-28) a démontré par des méthodes de thermodynamique-statistique, que des pièges plus profonds sont nécessaires pour piéger définitivement un électron; des amas d'argent chargés positivement initialement présents dans le cristal seraient les plus probables.

Avant ce piégeage définitif, les porteurs peuvent passer plus de 99% du temps dans des pièges peu profonds dont ils sont chaque fois libérés par agitation thermique.

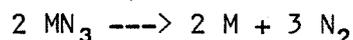
(2) Décomposition des azotures

métalliques

Ces produits ont été très étudiés (I-29 à 42) du fait de leurs propriétés explosives et leur analogie avec les halogénures correspondants.

On veut montrer, par cet exemple, comment les études en fonction de la longueur d'onde, de l'intensité lumineuse et de la photoconductivité permettent de justifier un mécanisme.

La réaction globale s'écrit :



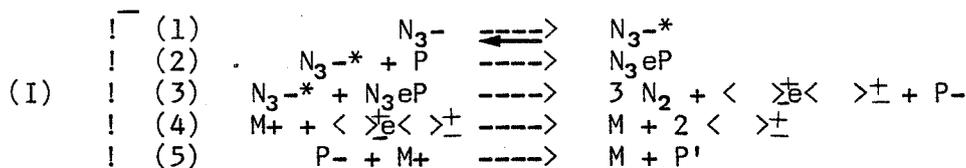
où M = métal

La proportionnalité entre la vitesse de dégagement d'azote et le carré de l'intensité lumineuse, a suggéré à THOMAS et TOMPKINS

(I-31), pour les azotures de barium, un mécanisme bimoléculaire mettant en jeu deux excitons. Mais des études plus récentes ont montré que le processus de photodécomposition des azotures devait être plus complexe.

JACOBS, SHEPPARD ET TOMPKINS (I-34) ont montré que la décomposition photochimique des azotures de sodium, potassium, barium et de plomb a une vitesse variable en fonction du temps. L'évolution générale présente 1) une période initiale à vitesse décroissante suivie par 2), une phase d'accélération (à l'exception de NaN_3), qui semble dépendre du domaine d'irradiation, puis d'un palier 3).

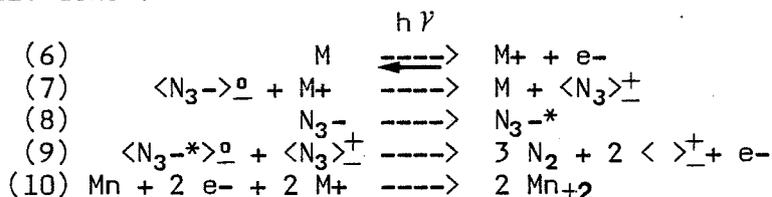
La période à vitesse décroissante, a été attribuée (I-33) à la consommation de défauts initialement présents dans le produit selon (I-37) :



où P : piège
 P' : piège différent car il est associé à deux lacunes
 M : métal
 e : électron
 N^{-*} : ion excité
 < >_± : lacune anionique

C'est l'absence de photoconductivité des azotures qui a fait envisager à TOMPKINS (I-31) la formation d'excitons (étape 1). Ce processus entraîne la création de germes métalliques par consommation des pièges et dont l'épuisement devrait provoquer l'arrêt de la réaction après une certaine durée d'irradiation, ce qui n'est pas le cas. Il y aurait donc un, ou plusieurs processus permettant la poursuite de la réaction et même son accélération. Les auteurs (I-33, I-37) ont tout d'abord envisagé un phénomène de photoémission d'électrons de l'aggrégat métallique. Toutefois, les résultats de PAI VERNEKER montrent que NaN_3 , KN_3 et $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ irradiés avec des longueurs d'onde de 1849 Å et 2537 Å présentent une période d'accélération alors que dans les mêmes conditions $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ et AgN_3 n'en présentent pas. Or le travail d'extraction de chacun de ces métaux est tel qu'une longueur d'onde de 1849 Å est suffisante pour initier ce processus. Par contre les potentiels d'ionisation de chaque atome métallique ont des valeurs telles qu'une irradiation de cette même longueur d'onde pourra ioniser les atomes de sodium, de potassium et de barium mais pas ceux de plomb et argent.

On aurait donc :



Mn : aggrégat métallique

Selon PAI VERNEKER (I-38) cette compétition de deux processus,

dont la prédominance serait liée à la longueur d'onde, expliquerait la variation de la relation entre la vitesse et l'intensité lumineuse.

En effet, on observe que :

$$- \text{ pour } 2550 < \lambda < 3890 \text{ \AA} \quad R \propto I^2$$

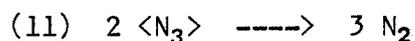
alors que pour :

$$- \quad \lambda > 3500 \text{ \AA} \quad R \propto I$$

pour un sel pré-irradié par un flux U.V. total. En effet pour de grandes longueurs d'ondes on n'a que le mécanisme (I). Les germes de métal sont présents en grand nombre et les trous sont créés avec une vitesse beaucoup plus rapide que les ions excités. Le processus bimoléculaire de décomposition des ions azotures excités (3) a lieu mais avec une très faible efficacité. Sa vitesse de déroulement est limitante. Le mécanisme correspond donc à une décomposition dont la vitesse est proportionnelle à I.

L'influence de l'interruption de l'éclairement a été expliquée. Les étapes (7) et (9) continuent à se produire par l'activation thermique.

Les trous positifs peuvent réagir entre eux selon (11).



La réaction se poursuit donc provoquant le grossissement des amas métalliques. Ainsi la vitesse de réaction "sombre" est nulle pour un sel non irradié (pas germes métalliques) et elle augmente continuellement jusqu'à un maximum atteint lorsque le produit a été irradié jusqu'à la période 3) de vitesse constante pour la photolyse. Enfin, si l'on compare l'énergie d'activation des processus photochimiques et thermiques on trouve des valeurs très différentes :

$$(I-31) \quad - E_{\text{phot}} = 4 \text{ à } 8 \text{ kcal/mole (azoture de barium)}$$

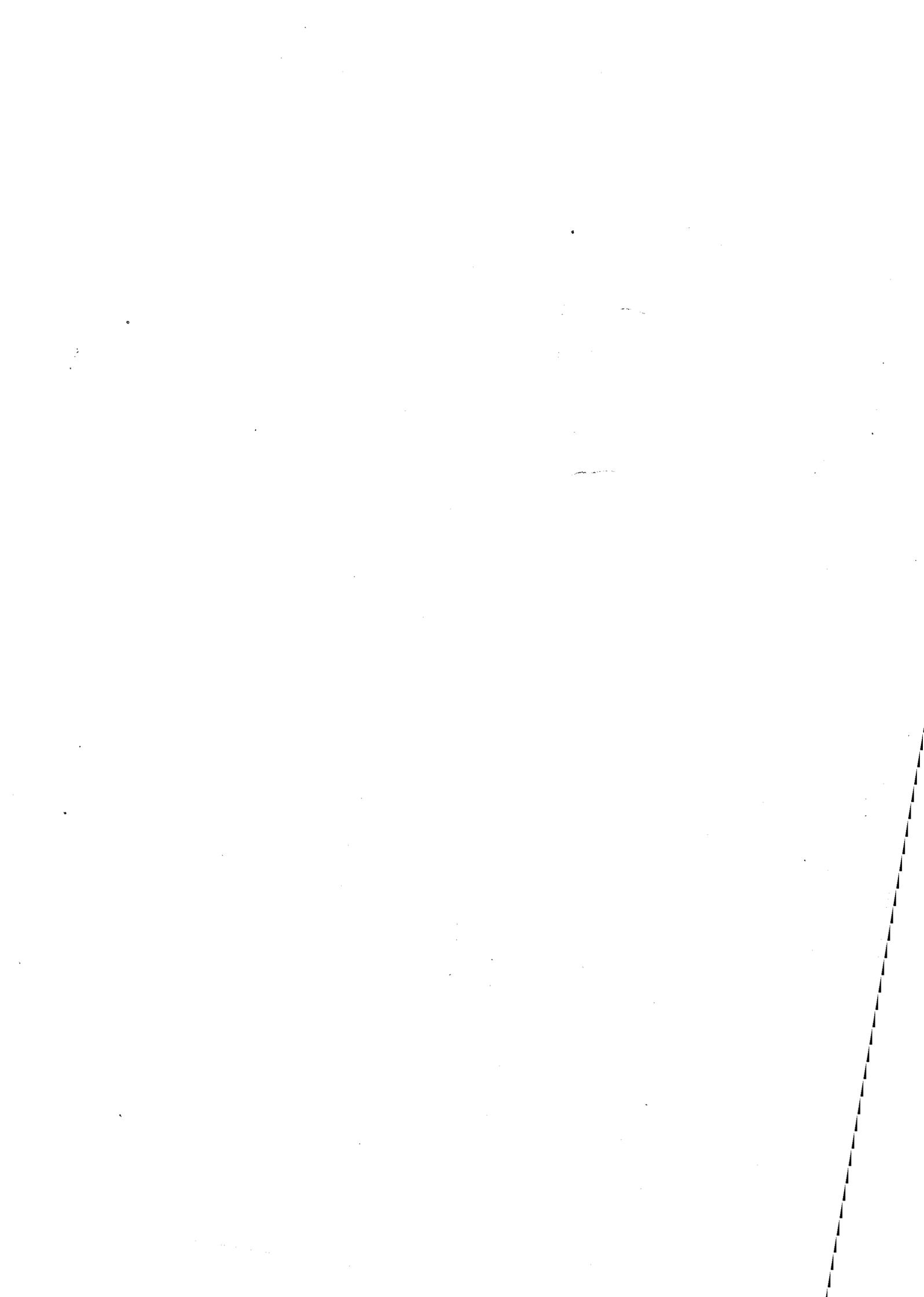
$$(I-32) \quad - E_{\text{therm}} = 145 \text{ kcal/mole} \quad (\quad " \quad " \quad ")$$

En effet les transitions électroniques ne peuvent avoir lieu pour le processus thermique que sous l'influence de l'agitation phonique, ce qui sous-entend qu'une variation de température aura, dans ce cas, une influence beaucoup plus grande sur la vitesse de décomposition.

I E - CONCLUSION

Il ressort de cette étude que les réactions photochimiques mettent en jeu, des mécanismes électroniques et se produisent sur certains sites ou défauts du cristal, lorsqu'ils sont excités. Il apparaît, de plus que certains de ces sites de décompositions peuvent être formés à partir de "précurseurs" (pièges, défauts) qui sont consommés au cours de la réaction.

Toutefois, il faut remarquer que si les études cinétiques ont permis de proposer des mécanismes réactionnels, il est absolument indispensable, pour les valider, de justifier expérimentalement et théoriquement, les modifications de l'état solide que requièrent ces mécanismes. Ainsi l'élaboration des mécanismes de réactions photochimiques nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques d'études de l'état solide : photoconductivité, photo-adsorption, mesure de la mobilité des ions, détection des imperfections du cristal....



CHAPITRE II

CHAPITRE II : APPAREILLAGE

Un appareillage permettant l'étude de processus photochimiques est composé de trois parties distinctes:

- la source d'irradiation,
- la cellule d'irradiation, et donc de réaction,
- le système de contrôle de la réaction.

Ainsi, lorsque l'on envisage la conception d'un réacteur photochimique, on doit tenir compte à la fois des contraintes imposées par le système d'irradiation (longueur d'onde, intensité, trajet du faisceau,...) et celles imposées par le dispositif expérimental de mesure choisi pour suivre l'évolution de la réaction. La cellule d'irradiation est le siège de toutes ces contraintes et sa réalisation a donc une très grande importance.

Nous consacrerons la première partie de ce chapitre à l'étude bibliographique des techniques actuellement à la disposition des photochimistes, en essayant de dégager leurs conditions d'emploi, les avantages et les inconvénients de chacune d'elles.

Dans une seconde partie, nous montrerons pour quelles raisons nous avons choisi l'analyse thermogravimétrique et comment nous avons pu l'adapter à l'étude de cinétiques photochimiques. Puis nous ferons une description plus détaillée de l'appareil que nous avons réalisé et présenterons ses conditions d'utilisation ainsi que ses propres limites.

II A- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDES CINETIQUES DE REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DES SOLIDES

II A-1 SOURCES LUMINEUSES

A l'heure actuelle, les photochimistes ont à leur disposition toute une gamme de sources permettant, pour ainsi dire, de couvrir la totalité du spectre.

Le choix de la source est dicté par le type de réaction envisagée. En effet, selon la loi de GROTHUS, il est nécessaire d'adapter le système d'irradiation à la zone d'absorption du produit étudié. Nous ne voulons pas entamer une discussion sur les sources existantes qui ne saurait avoir un intérêt ici, mais certains critères de choix peuvent être présentés.

Bien que la limite ne soit pas très nette nous avons distingué trois groupes (II-1, II-2, II-3, II-4) :

- sources à spectre continu (la bande d'émission sur une région considérée est ininterrompue et ne présente pas de raies fines)
- sources à spectre de raies
- sources à spectre à fond continu avec raies caractéristiques.

* Sources à spectre continu :

Les sources à spectre continu les plus courantes sont les lampes à incandescence, qui émettent des radiations dues à la vibration des liaisons de type moléculaires dépendant essentiellement de la température, de la surface et de l'émissivité du produit. Toutefois de

telles sources sont plus adaptées aux irradiations visibles ou proches-I.R. En effet, d'après les lois du corps noir, il faudrait produire des températures très élevées pour obtenir une émission d'origine thermique qui soit utilisable dans l'U.V, ce qui est très difficilement réalisable avec les lampes à incandescence où la température ne dépasse pas 3000°K. Pour des sources continues dans l'U.V on emploie plutôt des lampes à décharge dans l'hydrogène ou l'hélium, à haute pression.

* Sources à spectre discret :

La radiation est due à l'émission caractéristique de structures atomiques, ou moléculaires excitées, en principe à l'état gazeux, par une flamme ou une décharge électrique.

Ainsi la longueur d'onde d'émission, qui est en fait la raie de résonance du produit, dépend uniquement du gaz utilisé et est fixe. Pour cette raison, ces sources sont très utilisées pour la calibration d'instruments de mesure spectrale.

Bien qu'il existe quelques sources à spectre continu, à décharge haute pression (hydrogène ou hélium), le nom de lampe à décharge est plus communément appliqué dans le cas de gaz à basse pression (une dizaine de Torr maximum). La distance entre les électrodes peut atteindre plusieurs mètres. La faible pression et la faible température (ambiante) permettent l'obtention de raies très nettes, elles sont donc extrêmement résolutive, mais à part quelques modèles commerciaux, leur technique est souvent délicate et leur intensité d'émission est faible (Ex: lampe au mercure : raie concentrée à 253,7 nm et 185 nm, voir tableau II.1).

Les lampes à étincelles fournissent elles aussi un spectre de raies, mais du constituant des électrodes. Elles ne sont utilisées qu'en spectroscopie et constituent le moyen le plus énergétique d'obtention des spectres atomiques et ioniques.

* Fond continu avec raies

caractéristiques :

Les sources U.V sont le plus souvent des arcs électriques dans des atmosphères de xénon ou de mercure. Ces sources opèrent à très haute pression, produisant une lumière très intense et très concentrée.

Les sources à arc électrique possèdent un très grand nombre d'applications liées à la grande variété des conditions de fonctionnement (la variation de la tension d'alimentation de la densité de courant, de la pression et de la composition chimique de l'atmosphère ambiante). La distribution spectrale des lampes, à haute pression, consiste en des raies de résonance superposées aux radiations thermiques continues provenant de l'incandescence du plasma. La lampe au xénon fonctionne à une température équivalente de 6000°K et présente un spectre concentré dans le visible. Quant aux lampes au mercure, contrairement à celles de même type mais à basse pression, leur raie 253,7 nm est totalement réabsorbée et l'émission est concentrée dans les longueurs d'onde U.V-visible.

Depuis une quinzaine d'années un nouveau type de source est en plein développement : le laser. Toutefois, comme il est indiqué dans le tableau II.2 (II-4, II-5, II-6) on constate que, même actuellement, peu d'entre eux peuvent fournir une lumière ultra-violette et encore moins une gamme de longueurs d'onde variables.

Malgré le développement récent de lasers accordables, permettant de

Tableau II.1 : Lampe à vapeur de mercure

! caractéristique! ! (pression)	! puissance! ! (Watts)	! taille de la ! source (mm ²)	! utilisation courante !
! faible pression !	! 5 !	! 150 !	! spectroscopie ! ! raie 185 et 254 nm !
! pression moyenne !	! 40 !	! 120 !	! source ponctuelle ! ! (optique) !
! très haute ! pression	! 200 !	! 1,2 !	! spectre U.V-visible ! ! presque continu !

Tableau II.2 : Lasers

! type de laser ! ! = milieu ! ! amplificateur !	! méthode d' ! excitation !	! Puissance ! ! émise !	! Caractérisation du ! ! rayonnement !	! Continu ! ! ou ! ! Pulsé !
[gaz] CO ₂	! électrique !	! 5 - 80 W !	! I.R. lointain ! ! (λ = 10600 nm) !	! C et P !
N ₂	! " !	! 100mW à 100kW !	! (λ = 3371 Å) !	! P = 10 ⁻⁷ sec !
argon	! " !	! 1 - 100 W !	! visible bleu à vert ! ! (λ = 488 à 514 nm) !	! C !
krypton	! " !	! !	! visible jaune rouge ! ! (λ = 647 à 676 nm) !	! !
Helium-néon	! électrique !	! 1 - 100 mW !	! rouge (633 nm) !	! C !
Helium- cadmium	! électrique !	! 1 W !	! 442 et 325 nm ! ! finesse de raie !	! !
[solution] Laser à colorant	! laser à ! argon !	! 100 mW !	! ajustable ! ! 330 - 1175 nm ! ! 520 - 700 nm !	! P = 10 ⁻⁸ ! ! à 10 ⁻¹² ! ! C !
[solide] néodyme-Yag (yttrium et aluminium dopé au néodyme)	! optique ! ! (flash ou ! ! lampe à arc) !	! 20 - 100 W !	! I.R. proche ! ! (λ = 1060 nm) !	! = 10 ⁻⁸ ! ! 10 ⁻¹¹ !
rubis	! optique ! ! (tube à éclair) !	! 100 W !	! visible rouge ! ! (λ = 694,3 nm) !	! !
semiconducteur Arsenic- gallium	! électrique !	! 1 - 15 W !	! 840 et 900nm !	! C ! ! et ! ! P = 10 ⁻⁷ !

faire varier la longueur d'onde d'irradiation et l'apparition de lasers U.V., cette technique reste encore très sophistiquée, d'une mise en oeuvre assez lourde; et dans le domaine précis de l'U.V réservé à des spécialistes (II-6). Toutefois beaucoup de recherches sont faites et ce matériel évolue très rapidement.

II A-2 CELLULE D'IRRADIATION

La conception de la cellule d'irradiation a une grande importance car sa géométrie et sa constitution doivent être compatibles avec le système d'irradiation et l'appareillage de mesure. En effet, que cela concerne le dimensionnement ou la matière employée, la cellule doit permettre une irradiation suffisante de l'échantillon, tout en autorisant si les méthodes d'analyse et la réaction elle-même, l'exigent, l'établissement d'un vide poussé ou de températures convenables.

En règle générale, elles sont faites en pyrex pour des irradiations ne descendant pas en dessous de 300 nanomètres et en quartz pour celles jusqu'à 200 nm.

II A-3 SYSTEME DE MESURE

La plupart des travaux consacrés à l'influence d'un rayonnement lumineux sur les propriétés réactives d'un solide, portent sur des réactions solide-gaz (photodésorption, photodécomposition...). Ainsi les transformations provoquées au sein du solide par l'action de la lumière peuvent être mises en évidence, soit par des méthodes directes (c'est-à-dire d'analyse du solide lui-même : la mesure de la conductivité, du potentiel de surface...), soit par des méthodes indirectes (concernant le gaz mis en jeu : mesure manométrique, spectrométrie de masse...).

Les techniques étant nombreuses, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux méthodes permettant une étude in situ des réactions photochimiques.

II A-3a Etude du solide proprement dit

Peu de techniques expérimentales permettent de suivre en continu l'action de la lumière sur des solides minéraux. Notre étude bibliographique en révèle principalement trois, qui sont diversement utilisées. Les mesures portant sur la phase gazeuse sont beaucoup plus couramment employées. Ces méthodes d'étude du solide sont essentiellement adaptées à des réactions de surface (adsorption, catalyse...) et sont le plus souvent qualitatives.

II A-3a-1 Mesure de la conductivité électrique du solide

La lumière ayant une action directe au niveau électronique, de nombreux auteurs ont pensé enregistrer l'évolution du nombre de porteurs de charge au sein du solide. Le principe de cette méthode est basé sur la création, par l'irradiation, de paires électron-trou dans le solide, les charges ainsi formées peuvent réagir individuellement avec des espèces adsorbées, ce qui entraîne une modification du nombre de porteurs de charge à la surface du solide et donc de la conductivité électrique du produit.

La mesure de la conductivité superficielle d'échantillons pulvérulents est une méthode de mesure délicate tant au plan pratique

que théorique. En effet, il est impossible de connaître d'une manière même qualitative la fraction de l'échantillon impliquée dans le processus de mesure, de même, il existe toujours une part de la conductivité assurée par une zone du solide non intéressée par l'expérience (zone non irradiée, ou non sensible à l'adsorption). Ainsi, cette technique donne d'excellents résultats lorsque l'on s'intéresse à l'évolution des propriétés d'un échantillon au cours d'une expérience, mais doit être utilisée et analysée avec beaucoup plus de précautions lorsqu'il s'agit de comparer des échantillons.

Cette méthode est relativement employée, le produit pouvant être laissé sous forme pulvérulente (II-7) ou pastillé (II-8, II-9).

On peut noter que, compte-tenu des restrictions faites précédemment sur la reproductibilité de cette méthode, elle est souvent utilisée couplée à d'autres techniques d'analyse (II-9, II-10) par exemple on peut suivre (II-11) simultanément la réaction gazeuse provoquée par le photocatalyseur (TiO_2) et la variation de sa propre photoconductivité, ce qui permet ainsi de comparer l'activité photocatalytique du produit à sa photoconductivité. J.R MARTIN (II-7) compare quant à lui les résultats de cette méthode à ceux obtenus par mesure du potentiel de surface et spectrométrie de masse.

II A-3a-2 Mesure du potentiel de surface

La mesure de la variation du potentiel de surface d'un solide, permet de caractériser l'état de surface du produit, sa capacité d'adsorption et l'état électronique des molécules adsorbées.

Malgré un emploi délicat, cette méthode peut fournir des renseignements importants sur la cinétique des réactions étudiées, en donnant des informations sur les échanges électroniques mis en jeu au cours du processus photochimique; c'est pourquoi elle est souvent utilisée en complément d'études de photocatalyse.

Par cette technique, on a (II-12, II-13) mis en évidence le changement de potentiel de surface de ZnO sous irradiation. J.R MARTIN (II-7), a complété ces résultats, sur TiO_2 , par des expériences de conductivité et de spectrométrie de masse, il a envisagé deux effets compétitifs sous irradiation U.V :

- photoadsorption de O_2^- (espèce faiblement chargée)
- photodésorption de O^- (espèce activée)

Toutefois cette technique, tributaire de la stabilité de l'électrode de référence, est d'un emploi délicat.

II A-3a-3 Mesure du pouvoir de réflexion diffuse

Cette technique est utilisée pour déterminer le spectre d'absorption de produits qui non seulement absorbent les radiations qui les frappent, mais les diffusent dans tout l'espace et pour lesquels les méthodes classiques de spectroscopie (transmission) ne peuvent être employées (II-14). Son principe (II-15) consiste à comparer le spectre diffusé par l'échantillon à celui d'une référence qui n'absorbe pas.

Mais jusqu'à présent elle restait peu employée pour des solides pulvérulents car la "réflexion de surface" (ou réflexion spéculaire) due aux faces des cristaux, perturbe les résultats. En effet, cette dernière est, entre autre, fonction de la taille des particules.

Toutefois cette composante perturbatrice peut être éliminée en dispersant l'échantillon dans le produit de référence dans une proportion de 10^{-4} molaire (II-16).

Cette méthode présente un grand intérêt qualitatif et quantitatif. Toutefois, bien que commercialisée, elle est souvent réservée aux spécialistes (II-17).

IIA-3b Etude de la phase gazeuse

Nous avons constaté dans le paragraphe précédent que les méthodes permettant une étude directe des propriétés du solide, actuellement employées, sont peu nombreuses et souvent difficiles à mettre en oeuvre. Ainsi pour les réactions mettant en jeu des gaz : adsorption, désorption ou même oxydation et décomposition... on préfère souvent étudier l'évolution de la phase gazeuse par des techniques plus classiques et souvent plus facilement interprétables. On peut suivre ainsi l'évolution de la pression totale (méthode manométrique), de la pression partielle du gaz considéré (spectrométrie de masse) ou analyser la composition de la phase gazeuse (chromatographie, spectrométrie de masse).

Ces méthodes ont l'avantage d'être le plus souvent quantitatives et de permettre la détermination de la vitesse ou du degré d'avancement des réactions.

II A-3b-1 Méthodes manométriques

Il semble que cette méthode, qui consiste à enregistrer au moyen de jauges très sensibles la variation de la pression dans le réacteur, soit encore une des plus employées dans le domaine des photodécompositions de solides minéraux. En effet, elle est facile à mettre en oeuvre et donne de bons résultats pour des solides dont les propriétés physico-chimiques ne sont pas trop sensibles aux variations de la pression environnante. De nombreuses études ont été réalisées, et en particulier sur les photodécompositions d'azotures de différents métaux.

Cette technique n'est pas récente, car, dès 1950, THOMAS et TOMPKINS (II-18) présentaient grâce à elle le mécanisme de décomposition des azotures de Baryum sous irradiation et depuis un grand nombre d'autres azotures (II-19 à 25) ont pu être étudiés.

Par ailleurs, elle a pu être utilisée pour d'autres produits; ainsi (II-26) la différence d'adsorption d'oxygène sur l'oxyde de zinc (non stochiométrique soit par excès d'oxygène, soit par excès de zinc) a pu être mise en évidence, de même que la photoadsorption ou photodésorption d'oxygène à la surface de l'oxyde de titane hautement hydroxylé (II-27).

Cette méthode, bien que pratique, présente quelques inconvénients inhérents à son principe même. En effet, pour que la variation de pression soit significative, il faut que la pression initiale soit relativement faible, ou que la quantité de produit soit importante comparée au volume de l'enceinte. Ces deux conditions limitent les études en fonction de la pression, ou posent des problèmes de non homogénéité de l'irradiation. On peut ajouter, de plus, que les jauges les plus souvent employées, sont de type pirani, et que leur grande précision théorique est en fait entachée d'une erreur appréciable pour certains gaz par la non linéarité de leur réponse en fonction de celui-ci. Ceci est d'autant plus préjudiciable dans le cas de mélange.

De plus, il faut remarquer que la pression a souvent une très grande importance sur les propriétés des solides; ainsi sa variation

risque d'entraîner des modifications du réactif et de sa réactivité au cours de la réaction. C'est pourquoi la méthode a été améliorée, en évacuant le gaz formé au fur et à mesure de la réaction, et en le faisant passer sur une résistance calibrée. L'enceinte restant à pression constante, c'est la différence de pression sur la résistance qui permet d'obtenir la valeur du flux gazeux émis dans la cellule de réaction (II-28, II-29). Toutefois cette technique ne peut convenir dans le cas de mélanges gazeux.

II A-3b-2 Spectrométrie de masse

L'intérêt de la spectrométrie de masse est de permettre une analyse sélective et continue des gaz produits lors de la réaction. Ainsi, on peut avoir accès à : leur nature, la quantité de gaz concernée; et déduire la cinétique du processus mis en jeu. Cette technique offre une très grande sensibilité et est très adaptée à l'analyse de traces. C'est pourquoi, elle est le plus souvent utilisée pour des études de cinétique de photosorption : adsorption d'oxygène sur l'oxyde de zinc (II-12, II-30) ou sur l'oxyde de titane (II-7). Alors que les réactions de décomposition très vives risquent de saturer le détecteur.

Deux méthodes de travail sont actuellement utilisées :

* dans le premier cas :(II-7) la chambre d'ionisation du spectromètre est placée directement à l'intérieur de la cellule d'irradiation. Ceci présente l'avantage de permettre un suivi rigoureux des phénomènes très rapides mais impose plusieurs limitations aux conditions expérimentales d'un tel montage :

- Les mesures ne peuvent être réalisées que sous régime dynamique, afin de limiter la pollution de l'échantillon par le gaz carbonique et l'eau, formés et désorbés par le filament chaud de la sonde nue.

- Les phénomènes de photosorption ne peuvent être suivis que dans la gamme de pression d'utilisation du spectromètre de masse, c'est-à-dire entre 10^{-6} et 10^{-4} Torr.

- la sensibilité du spectromètre est faible, due à une plus forte pression résiduelle d'utilisation que dans le second cas. En effet, l'introduction de l'échantillon nécessite la rupture totale du vide, il faut donc : soit se contenter d'un vide peu poussé (10^{-4} Torr), soit faire des dégazages très longs (II-31), d'où un risque de modification de l'état du solide.

* dans le second cas : une canalisation est utilisée pour relier la cellule de l'échantillon au spectromètre. L'utilisation de deux groupes de pompage, permet le maintien du spectromètre de masse sous une pression résiduelle réduite, indépendamment de la cuve de l'échantillon.

De plus, ce montage peut être adapté, par l'utilisation d'un capillaire et d'un dispositif approprié d'introduction de gaz dans le spectromètre de masse, à l'étude de phénomènes sous pression atmosphérique (II-32).

II A-3b-3 Chromatographie

Dans le cas de réactions complexes donnant des mélanges gazeux plus ou moins faciles à analyser, certains auteurs utilisent la chromatographie, plus particulièrement en phase gazeuse, munie de détecteurs soit à ionisation de flamme (séparation des hydrocarbures),

soit à conductibilité thermique (détection de O_2 , CO_2 , H_2O , H_2 , ...).

Toutefois il faut remarquer que cette technique est d'un usage courant en photocatalyse (II-8, II-33, II-34, II-35) mais que dans le cas de réactions concernant plus particulièrement des échanges solide-gaz (photosorption, dégradation, ...) elle est encore peu employée, ceci étant probablement due à la faible quantité de gaz mise en jeu par ces dernières.

De plus, la chromatographie présente l'inconvénient majeur d'imposer une prise d'échantillon par prélèvement au cours de la réaction. Les tracés sont alors peu précis surtout dans le cas de cinétique rapide.

II A-4 ACCESSOIRES OPTIQUES

Les accessoires optiques utilisés en photochimie sont très peu nombreux. En effet beaucoup d'auteurs limitent le rôle de la lumière à l'activation des réactions, mais peu d'entre eux l'utilisent en temps que paramètre participant à l'étude.

Pour les études en fonction de longueur d'onde on emploie indifféremment des monochromateurs (II-11, II-20), ou de simples filtres (II-36, II-37) interférentiels ou colorés. Par contre l'emploi de filtre à eau est très fréquent (II-21, II-27), afin de limiter les risques d'échauffement parasite dus au rayonnement infra-rouge.

II A-5 CONCLUSION

Cette étude bibliographique a mis en évidence la variété importante d'appareillages existants du point de vue des sources lumineuses, mais aussi concernant les systèmes de mesure.

Toutefois les techniques actuellement utilisées (mesure de la variation de pression, photoconductivité, ...), bien que très instructives, ne peuvent toujours suffire à l'étude de cinétiques de réactions photochimiques, soit parce que les conditions d'emploi sont restrictives, soit parce que l'interprétation de leurs résultats est souvent délicate.

II B - PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL MIS AU POINT

Pour faciliter l'exploitation des données, il faut contrôler au maximum les paramètres non liés à la lumière, comme la pression, la température, la composition du mélange gazeux... Nous voulions de plus une méthode bien connue, afin que ses propres paramètres ne viennent compliquer l'approche du problème photochimique. C'est pour ces différentes raisons que nous avons pensé adapter une méthode thermogravimétrique à l'étude de cinétique de réactions photochimiques.

En effet l'A.T.G. est une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude cinétique de réactions où les échantillons solides connaissent des variations de masse. La température, la pression et la composition de l'atmosphère gazeuse peuvent être maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience. Et de plus, cette méthode, dont les caractéristiques, contraintes, conditions d'emploi et applications sont bien connues, donne un signal direct, continu et facilement analysable. Ainsi, différents systèmes hétérogènes ont pu être étudiés avec succès par thermogravimétrie.

Cependant la conception d'une microbalance n'est pas a priori favorable à l'aménagement nécessaire à une irradiation in situ de l'échantillon. Du fait de la puissance de la lampe et de la conformation du four, il est en effet inconcevable de placer la source à proximité immédiate de l'échantillon.

Le point délicat de ce projet était donc de faire parvenir un rayonnement, en partie ultra-violet, produit à l'extérieur de l'enceinte jusqu'à la nacelle placée dans la zone homogène du four et ceci sans perturber le fonctionnement de la thermobalance (mobilité du fléau, mise sous vide, échauffements parasites dus aux infra-rouges). La commodité d'emploi a été un des critères importants de la conception de cet appareil. En effet il semble évident que pour une bonne reproductibilité il faille limiter au maximum les réglages nécessaires à chaque manipulation. Ainsi, il fallait réaliser le montage optique le plus fixe possible, tout en gardant à l'esprit la nécessité de mobilité du four.

De plus nous avons voulu les systèmes d'irradiation et de mesure thermogravimétrique suffisamment indépendants pour permettre une grande souplesse dans l'intervention et la durée de la période d'irradiation, mais aussi suffisamment solidaires pour permettre l'enregistrement quasi-instantané des phénomènes photochimiques.

Afin de respecter les impératifs précédents, différents systèmes optiques ont été envisagés et nous les rappellerons brièvement.

II B-1 SOLUTIONS ENVISAGEES

II B-1a Fibre optique

L'emploi de fibres optiques semblait (figure II.1a), a priori, le plus simple et le mieux adapté à notre problème en permettant de conduire un faisceau lumineux d'un point à un autre sans trop de divergence, ni de perturbations. Mais les conditions rigoureuses de mise sous vide, de contrôle de l'atmosphère du réacteur et de température ne correspondaient pas à la conception des produits actuellement sur le marché. En effet, les fibres optiques transmettant l'U.V., sont formées de silice, entourée d'une gaine de polymères qui ne supporte pas des températures supérieures à l'ambiante et ne peut garantir une étanchéité correcte. Ainsi, dans les conditions technologiques présentes, cette conception a dû être abandonnée.

II B-1b Systèmes optiques à miroir

Ces systèmes classiques, tout d'abord écartés pour leur apparente difficulté de réglage, nous ont semblés finalement plus satisfaisants, n'ayant pas d'exigences particulières quant aux paramètres : pression et température. Deux solutions, dérivées des montages optiques des télescopes ont été envisagées :

- le système NEWTON, dont le faisceau est dévié par le miroir (figure II.1b)
- le système CASSEGRAIN, où le faisceau est dans l'axe du miroir (figure II.1c).

Dans les deux cas, le faisceau lumineux, initialement parallèle, est envoyé sur un miroir sphérique qui le focalise.

* Système NEWTON

En apparence le plus simple, car sa réalisation ne nécessitait qu'un

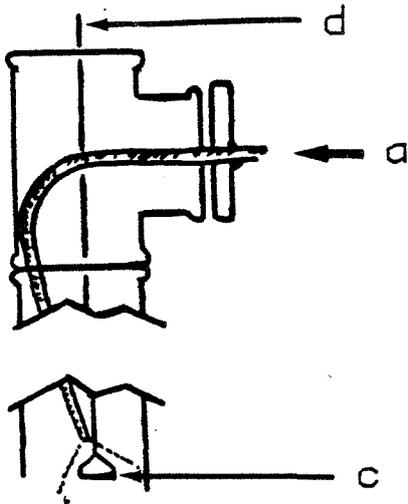


Figure II.1a :
Fibre optique

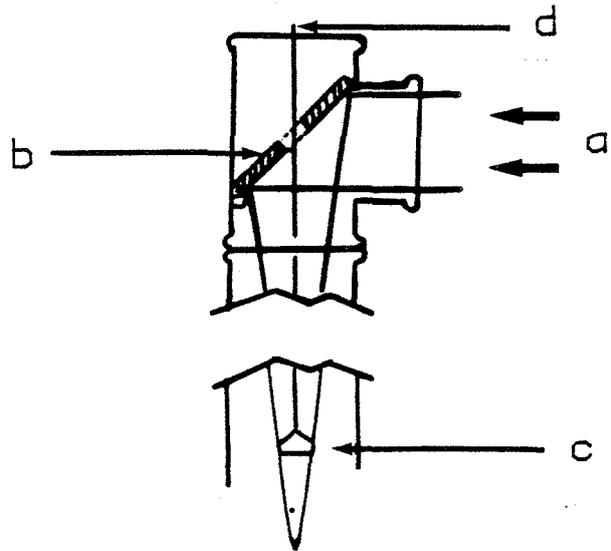


Figure II.1b :
Système "NEWTON"

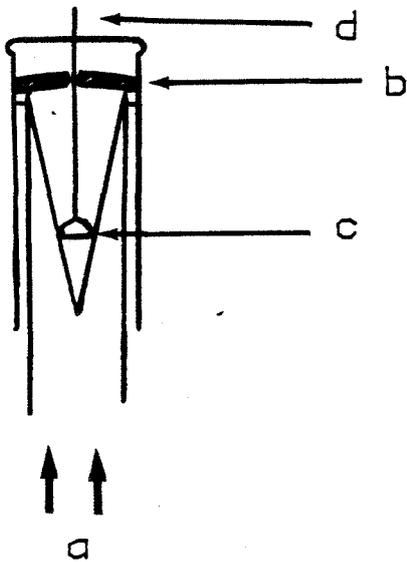


Figure II.1c :
Système "CASSEGRAIN"

- a - Source
- b - Miroir
- c - Nacelle
- d - Suspension

FIGURE II.1 :

Systèmes d'irradiation envisagés

seul miroir transformant le faisceau parallèle horizontal, fourni par la lampe, en faisceau vertical focalisé sur l'échantillon, mais son réglage s'est révélé très délicat. En effet, seul un miroir de focale relativement grande (360 mm) pouvait permettre la focalisation du flux lumineux sur la nacelle, or la moindre variation de l'inclinaison d'un tel accessoire se répercute de façon importante sur le déplacement latéral de l'image.

* Système CASSEGRAIN

C'est le système que nous avons retenu, car sa symétrie axiale simplifie considérablement les réglages; le flux lumineux parallèle entre alors par le fond du tube selon l'axe du miroir sphérique qui le focalise sur l'échantillon.

II B-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage ainsi réalisé se compose comme le montre les photographies (figures II.2 et II.3) d'une thermobalance classique d'une part, munie d'un système d'irradiation d'autre part.

II B-2a Système thermo gravimétrique

Le système de mesure (figure II.4) comprend :

- (1) la tête de balance
- (2) les suspensions et nacelles en quartz
- (3) les tubes en quartz
- (4) l'arrivée de gaz

Le contrôle de la pression résiduelle est effectuée avec une jauge de type pirani CN 101 ALCATEL; la mesure des pressions dans la zone de 0 à 1000 Torr est assurée par un manomètre à membrane (5) MEMBRANOVAC (LEYBOLD). La température du four symétrique SETARAM (6) est enregistrée par un thermocouple (7) relié, d'une part, à un programmeur-régulateur de température CERBERE (BARRAS-PROVENCE) et d'autre part, à un enregistreur deux voies, dont la deuxième voie reçoit le signal de masse de la thermobalance. Un système de vide primaire (pompe à palettes) et vide secondaire (12) (pompe à diffusion d'huile) permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-4} Torr.

II B-2b Système d'irradiation

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce paragraphe, une bonne reproductibilité de l'irradiation ne s'accomode pas de modifications incessantes du système optique.

Or, à chaque changement d'échantillon, il est nécessaire de descendre le four pour dégager la nacelle. Pour garder constant les chemins optiques, nous avons choisi de modifier le moins possible la configuration de l'ensemble lampe-tubes-four; pour cela, nous avons rendu le système d'irradiation solidaire du four. Comme le montre la figure II.3, la lampe est fixée sur une tablette (8), elle-même fixée au four.

La source utilisée est une lampe à arc, à vapeur de mercure haute pression, d'une puissance de 350 Watts. Son spectre d'émission s'étend de 250 à 600 nm (figure II.5). Elle est montée dans un boîtier spécial (9) conforme aux règles de sécurité pour l'utilisation de ce type de lampe.

La figure II.6 montre une description détaillée. La lampe (a) est placée dans son boîtier de protection (b), muni à l'arrière d'un

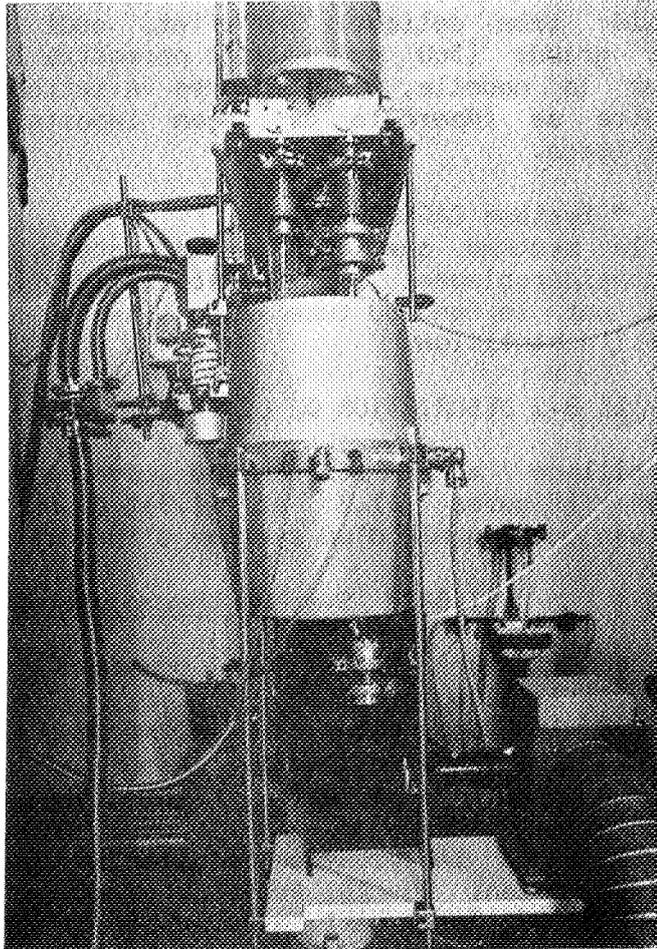


FIGURE II.2 :

Photographie de l'appareillage

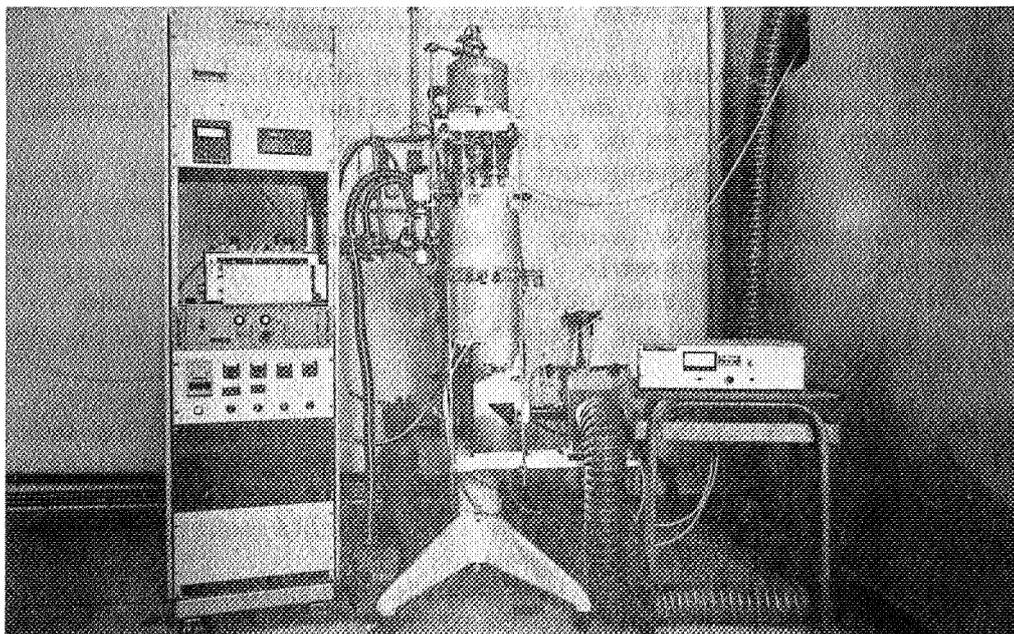


FIGURE II.3 :

Photographie de l'appareillage
réalisé avec le système de mesure

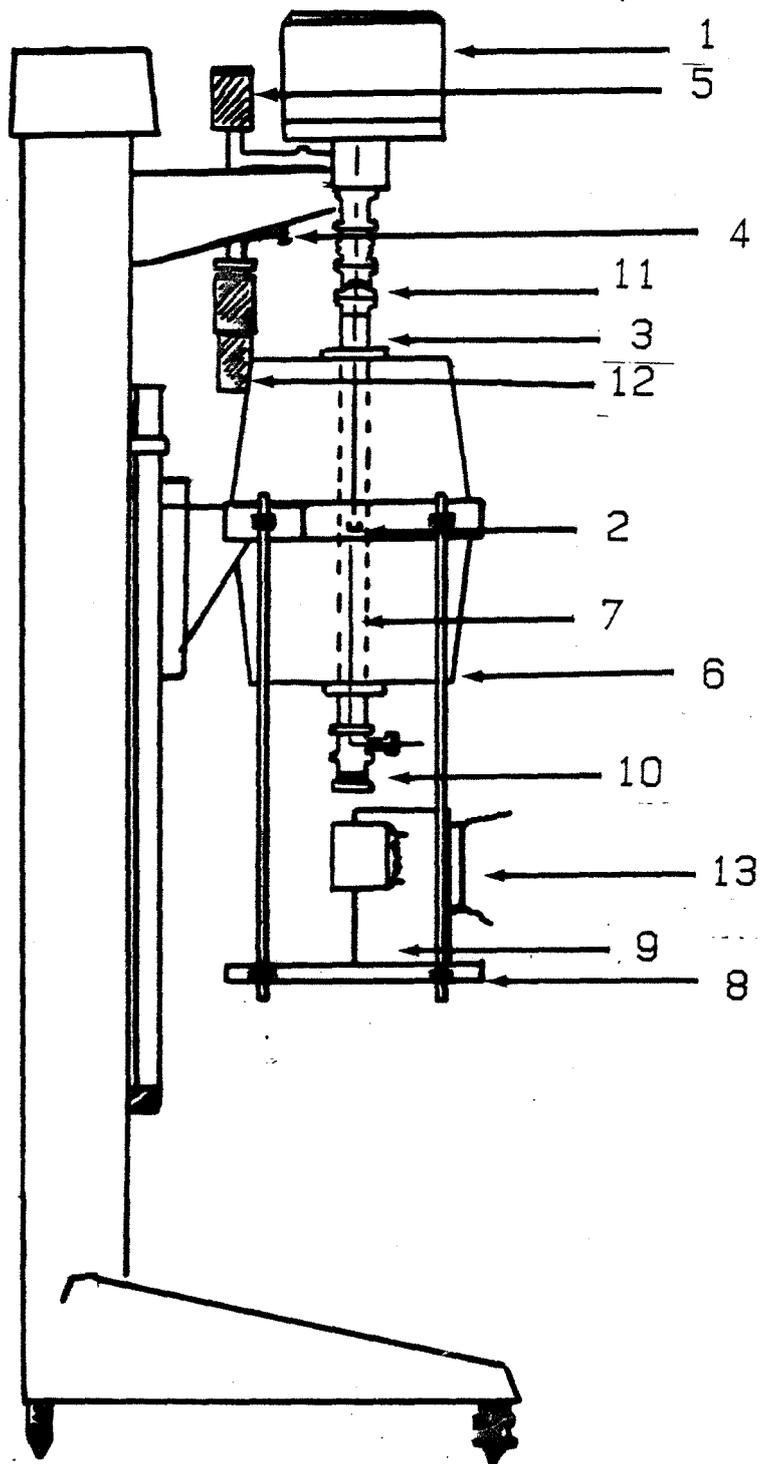


FIGURE II.4 :

Schéma général de l'appareillage
(référence dans le texte)

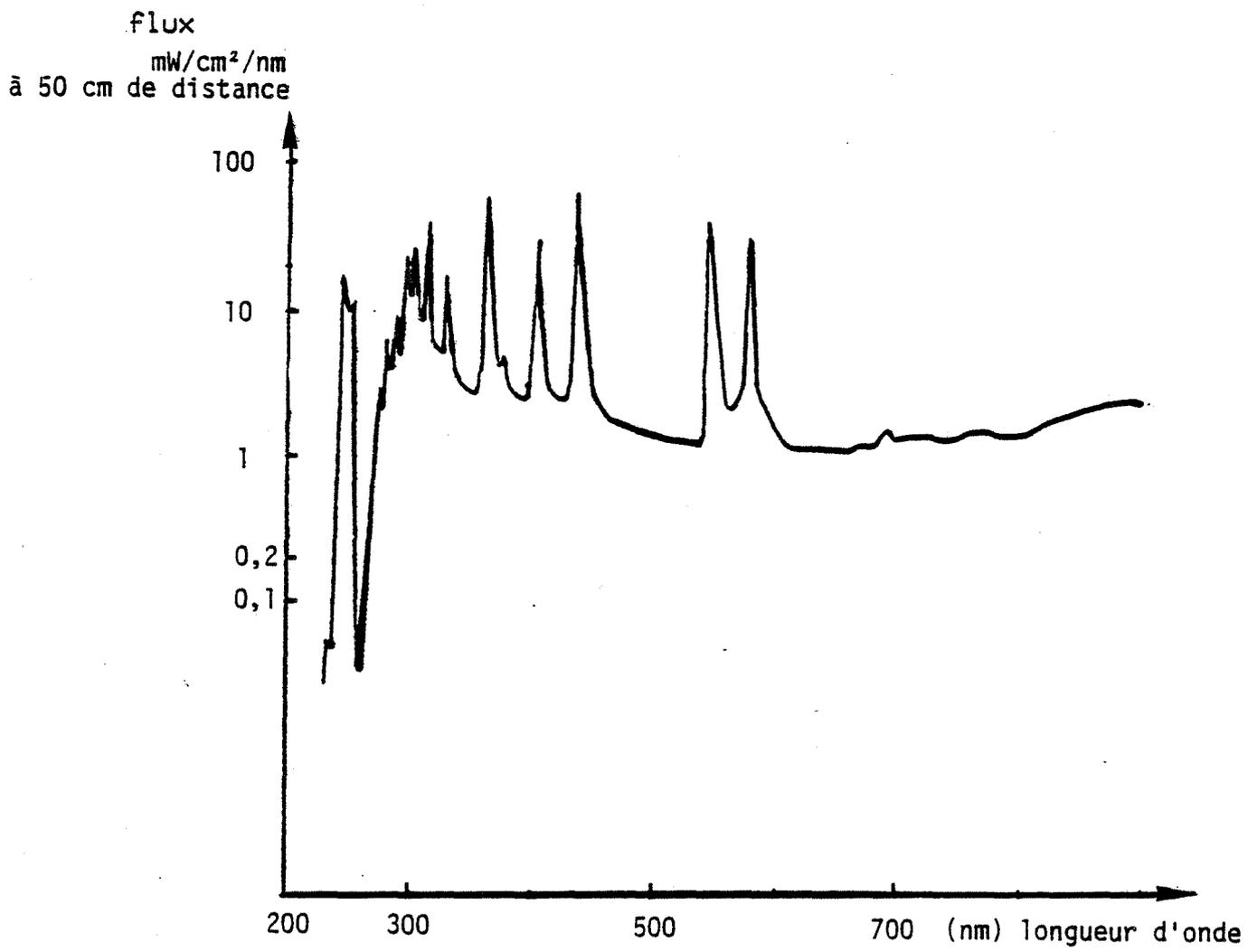


FIGURE II.5 :

Spectre d'émission de la lampe

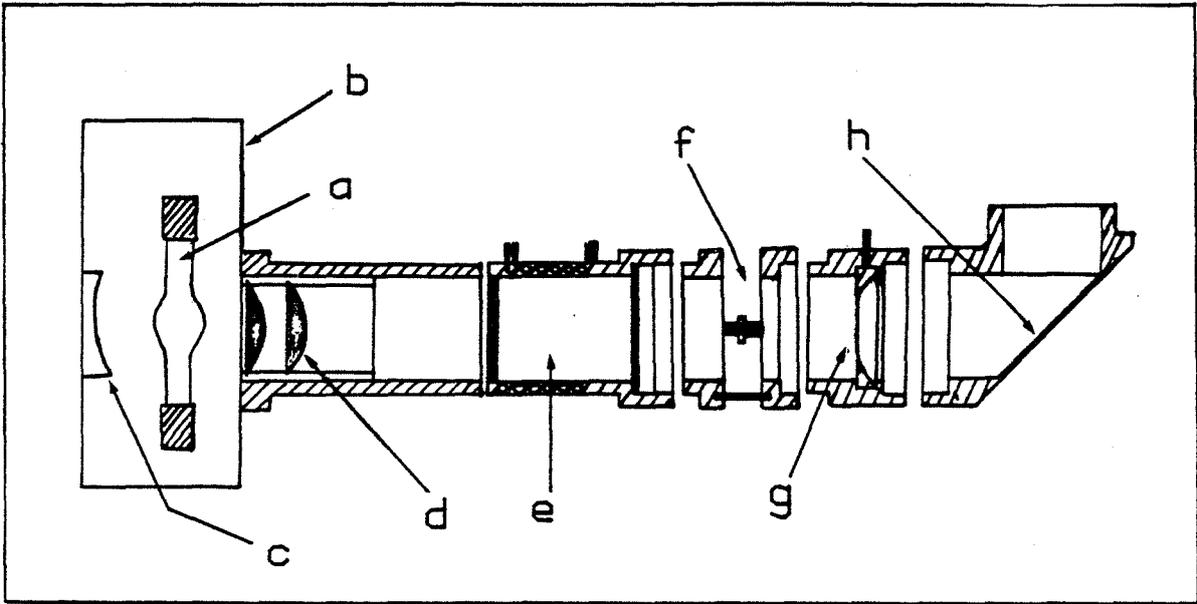


FIGURE II.6 :

Source et accessoires optiques
(référence dans le texte)

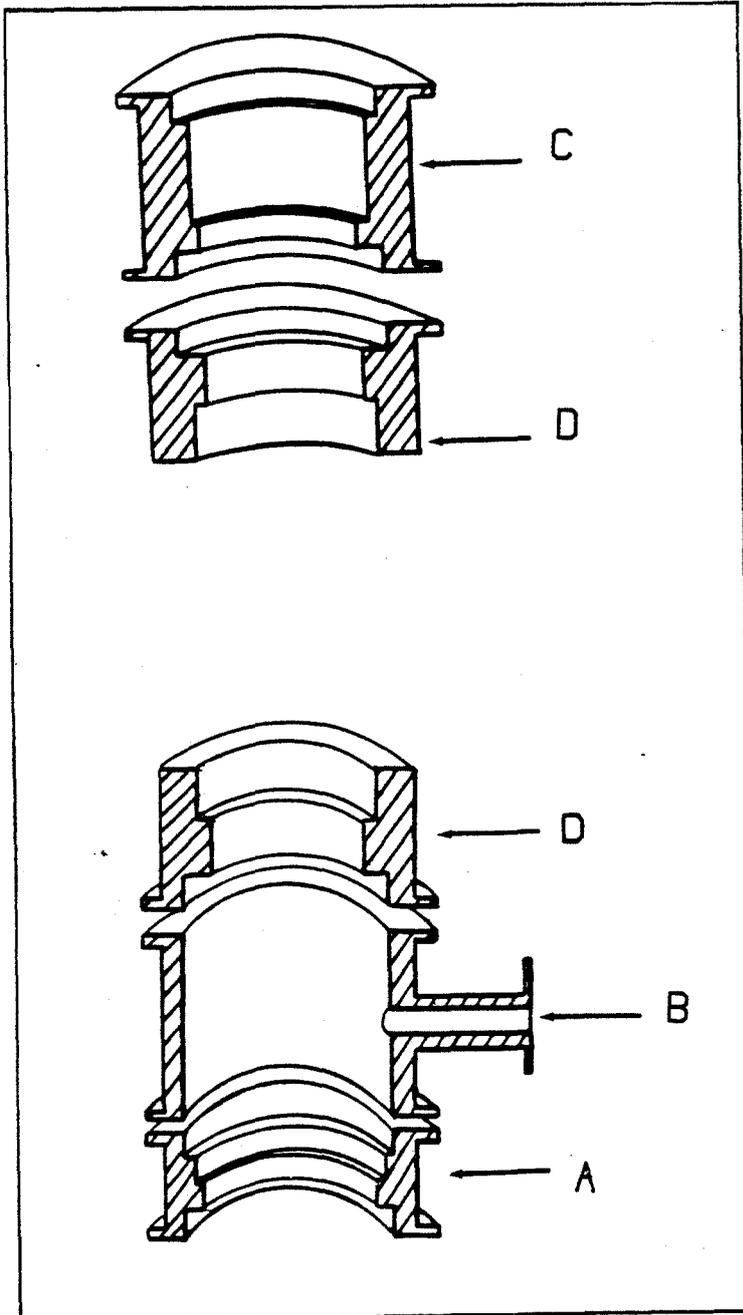


FIGURE II.8 :

Pièces d'adaptation

miroir sphérique (c) ayant pour but de récupérer la lumière émise dans cette direction; à l'avant, une lentille (d) réglable, permet la sortie d'un faisceau de convergence désirée, parallèle dans notre cas.

Le faisceau horizontal, émis par la lampe, traverse un filtre à eau (e) qui absorbe les rayonnements I.R de longueur d'onde supérieure à 950 nm.

Par ailleurs, il est possible de sélectionner des domaines de longueur d'onde grâce à des filtres (f). Nous disposons de plusieurs catégories de filtres couvrant le domaine d'irradiation de 250 à 600 nm:

- filtres à bande large ($\Delta\lambda=70$ nm)
- filtres passe-haut ($\lambda > \lambda$ limite)
- filtres à bande étroite (10 nm)

Enfin, l'intensité lumineuse peut être plus ou moins atténuée par l'intermédiaire d'un diaphragme (g).

La lampe produit un faisceau parallèle d'axe horizontal, qu'il s'agit de transformer en faisceau parallèle vertical pour qu'il pénètre dans le four et rencontre le miroir sphérique. Cette déviation est réalisée par un miroir à 45 degré ORIEL (h) et le fond du tube est remplacé par une fenêtre en quartz (10).

La figure II.7 traduit l'ensemble du trajet optique; les pièces et accessoires y sont repérés par les mêmes indices que sur les figures II.2 et II.4.

Le miroir sphérique (diamètre 210 mm) spécial U.V. SOPTEL (11) a une focale de 360 mm; il est percé (diamètre 8 mm) au centre pour permettre le passage de la suspension.

Pour satisfaire les contraintes et exigences de l'appareillage : tenue du vide, maniabilité, réglage, accessibilité de la nacelle, un certain nombre d'accessoires et pièces ont été réalisés (figure II.8).

En particulier :

- le support de la fenêtre en quartz (A)
- une pièce permettant l'entrée du thermocouple (B)
- le support du miroir sphérique permettant un réglage de sa hauteur en fonction de la position désirée pour l'image (C).

Ces pièces sont munies de raccords de type LEYBOLD permettant leur adaptation et l'étanchéité du système.

La cellule photoélectrique de la microbalance est protégée d'un éventuel rayonnement parasite de la lampe par un boîtier noir.

Un système d'évacuation permet d'éliminer vers l'extérieur l'ozone produit par la lampe (13, figure II.4).

Toujours dans un souci de sécurité, l'ensemble du système optique, de la lampe au four, est enfermé dans un boîtier métallique, protégeant du rayonnement ultra-violet très puissant.

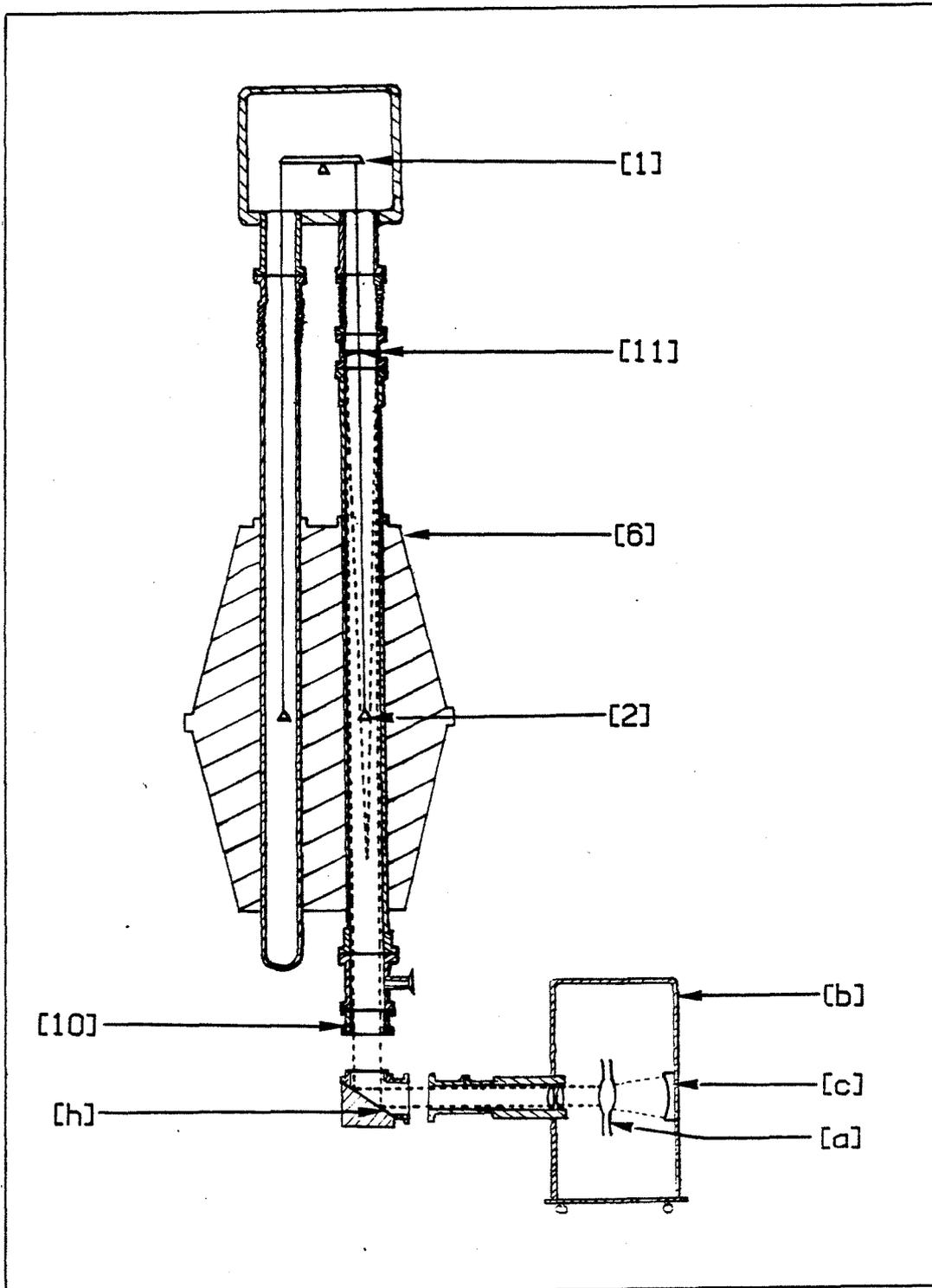


FIGURE II.7 :

Trajet optique du faisceau lumineux
(référence dans le texte)

II C - CONCLUSION

Le choix de l'A.T.G. comme méthode d'étude de la cinétique impose que seules des réactions comportant un gain ou une perte de masse de l'échantillon solide peuvent être étudiées à l'aide de ce montage.

D'autre part, dans sa réalisation actuelle, l'appareillage ne permet, d'opérer ni à des températures inférieures à l'ambiante, ni à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Du point de vue photochimique proprement dit, les limites sont imposées par le choix de la source, mais l'intérêt de l'appareillage est d'être adaptable à différents types d'irradiations. Actuellement avec une lampe à arc de mercure haute pression, on peut observer des réactions compatibles avec le domaine d'irradiation de 250 à 600 nm.

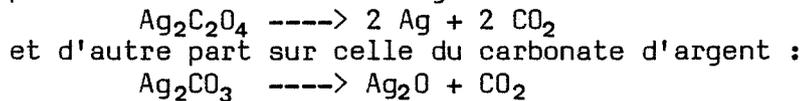
Cet appareil permet le suivi instantané et continue de cinétiques de réactions photochimiques. Les paramètres liés à la lumière d'une part et ceux liés à l'environnement de l'échantillon d'autre part, peuvent être fixés de manières indépendantes les uns des autres. La permanence du système et du trajet optiques autorise des études systématiques d'influence des paramètres liés à la lumière. Ce montage a été utilisé avec profit pour l'étude de la décomposition de l'oxalate et du carbonate d'argent. Il se prête également à des travaux expérimentaux sur toute autre réaction qui implique un gaz dans son bilan.

CHAPITRE III

CHAPITRE III :
ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DECOMPOSITION SOUS IRRADIATION
DE L'OXALATE ET DU CARBONATE D'ARGENT

Un des buts de cette partie expérimentale était de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareillage réalisé, et de déterminer le domaine et les conditions d'emploi du système. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer une étude sur deux composés de l'argent, dont la réactivité à la lumière est une chose établie.

Nous avons donc choisi, pour ce "test" : l'oxalate et le carbonate d'argent, produits qui ont déjà été l'objet de nombreuses études au sein de notre laboratoire et dont la cinétique thermique était déjà bien connue . En outre, leurs décompositions offrent des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques très différentes. Il nous a semblé intéressant de comparer l'action de la lumière sur la réaction de décomposition de l'oxalate d'argent :



Du point de vue cinétique, leurs évolutions thermiques sont très différentes, ainsi l'oxalate d'argent présente un régime de germination croissance, à vitesse initiale nulle, tandis que le carbonate a une vitesse initiale maximale (III-1).

Enfin il nous a semblé intéressant de comparer une réaction conduisant directement à un métal, avec une réaction fabriquant un intermédiaire oxyde photosensible.

En autorisant la fixation de certains paramètres, la thermogravimétrie permet d'effectuer des études systématiques ne faisant varier qu'un seul facteur à la fois. Nous avons ainsi pu étudier au cours de ce travail l'influence d'une part de paramètres liés aux conditions thermodynamiques du système (pression, température), cinétiques (granulométrie, composition de l'atmosphère gazeuse), et d'autre part liés à la lumière (intensité lumineuse , longueur d'onde).

Cette étude quantitative a été complétée d'analyses qualitatives diverses: diffraction des rayons X, thermoluminescence, analyse thermique différentielle, émission exoelectronique, réflexion diffuse, dont nous présenterons les résultats à la fin de ce chapitre.

III A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

III A-1 DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT

Hormis l'intérêt fondamental que soulève l'étude de l'évolution in situ de l'oxalate d'argent sous irradiation; la connaissance de ce sel d'argent présente un intérêt plus pratique et non moins négligeable. En effet, ce produit est photosensible et l'on a souvent envisagé de le substituer aux halogénures d'argent dans les émulsions photographiques.

D'un point de vue cinétique, du fait de l'extrême sensibilité du produit à ces conditions de préparation (III-1 à 7), à l'heure actuelle aucune loi reliant le degré d'avancement au temps n'a pu être déterminée de façon définitive. Les lois le plus couramment rencontrées sont soit de type "puissance" (III-8, III-9), soit de forme "exponentielle" (III-3, III-4); suivant l'âge (III-8) et l'organisation du cristal (III-10).

Du fait, probablement, de la présence d'une période de germination plus ou moins longue, l'effet d'une pré-irradiation (III-9, III-11) sur la cinétique de décomposition thermique a été étudiée très tôt. Ainsi, BENTON et CUNNINGHAM (III-9) ont montré qu'une exposition du produit à une irradiation de longueur d'onde inférieure à 520 microns augmentait considérablement la vitesse de décomposition thermique qui lui succède. Et que pour des expositions de faibles durées, l'augmentation du rendement serait sensiblement proportionnelle au nombre de photons absorbés. De plus, ils notent un phénomène d'empoisonnement de la réaction par des irradiations faites en atmosphères d'oxygène.

Toutefois l'effet de pré-irradiation de l'oxalate d'argent est d'autant plus faible que la réaction sera réalisée à des températures plus élevées.

La photolyse de l'oxalate d'argent donne stoechiométriquement (III-8, III-10) de l'argent et du gaz carbonique, sans formation de produits intermédiaires stables. A intensité et température constantes, la vitesse d'émission du gaz, pour un échantillon fraîchement préparé et au cours d'une première irradiation serait pratiquement constante, hormis une phase initiale de 15 minutes plus rapide. Certains auteurs envisagent la proportionnalité entre la vitesse de décomposition et le carré de l'intensité lumineuse (III-8, III-10).

III A-la Détermination préliminaire du domaine d'étude

III A-la-1 Domaine d'absorption U.V-visible

Compte-tenu de la loi de GROTHUS-DRAPER il nous a semblé intéressant de déterminer le spectre d'absorption du produit à étudier. Cette analyse a pu être effectuée à l'institut de recherche sur la catalyse de Villeurbanne.

Le spectre d'absorption obtenu est représenté par la figure III.1. On constate que l'oxalate d'argent présente une bande d'absorption large à partir de 350 nm, avec un maximum situé vers 290 nm. 220 nm étant la limite de détection de l'appareillage, l'existence réelle d'une baisse d'absorption dans cette zone n'est pas prouvée.

Cette bande appelée absorption fondamentale, est généralement attribuée à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui donnerait une valeur approximative du gap de : 4,27 eV.

III A-la-2 Influence de la lumière sur la stabilité du produit

La figure III.2 représente la perte de masse d'un échantillon soumis à une montée linéaire de température :

- courbe 1 sans irradiation
- courbe 2 avec irradiation

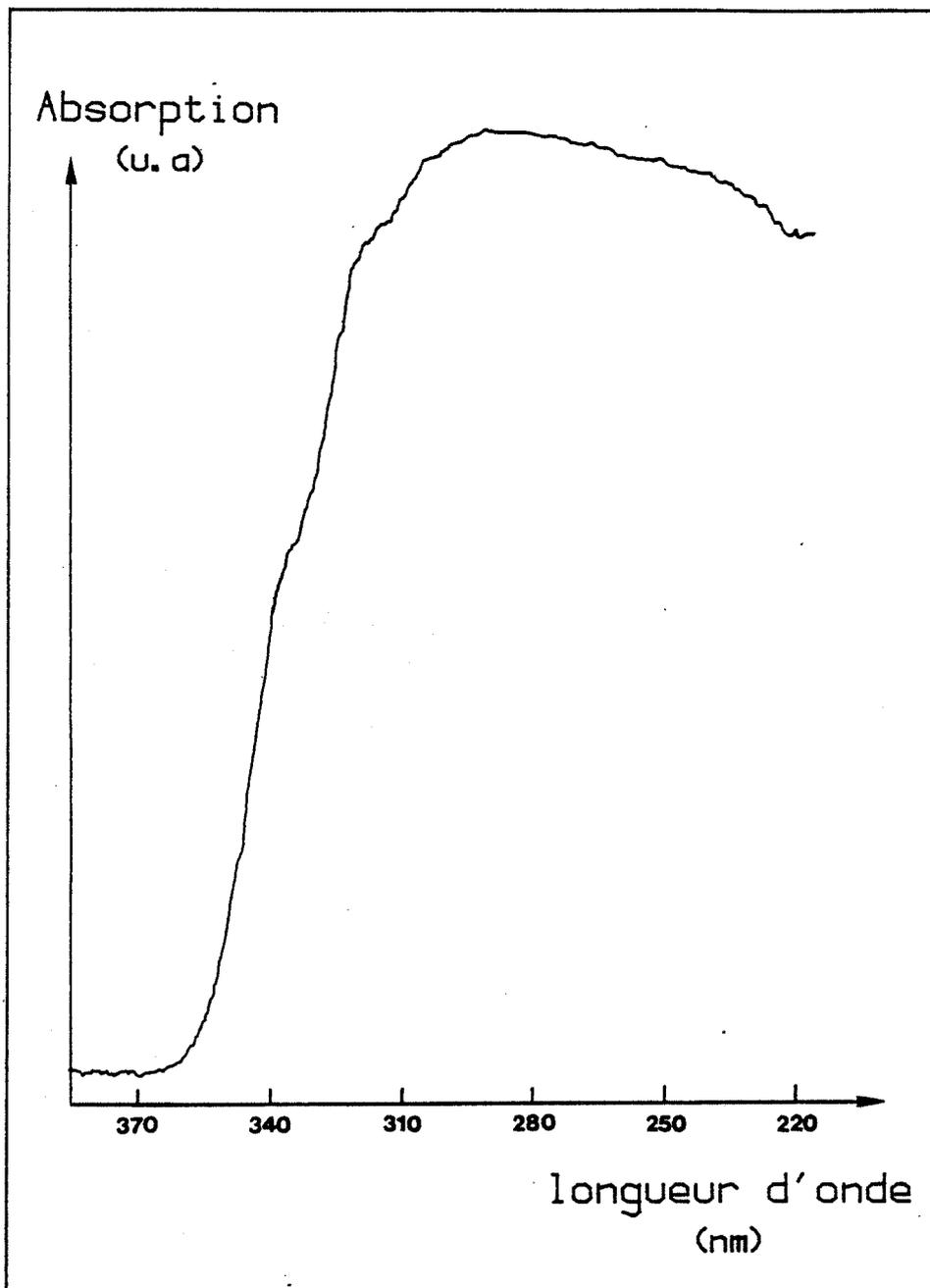


FIGURE III.1 :

Spectre d'adsorption U.V.-visible de l'oxalate d'argent.

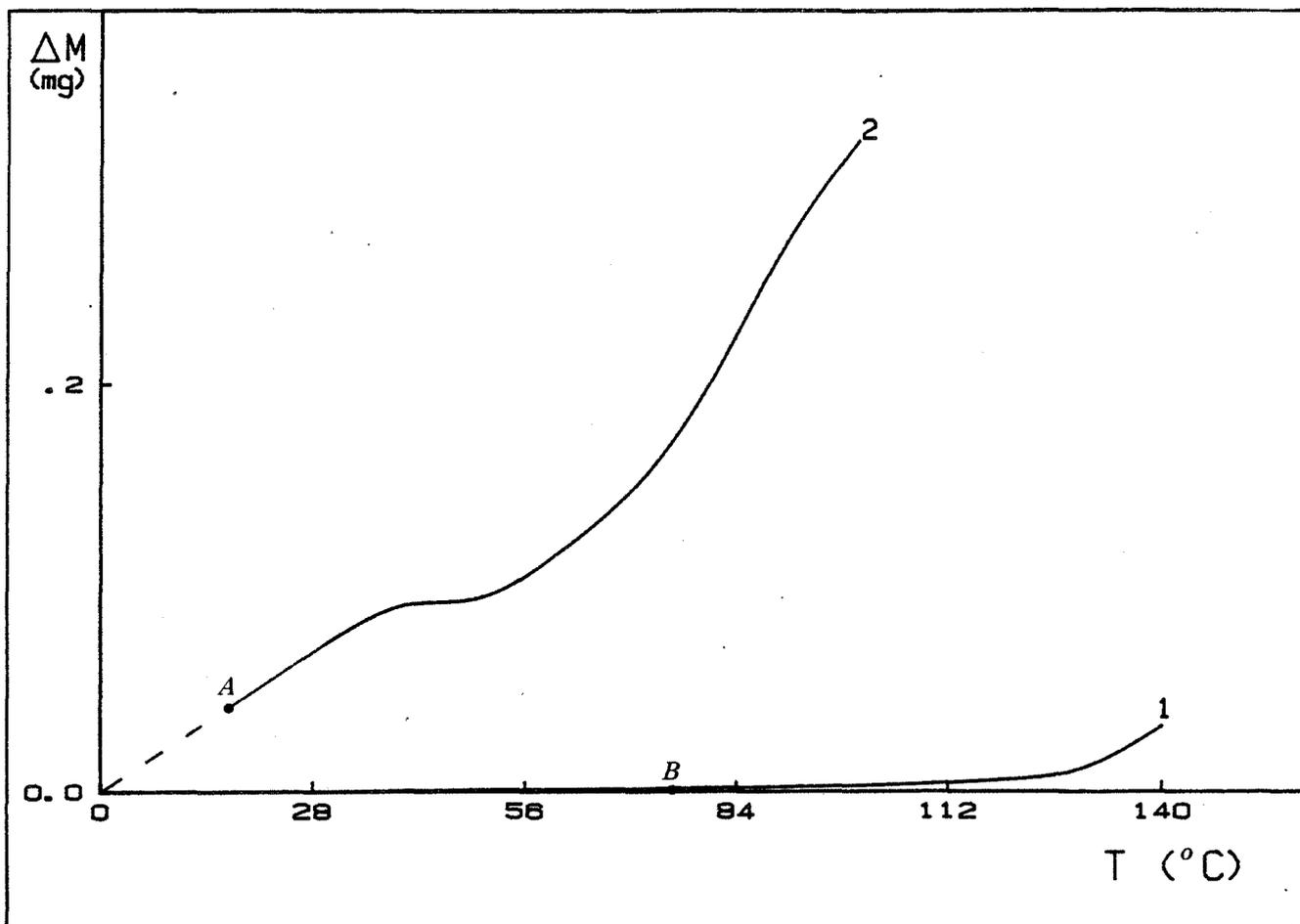


FIGURE III.2 :

Influence d'une irradiation sur la température de début de réaction. $P_{\text{CO}_2} = 7,5$ Torr

- 1 - décomposition sans éclairnement
- 2 - " " sous irradiation

Le faisceau total, issu de la lampe, est utilisé.

Cette technique de détermination de la température de début de réaction est très approximative, mais on peut remarquer que l'irradiation de l'oxalate d'argent permet sa décomposition à des températures beaucoup plus faibles que sous activation thermique seule. En effet, la décomposition thermique n'est décelable qu'à partir de 70 °C (point B) tandis que la décomposition photochimique est déjà très active même à l'ambiante (point A). Notre appareillage ne permet pas d'explorer des températures inférieures à l'ambiante, mais, comme le signale la bibliographie, il est probable qu'elle ait lieu même à 0°C (III-10).

Au regard de ces courbes nous avons déterminé deux températures d'étude :

- T = 30 °C réaction photochimique seule
- T = 135 °C réaction photochimique et thermique très

actives

Peu de données thermodynamiques concernant le système $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ ne sont accessibles dans les tables les plus couramment employées. On trouve parmi celles-ci, l'enthalpie de formation de l'oxalate d'argent à température ambiante :

$$\Delta G = - 138 \text{ kcal/mole}$$

et du gaz carbonique

$$\Delta G = - 94,3 \text{ kcal/mole}$$

Soit une enthalpie de la réaction de

$$\Delta G_r = - 50,6 \text{ kcal/mole.}$$

Ceci donne donc une constante pour cette équilibre :

$$K_p = P(\text{CO}_2)^2 = 10^{12} \text{ Atm à température ambiante.}$$

Nous travaillons à des températures relativement proches de l'ambiante pour des pressions largement inférieures à la pression d'équilibre. Les expériences réalisées se situent donc dans le domaine d'instabilité de l'oxalate d'argent, dans des conditions très éloignées de l'équilibre.

On peut grossièrement évaluer la forme du diagramme d'existence de phases par la loi de VAN'THOFF, qui définit la variation de la pression d'équilibre (P_0) en fonction de la température (T) :

$$\frac{d(\log P_0)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \implies d(\log P_0) = + 6000 \cdot d(1/T)$$

Cette valeur nous montre que si, pour une pression constante, on augmente la température on se rapprochera des conditions d'équilibre de l'oxalate d'argent. On peut donc envisager un arrêt de la réaction par augmentation de la température. Toutefois si l'on considère la vitesse de réaction; elle subit deux contributions : l'une thermodynamique (ΔE : écart à l'équilibre), l'autre cinétique (constantes de vitesses). L'écart entre l'état du système et l'état d'équilibre (ΔE) tend vers zéro lorsque l'on se rapproche de l'équilibre. Cependant, dans le cas qui nous intéresse, le domaine expérimental est tellement éloigné de la pression d'équilibre, que la variation relative de E en fonction de la température est négligeable par rapport à l'influence de cette dernière sur les constantes de vitesse des différentes étapes. Les effets des paramètres (pression, température) sont donc purement d'ordre cinétique.

III A-1b Etude cinétique

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par analyse thermogravimétrique, avec ou sans irradiation pour des échantillons de 18 mg. Etant donné l'influence très importante du mode de préparation sur la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent nous avons limité ce paramètre en utilisant un seul lot de produit, préparé au laboratoire, selon la méthode stoechiométrique préconisée par BARDEL (III-1). De même, bien que l'influence du dégazage n'ait pas fait l'objet d'études particulières, nous avons fixé sa durée à une heure.

Les décompositions sont faites dans des conditions isothermes. Toutefois, nous nous sommes trouvés dans l'impossibilité de bloquer la réaction en imposant une pression suffisante de gaz. Le chauffage du produit se fait donc à la pression de réaction ($P_{CO_2} = 7,5 \text{ T}$), ce qui introduit une incertitude dans la détermination du début de la réaction. Le temps zéro est défini arbitrairement lorsque l'échantillon atteint la température de consigne. Pour les réactions sous irradiation, ce moment correspond en plus au début de l'éclairement.

La figure III.3 représente la perte de masse en fonction du temps, d'un échantillon irradié (courbe 2) ou non (courbe 1), lors d'une décomposition isotherme à 135°C . On constate que la présence d'un rayonnement U.V.-visible provoque une accélération considérable de la réaction. En effet, dans ces conditions, le degré de conversion maximal est obtenu en quelques minutes, tandis que pour la réaction thermique cela nécessitera plusieurs heures.

Toutefois l'action de la lumière ne semble pas modifier la nature du mécanisme de décomposition. En effet les courbes obtenues avec ou sans irradiation sont affines entre elles et présentent une forme sigmoïde classique, avec un point d'inflexion vers 35%.

Les courbes expérimentales obéissent assez bien à la loi de PROUT-TOMPKINS :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{\frac{1}{X} - \frac{1}{2X_i - X}}$$

où X_i est le degré d'avancement correspondant au point d'inflexion, ici $X_i=0,35$

Or cette loi est l'expression théorique d'un processus de germination en chaîne avec interruption de chaînes. La constante de vitesse est égale dans ce cas, au facteur de branchement des germes : soit dN le nombre de germes créés par un seul germe, on a alors :

$$k = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt}$$

Il faut noter que l'expression théorique de PROUT-TOMPKINS fait intervenir une grandeur purement expérimentale X_i , qui n'a pas de signification physique. D'autre part, elle est inadaptée aux phénomènes de degré d'avancement supérieur à $2 X_i$.

III A-1b-1 Influence de paramètres non liés à la lumière

III A-1b-1a Influence de la température

Les figures III.4a et III.5a montrent l'évolution de la cinétique de décomposition thermique et photochimique de l'oxalate d'argent en fonction de la température.

Le mécanisme ne semble pas être modifié par l'élévation de la

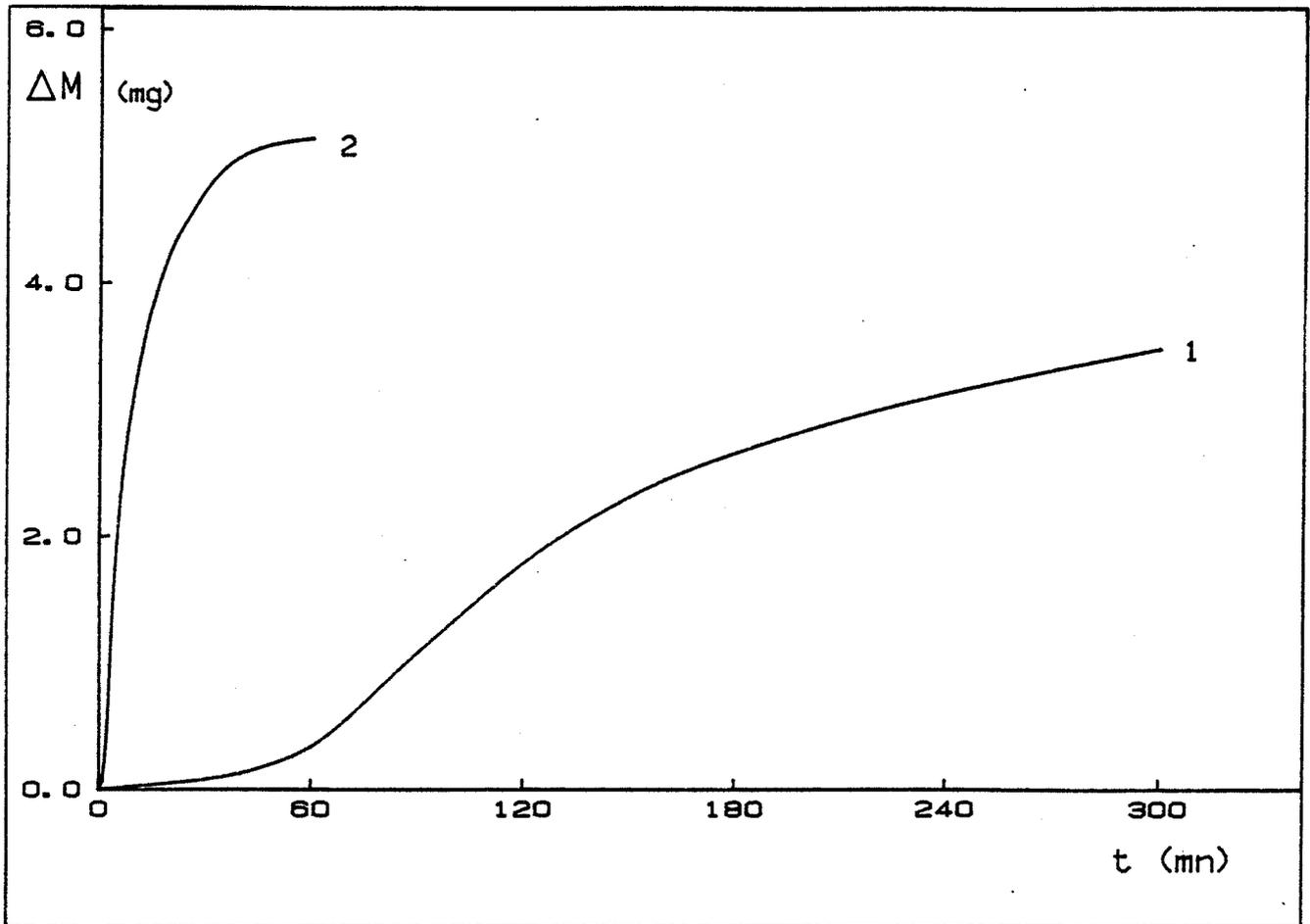


FIGURE III.3 :

Influence d'une irradiation sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$T = 135^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 7,5$ Torr

- 1 - décomposition sans éclaircissement
- 2 - " " sous irradiation

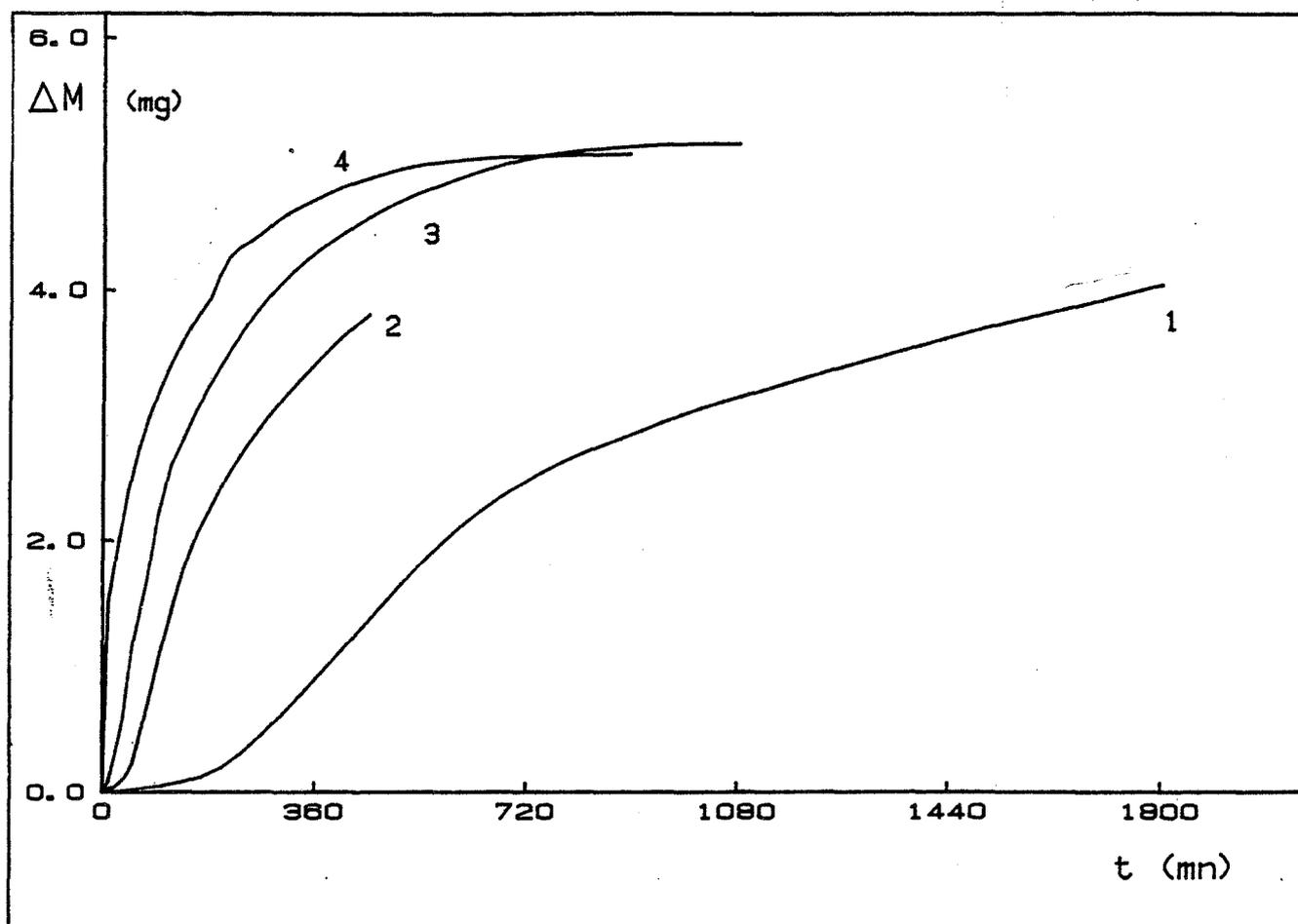


FIGURE III.4a :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr

- 1 - T = 120°C
- 2 - T = 135°C
- 3 - T = 140°C
- 4 - T = 156°C

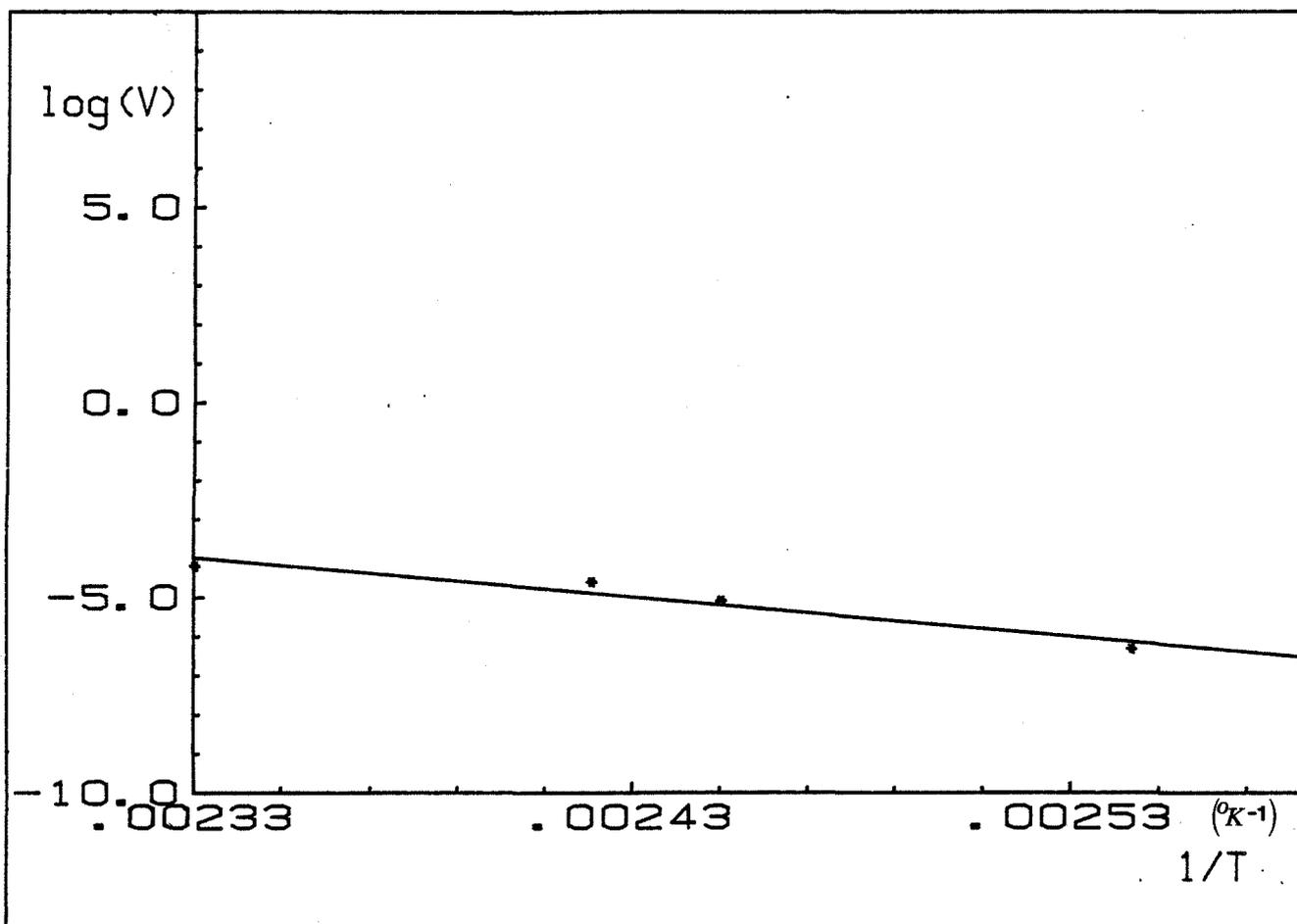


FIGURE III.4b :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent, sans éclaircissement (en coordonnées d'Arrhénius).

$P_{\text{CO}_2} = 7,5 \text{ Torr}$

V en **mg**/mn

T en $^\circ\text{K}$

$E_a = 20 \text{ kcal/mole}$

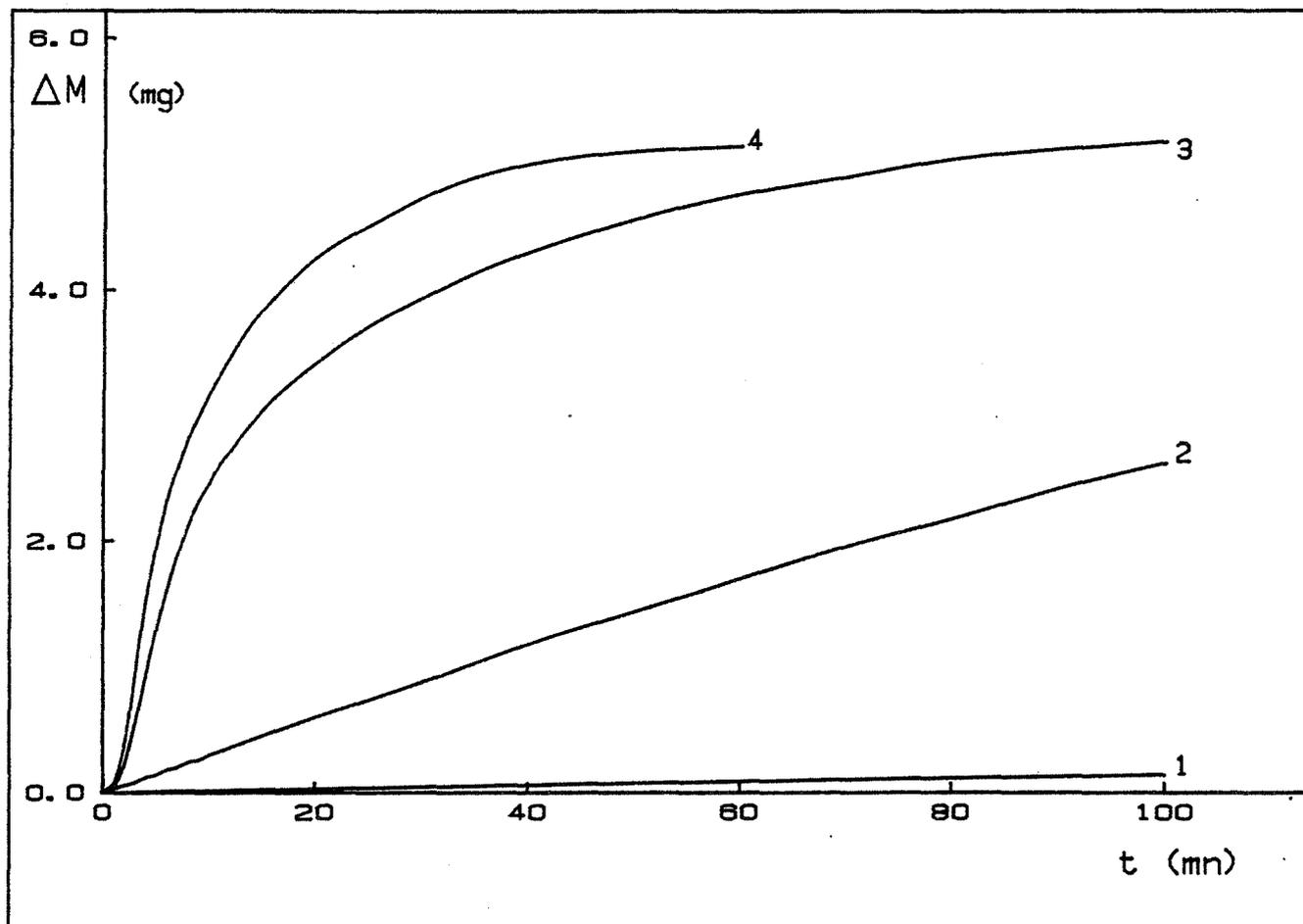


FIGURE III.5a :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent sous irradiation.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr

- 1 - T = 30°C
- 2 - T = 90°C
- 3 - T = 120°C
- 4 - T = 135°C

température car on obtient des courbes affines entre elles.

La variation de la vitesse en fonction de la température, quelque soit le degrés d'avancement, suit la loi d'ARRHENIUS :

$$V = v_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

où $R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$
 $E_a = \text{énergie d'activation}$

Ainsi, comme le montre les figures III. 4b et III. 5b
 $\text{Log}(V)$ varie de façon linéaire en fonction de $1/T$, d'où on extrait la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction thermique : $E_a = 20 \text{ kcal/mole}$
 et pour la réaction sous irradiation : $E_a = 12 \text{ kcal/mole}$

La différence entre les deux valeurs de l'énergie d'activation des deux processus est faible et semble peu significative.

On peut remarquer que tous les photochimistes constatent un abaissement de l'énergie d'activation du processus avec irradiation par rapport à la réaction sans éclaircissement.

III A-lb-lb Influence de la pression du gaz de réaction

L'étude thermodynamique a montré que nos expériences se situaient très loin des conditions d'équilibre de l'oxalate d'argent. De plus celles-ci ayant lieu sous des pressions très largement inférieures à la pression d'équilibre, une augmentation de ce paramètre dans cette zone ne peut influencer que de façon minime sur les conditions thermodynamiques de l'équilibre. Nous avons pu vérifier qu'il n'a pas non plus d'influence sur les conditions cinétiques du système.

III A-lb-lc Influence de la pression d'oxygène

L'effet inhibiteur d'un gaz oxydant a été démontré par plusieurs auteurs que ce soit dans le cas de la réaction de décomposition thermique de l'oxalate d'argent (III-1, III-3, III-11), ou dans celui d'une pré-irradiation (III-9).

Nous avons voulu étendre ces études vers le domaine des réactions photochimiques.

Pour des raisons de commodité d'emploi, l'oxygène a été choisi.

L'appareillage a été adapté afin de permettre l'introduction de deux gaz. La pression de gaz carbonique reste fixée à 7,5 Torr, tandis que celle d'oxygène varie.

Les résultats obtenus pour différentes pressions d'oxygène sont représentés sur la figure III.6 pour la décomposition thermique, sur la figure III.7a pour la décomposition sous irradiation à 30°C et sur la figure III.7b à 135°C.

L'effet de ralentissement de l'oxygène est vérifié aussi bien dans le cas des décompositions de l'oxalate d'argent sous irradiation que dans celui des réactions thermiques. Dans la gamme de pression étudiée, on constate que la vitesse décroît continuellement avec la pression du gaz oxydant.

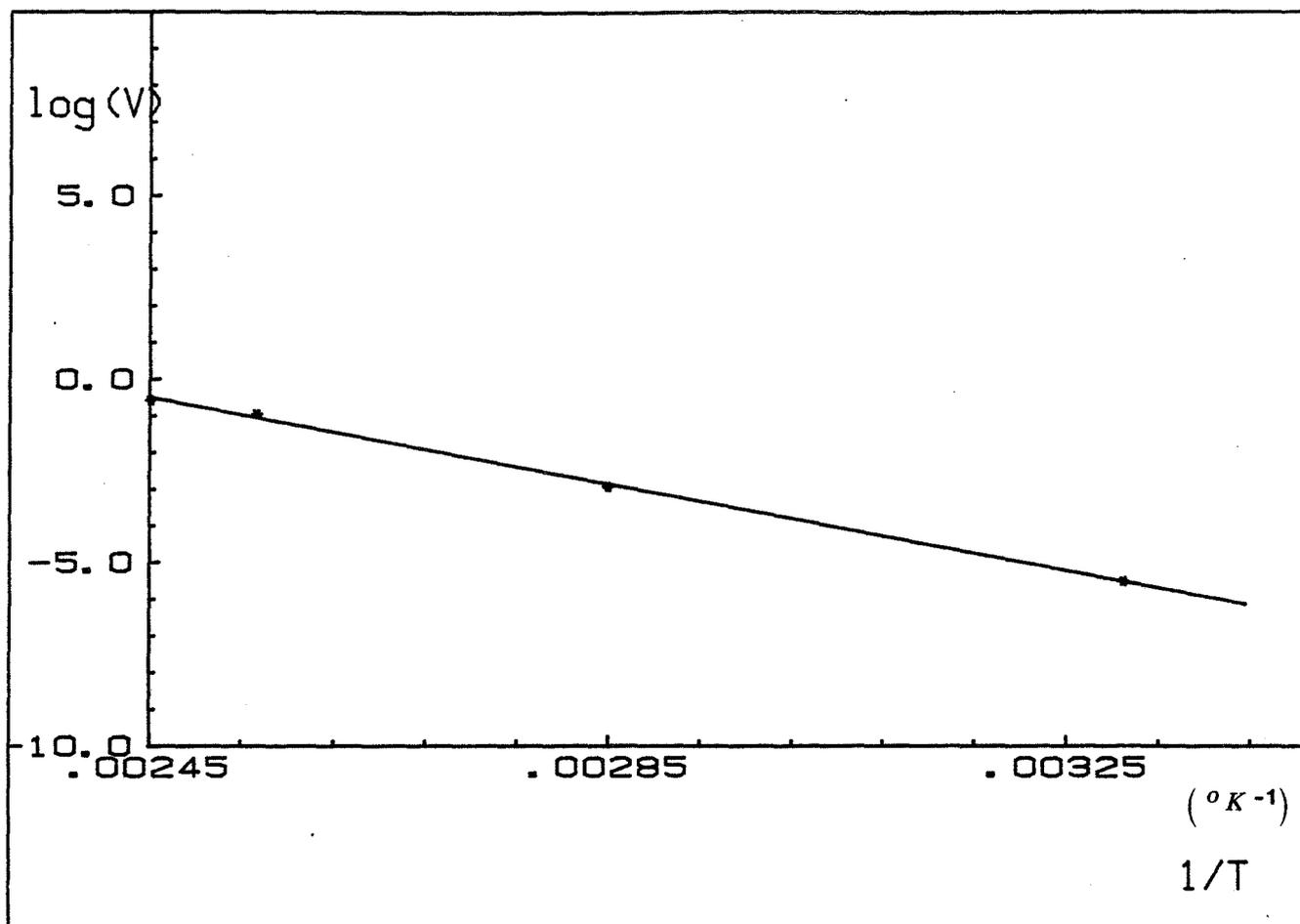


FIGURE III.5b :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent sous irradiation.
(en coordonnées d'Arrhénius).

$P_{CO_2} = 7,5$ Torrs

V en mg/mn

T en $^{\circ}K$

$E_a = 12$ kcal/mole

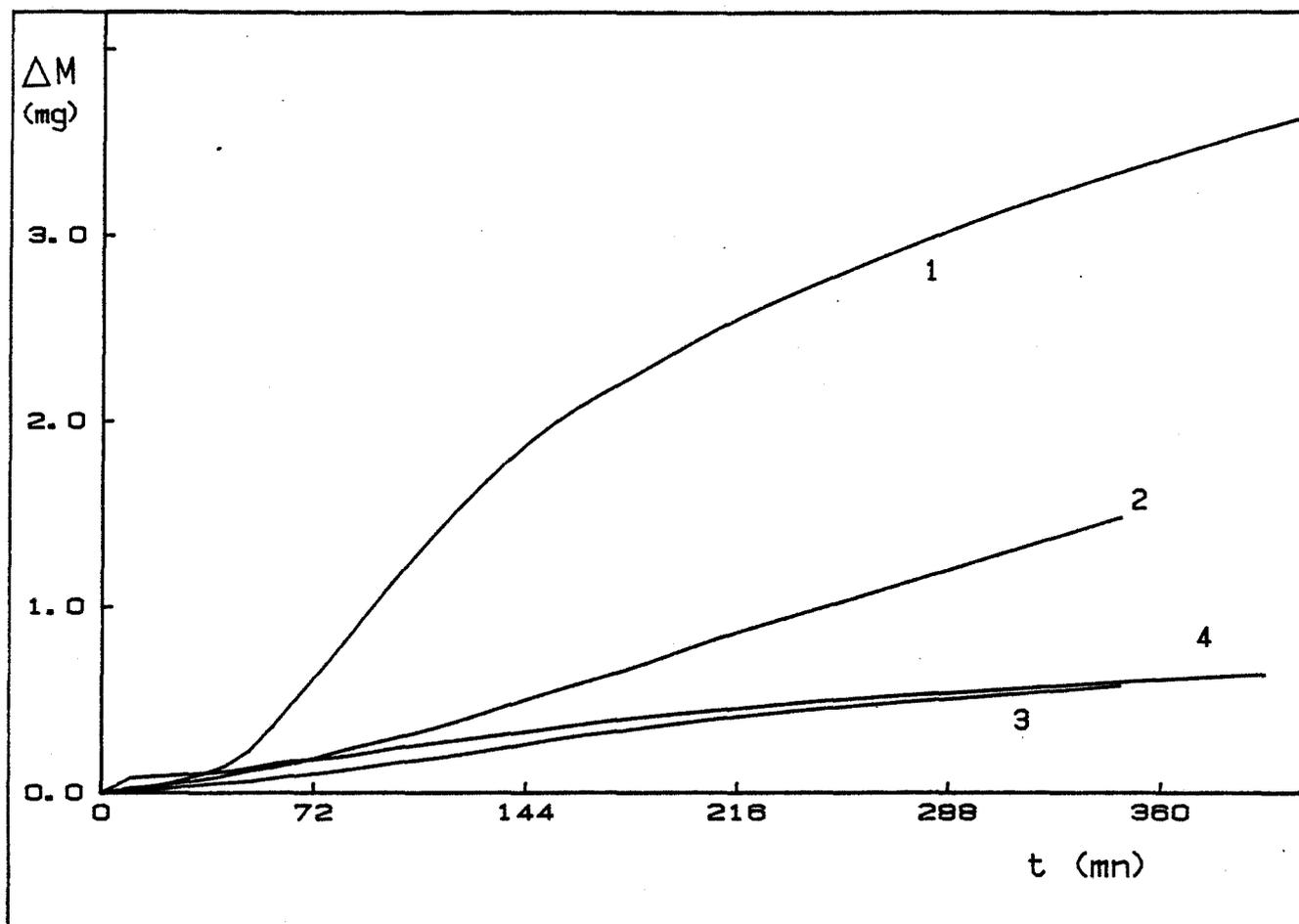


FIGURE III.6 :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent sans éclaircissement.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 135$ °C

- 1 - $P_{O_2} = 0$ T
- 2 - $P_{O_2} = 20$ T
- 3 - $P_{O_2} = 100$ T
- 4 - $P_{O_2} = 200$ T

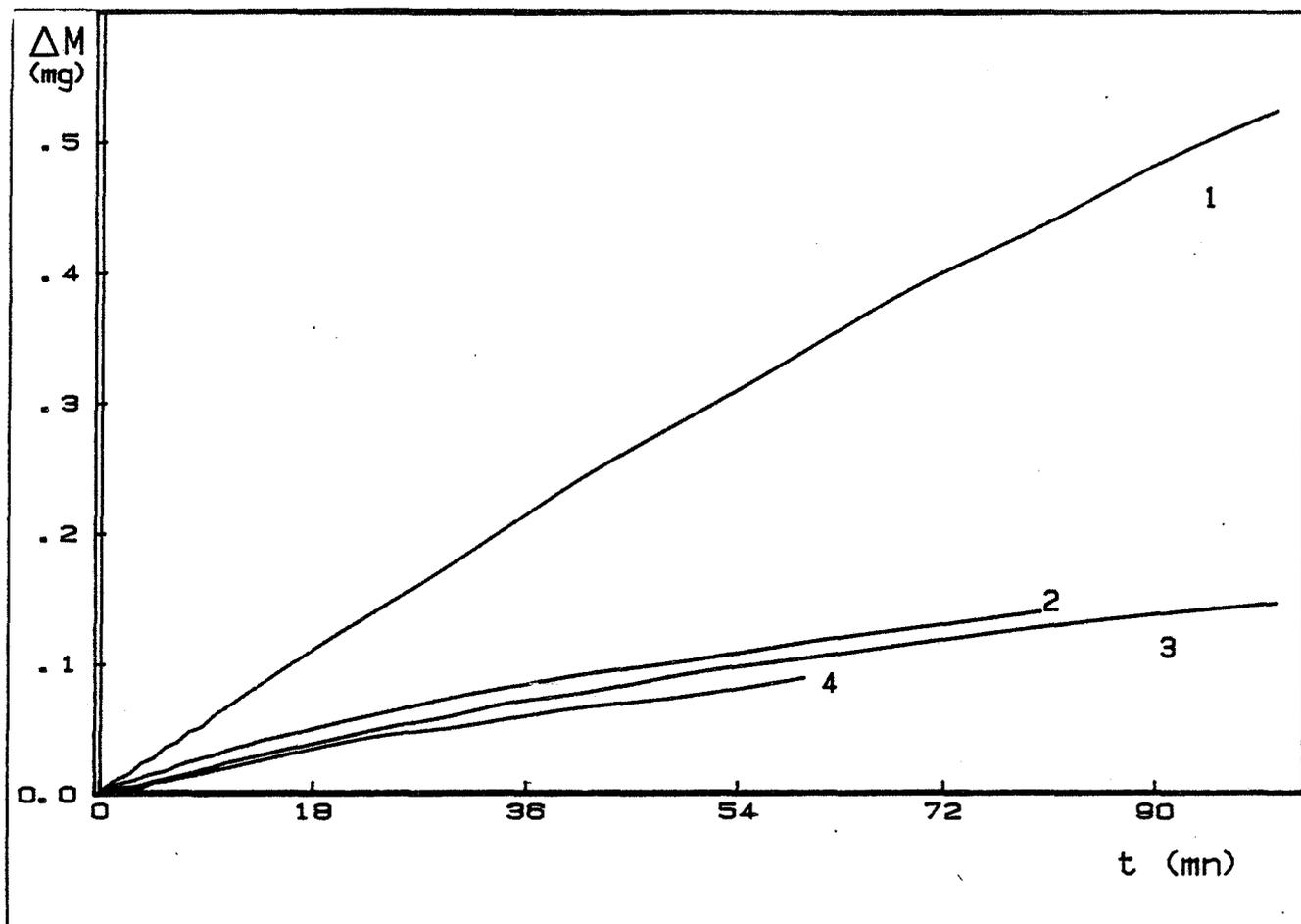


FIGURE III.7a :

Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent sous irradiation.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torrs, $T = 30$ °C

- 1 - $P_{O_2} = 0$ T
- 2 - $P_{O_2} = 20$ T
- 3 - $P_{O_2} = 100$ T
- 4 - $P_{O_2} = 300$ T

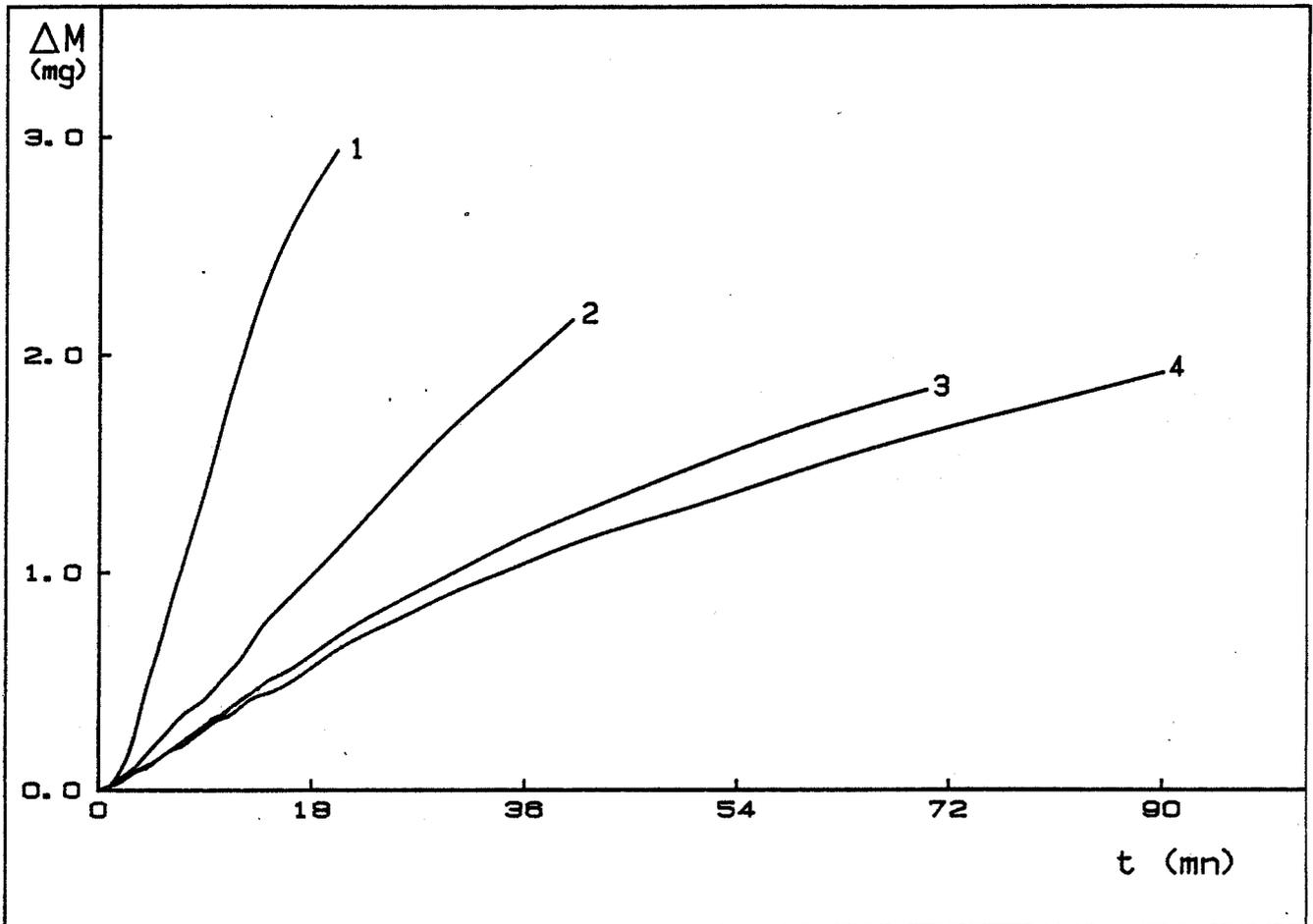


FIGURE III.7b :

Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent sous irradiation.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torrs, $T = 135$ °C

- 1 - $P_{O_2} = 0$ T
- 2 - $P_{O_2} = 20$ T
- 3 - $P_{O_2} = 100$ T

III A-1b-2 Paramètres liés à la lumière

III A-1b-2a Influence de l'intensité lumineuse

L'actinométrie regroupe deux types de méthodes permettant de déterminer la quantité de lumière qui pénètre dans un réacteur photochimique :

- physiques : qui sont les plus connues et le plus couramment employées. Elles utilisent les photomultiplicateurs et les photodiodes.

- chimiques : beaucoup moins répandues. Elles présentent l'avantage d'être extrêmement sensibles et à la fois non limitées vers les fortes intensités. Toutefois leur efficacité est souvent limitée à une gamme de longueur d'onde.

Pour notre part nous avons étalonné l'ouverture de l'iris au moyen d'une photodiode (ORIEL).

Les figures III.8a et III.8b représentent la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent soumis à des irradiations d'intensité relative variable, à deux températures fixées, respectivement 30° et 135°C. En accord avec la bibliographie (III-10), on constate la proportionalité de la vitesse de réaction avec le carré de l'intensité lumineuse (figure III.9).

III A-1b-2b Influence de la longueur d'onde

La longueur d'onde a été sélectionnée par interposition de filtres.

La zone d'absorption du produit se situe en dessous de 370 nm. Nous avons utilisé des filtres passe-haut, c'est-à-dire éliminant toutes les longueurs d'onde situées en dessous d'une certaine valeur. Les figures III-10a et III-10b montrent les résultats obtenus, respectivement à 30°C et 135°C, en interposant les filtres suivants :

- filtre A (5145 ORIEL) transmission égale à 50% à 290 nm et coupure totale au delà de 275 nm. Il laisse donc passer une grande partie du spectre d'absorption du produit.

- filtre B (5148 ORIEL) transmission égale à 50% à 420 nm et coupure totale au delà de 400 nm.

- filtre C (5153 ORIEL) transmission égale à 50% pour une longueur d'onde de 600 nm.

L'étude en fonction de l'intensité lumineuse explique tout à fait la différence entre la courbe de référence (courbe 1) obtenue avec le faisceau lumineux non filtré et celle avec le filtre A (courbe 2). En effet celui-ci ne transmet que 50 % des radiations incidentes. Toutefois les résultats obtenus avec les filtres B (courbe 3) et C (courbe 4) sont plutôt surprenants. Le premier élimine toutes les radiations situées dans la bande d'adsorption du produit et la réaction reste malgré tout plus importante que celle sous irradiation avec le filtre C. En observant le spectre de la lampe et celui d'adsorption du produit on peut proposer une explication de ce phénomène. En effet la quantité de photons absorbée est très faible au delà de 370 nm, mais elle n'est pas nulle. Or dans cette zone, le spectre de notre lampe présente plusieurs raies, particulièrement intenses à 400 nm et à 430 nm. La lampe fournit des photons en grande quantité, et même si le produit absorbe peu cela peut suffire pour accélérer la réaction. La lampe ne présentant pas de telles raies au delà de 600 nm, on devrait observer une courbe analogue

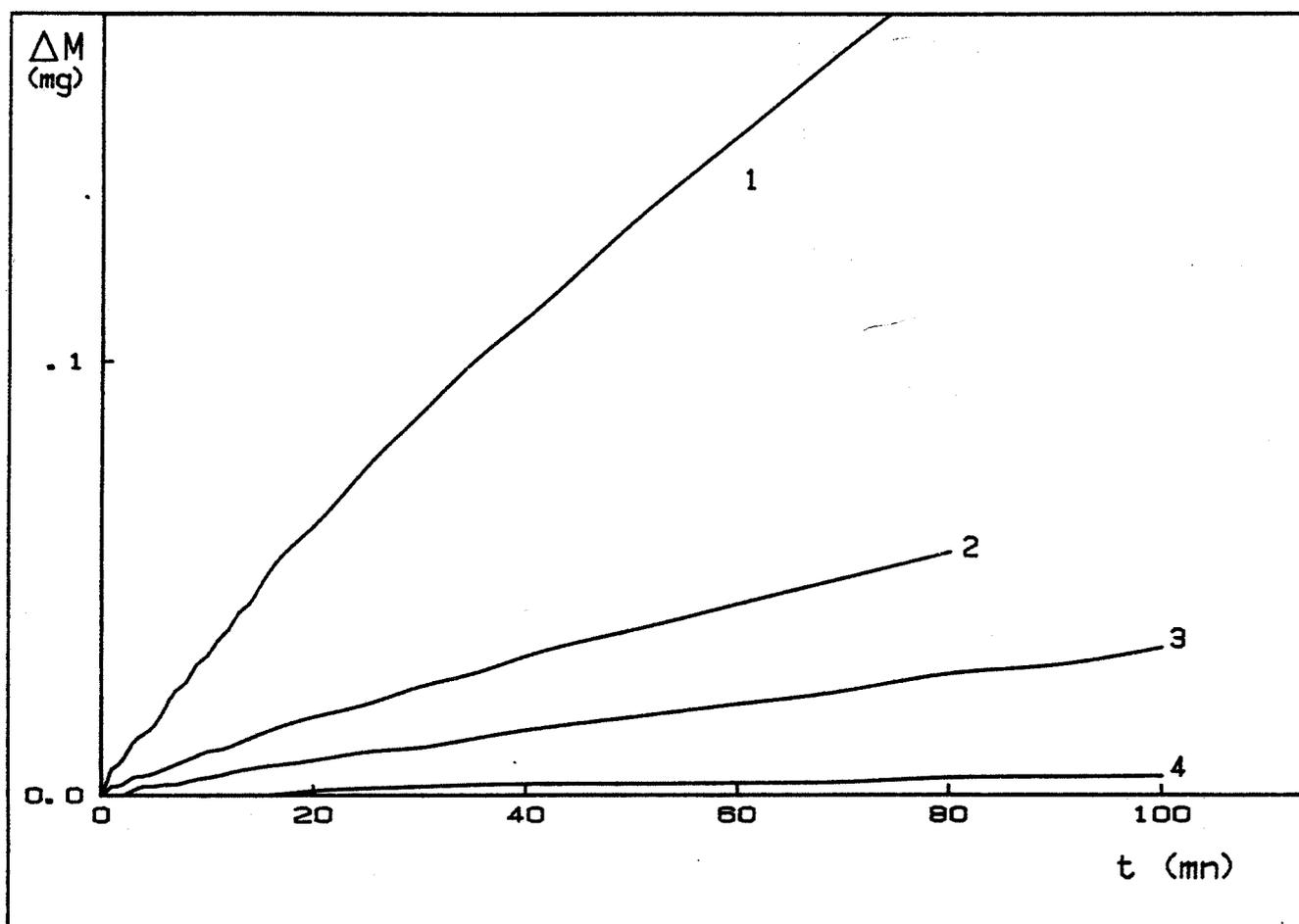


FIGURE III.8a :

Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 30$ °C

- 1 - Ir (Intensité relative) = 100 %
- 2 - Ir = 60 %
- 3 - Ir = 50 %
- 4 - Ir = 40 %

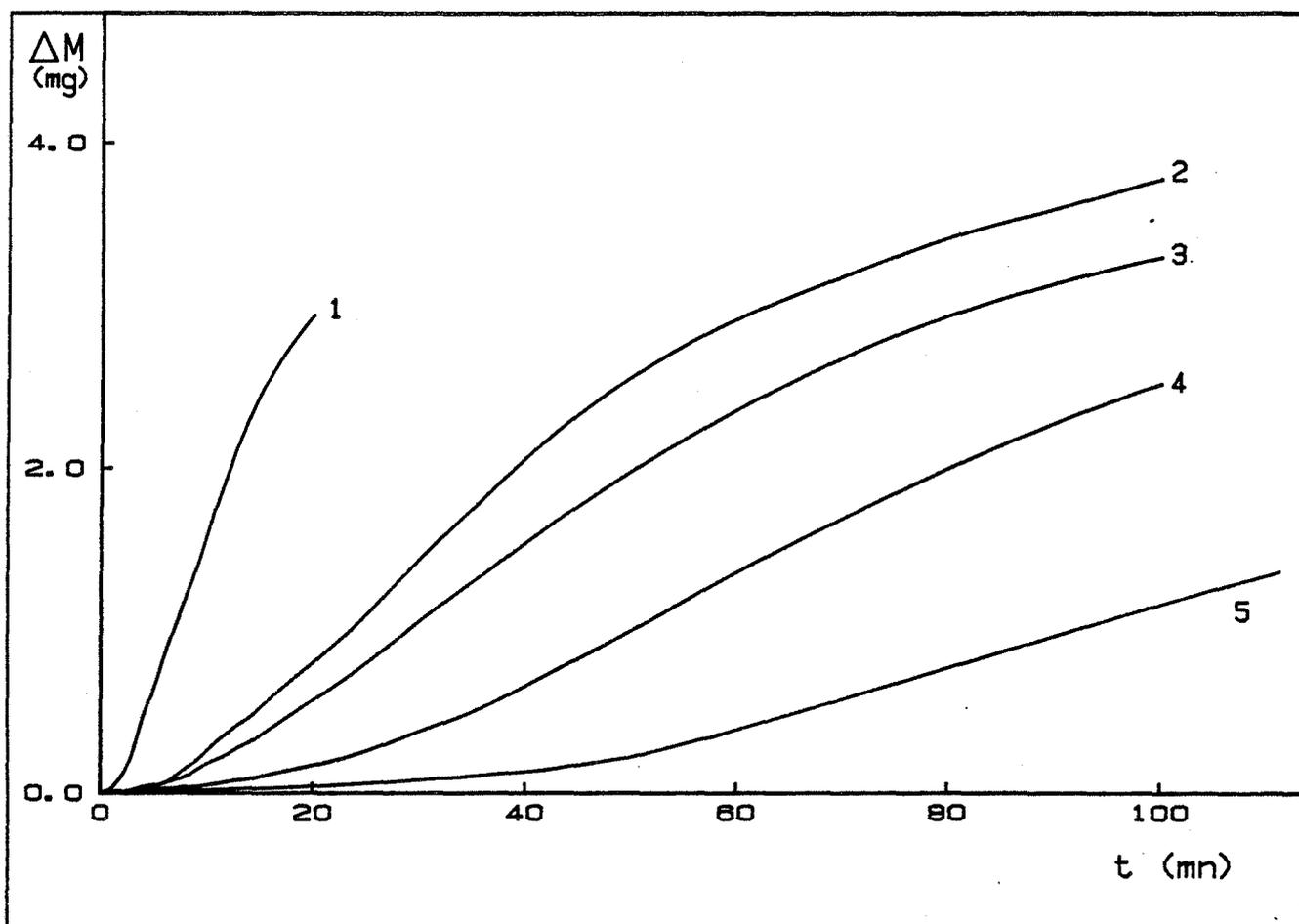


FIGURE III.8b :

Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 135$ °C

- 1 - Ir (Intensité relative) = 100 %
- 2 - Ir = 60 %
- 3 - Ir = 50 %
- 4 - Ir = 40 %
- 5 - Ir = réaction thermique

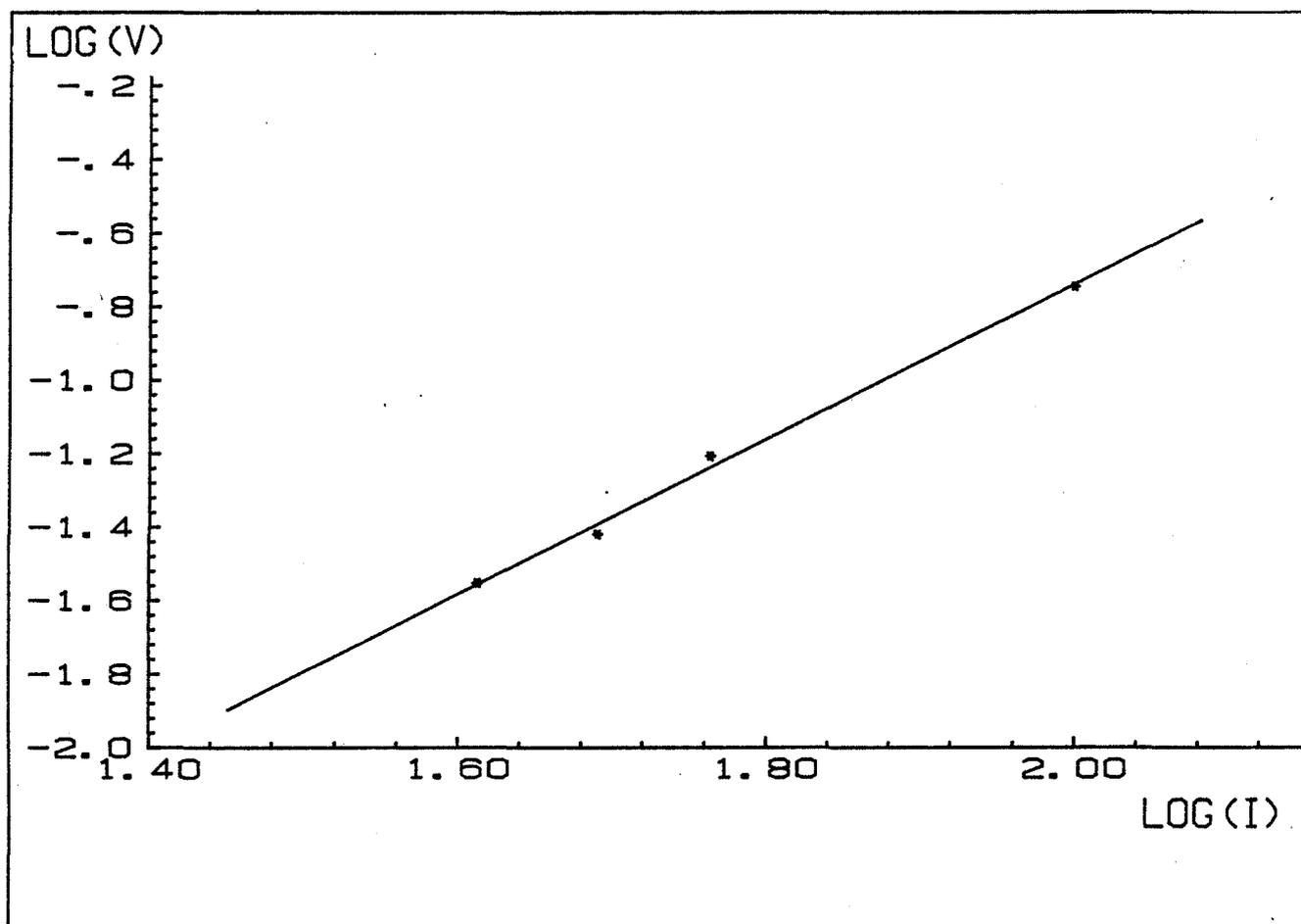


FIGURE III.9 :

Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 135^\circ C$
pente = 2

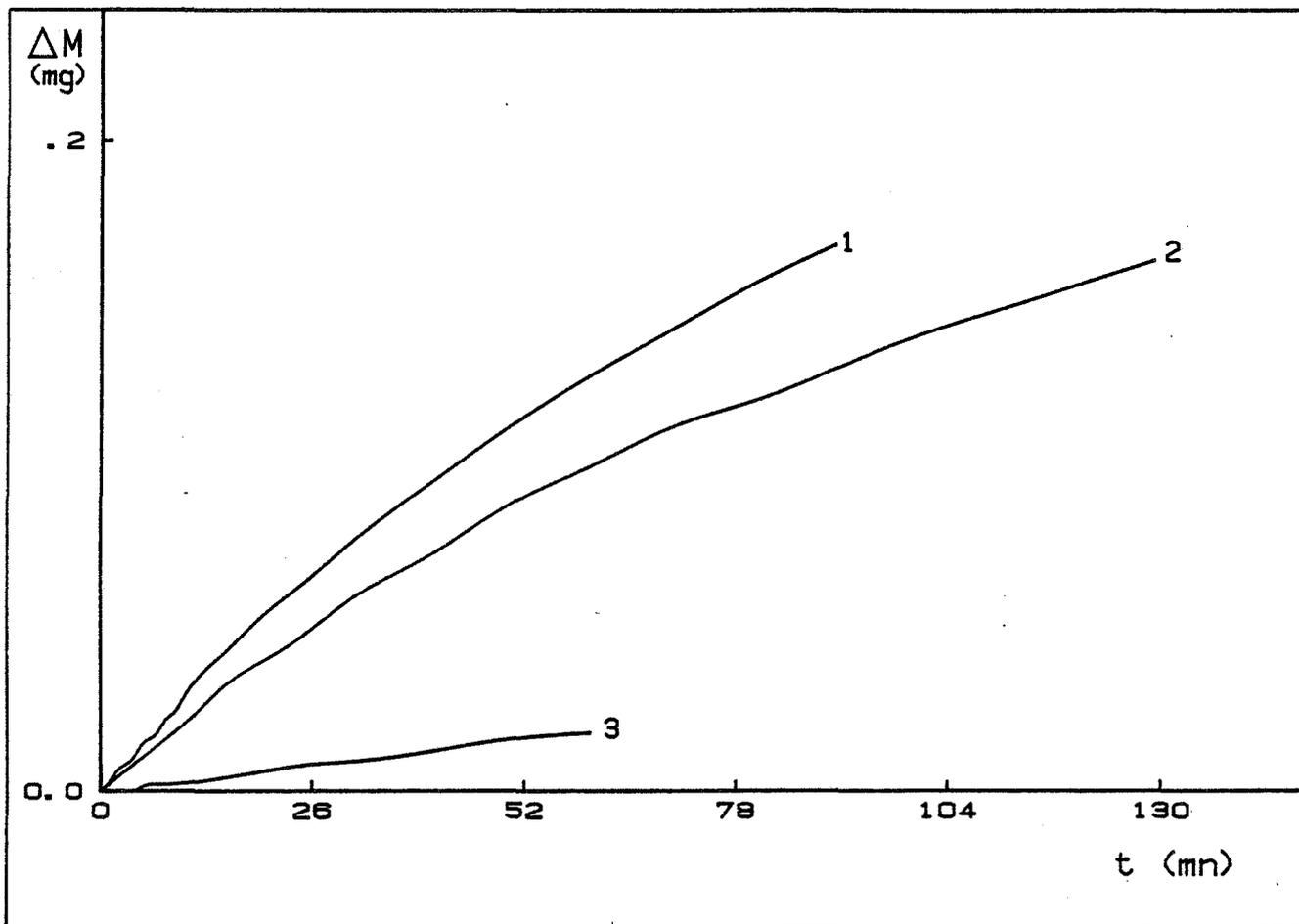


FIGURE III.10a :

Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur
la cinétique de décomposition isotherme
de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 30^\circ C$

- 1 - non filtré
- 2 - > 290 nm
- 3 - > 420 nm

à celle de la décomposition thermique. On ne peut toutefois exclure qu'un rayonnement parasite, non filtré, ait pu pénétrer dans l'enceinte réactionnelle.

III A-2 DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

De nombreuses études fondamentales ont été consacrées à la décomposition thermique du carbonate d'argent (III-12 à 38). Toutefois, même si la sensibilité de ce produit à la lumière (III-12) est connue depuis longtemps, aucune étude approfondie n'a été réellement menée dans ce domaine.

On admet (III-1) que la décomposition du carbonate d'argent, en présence de gaz carbonique seul, donne essentiellement de l'oxyde d'argent, même à 170°C, alors que comme le montre le tableau suivant, ce produit est thermodynamiquement instable, pour des pressions d'oxygène faibles (III-13).

Tableau III.1 : Pressions d'équilibre de l'oxyde d'argent à différentes températures

! Température	! 110	! 130	! 150	! 170	! 190	!
! (°C)	!	!	!	!	!	!
! Pression (Torrs)	! 0,98	! 6,25	! 34,5	! 153,5	! 654	!
! d'oxygène	!	!	!	!	!	!

On peut envisager un blocage cinétique de la réaction, mais certains auteurs (III-14) suggèrent sa stabilisation par la présence d'argent dispersé dans l'oxyde, formant une solution solide.

Le rôle de la lumière sur l'oxyde d'argent est controversé. Selon certains l'exposition du produit à une pré-irradiation n'affecte pas sa décomposition (III-15, III-16, III-17), selon d'autres elle aurait une grande influence (III-2, III-18, III-19).

L'oxyde d'argent est connu pour ses propriétés de photoconductivité sous I.R. et visible (III-19, III-20), mais après une certaine durée d'exposition se décompose (III-21). De plus, ce produit présente une forte luminescence entre 4 et 77 °K (III-22).

L'effet endothermique, traduisant la décomposition du carbonate d'argent est précédé de deux effets endothermiques secondaires (III-1, III-23, III-24). Ces derniers ne sont accompagnés ni de changement de phase, ni de variation de masse. Diverses interprétations ont été proposées, dont une possibilité d'évolution des défauts du carbonate d'argent (III-1).

Comme pour l'oxalate d'argent, là encore, les différentes études mettent en évidence la sensibilité de la cinétique de décomposition du carbonate d'argent, à de nombreux paramètres. Ainsi, les auteurs ont montré l'influence de la vapeur d'eau sur la réversibilité du système (III-25, III-26, III-27), ainsi que son rôle catalytique sur la réaction (III-1, III-28).

Les expressions analytiques proposées pour définir les degrés d'avancement (X) en fonction du temps, sont nombreuses. Les lois :

(III-26) - de propagation d'interface dans une particule sphérique

$$\sqrt[3]{1-X} = 1 - kt$$

- et celle d'EROFEEV (III-1)

$$X = 1 - \exp(-kt^n)$$

sont le plus couramment employées. Mais on doit remarquer qu'elles ne sont valables que dans une zone restreinte de degrés d'avancement, et que là, leurs représentations graphiques sont assez peu différentes.

L'influence de la pression du gaz carbonique est tout aussi discutée. On obtiendrait des lois vitesse-pression de gaz homogènes pour certains (III-26, III-27) tandis que pour d'autres ces courbes présenteraient un maximum (III-1).

III A-2a Détermination préliminaires du domaine d'étude

III A-2a-1 Domaine d'absorption U.V-visible

Le spectre d'absorption du carbonate d'argent est représenté sur la figure III.11. Le produit présente une bande d'absorption très large à partir de 470 nm, avec un maximum autour de 355 nm, équivalent à une valeur du gap de 3,5 eV.

III A-2a-2 Influence de la lumière sur son domaine de stabilité

Le diagramme d'équilibre Ag_2CO_3 / Ag_2O a été établi par DRAKE et BENTON (III-29) et confirmé par BARDEL (figure III.12). Les tables thermodynamiques, pour ce produit, fournissent des données incomplètes et quelquefois contradictoires. Toutefois on peut évaluer la température d'équilibre du carbonate d'argent à 100°C sous une pression de 30 Torr. Ainsi contrairement au cas de l'oxalate d'argent, nos expériences se situent donc dans une zone très proche de l'équilibre.

Une étude précédente (III-30) a montré l'influence de la pression du gaz de la réaction sur la décomposition du carbonate d'argent. Nous avons fixé la pression de gaz carbonique à 30 Torr. Ce choix a été fait car, sous une telle pression, on peut couvrir tout le diagramme d'équilibre Ag_2CO_3 / Ag_2O , par une gamme de températures correcte et en obtenant des degrés d'avancement suffisants.

La détermination de la température de début de réaction a été faite par thermogravimétrie sous programmation linéaire croissante de température. On constate sur la figure III.13 que la lumière facilite la décomposition du carbonate d'argent en abaissant la température de début de réaction. Ainsi la réaction photochimique est décelable dès l'ambiante (point A), tandis que pour la réaction thermique il faut atteindre une température de 100°C, ce qui est en accord avec l'évaluation thermodynamique.

Si on place les points A et B dans le diagramme d'équilibre, décrit précédemment, on constate que B se situe dans la zone d'instabilité du carbonate d'argent. Mais A est dans la zone de stabilité de ce dernier.

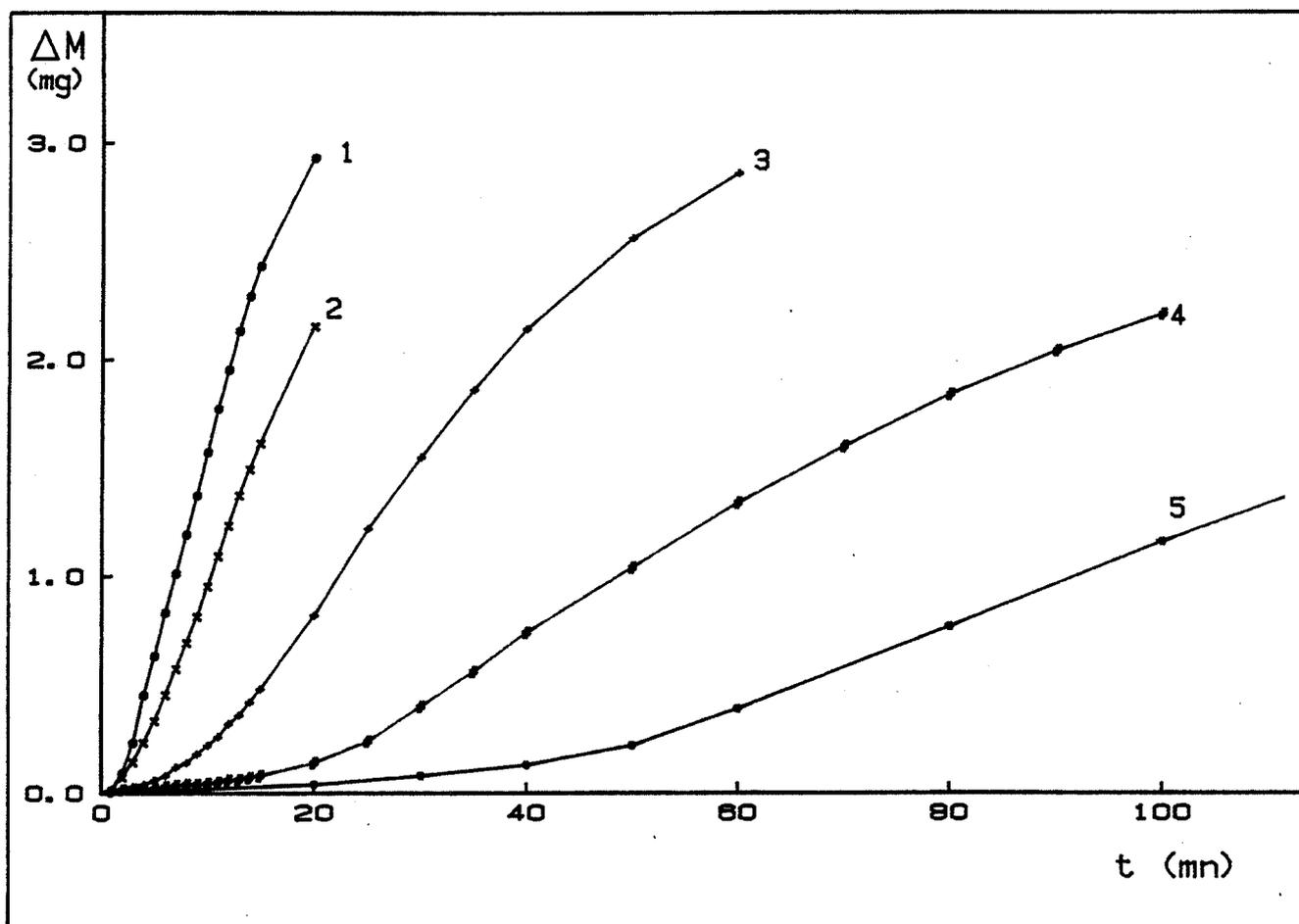


FIGURE III.10b :

Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de décomposition isotherme de l'oxalate d'argent.

$P_{CO_2} = 7,5$ Torr, $T = 30^\circ C$

- 1 - non filtré
- 2 - $\lambda > 290$ nm
- 3 - $\lambda > 420$ nm
- 4 - $\lambda > 600$ nm
- 5 - réaction thermique

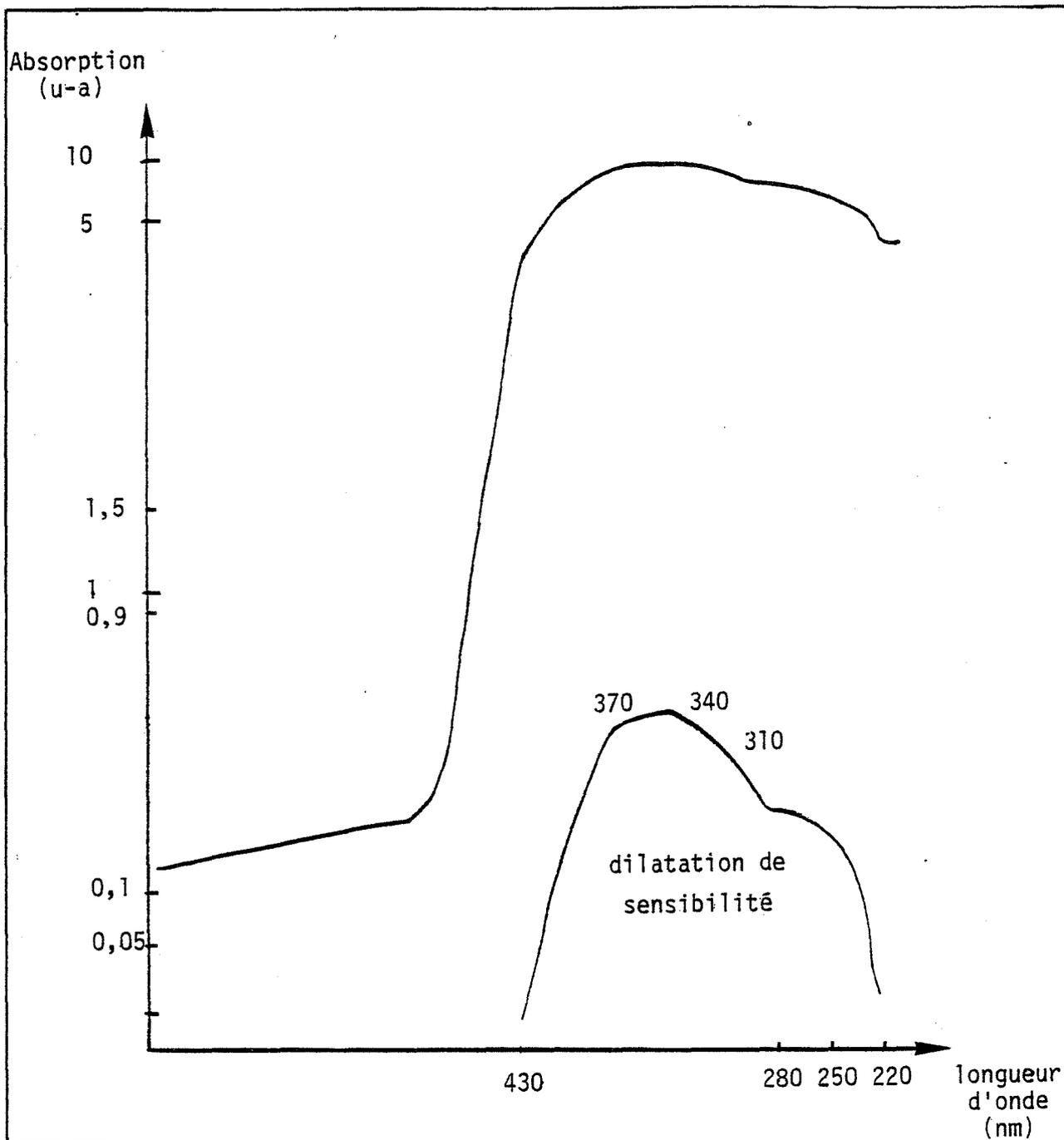


FIGURE III.11 :

*Spectre d'absorption U.V.-visible du carbonate d'argent

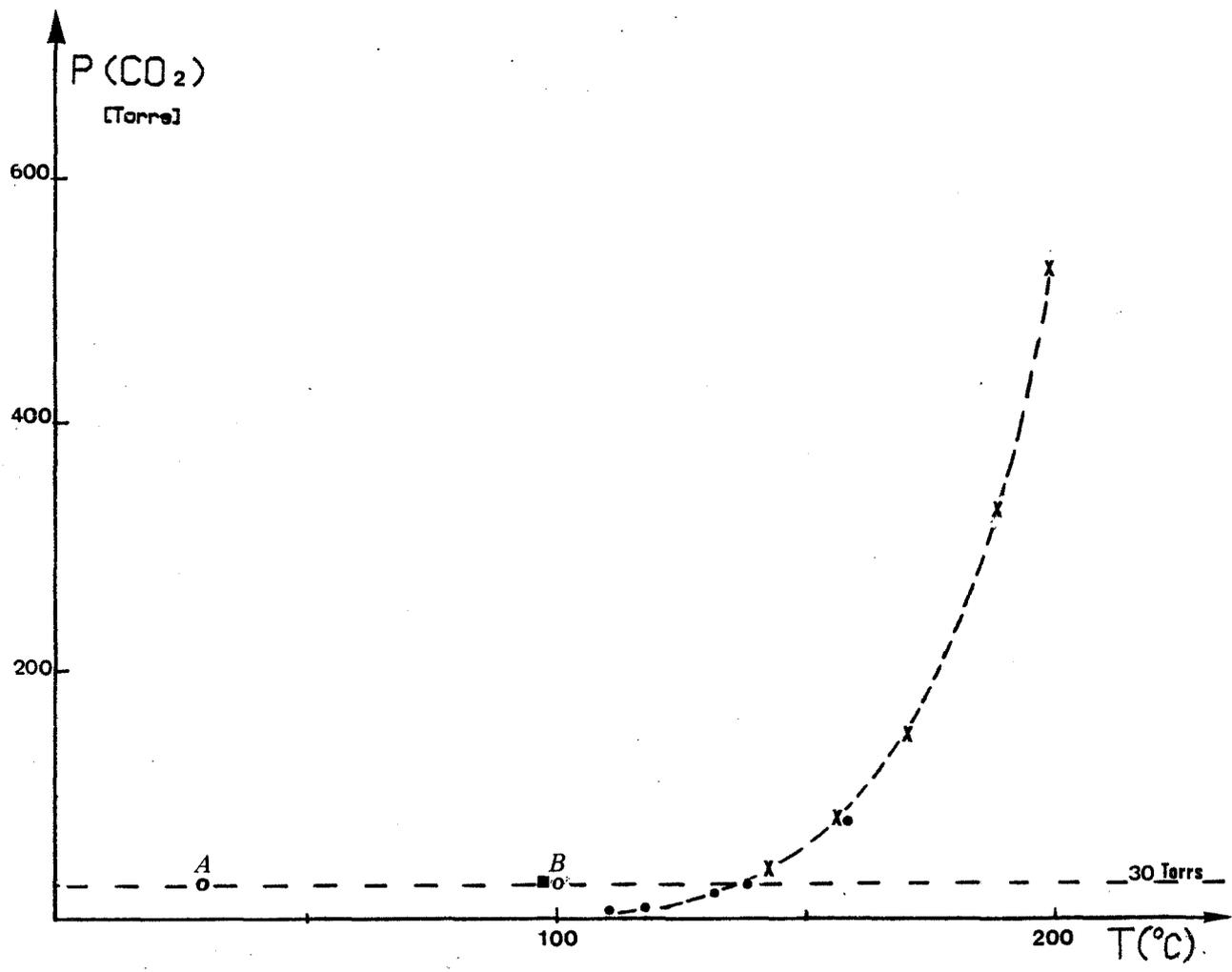


FIGURE III.12 :

Diagramme d'équilibre du carbonate d'argent.

- d'après DRAKE et BENTON
- d'après BARIN et KNACKE
- × d'après BARDEL

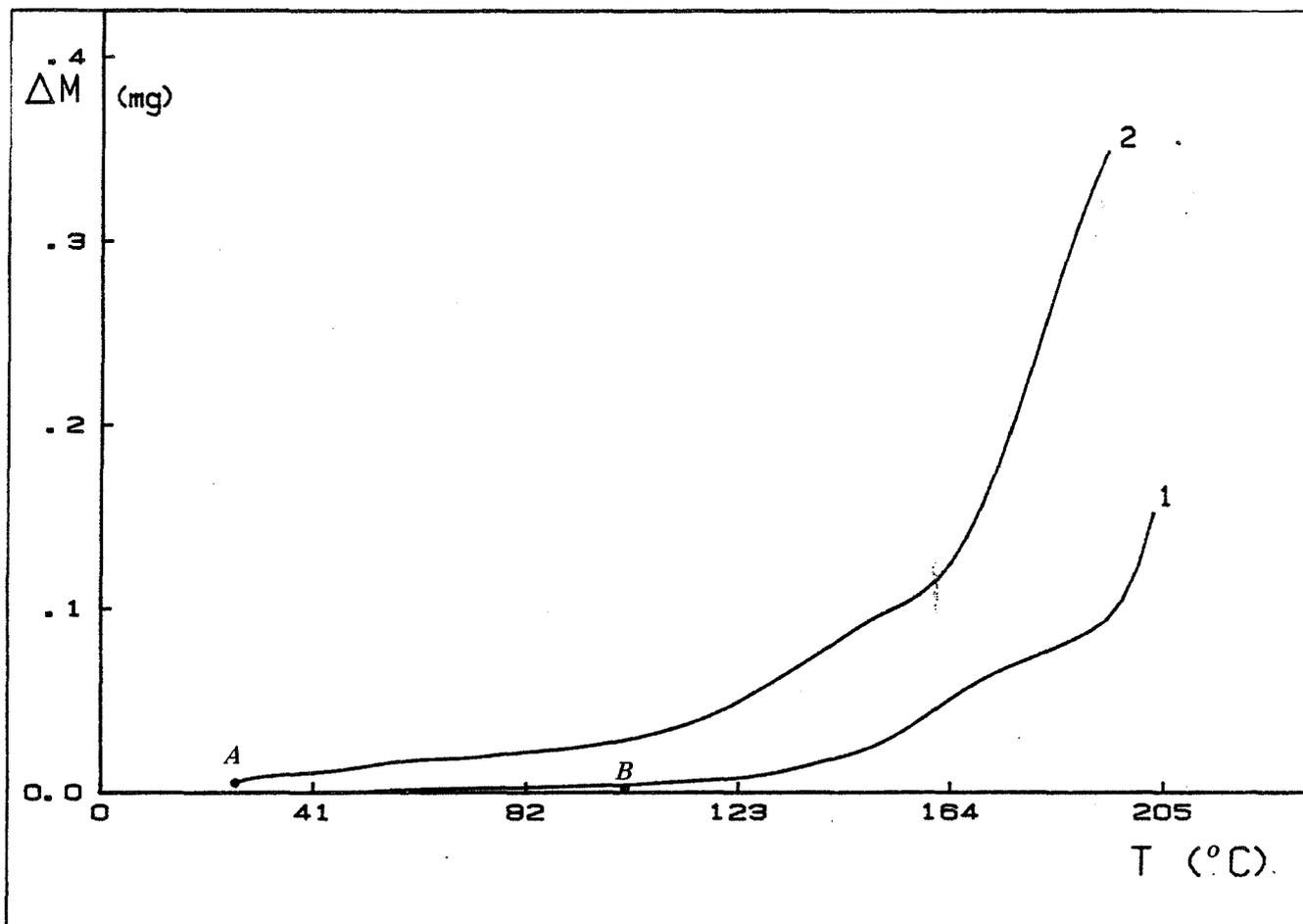


FIGURE III.13 :

Influence d'une irradiation sur la température de début de décomposition du carbonate d'argent.

$P_{CO_2} = 30$ Torr

- 1 - décomposition sans éclaircissement
- 2 - " " sous irradiation

En observant les courbes de la figure III.13 nous avons distingué schématiquement trois zones de températures :

- T inférieur à 100°C, la décomposition photochimique présente une progression constante tandis que celle sans irradiation ne montre aucune évolution
- de 100° à 160°C, il apparait une accélération de la réaction sous irradiation et la décomposition thermique devient décelable
- T supérieure à 160°C les deux courbes présentent une accélération importante

Nous avons donc choisi une température pour figurer chaque zone : 70°C, 100°C, 170°C.

III A-2b Etude cinétique

Les résultats présentés dans cette partie expérimentale ont déjà fait l'objet de publications (III-31 à 38).

Un échantillon de 18 mg de carbonate d'argent est dégazé pendant 1H40, à température ambiante, sous vide (10^{-3} Torr), puis chauffé sous une pression de 600 Torr de gaz carbonique, destinée à bloquer la réaction pendant le chauffage. Après 1 heure, l'excès de gaz est évacué jusqu'à l'obtention de la pression désirée. On définit ce moment comme étant le temps zéro.

L'étude du domaine de stabilité a montré l'influence de l'irradiation sur les conditions d'équilibre du système $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$. La figure III.14a et III.14b montre que la lumière provoque également une accélération de la cinétique de décomposition en multipliant presque par dix le degré d'avancement pour un temps et une température fixés.

Contrairement à l'oxalate d'argent il semblerait que l'allure des courbes soit modifiée. Ainsi sans irradiation le régime suivi est parabolique, tandis qu'en présence de lumière il est paralinéaire.

Nous avons voulu savoir si cette différence n'était pas due au fait que la réaction thermique n'atteignait jamais un degré d'avancement suffisant pour présenter cette transition. Ainsi, en observant les courbes photochimiques, nous avons été tentés de prolonger les réactions thermiques de telle sorte que l'on puisse atteindre le même taux de conversion. Et, en effet nous avons observé, pour des températures de 200°C, qu'après plusieurs jours de réaction la courbe, à l'origine parabolique, se transformait petit à petit en une loi linéaire liant le degré d'avancement de la réaction au temps. Toutefois nous pouvons remarquer que cette transformation a lieu à un degré d'avancement supérieur à celui de la réaction photochimique.

III A-2b-1 Paramètres non liés à la lumière

III A-2b-1a Influence de la température

La figure III 15 représente, à différentes températures, la cinétique de décomposition du carbonate d'argent. Le mécanisme ne semble pas modifié par l'élévation de la température, excepté au delà de 220°C, où la courbe semble prendre une forme sensiblement paralinéaire. La

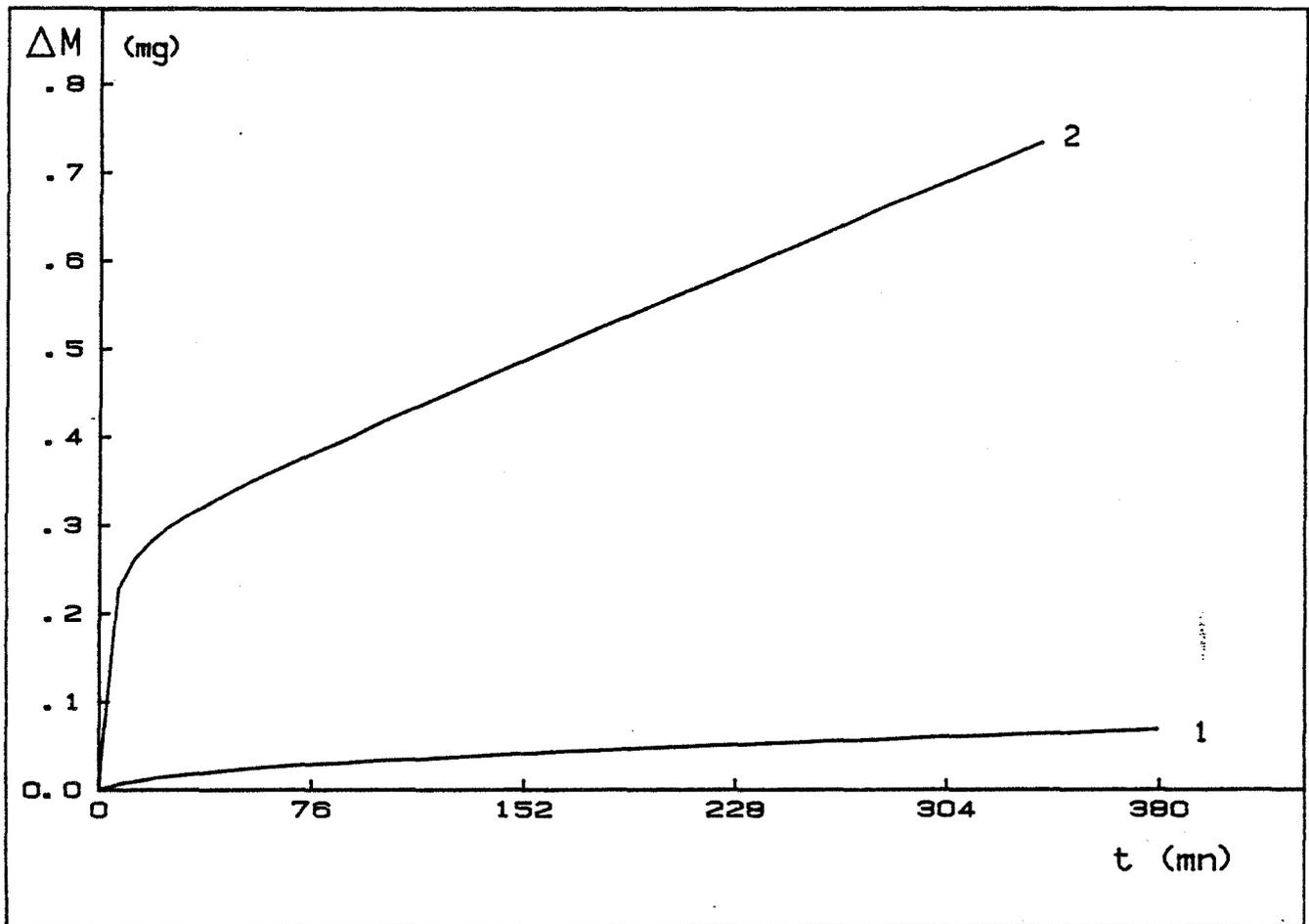


FIGURE III.14a :

Influence d'une irradiation sur la cinétique
de décomposition isotherme du carbonate d'argent.

$T = 170^{\circ}\text{C} - P_{\text{CO}_2} = 30 \text{ Torr}$

- 1 - décomposition sans éclaircissement
- 2 - " " " sous irradiation

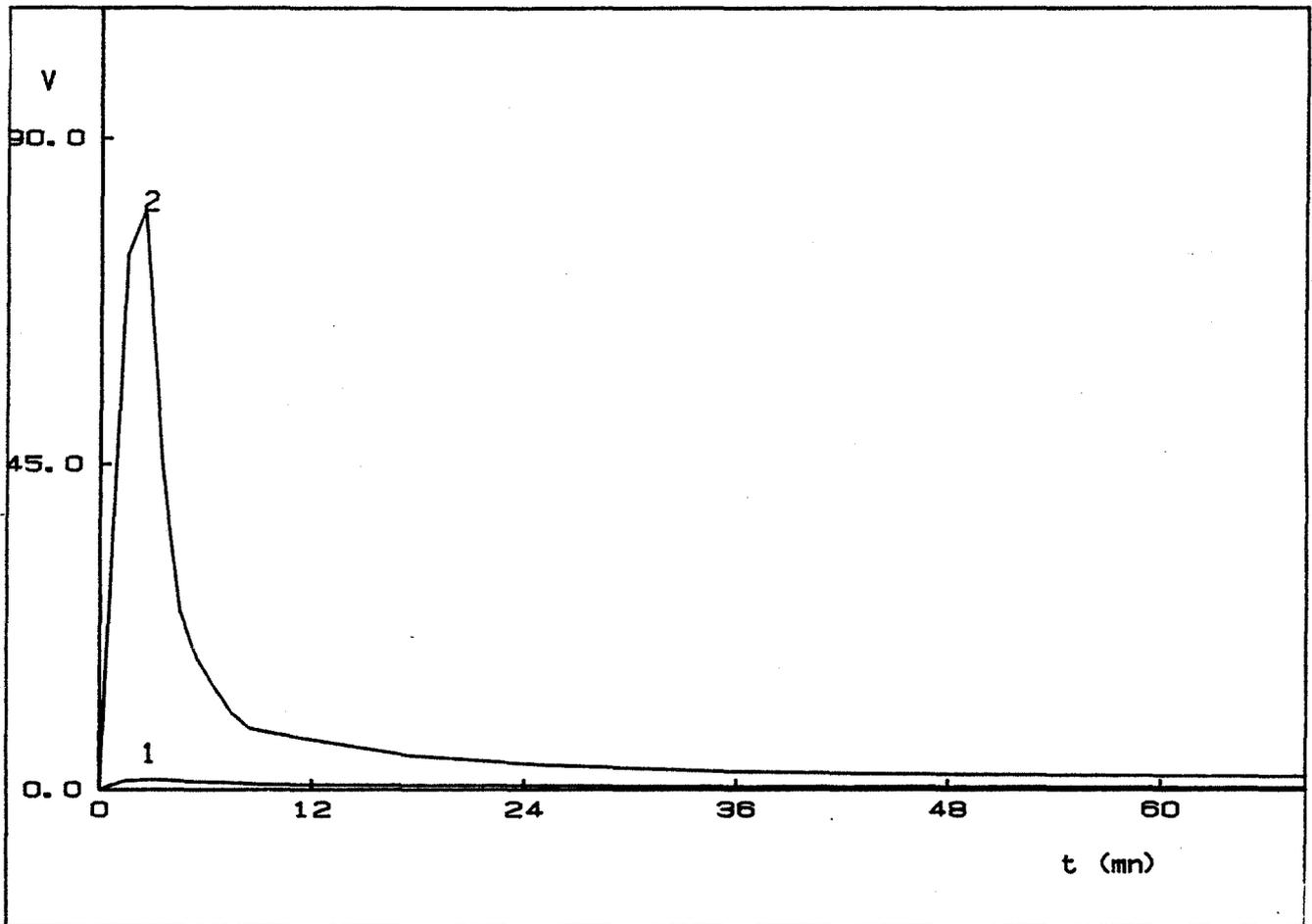


FIGURE III.14b :

Influence d'une irradiation sur la vitesse
de décomposition isotherme du carbonate d'argent.

T = 170°C - P_{co2} = 30 Torr

V en mg/mn

1 - décomposition sans éclairnement

2 - " " sous irradiation

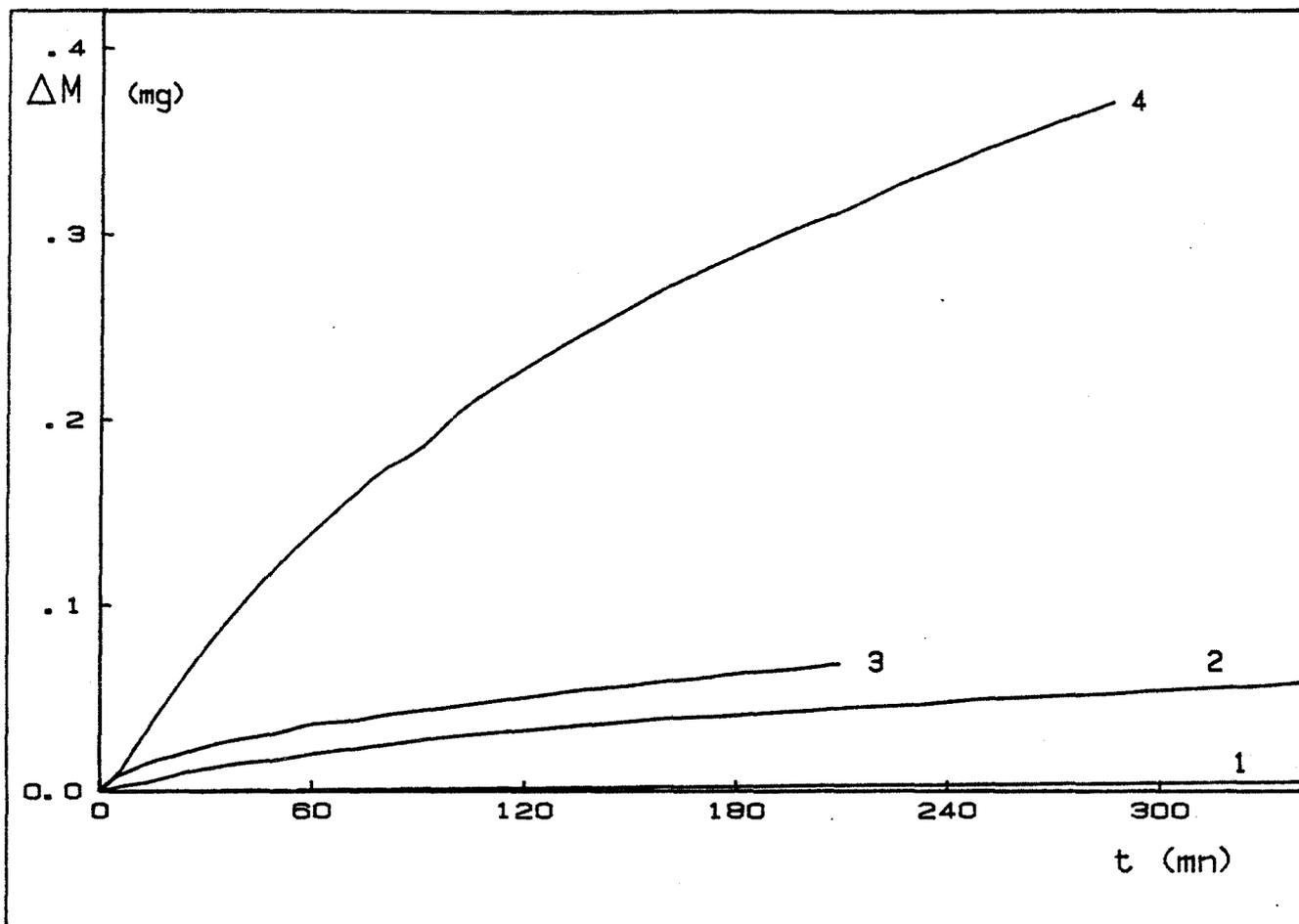


FIGURE III.15 :

Influence d'une irradiation sur la cinétique
de décomposition isotherme du carbonate d'argent,
sans éclairage.
Pco2 = 30 Torr

- 1 - T = 100 °C
- 2 - T = 115 °C
- 3 - T = 160 °C
- 4 - T = 190 °C

réaction est extrêmement rapide et elle débute avant la stabilisation de la pression. Toutefois compte-tenu de la pression d'équilibre ($P > 650$ Torr), l'oxyde d'argent n'est peut-être plus métastable et l'on a une décomposition de celui-ci.

Pour les réactions sous irradiations, représentées figure III.16, on obtient des courbes affines entre elles. On note, malgré tout, une grande différence de réactivité entre 80°C et 90°C , d'une part, et 140°C et 160°C , d'autre part. Ce qui confirme le choix de nos températures d'étude.

On peut montrer que ce processus vérifie de façon satisfaisante la loi d'Arrhénius :

$$\text{Log } (K_{T,T_0}) = K_0 - \frac{E_a}{RT}$$

où K_0 = constante de vitesse

$$R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

E_a = énergie d'activation apparente

Pour la gamme de températures où nous travaillons (30 à 170°C) la valeur de l'énergie d'activation de la réaction thermique, pour un degré d'avancement de $X = 2,25\%$ est en accord avec les résultats de BARDEL (III-1) :

$$- E_{a\theta} = 20 \text{ kcal/mole,}$$

et pour la réaction sous irradiation :

$$- E_{a\phi} = 8 \text{ kcal/mole.}$$

L'influence de la température est moins importante dans le cas de la réaction sous irradiation, et même si l'ordre de grandeur est conservé, il semble que la différence d'énergie d'activation des deux processus soit beaucoup plus importante que dans le cas de l'oxalate d'argent.

III A-2b-1b Influence de la granulométrie

On pouvait supposer que, sous irradiation, la granulométrie pourra avoir une influence plus marquée sur la cinétique de décomposition des réactions que sur celles sans éclaircissement.

Pour notre part nous avons étudié la réactivité de tranches granulométriques, sélectionnées après tamisage, l'une supérieure à 140 microns et l'autre inférieure à 36 microns.

Il semble que, sous irradiation à 70°C , l'augmentation de la granulométrie provoque un abaissement de la réactivité du produit; tandis qu'à 100°C , où la réaction thermique peut se produire, on ne constate plus d'effet.

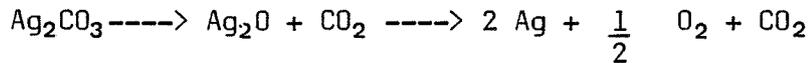
Contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir par l'augmentation de la surface spécifique, la réactivité semble diminuer avec la granulométrie. Ceci peut s'expliquer par une légère augmentation des zones d'ombre liée à la formation d'une poudre plus dense et moins facilement exposée. Des auteurs ont montrés l'influence de la variation de la porosité du photocatalyseur (III-37, III-38) mais dans le cas de notre produit on ne peut savoir dans quel sens la variation de la granulométrie pourra influencer.

Il semblerait que la surface exposée au sens stricte du terme, c'est-à-dire à quelque chose près la surface de la nacelle ait une influence plus importante que la variation de la surface spécifique du produit.

Toutefois il faut noter que les effets sont peu marqués et de l'ordre de grandeur de la reproductibilité.

III A-2b-1c Influence de l'oxygène

Compte-tenu de la réaction:



nous avons observé quelle pouvait être l'influence de la pression d'oxygène.

Notre domaine d'étude couvre à la fois le diagramme d'équilibre du carbonate et de l'oxyde d'argent. Ainsi, à 70°C : le carbonate et l'oxyde d'argent sont thermodynamiquement stables aux pressions de dioxyde de carbone et d'oxygène utilisées; à 100°C le carbonate d'argent est instable et l'oxyde est stable (Péqui < 0,58 Torr); à 170°C le carbonate est instable et l'oxyde est métastable.

BARDEL (III-1) a montré que l'oxygène modifie légèrement le bilan enthalpique de la décomposition du carbonate d'argent. Sous une pression de 140 Torr, en absence de gaz carbonique, les deux effets endothermiques précédant la réaction sont remplacés par un effet exothermique peu intense qui initie la réaction.

Pour notre étude en fonction de la pression d'oxygène, celle du gaz carbonique est fixée à 30 Torr et la température à 100°C.

Nous ne retrouvons pas exactement la courbe vitesse - pression à minimum de BARDEL pour les expériences sans éclaircissement (figures III.17), mais il faut noter que nos conditions opératoires sont différentes. En effet, alors que celui-ci a travaillé sous vide de gaz carbonique, nous avons fixé sa pression.

De plus on doit remarquer que, dans ces conditions, les effets sont peu marqués et que la reproductibilité des expériences est très mauvaise, il est donc relativement difficile de conclure.

Comme le montre la figure III.18 en présence de lumière, l'influence de l'oxygène est complexe.

III A-2b-2 Paramètres liés à la lumière

III A-2b-2a Influence d'une irradiation intermittente

Des essais d'irradiation discontinue ont été effectués, afin d'étudier la persistance des effets de la lumière dans le solide. On constate sur la figure III.19a qu'à 70°C dès l'interruption de la lumière la réaction s'arrête et elle reprend instantanément dès la remise sous irradiation.

A 170°C (figure III.19b) il en est de même, entre deux périodes lumineuses on enregistre une évolution de vitesse comparable à celle de la décomposition thermique, comme si cette dernière n'était pas affectée par une irradiation préalable.

De la même façon un échantillon pré-irradié à température ambiante ne voit pas sa réactivité modifiée.

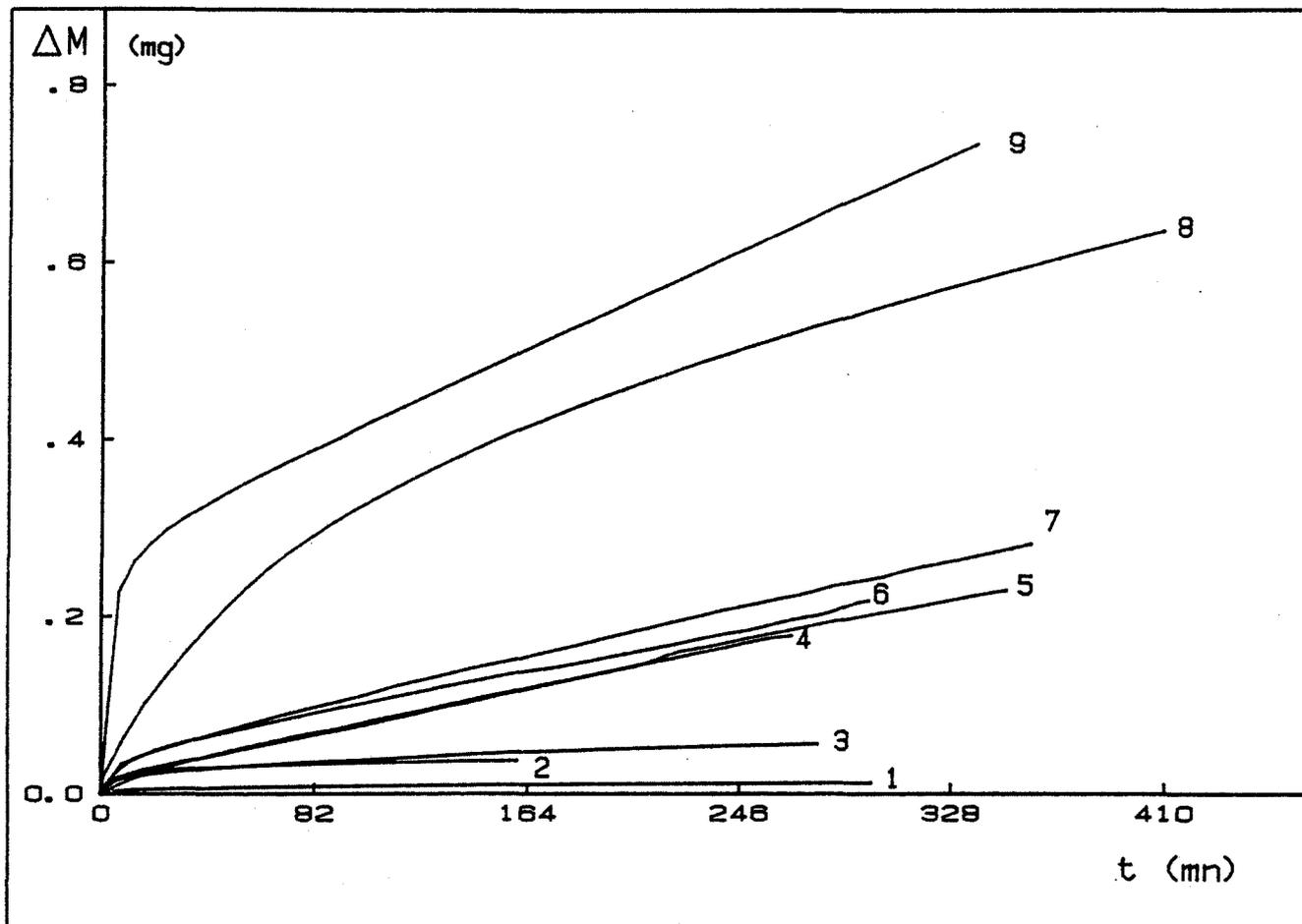


FIGURE III.16 :

Influence de la température sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent, sous irradiation.

$P_{CO_2} = 30$ Torr

- 1 - T = 17 °C
- 2 - T = 60 °C
- 3 - T = 80 °C
- 4 - T = 90 °C
- 5 - T = 100 °C
- 6 - T = 115 °C
- 7 - T = 140 °C
- 8 - T = 160 °C
- 9 - T = 170 °C

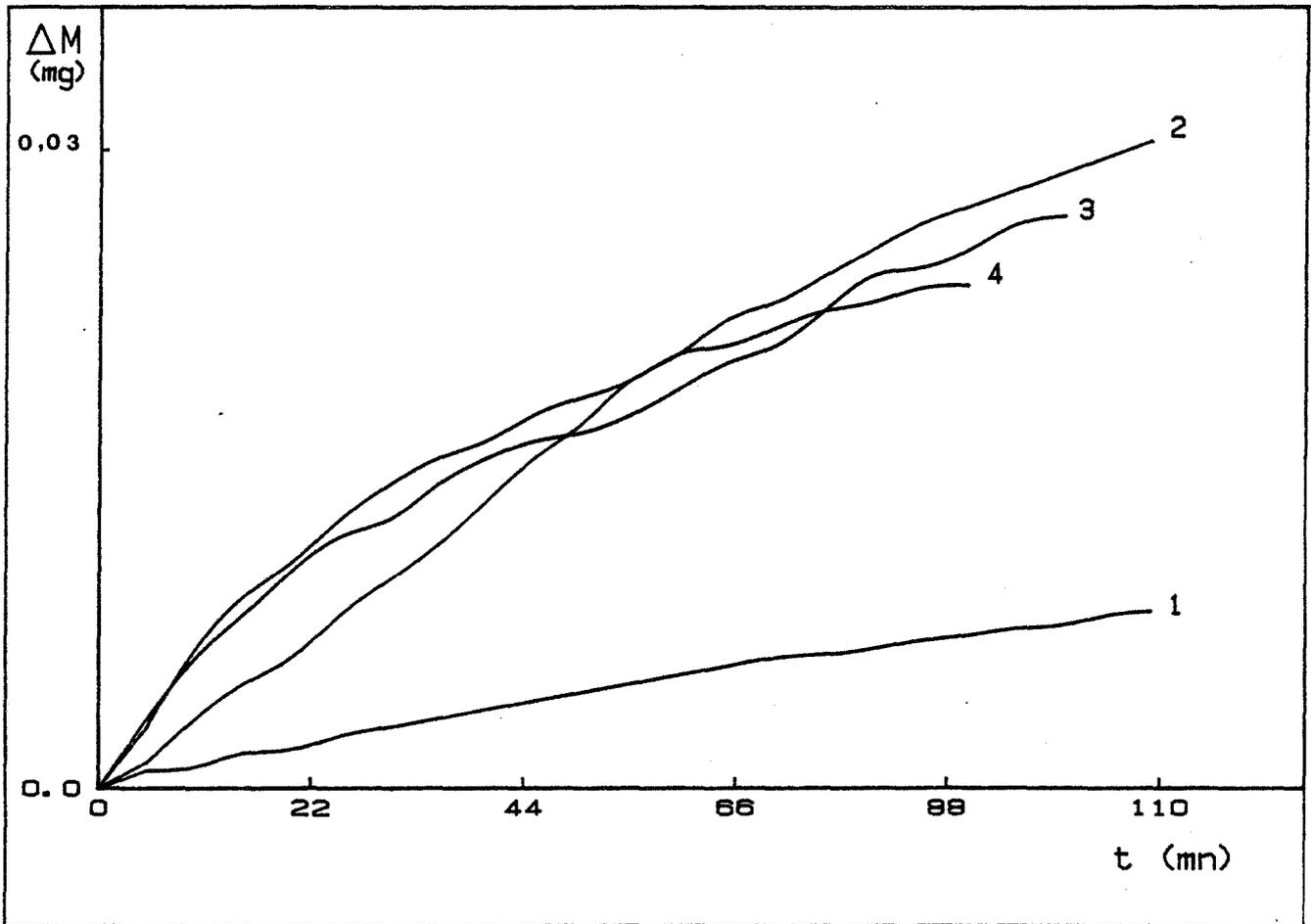


FIGURE III.17 :

Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent, sans éclaircissement.

$P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 100^\circ C$

- 1 - $P_{O_2} = 0$ T
- 2 - $P_{O_2} = 30$ T
- 3 - $P_{O_2} = 100$ T
- 4 - $P_{O_2} = 200$ T

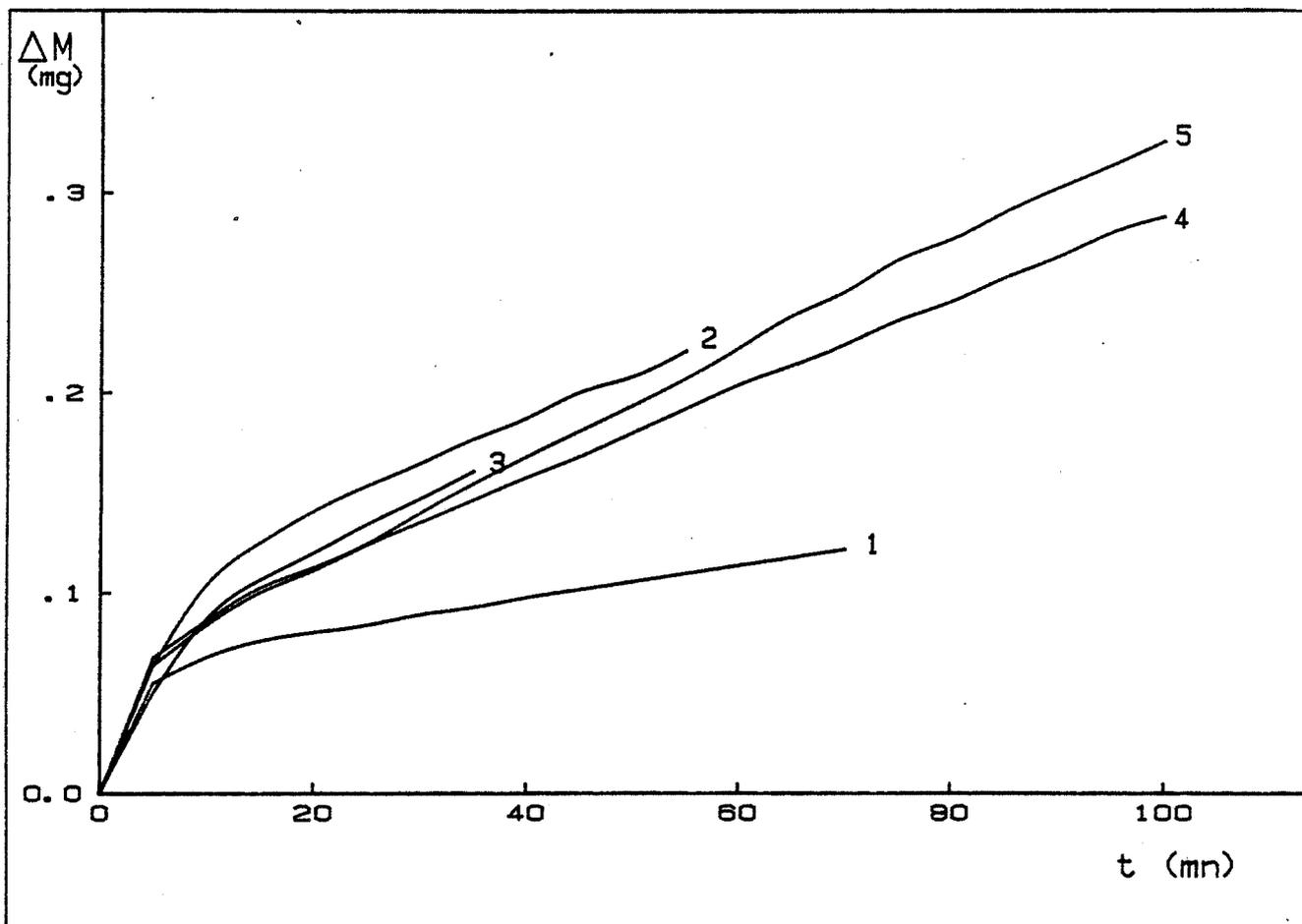


FIGURE III.18 :

Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent, sous irradiation.

Pco₂ = 30 Torr, T = 100°C

- 1 - Po₂ = 0 T
- 2 - Po₂ = 10 T
- 3 - Po₂ = 30 T
- 4 - Po₂ = 100 T
- 5 - Po₂ = 200 T

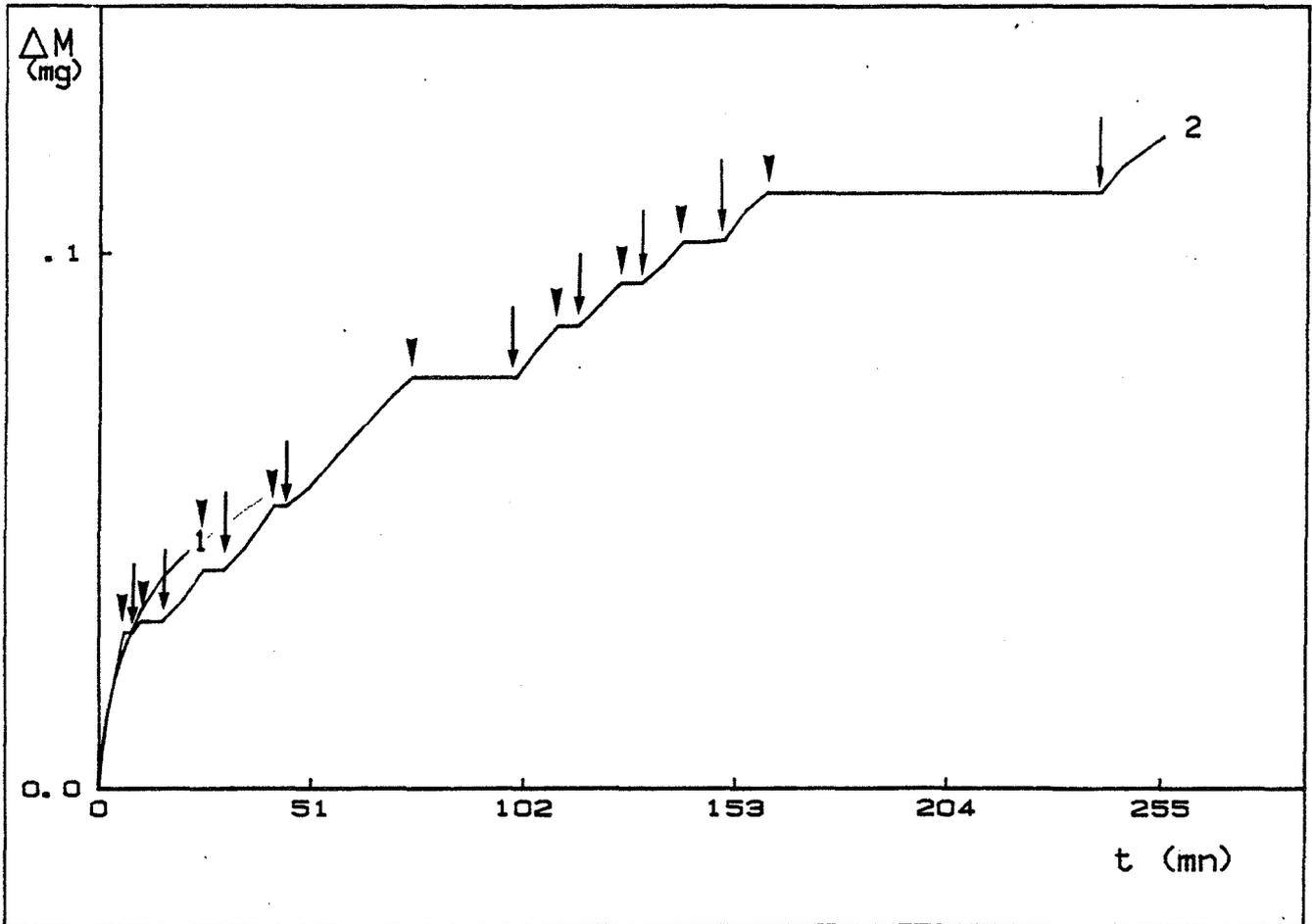


FIGURE III.19a :

Influence d'une irradiation intermittente sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent.
 $P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 70^\circ C$

1 - décomposition sous irradiation continue
 2 - décomposition sous irradiation intermittente

→ début irradiation
 ▼ arrêt irradiation

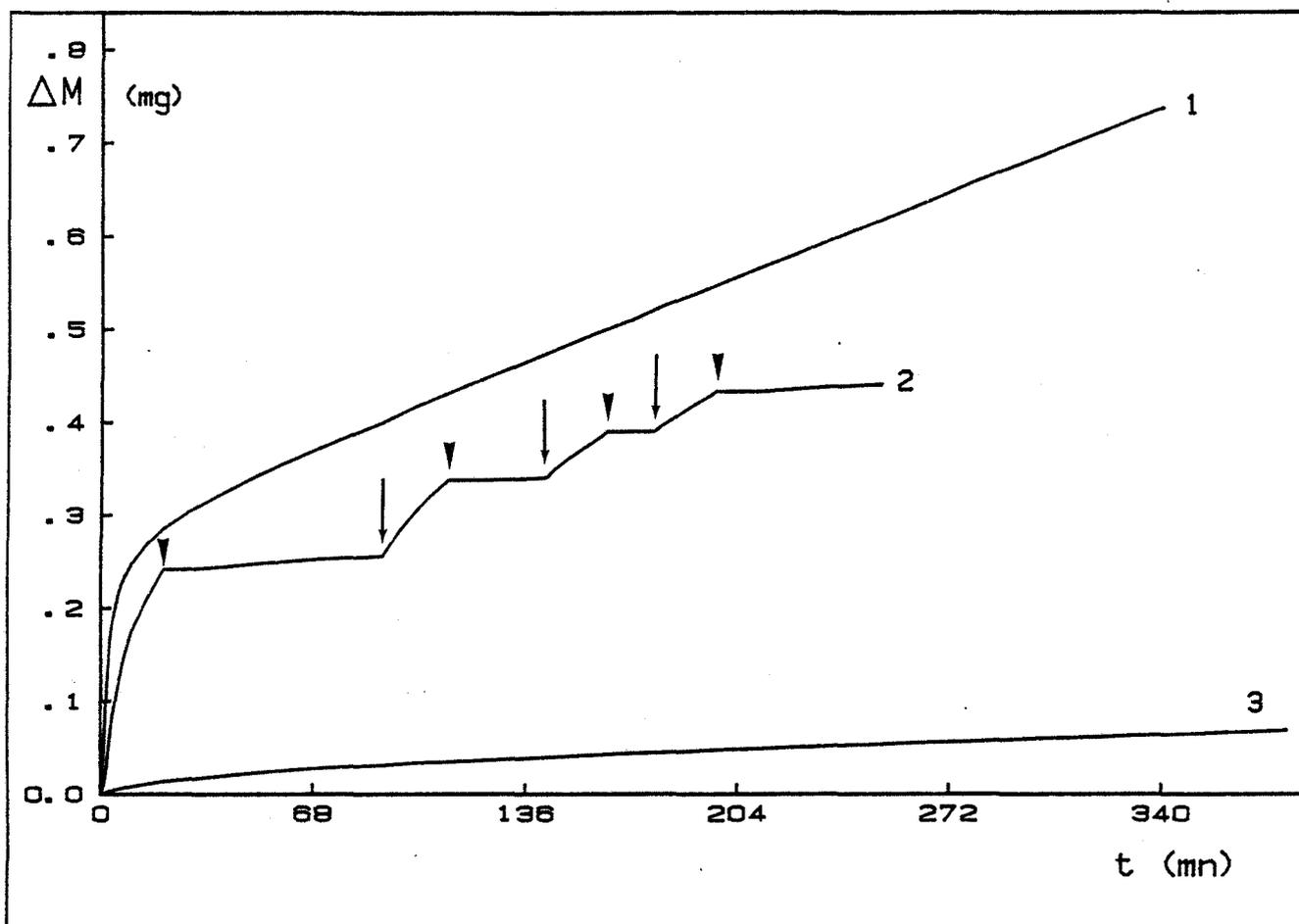


FIGURE III.19b :

Influence d'une irradiation intermittente sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent.
 $P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 170^\circ C$

- 1 - décomposition sous irradiation continue
- 2 - décomposition sous irradiation intermittente
- 3 - " " thermique
- début irradiation
- arrêt irradiation

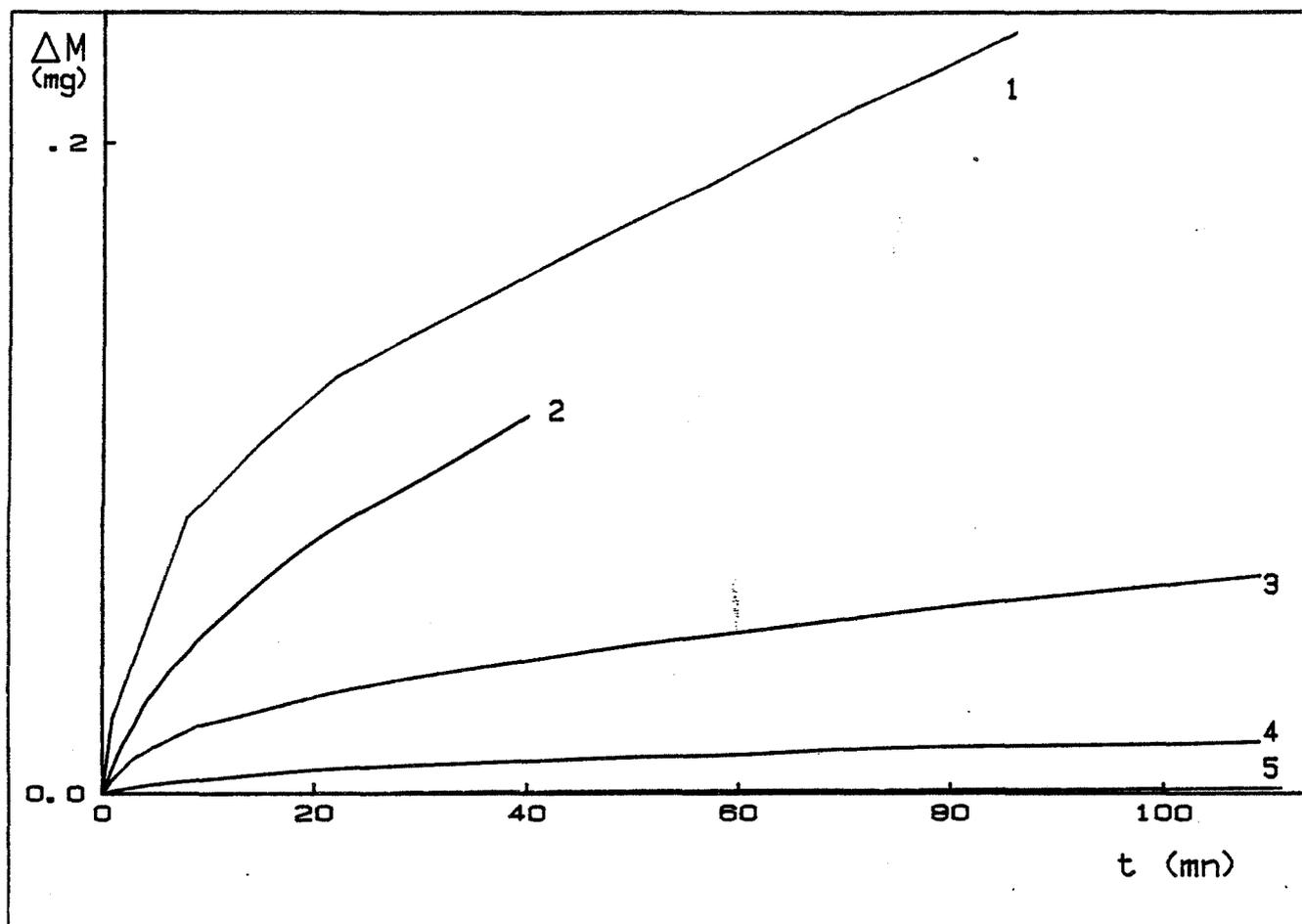


FIGURE III.20a :

Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique
de décomposition isotherme du carbonate d'argent.
 $P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 100^\circ C$

- 1 - I_r (Intensité relative) = 100 %
- 2 - $I_r = 60$ %
- 3 - $I_r = 50$ %
- 4 - $I_r = 40$ %
- 5 - $I_r =$ réaction thermique

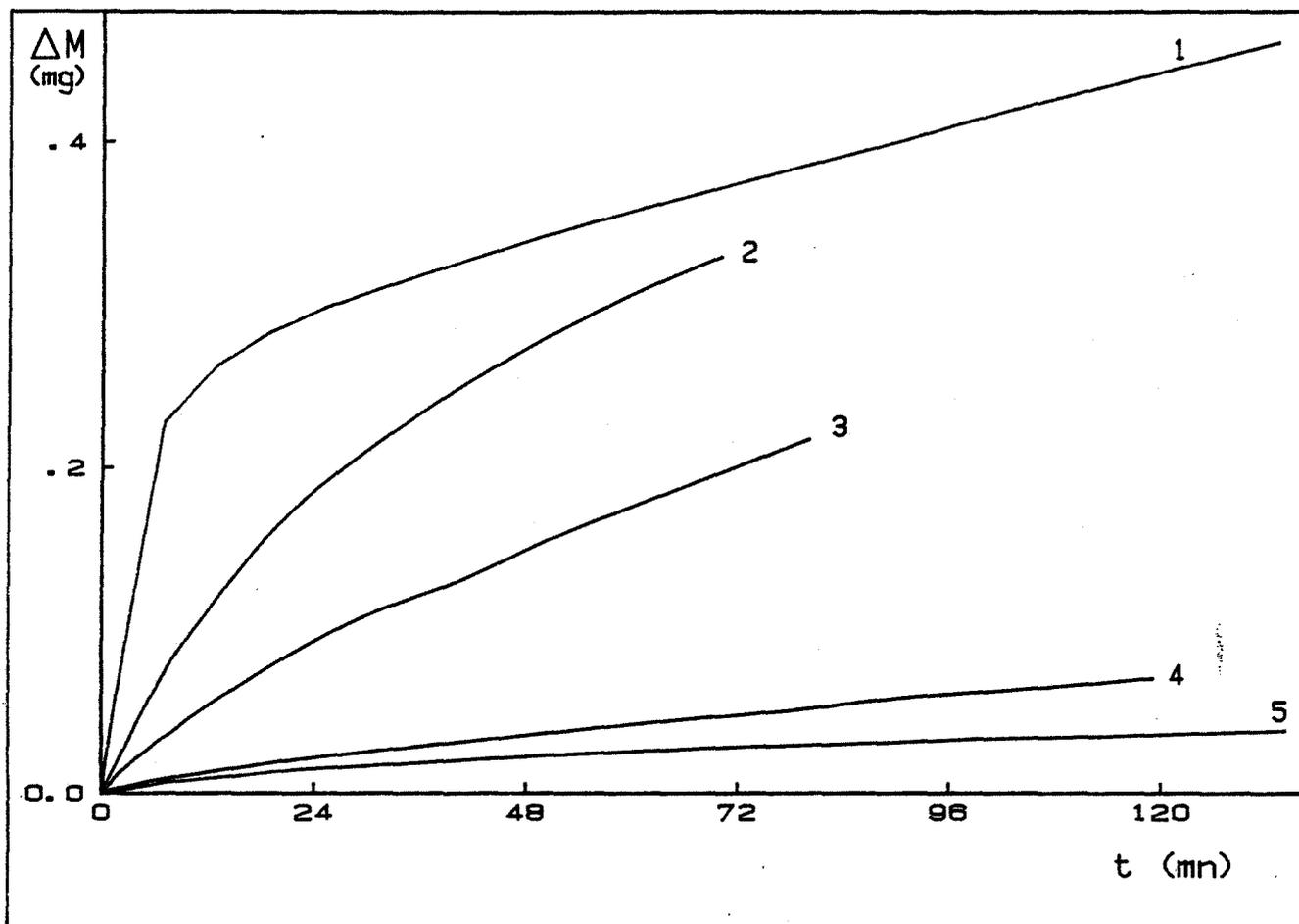


FIGURE III.20b :

Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent.
 $P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 170^\circ C$

- 1 - I_r (Intensité relative) = 100 %
- 2 - $I_r = 60$ %
- 3 - $I_r = 50$ %
- 4 - $I_r = 40$ %
- 5 - $I_r =$ réaction thermique

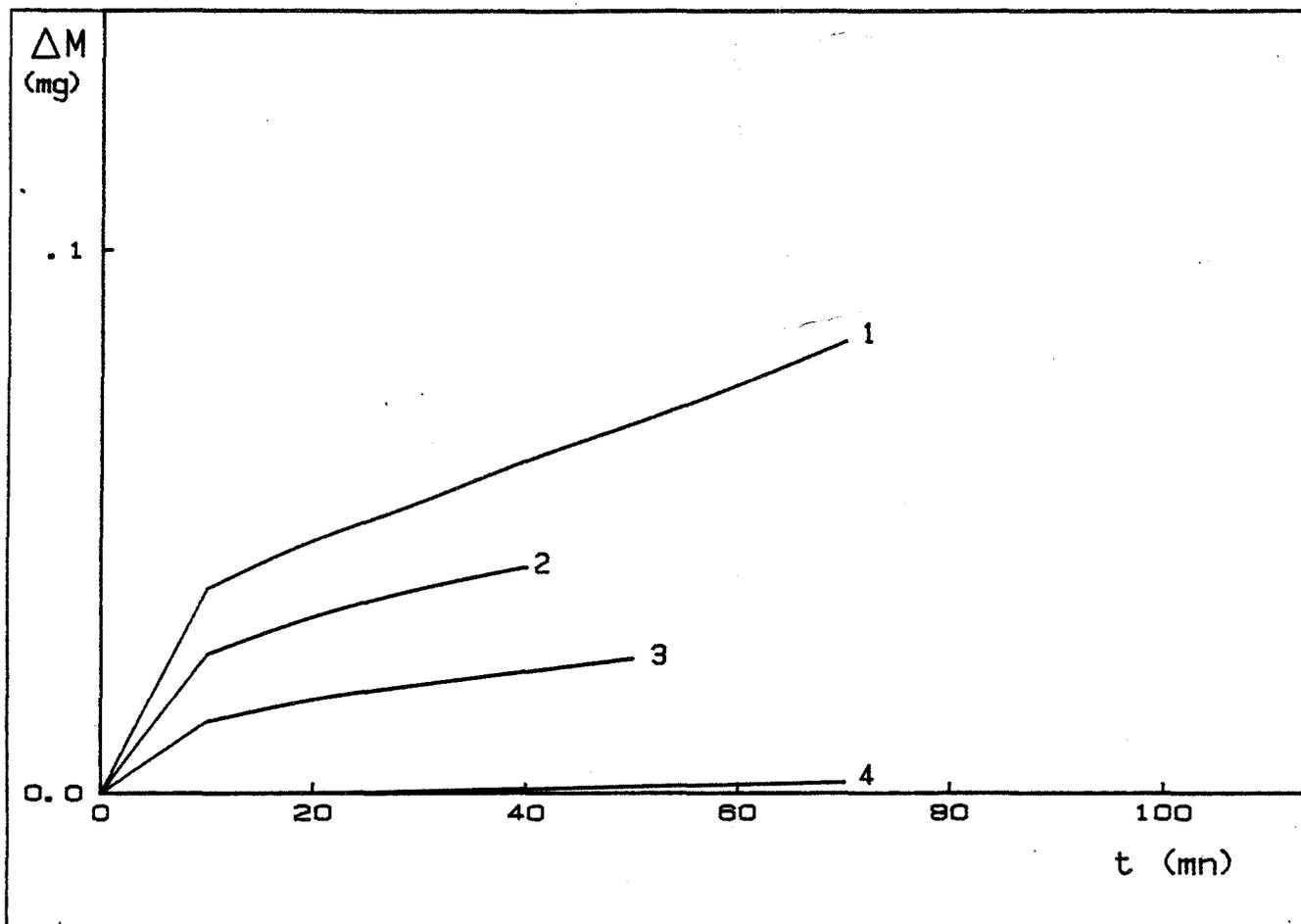


FIGURE III.21 :

Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de décomposition isotherme du carbonate d'argent.
 $P_{CO_2} = 30$ Torr, $T = 170^\circ C$

- 1 - non filtré
- 2 - $\lambda > 270$ nm
- 3 - $\lambda > 400$ nm
- 4 - réaction thermique

Par contre si pour le même degré d'avancement on compare l'évolution sous irradiation constante et sous irradiation intermittente, il semblerait que la vitesse de la seconde soit légèrement supérieure, comme si la reprise de l'irradiation donnait un coup de fouet à la décomposition.

III A-2b-2b Influence de l'intensité lumineuse

A 100° et 170°C (figure III.20a et III.20b), la vitesse de la réaction est une fonction croissante de l'intensité lumineuse. Cependant cette fonction n'est pas représentée par une loi mathématique simple.

III A-2b-2c Influence de la longueur d'onde

Le produit absorbe des radiations inférieures à 470 nm. Nous avons délimité ce domaine en utilisant des filtres passe-haut (figure III.21) :

- courbe 2 : filtre A (ORIEL 5145) qui transmet les longueurs d'onde supérieures à 270 nm
- courbe 3 : filtre B (5148) qui élimine les radiations inférieures à 400 nm.

Les courbes 1 et 4 sont les courbes de références, respectivement avec une irradiation non filtrée et une activation purement thermique.

L'utilisation de filtres éliminant des radiations d'énergies inférieures eût été préférable mais des problèmes de détérioration des filtres ont empêché de poursuivre cette série d'expériences.

Là encore on retrouve une diminution entre la réponse du carbonate d'argent sous irradiation totale et avec le filtre A, que l'on peut interpréter par une baisse de l'intensité lumineuse. Pour le filtre B, on se situe à la limite de la zone d'absorption du produit mais on ne la couvre pas totalement. On constate toutefois une nette diminution de l'activité photochimique et l'on peut supposer que sa disparition aurait été totale avec un filtre éliminant les radiations de longueurs d'onde inférieures à 450 nm.

III B - AUTRES TECHNIQUES

La thermogravimétrie permet une étude précise et continue des cinétiques de réactions. Toutefois, c'est une méthode d'analyse globale et il est nécessaire de compléter ses résultats par des données plus qualitatives.

Il nous a semblé intéressant de faire appel à des techniques qui donnent des renseignements sur les phases, la nature des composés chimiques solides ou gazeux : diffraction des rayons X, absorption des rayonnements infra-rouge et ultra-violet, thermodésorption. Et d'autre part, à des méthodes qui permettent de caractériser les états électroniques des échantillons : thermoluminescence, E.E.T.S., triboémission.

III B-1 CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

III B-1a Analyse granulométrique

La répartition granulométrique des particules a été étudiée au moyen d'un granulomètre à laser (MALVERN 2200), dont le domaine d'investigation est compris entre 1 et 1800 microns. Les échantillons sont mis en suspension dans l'éthanol et placés dans une cuve à faces parallèles, munie d'un agitateur magnétique.

Le carbonate d'argent, se présente sous forme d'agglomérats de fines particules, qui se dissocient par l'agitation. On constate une évolution de la répartition granulométrique en fonction du temps. Au bout de quelques minutes, on note une disparition des grosses particules au profit des petites.

Cette technique ne permet donc pas de définir l'échantillon mis en cause dans la réaction. C'est pourquoi, nous avons tamisé le produit commercial de départ et limité notre étude à une tranche granulométrique bien déterminée : $36 < G < 50$ microns.

III B-1b Diffraction des rayons X

Les clichés, de diffraction des rayons X, des poudres sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500, couplé avec un ordinateur DIGITAL PDP 11/23. Jusqu'à présent, le système d'analyse était muni d'un compteur classique et, du fait du déplacement du goniomètre pour chaque angle de comptage, l'obtention d'un spectre nécessitait une longue irradiation du produit par les rayons X. L'acquisition d'un compteur linéaire a considérablement diminué cette durée, ce qui est particulièrement intéressant pour des produits aussi fragiles que les nôtres.

Nos résultats sont en accord avec les fiches A.S.T.M.

Pour la décomposition de l'oxalate d'argent il semble, d'après nos résultats rassemblés dans le tableau III.2, que l'on puisse exclure la formation d'oxyde d'argent. En effet si les raies les plus intenses sont souvent proches ou mêmes superposées, la raie $I = 100\%$ de l'oxyde d'argent à $2\theta = 2,72 \text{ \AA}$ devrait être facilement observée, même entre les raies $2,76 \text{ \AA}$ et $2,66 \text{ \AA}$ de l'oxalate d'argent. Ainsi, pour l'oxalate d'argent, le spectre du produit final, avec ou sans irradiation, est celui de l'argent.

Par contre pour le carbonate d'argent il est très difficile de se prononcer car les degrés d'avancement atteints par la réaction sont souvent très faibles. Ainsi après 40 minutes d'irradiation à 200°C (tableau III.3), on obtient toujours le spectre du carbonate; par contre après une irradiation de longue durée (600 mn) le spectre traduit une grande proportion d'argent. Pour la décomposition thermique, après 72 heures le spectre obtenu est celui de l'oxyde, mais après 120 heures apparaissent des traces d'argent.

Le pic 100% de l'argent est superposé à celui de l'oxyde d'argent ($I = 40\%$). Seule une étude qualitative est possible.

De toutes façons, il est difficile de se prononcer car la diffraction des rayons X n'est pas une méthode d'analyse de traces. Ainsi, une faible quantité de produit (de l'oxyde dans l'oxalate, ou de l'argent pour le carbonate) peut être formée, sans être détectable sur le spectre obtenu.

Tableau III.2 : Analyse par diffraction des rayons X du produit de décomposition de l'oxalate d'argent.

				PRODUITS DETECTES SUR LES SPECTRES		
				Ag ₂ C ₂ O ₄	Ag ₂ O	Ag
pic caractéristique en Å				2,998 (100)	2,72 (100)	2,36 (100)
irradiation	durée	T °C				
OUI	2 h	140°	-	0	+++	
NON	5 h	140°	-	0	+++	
OUI	2 h	120°	+	0	+++	
NON	2 j	120°	++	0	++	
OUI	5 h	30°	+++	0	++	
OUI	3 h	30°	+++	0	-	
(Po ₂ = 300 Torr)						

Tableau III.3 : Analyse par diffractions des rayons X du carbonate d'argent décomposé à une température de 200°C.

				PRODUITS DETECTES SUR LES SPECTRES		
				Ag ₂ CO ₃	Ag ₂ O	Ag
pic caractéristique Å				2,66 (100)	2,72 (100)	2,36 (100)
					2,36 (40)	2,04 (40)
irradiation		durée		TEMPERATURE = 200°C		
OUI	20 mn			+++	+	+
OUI	40 mn			+++	+	+
OUI	120 mn			+	++	++
OUI	600 mn			-	+++	+++
NON	72 h			-	+++	-
NON	120 h			-	++	++
NON	5 h			-	++	++
(sous vide)						

+++ quantité importante
 ++ " non négligeable
 + traces
 - 0 rien

III B-1c Analyse infra-rouge

Les spectres d'absorption des rayonnements I.R. du carbonate et de l'oxyde d'argent ont été réalisés à partir de suspension du produit dans de l'huile de paraffine.

Dans le cas de produits solides, on utilise plus couramment des pastilles de KBr, mais il semble que le carbonate réagisse avec celui-ci et l'on obtient le même spectre qu'avec l'oxyde d'argent. D'ailleurs on a montré (III-39) que l'oxyde d'argent interagit avec le matériau du support et que le spectre obtenu n'est pas complètement identique à ceux dans le chlorure d'argent ou par pastille autoportante.

Par ailleurs, les spectres, obtenus en suspension, correspondent bien à ceux trouvés dans la littérature (III-40, III-41).

Cette technique est intéressante pour analyser nos produits initiaux et intermédiaires, mais elle ne nous permet pas de conclure quant à la progression de la réaction jusqu'à la formation d'argent.

III B-1d Recherche des défauts dans le solide

Nous avons vu dans le premier chapitre, le rôle des imperfections, ou défauts, dans la création de niveaux intermédiaires autorisés dans la bande interdite.

Les techniques, permettant la détection de telles espèces dans le solide, à notre disposition au laboratoire sont :

- la thermoluminescence
- la triboémission et l'émission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S).

III B-1d-1 Thermoluminescence

Le principe de la thermoluminescence a été décrit dans le chapitre I.

L'échantillon, placé à température de l'azote liquide pour les études de -203°C à 200°C , ou à l'ambiante pour celles jusqu'à 700°C , est excité par un rayonnement ultra-violet. Il présente une fluorescence pendant l'excitation mais celle-ci disparaît très rapidement, dès l'arrêt de l'irradiation. Si l'on élève la température, les pièges chargés par l'excitation se vident l'un après l'autre, en commençant par les moins "profonds". Dans le meilleur des cas, en enregistrant l'émission lumineuse, on obtient donc une courbe à plusieurs pics, que l'on associe aux différents types de pièges luminescents dans le corps.

Aucun de nos produits ne présente de thermoluminescence dans cette gamme de température. Ceci ne signifie en rien qu'il n'y a pas de défauts dans le solide. En effet, la thermoluminescence nécessite à la fois la présence de pièges à électron métastables et celle de pièges à trou, susceptibles de permettre la recombinaison des deux espèces. Il faut de plus que l'énergie dissipée par cette recombinaison soit libérée sous forme lumineuse.

Cette absence de luminescence peut s'interpréter de différentes manières. Dans tous les cas, l'irradiation provoque une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction et l'électron libéré est piégé, après un certain parcours dans le solide :

- soit ce piège est extrêmement stable et l'électron piégé ne peut se libérer quelle que soit la température atteinte. La recombinaison est alors peu probable.

- soit le piège est métastable, mais l'électron piégé, libéré par l'agitation thermique, retourne dans la bande de valence sans émission de lumière : la recombinaison a lieu dans un centre non luminogène. Pourtant on note une importante fluorescence du produit pendant l'irradiation.

- soit le piège est particulièrement instable et toute l'énergie est immédiatement dissipée; ce que semblerait traduire la fluorescence importante détectée pendant l'irradiation.

III B-1d-2 E.E.T.S. et triboémission

Pour l'émission exoélectronique thermostimulée le mode d'excitation utilisé est une source radioactive de Strontium 90 (émetteur de radiations β). Lors du chauffage, les électrons piégés sont libérés par agitation thermique et passent dans la bande de conduction. Certains d'entre eux peuvent quitter le solide sous l'action d'un champ électrique et sont responsables du signal E.E.T.S. Toutefois cette technique tient compte de tous les électrons ce qui rend difficile la distinction des électrons émis par ces centres pièges, de ceux issus d'autres processus.

D'autre part, la triboémission permet la détection, dans le solide, de niveaux pièges initialement pleins. Ainsi, sans excitation préalable, l'échantillon est chauffé et les électrons libérés sont là encore entraînés par un champ électrique. Les mêmes remarques que pour l'E.E.T.S. peuvent donc être émises.

Plusieurs observations peuvent être faites.

Pour le carbonate d'argent, on constate, sur la figure III.22a, que les spectres obtenus en E.E.T.S. et en triboémission sont très proches. Ils présentent deux pics :

- un à 200°C beaucoup plus intense pour l'E.E.T.S. que pour la triboémission

- et un second autour de 390°C.

De plus, on a remarqué que ces maxima d'émission s'accompagnent de changement de couleur du produit : l'échantillon initialement jaune, est noir après le premier pic et passe du noir au blanc au moment du second.

Compte-tenu de ces variations de coloration, nous avons envisagé une corrélation entre, d'une part le premier pic et la transition carbonate \rightarrow oxyde et, d'autre part, celle oxyde \rightarrow argent et le second pic. Ce qui est confirmé par les résultats d'Analyse Thermique Différentielle et de diffraction des rayons X des produits recueillis.

Par ailleurs, les thermogrammes de l'oxyde d'argent en E.E.T.S., et en triboémission, (figure III.22b) ne présentent que le second pic.

Pour l'oxalate d'argent (figure III.22c), les spectres de triboémission et d'E.E.T.S. sont très ressemblants. Ils ne présentent qu'un seul maximum, de même intensité, avec cependant un décalage de température. Là-encore cette émission peut être reliée à la décomposition du produit.

Ces expériences ne permettent pas de conclure que les décompositions du carbonate et de l'oxalate, s'accompagnent de transitions électroniques vers la bande de conduction. En effet, ces décompositions entraînent des dégagements gazeux et il est difficile de savoir si les électrons captés sont ceux libérés par les transitions électroniques ou par le gaz.

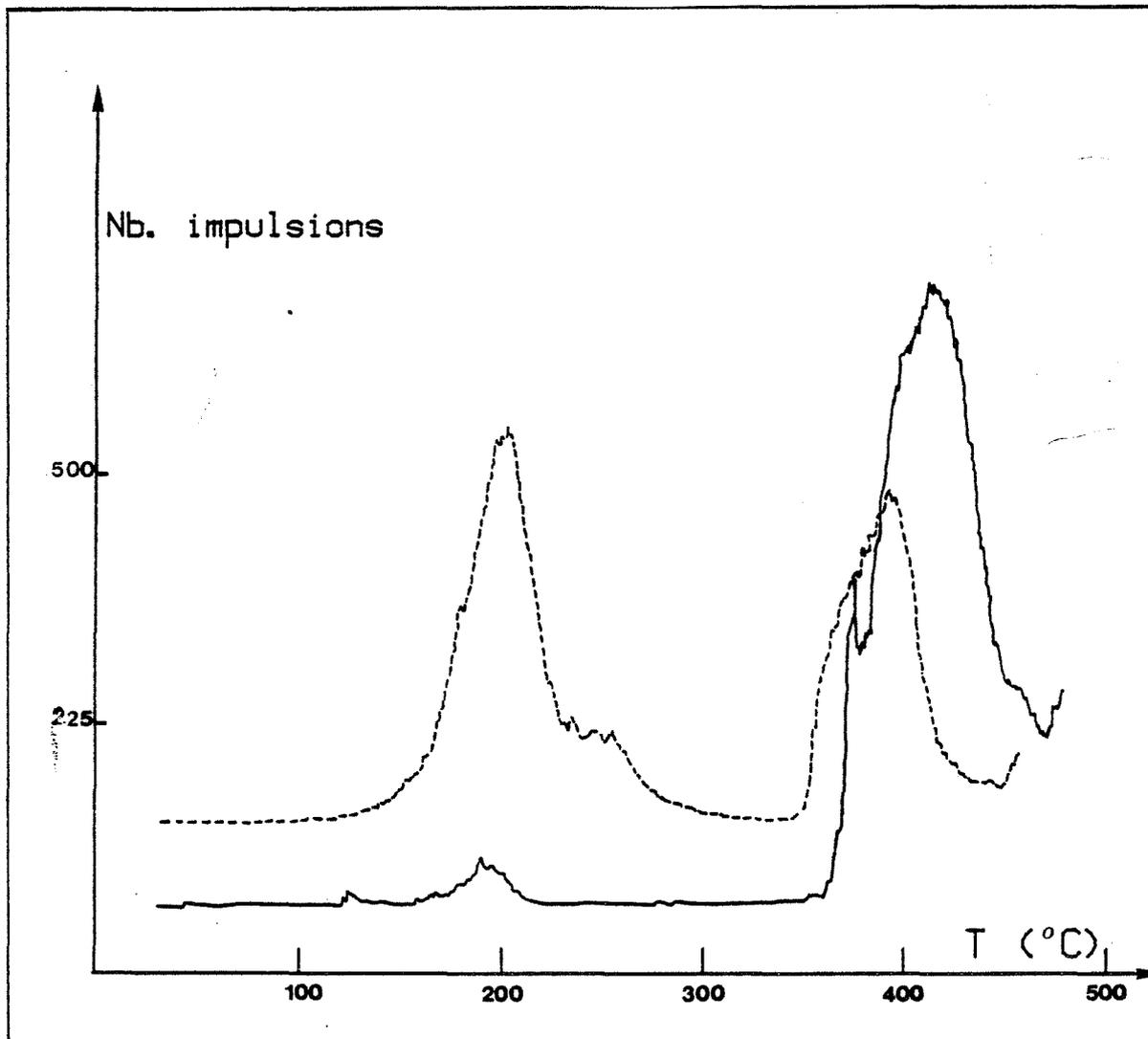


FIGURE III.22a :

Analyse par triboémission et E.E.T.S. du carbonate d'argent

— triboémission
- - - E.E.T.S.

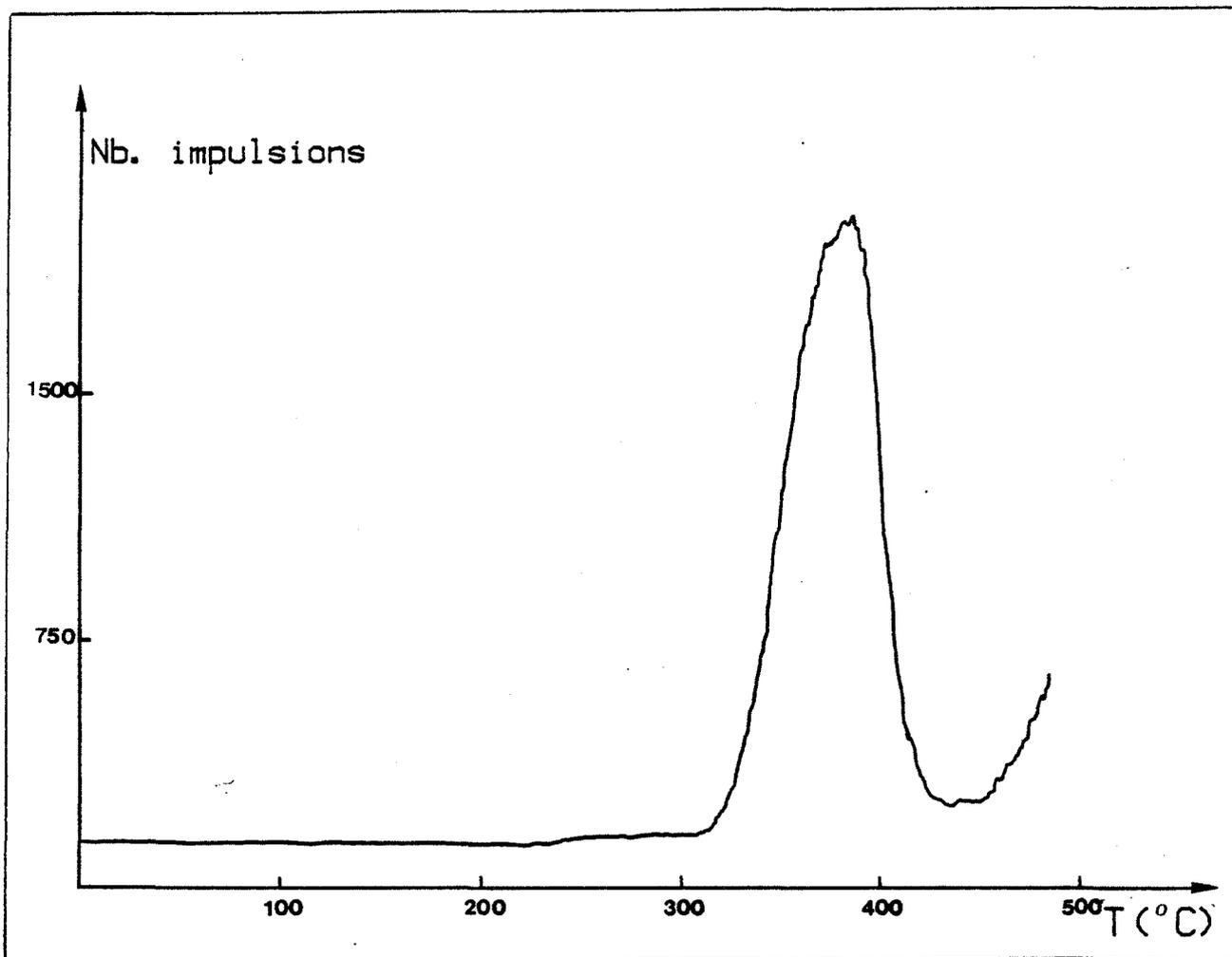


FIGURE III.22b :

Analyse par triboémission de l'oxyde d'argent

— triboémission

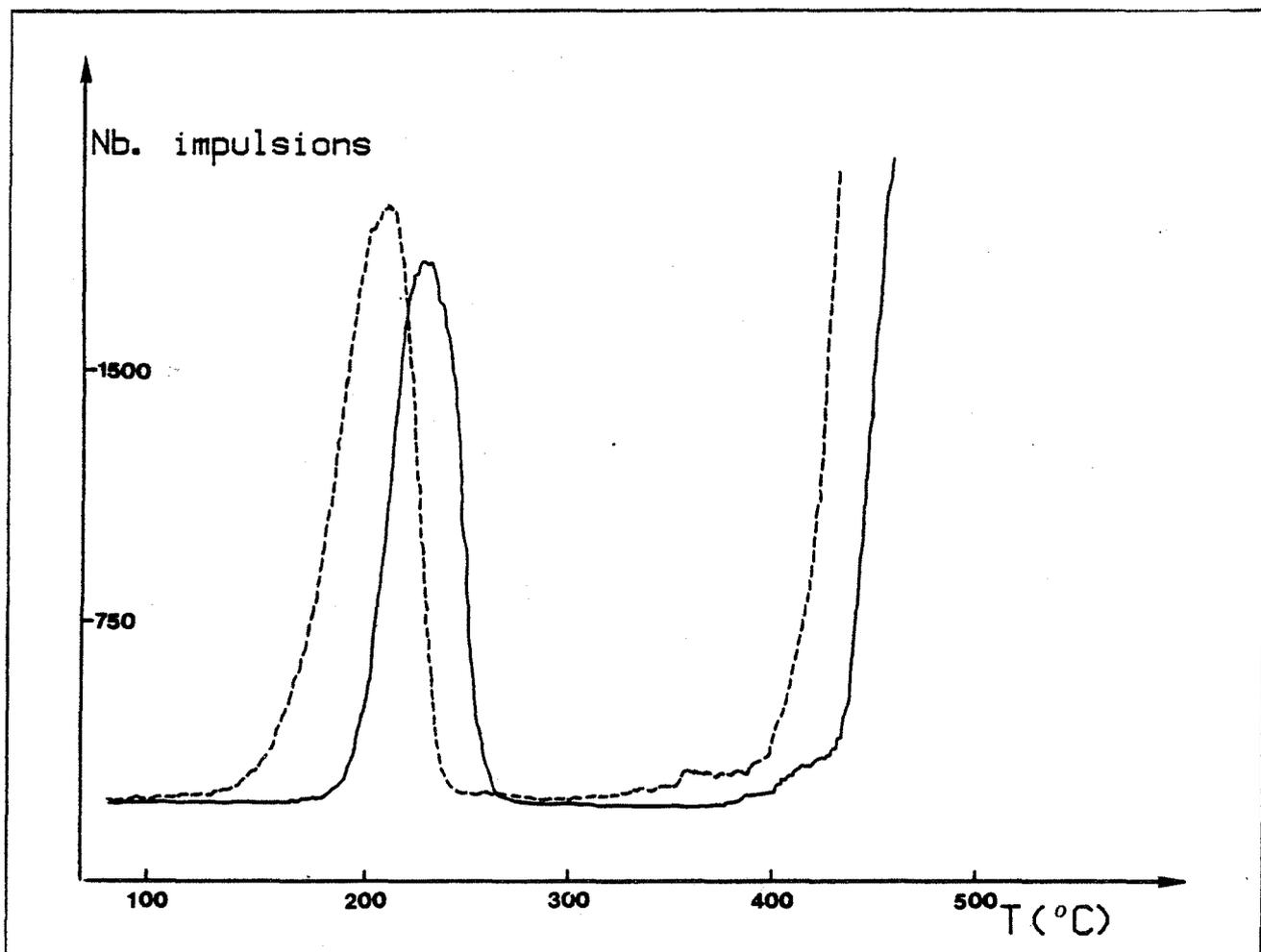


FIGURE III.22c :

Analyse par triboémission et E.E.T.S. de l'oxalate d'argent

— triboémission
- - - E.E.T.S.

III B-le Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Les expériences d'E.E.T.S. et de triboémission nous ont conduit à envisager que l'émission d'électron enregistrée correspondait à la décomposition des produits. C'est ce que nous avons voulu vérifier en A.T.D. Cette technique permet de comparer la température d'une référence, ici de la silice, qui ne réagit pas à ces températures, à celle de l'échantillon en cours de transformation. On suit ainsi les phénomènes thermiques ayant lieu dans le produit. Cette étude se fait suivant une montée linéaire de température, relativement rapide (20°C/minutes), permettant une meilleure définition des pics.

Pour le carbonate d'argent, sous atmosphère ambiante (figure III.23a), on observe deux pics endothermiques de même importance, à 225°C et 390°C, qui correspondent pour le premier à la transition $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, et pour le second à celle de $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ (figure III.23b). Ce qui confirme nos hypothèses.

Par contre les deux effets endothermiques précédant l'effet principal, signalés par BARDEL, n'apparaissent pas, mais on doit reconnaître qu'ils n'ont pas fait l'objet de recherches particulières.

Pour l'oxalate d'argent on enregistre bien un pic exothermique dans la même gamme de température que celui de triboémission (200°C). Mais la réaction étant relativement violente, l'analyse n'a pu être prolongée au delà de cette température.

III B-lf Réflexion diffuse

L'évolution du spectre d'absorption de nos produits en cours d'irradiation a été observée par la méthode de réflexion diffuse (cf. chapitre II), à l'aide d'un analyseur de lumière JOBIN-YVON. En autres possibilités, cet appareillage permet d'étudier l'absorption ou la diffusion, par une solution ou par un solide, d'un rayonnement de longueur d'onde donnée.

La source et le détecteur sont rapprochés de l'échantillon par l'utilisation de fibres optiques, ce qui permet une meilleure souplesse d'emploi que la sphère d'intégration.

Dans notre cas l'utilisation d'une source U.V. (lampe au deutérium: 200 - 600 nm), permet de plus d'obtenir le spectre d'absorption du composé en cours de décomposition. On peut ainsi espérer obtenir l'allure de la cinétique réactionnelle de la décomposition photochimique.

L'échantillon, déposé sur un support de diamètre équivalent à la cellule, est placé dans un tube, pour le protéger des irradiations parasites, dans lequel on introduit le système composant la source et le détecteur.

Toutefois nous n'avons pu disposer que très peu de temps de cet appareillage et très peu d'expériences ont pu être réalisées. Néanmoins, les résultats semblent significatifs. On constate sur la figure III.24 que les spectres d'absorption obtenus sont très proches de ceux réalisés avec une sphère d'intégration (figure III.1 et III.11).

Les spectres du carbonate, de l'oxyde, de l'oxalate et de l'argent se caractérisent tous par un massif d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes.

Il semble que l'argent et son oxyde présentent une raie vers 520 nm. L'évolution de l'intensité dans cette zone peut donc donner une indication sur la quantité globale de produit formé (Ag , ou Ag_2O , ou

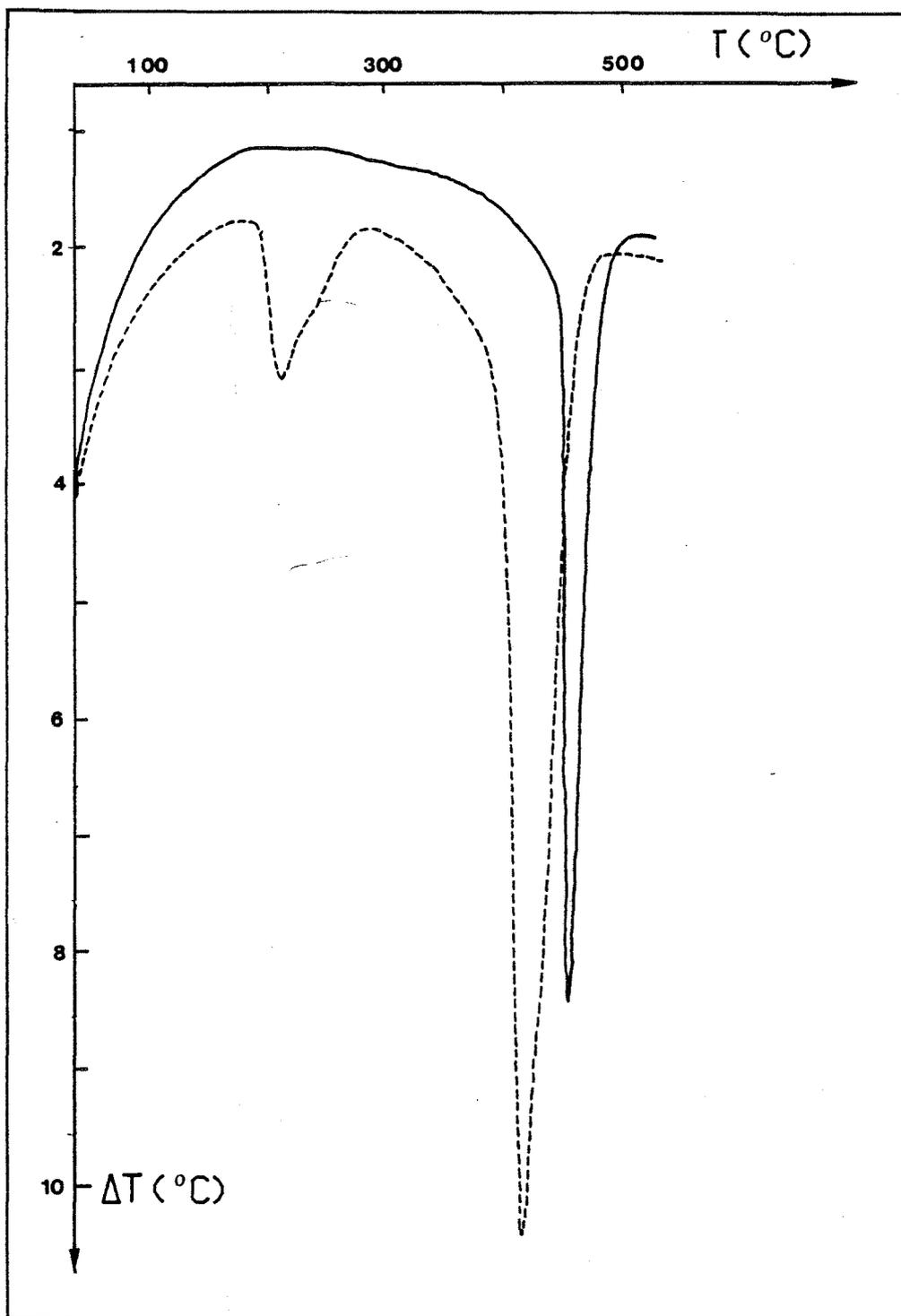


FIGURE III.23 :

Analyse thermique différentielle de la décomposition de l'oxyde d'argent et du carbonate d'argent

----- carbonate d'argent
 ———— oxyde d'argent

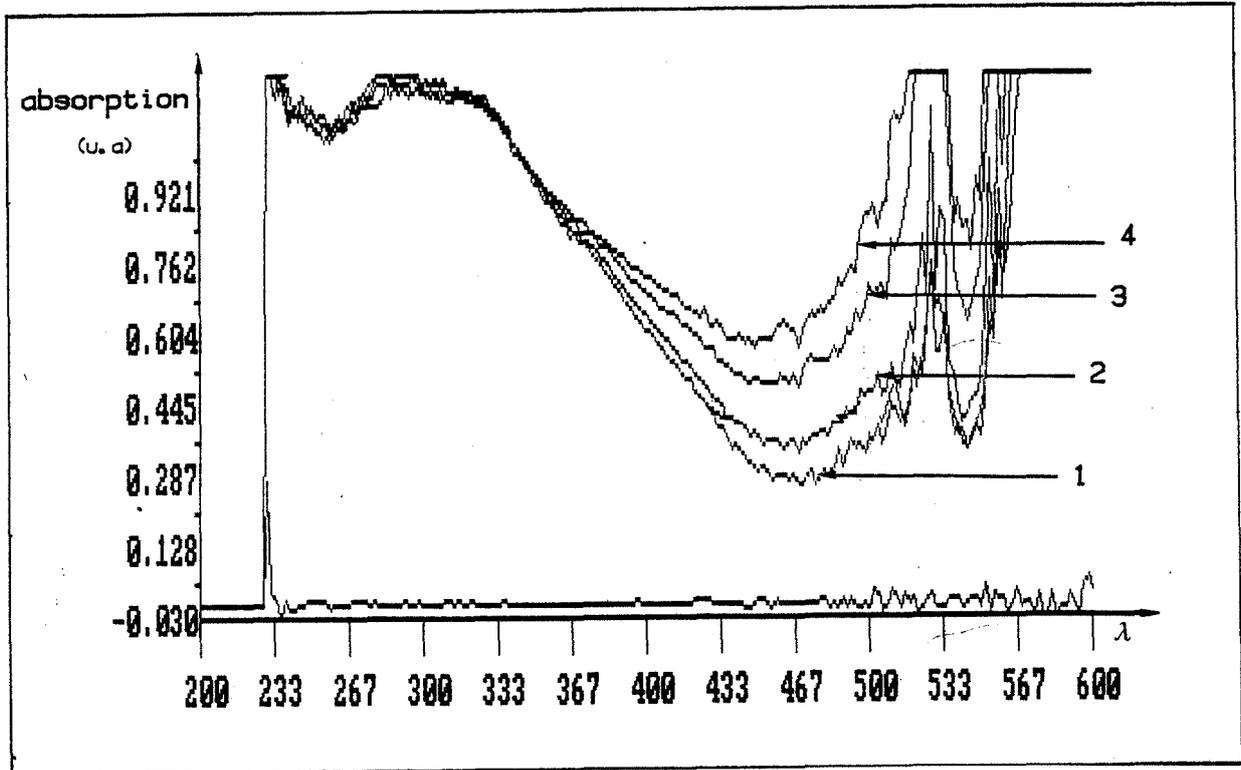


FIGURE III.24a :

Evolution du spectre d'absorption du carbonate d'argent
(analyseur de lumière JOBIN-YVON)

(1) $t = 0$ mn, (2) $t = 10$ mn, (3) $t = 20$ mn, (4) $t = 60$ mn

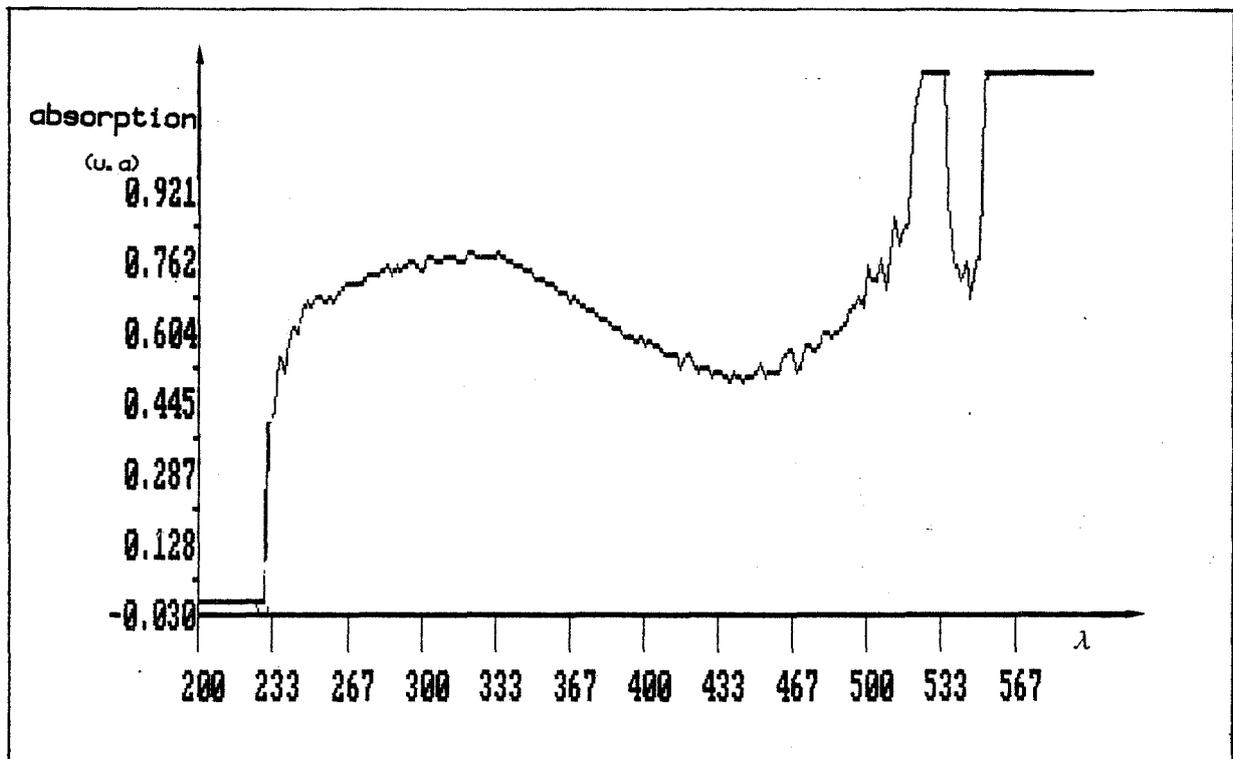


FIGURE III.24b :

Evolution du spectre d'absorption de l'oxyde d'argent
(analyseur de lumière JOBIN-YVON)

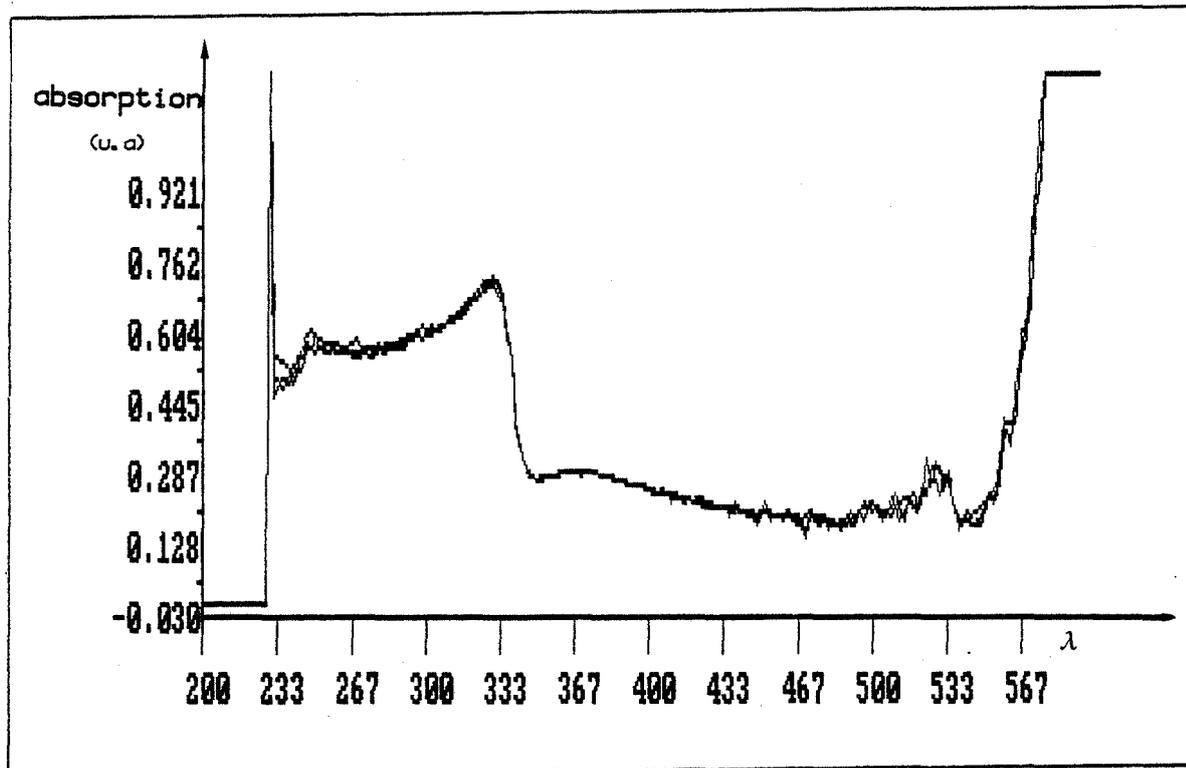


FIGURE III.24c :

Evolution du spectre d'absorption de l'argent
(analyseur de lumière JOBIN-YVON)

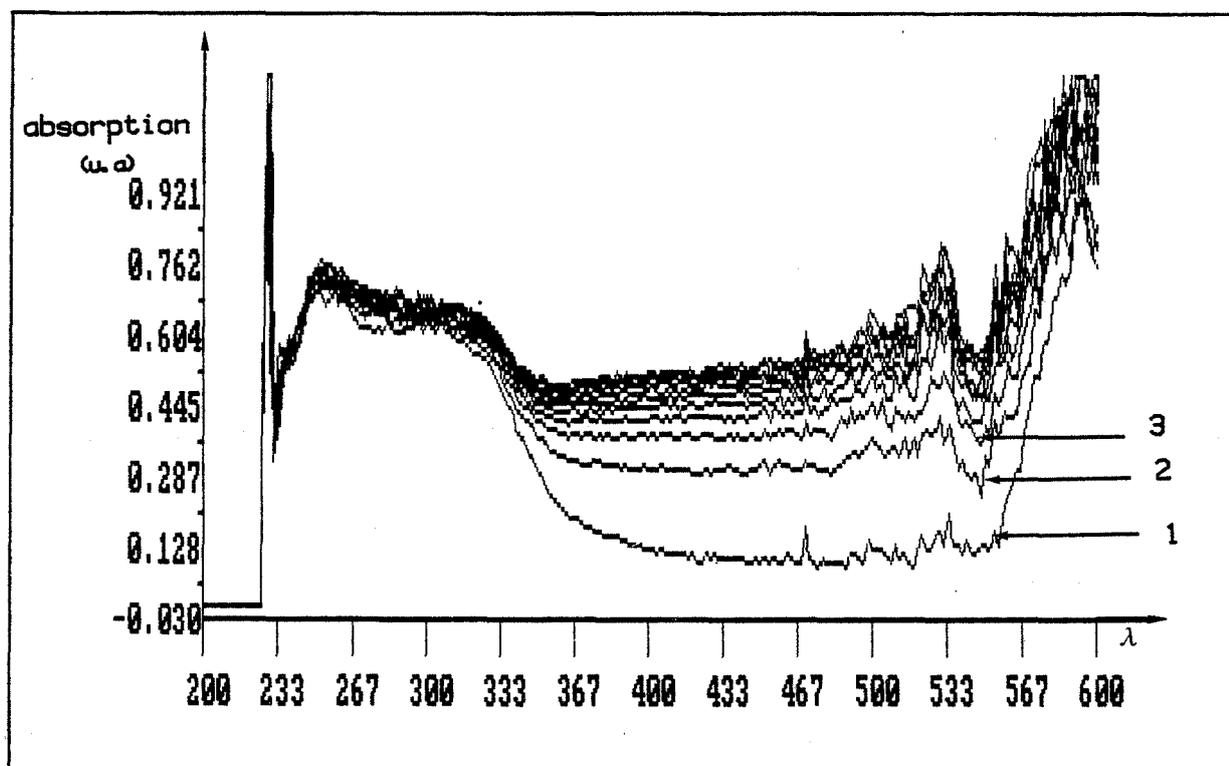


FIGURE III.24d :

Evolution du spectre d'absorption de l'oxalate d'argent
(analyseur de lumière JOBIN-YVON)
(1) $t = 2$ mn, (2) $t = 12$ mn, (3) $t = 22$ mn

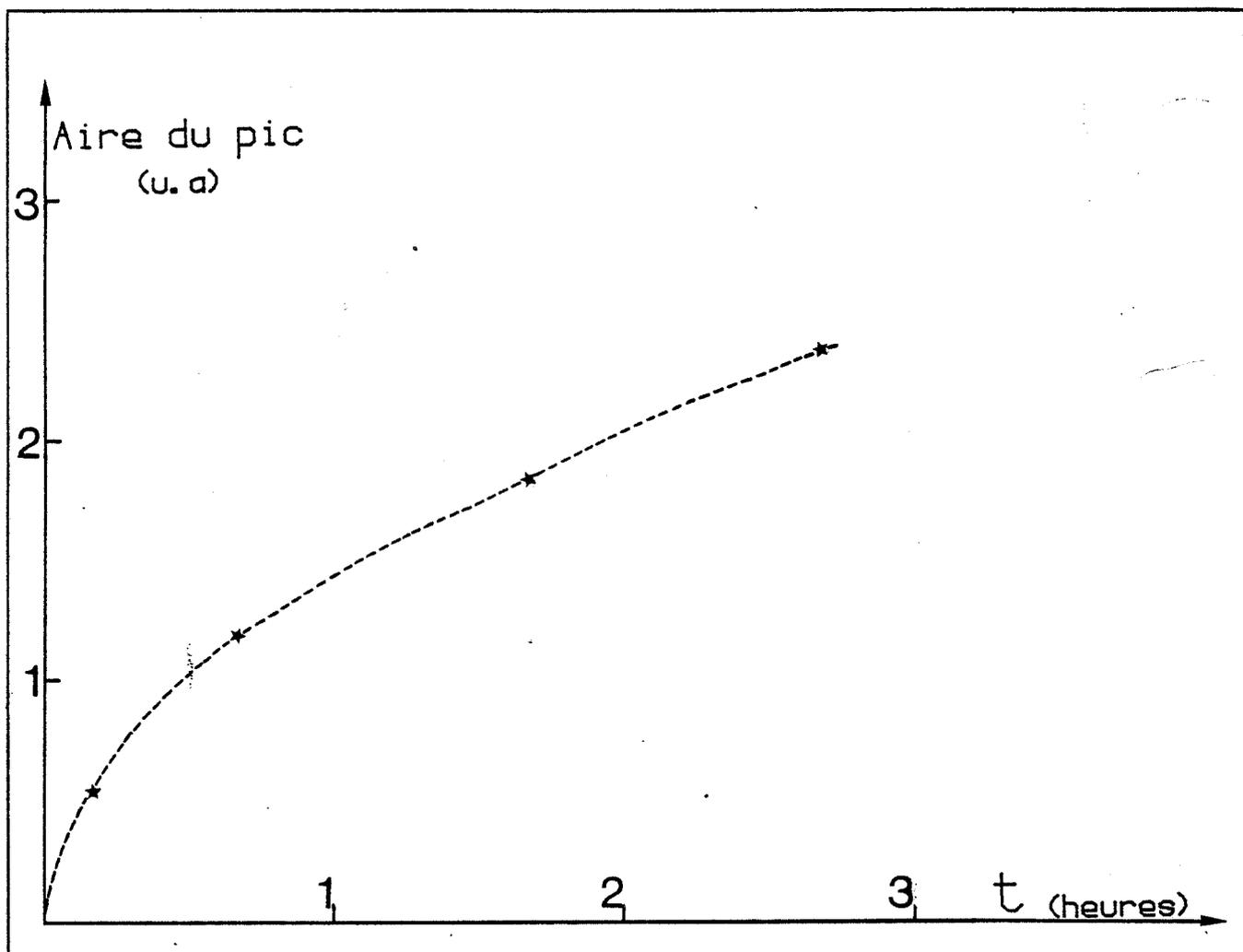


FIGURE III.25a

Caractérisation, par réflexion diffuse, de la cinétique de décomposition du carbonate d'argent par évolution de l'aire du pic d'absorption à $\lambda = 520 \text{ nm}$

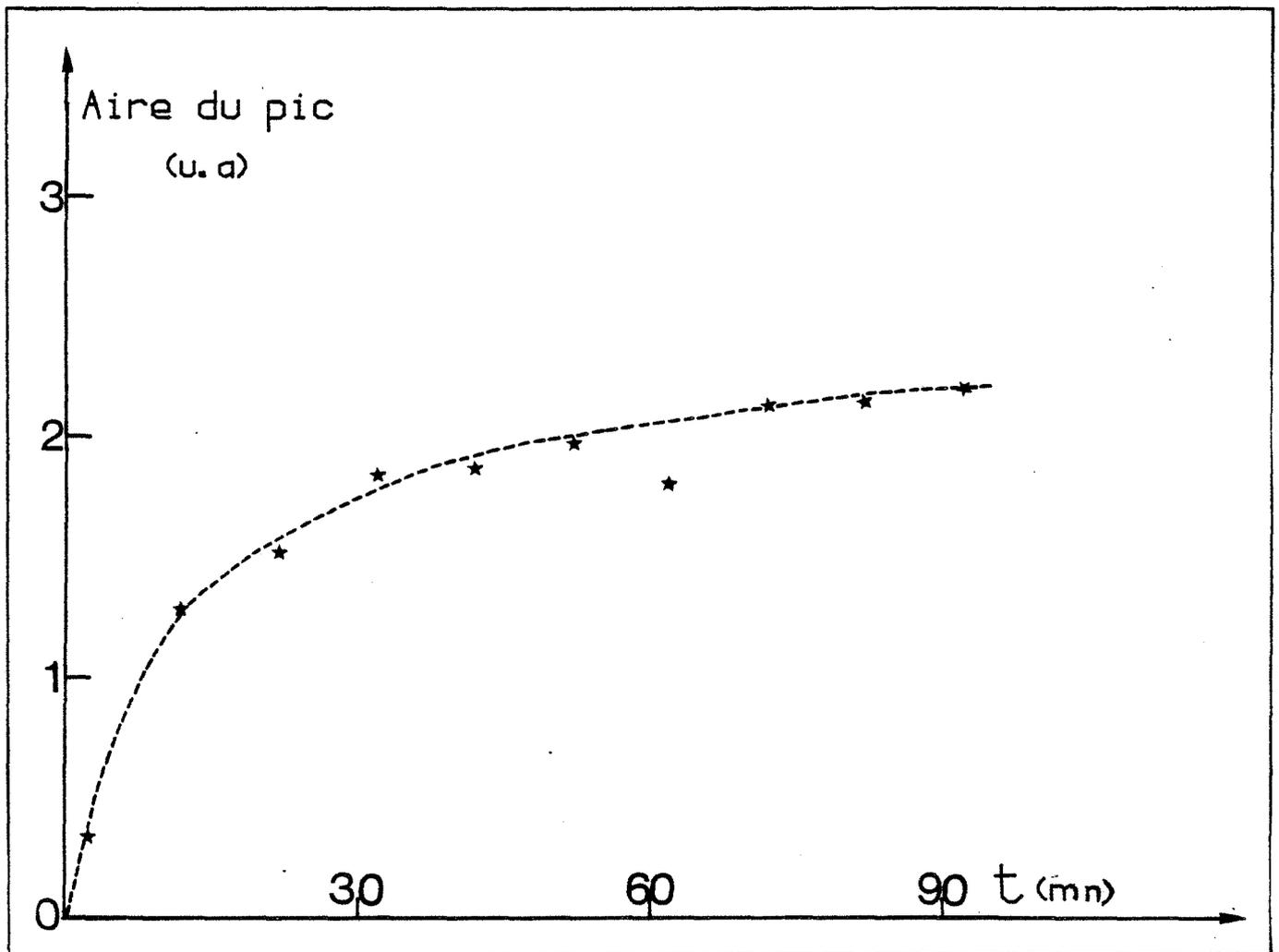


FIGURE III.25b

Caractérisation, par réflexion diffuse, de la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent par évolution de l'aire du pic d'absorption à $\lambda = 520 \text{ nm}$

les deux). En soumettant l'échantillon de carbonate d'argent à plusieurs cycles d'irradiation, on voit apparaître un pic vers 520 nm.

Si l'on trace (figure III.25a) l'aire de ce pic 520 en fonction du temps, on obtient une courbe de forme paralinéaire, qui semble en accord avec les résultats obtenus par thermogravimétrie.

Pour l'oxalate d'argent, la durée d'un cycle de mesure étant approximativement de l'ordre de 3 minutes, les premiers instants de la réaction sont difficilement accessibles. Néanmoins l'allure de la courbe obtenue (figure III.25b) est semblable à celle révélée par l'analyse thermogravimétrique. L'expérience étant réalisée sous pression atmosphérique d'air, il faut se référer aux résultats obtenus en présence d'oxygène à 30°C (figure III.7a courbe 3 : $P_{O_2} = 100$ Torr).

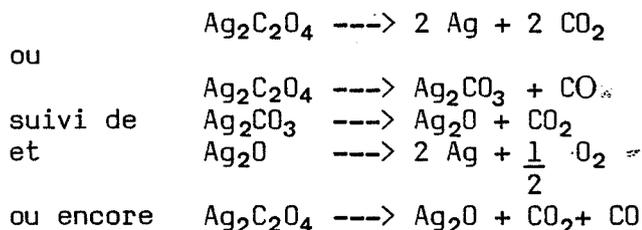
Toutefois il faut tout de même rester prudent, dans la confrontation des résultats d'analyse thermogravimétrique et de réflexion diffuse car les conditions expérimentales ne sont évidemment pas les mêmes. En effet, l'analyse thermogravimétrique concerne tout le volume de l'échantillon, alors que seule sa surface est soumise à l'irradiation.

Par contre pour la réflexion diffuse, la partie explorée est beaucoup plus restreinte et correspond exactement à celle soumise aux rayonnements. Enfin, l'évolution du signal observé caractérise directement les transformations des espèces solides, alors que l'A.T.G. enregistre les échanges gazeux mis en cause dans la réaction.

Cependant, du fait de la coïncidence entre les courbes d'évolution, on peut sans doute conclure à l'existence d'un état stationnaire.

III B-2 ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE : THERMODESORPTION

L'analyse de la phase gazeuse, émise par l'oxalate d'argent, doit nous permettre de préciser si la réaction produit du gaz carbonique seul, ou un mélange CO_2 -CO- O_2 . C'est-à-dire si l'on a la réaction :



De même pour le carbonate nous voudrions déterminer si sa décomposition thermique s'arrête à l'oxyde, ou continue jusqu'à l'argent, comme le laisse entrevoir les expériences de longue durée.

Le principe de cette technique a été détaillé dans le chapitre II.

Ces études ont été réalisées avec un spectromètre de masse quadripolaire BALZERS QHG 111 à détection par multiplicateur d'électrons. Il est relié à un réacteur où l'échantillon peut être décomposé dans une atmosphère à pression contrôlée.

Cet appareillage étant extrêmement sensible il faut, dans le cas de décompositions, travailler sur de très petites quantités de produit (de 1 à 5 mg) et effectuer un dégazage d'une nuit à température ambiante sous 10^{-5} Torr. Puis le spectromètre est connecté à l'enceinte réactionnelle et le chauffage est réalisé par programmation linéaire de température à une vitesse de $10^\circ C/mn$, ou plus rapidement pour les études en isotherme.

L'appareillage dont nous disposons permet de sélectionner des gammes particulières de masses. Ainsi on peut suivre beaucoup plus

Tableau III.4 : Pics secondaires de certains produits lors d'analyse par spectrométrie de masse (III-42)

Produit	Masse	pics secondaires					
CO ₂	46	Masses	16	28	12	29	13
		Intensité relative	94	82	67	01	09
CO	30	M	12	16	29	14	30
		Ir	47	17	12	08	02
N ₂	28	M	14	29			
		Ir	52	07			
O ₂	32	M	16	28	34		
		Ir	36	04	01		
H ₂ O	18	M	17	16	19	20	
		Ir	211	09	05	03	

rapidement l'évolution d'un pic déterminé, ou de plusieurs avec différentes intensités de détection. Le spectrogramme obtenu enregistre les vitesses de dégagement gaz de chaque espèce choisie.

Toutefois le tableau III.4 montre la difficulté d'interprétation dans le cas précis de notre recherche. En effet la molécule de CO_2 est brisée dans le spectromètre, et les pics correspondant à ces fragments sont enregistré en plus du pic principal : CO_2^+ ($m/e=44$)

Pour les deux réactions étudiées, il s'est avéré très important de pouvoir détecter la présence de CO_2 , CO et O_2 en phase gazeuse. Or, le pic 28 (CO^+) accompagne toujours le pic 44 (CO_2^+). Pour la présence d'oxygène, un étalonnage avec du gaz carbonique pur a permis de déterminer la valeur du rapport CO_2/O_2 qui est égale à 300.

Pour l'oxalate d'argent, la réaction vive à partir de 115°C , s'emballé, sous programmation linéaire de température et le spectromètre est rapidement saturé. On a donc travaillé en isotherme et tracé sur la figure III.2 l'intensité des pics correspondant aux masses qui nous intéressent, en fonction du temps, $I=f(t)$. On constate qu'en accord avec l'étude thermogravimétrique, le système présente une période de latence de quelques minutes sans dégagement de gaz carbonique, puis évolue à une vitesse continuellement croissante une fois le processus initié. On note que les évolutions de CO^+ et CO_2^+ sont tout à fait parallèles et que le rapport CO_2/O_2 est de 175. On peut donc conclure à l'absence de dégagement de monoxyde de carbone et d'oxygène par la réaction. La réaction ne passe pas par l'intermédiaire de l'oxyde d'argent, ce qui est conforme aux données bibliographiques.

Pour le carbonate d'argent, nous avons rencontré les mêmes problèmes d'interprétation. En programmation linéaire de température (figure III.27), les vitesses de dégagement de CO_2 et d' O_2 sont dans un rapport constant tant que la température reste inférieure à 200°C . Par contre à 250°C , se produit un important dégagement d'oxygène qui correspond au pic d'A.T.D. de décomposition de l'oxyde.

En isotherme, il semble que les dégagements de gaz carbonique présentent un maximum au début de la réaction, puis l'intensité du pic diminue pour atteindre un palier au bout de quelques minutes. Ce qui caractérise une vitesse constante de dégagement gazeux. Ainsi, on retrouverait la forme paralinéaire, mais ici pour une décomposition thermique à 100°C , sous vide poussé (10^{-5} Torr). L'émission d'oxygène suit celle du gaz carbonique, mais de manière plus irrégulière et à un niveau tel que l'on peut affirmer la présence réelle de ce gaz dans le système. Après dix minutes, on observe un palier. Des évolutions de l'oxygène et du gaz carbonique identiques semblent signifier que les décompositions du carbonate d'argent et de l'oxyde d'argent sont simultanées. Toutefois, cette dernière est probablement partielle, du fait de la reprise du dégagement d'oxygène à 250°C .

En vue d'interpréter ces résultats, nous avons réalisé en thermogravimétrie une décomposition de carbonate d'argent, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire sous vide dynamique. La courbe obtenue présente une accélération importante au début, puis semble atteindre une vitesse constante très rapidement. Le degré d'avancement atteint après plusieurs jours, est supérieur à celui d'une décomposition totale du carbonate en oxyde; l'oxyde d'argent s'est donc décomposé au moins partiellement en argent.

Toutefois le thermogramme, après une période linéaire, présente une décélération.

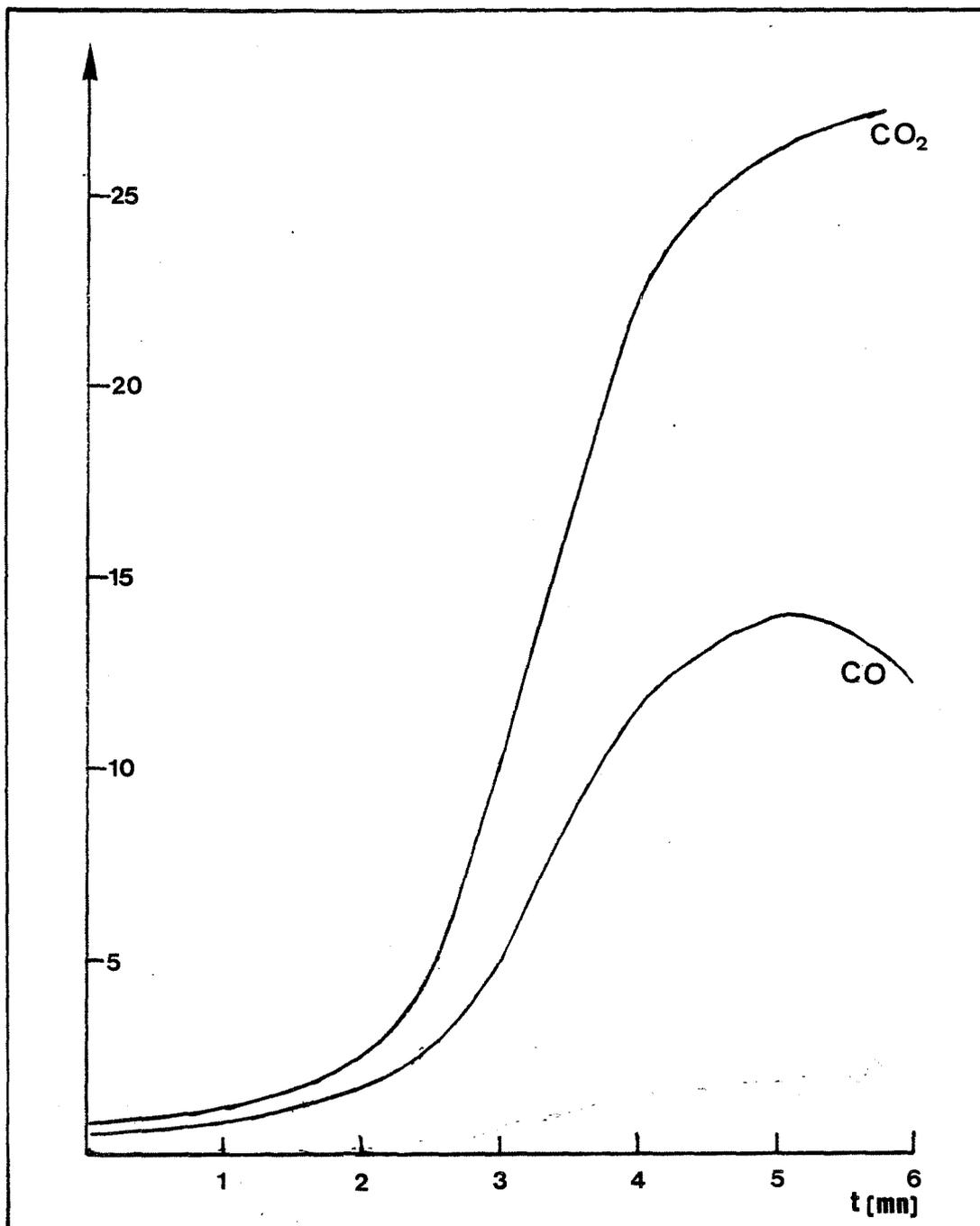


FIGURE III.26 :

Caractérisation, par spectrométrie de masse, de la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent

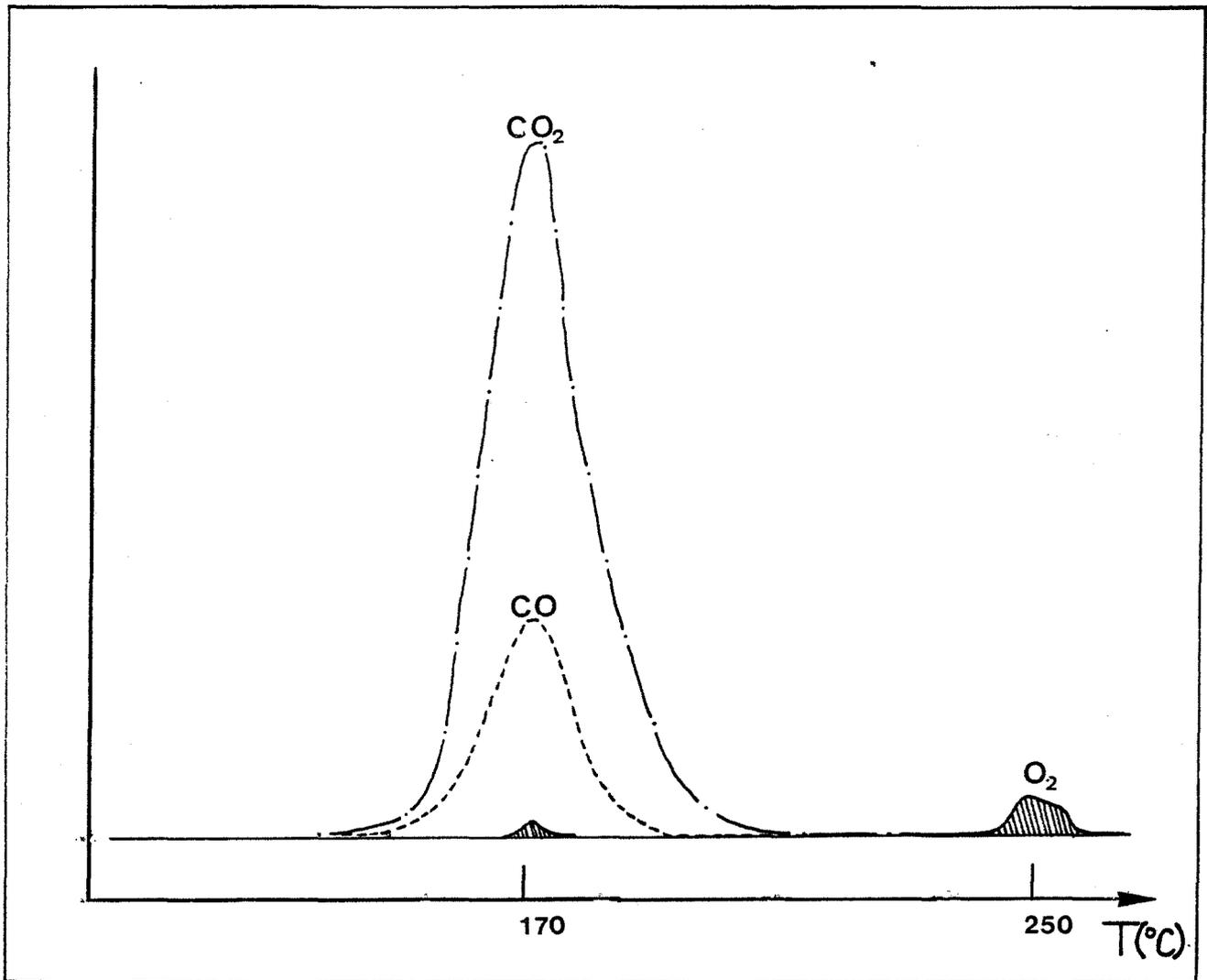


FIGURE III.27 :

Caractérisation, par spectrométrie de masse, de la cinétique de décomposition du carbonate d'argent.

Ainsi, il semblerait que l'oxyde d'argent puisse se décomposer, même dans des conditions purement thermiques. Toutefois, ces observations ont été faites dans des conditions expérimentales très éloignées de l'équilibre de chacun des constituants ($P_A = 10^{-5}$ Torr) d'une part et, de même, très loin de nos conditions opératoires d'A.T.G.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV :
QUELQUES ASPECTS THEORIQUES DES REACTIONS DE DECOMPOSITION
DE L'OXALATE ET DU CARBONATE D'ARGENT

Ce chapitre a pour but une meilleure compréhension du rôle de la lumière dans l'activation d'une réaction hétérogène, en comparaison avec d'autres modes d'activations, qui nous sont déjà familiers. L'approche présentée ici sera dans un premier temps macroscopique (aspects énergétiques et géométriques de l'activation), puis microscopique (détail du mécanisme).

Dans un premier temps nous allons aborder cette étude très globalement et tenter d'observer quelle peut être l'action de la lumière sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la réaction.

Puis nous proposons une succession d'actes élémentaires permettant de traduire l'évolution de la réaction à l'intérieur du solide. Nous arrivons ainsi à une formulation des mécanismes de décomposition de l'oxalate d'argent et du carbonate d'argent, dont l'expression théorique est en accord avec nos résultats expérimentaux.

IV A- ROLE ET NATURE DE L'ACTIVATION PAR LA LUMIERE

Comme nous l'avons vu au cours de cette étude, le rôle de la lumière est complexe et peut se manifester sur les solides de façons multiples : formes des espèces adsorbées, créations d'espèces activées ou de défauts.

Ainsi, sans déterminer de façon précise la nature des espèces créées par l'irradiation, nous envisagerons en premier lieu ce phénomène sous l'aspect énergétique. Nous verrons donc, dans quelle mesure, la lumière peut modifier l'équilibre thermodynamique des espèces et comment peuvent être interprétées du point de vue de l'énergie d'activation les modifications cinétiques observées.

IV A-1 ASPECT THERMODYNAMIQUE

Nos résultats montrent que le fait d'irradier les produits abaisse de plusieurs dizaines de degrés leur température de décomposition. Peut-on dès lors supposer que la lumière joue un rôle déterminant dans l'équilibre thermodynamique des produits ? et doit-on envisager que son action puisse déplacer les domaines d'existence de phase de chacune des espèces ?

Pour l'oxalate d'argent, il est difficile de répondre. En effet, on constate que seul un blocage cinétique empêche le déroulement de la réaction à température ambiante. Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans nos conditions d'expérience, l'oxalate d'argent était thermodynamiquement instable et très loin de l'équilibre. La lumière active donc une réaction thermodynamiquement possible et joue un rôle probablement essentiellement cinétique sur la réaction.

En ce qui concerne le carbonate et l'oxyde d'argent, notre étude se situe à la limite des zones de prédominance de chacun des produits mis en jeu dans la réaction. Il semble, a priori, que la lumière permette la décomposition du carbonate d'argent dans des conditions où il serait théoriquement stable (par exemple à 70°C pour $P_{\text{eq}} = 30$ Torr). Mais comme

l'on opère dans un domaine voisin de l'équilibre et compte tenu de la grande sensibilité de ces produits aux conditions de préparation et d'expérience, il est très difficile de se prononcer quant à un réel déplacement de l'équilibre thermodynamique. En effet, les données des tables thermodynamiques sont seulement indicatives et la modification de la réactivité n'est pas suffisamment tranchée. Il est possible que la lumière agisse sur l'équilibre thermodynamique de la réaction, mais rien ne permet d'affirmer que cette activation n'est pas purement cinétique.

IV A-2 ASPECT CINÉTIQUE

La théorie d'EYRING des vitesses absolues, appliquée à l'origine pour des étapes élémentaires en cinétique homogène, a été étendue à la cinétique hétérogène et aux espèces quasi-chimiques, sous la forme de la théorie des sauts (IV-1).

Ces hypothèses sont les suivantes :

- un système passant d'un état initial à un état final, traverse une suite de configurations intermédiaires.

- l'un des états est à l'équilibre avec des atomes dans leur configuration initiale. Cet état intermédiaire est appelé "complexe activé".

- cet état correspond à un maximum de l'enthalpie libre (barrière d'énergie d'activation).

La vitesse absolue de la réaction par unité de volume ou d'aire dans la théorie développée par EYRING est donnée par la fréquence moyenne de passage du complexe activé en équilibre avec les atomes dans les configurations initiales.

En fait cette théorie a été étendue aux processus élémentaires, qui dans les systèmes hétérogènes, sont par exemple : l'adsorption, la désorption, le franchissement de l'interface, le saut de diffusion etc...

Ces actes élémentaires sont des processus activés dont les barrières d'enthalpie libres peuvent avoir des hauteurs très différentes, ce qui se répercute exponentiellement sur les constantes de vitesse. Il en résulte que par rapport à la plus petite d'entre elles, les autres constantes de vitesse peuvent être considérées comme infiniment grandes. L'acte élémentaire correspondant est alors déterminant. On admet que la vitesse globale de la réaction est équivalente à la vitesse de ce processus. Ce qui signifie que :

$$V = \frac{k'}{h} \cdot T \cdot C_x \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad ((1))$$

où k' = constante
 C_x = concentration d'équilibre initial
 E = énergie de la barrière

On peut donc mettre toute vitesse de réaction hétérogène sous la forme :

$$V = k \cdot C_x \quad ((2))$$

avec k = constante de vitesse
 $k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

Les résultats expérimentaux montrent une accélération de la réaction sous irradiation. Si l'expression de la vitesse ((2)) est encore valable, le rôle de la lumière se traduit par une variation,

soit de la constante k , soit de la concentration C_x d'espèce initiale.

Dans la suite de cette étude nous allons donc nous attacher à la signification de cette variation de vitesse, au niveau du chemin réactionnel.

IV A-2a Modification de l'énergie d'activation : différents cas possibles

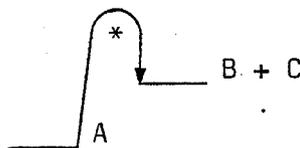
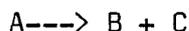
On constate généralement que la réaction sous irradiation s'accompagne d'un abaissement de l'énergie d'activation. On peut à partir de ce phénomène distinguer deux cas :

- l'un où, le processus réactionnel comporte les mêmes étapes. On peut envisager différentes hypothèses traduisant ce phénomène que nous détaillerons plus loin. La variation de la vitesse peut être explicitée de façon relativement claire.

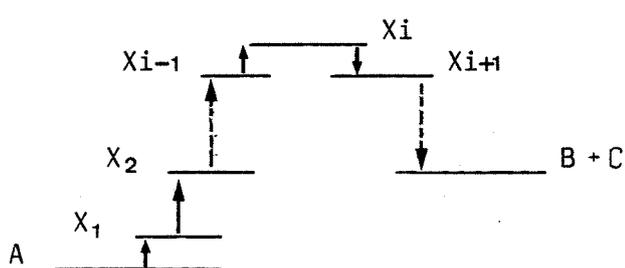
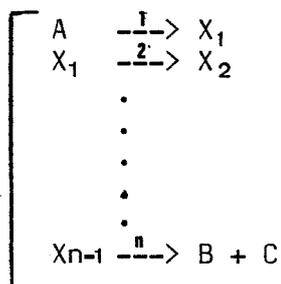
- dans l'autre cas, le mécanisme réactionnel est différent. L'irradiation facilite le déroulement de la réaction en lui permettant d'emprunter un tout autre chemin réactionnel. Les étapes intermédiaires sont différentes. Les évolutions thermiques et photochimiques peuvent être comparées à deux chaînes parallèles. Dans ce cas, le chemin étant tout autre, il est difficile de comparer les phénomènes d'activation.

Dans le premier cas, les étapes de la réaction sont supposées globalement conservées, nous allons nous interroger sur l'action de la lumière sur ce type de réaction.

Grâce à une formulation en termes de sauts, il est généralement possible de découper une réaction globale en plusieurs actes élémentaires, formant ainsi une chaîne d'étapes intermédiaires, que nous supposerons droite et non ramifiée. Ainsi la réaction globale symbolisée par :



peut être exprimée par les étapes suivantes :



où un seul produit intermédiaire est formé et réutilisé par la réaction suivante. Ce que l'on traduit par un système d'apparition et de disparition des espèces :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{dX_1}{dt} = v_1 - v_2 \\ \dots \\ \frac{dX_{i-1}}{dt} = v_{i-1} - v_i \\ \dots \\ \frac{dX_{n-1}}{dt} = v_{n-1} - v_n \end{array} \right. \quad ((3))$$

En règle générale, on fait l'approximation de l'étape limitante. Or l'irradiation provoque une accélération de la réaction globale. L'étape la plus lente imposant sa vitesse au reste du processus, il est donc probable que la lumière agisse plus particulièrement sur son déroulement et en active l'évolution.

Si l'on suppose que l'étape i est limitante et que les autres sont équilibrées, on peut écrire

$$v_1 = v_2 = \dots = v_i = \dots = v_n \quad ((4))$$

on aura :

$$v_j = \vec{a}_j \left(\prod_{j=1}^{i-1} A_j \right) \left[1 - \frac{1}{\prod_{k=1, n} A_k} \right] \quad ((5))$$

avec $A_i = \frac{\vec{a}_i}{\underset{\leftarrow}{a}_i}$

$\overset{\leftarrow}{a}_i$ et \vec{a}_i sont les constantes de vitesse de l'étape i ; A_k la constante de l'équilibre k .

Dans ce cas l'énergie d'activation apparente de la réaction est exprimée par :

$$E_t = \left(\sum_1^{i-1} \Delta H_j \right) + E_{a_i} \quad ((6))$$

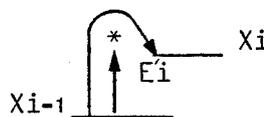
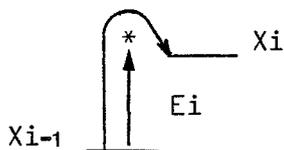
L'énergie d'activation vraie du processus limitant a donc une influence marquée sur la valeur de l'énergie apparente de la réaction globale.

L'accélération de cette étape peut être due à différents phénomènes que nous allons étudier :

- changement de la nature du complexe activé
- pas de modification de ce complexe, mais la lumière agit sur : son équilibre de formation (une hypothèse de la théorie des vitesses absolues n'est plus vérifiée), ou sur le produit intermédiaire initial en le portant à un état excité (X_{i-1}^*).

* LES COMPLEXES ACTIVES DE L'ETAPE LIMITANTE i DES REACTIONS THERMIQUES ET PHOTOCHEMIQUES SONT DIFFERENTS.

La lumière ne modifie pas le chemin réactionnel. Toutefois le déroulement de l'étape limitante est facilité par l'intervention d'un autre complexe activé.



Par exemple, si la réaction thermique nécessite un transfert de charge entre deux espèces, on suppose généralement que le complexe activé de cette étape consiste en la délocalisation des charges autour des deux espèces. Par contre, s'il y a formation d'exciton, l'électron placé sur un rayon beaucoup plus large pourra être piégé plus facilement. Les étapes sont identiques et la réaction globale est facilitée par un simple abaissement de l'énergie d'activation nécessaire au déroulement de l'étape limitante.

* LES ETATS ACTIVES MIS EN CAUSE SONT LES MEMES :

.Déplacement de l'équilibre

Nous avons vu précédemment que la théorie d'EYRING suppose le complexe activé en équilibre avec les espèces intermédiaires initiales. On peut donc envisager que la lumière déplace cet équilibre vers la formation du complexe activé.

Pour la réaction thermique on pourra toujours écrire :

$$v = k' \cdot [*] \quad \text{---} \quad v = k' \cdot K \cdot [(X_{i-1})] \quad ((8))$$

$$K = \frac{[*]}{X_{i-1}}$$

Alors que pour la réaction photochimique, l'équilibre n'étant pas réalisé, la vitesse du processus s'exprime par la seule relation :

$$v = k' \cdot [*] \quad ((9))$$

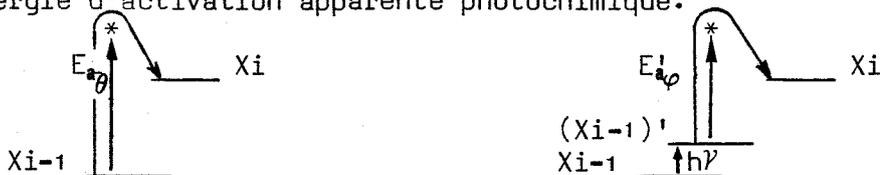
Où la concentration de l'espèce activée n'est pas définie par des simples considérations thermodynamiques.

Ce cas peut être illustré par un cas pur de formation de défaut après adsorption de gaz. Ce processus est activé thermiquement : alors les défauts à la surface sont en équilibre avec les espèces adsorbées. Par contre, lorsque l'on irradie l'échantillon, la délocalisation des charges à la surface peut provoquer une chimisorption plus importante du gaz et déplacer l'équilibre vers la création de défauts.

L'énergie d'activation n'est pas modifiée, car l'on passe par le même complexe activé, mais sa concentration n'est plus en équilibre avec l'espèce initiale.

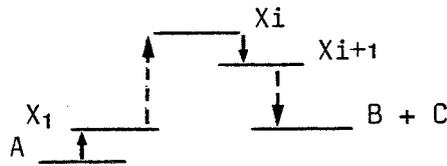
.Variation de l'énergie de l'espèce initiale.

Le complexe activé mis en jeu pour la réaction est toujours le même, au lieu de se former à partir de l'espèce X_{i-1} , dans le cas d'une réaction thermique. La lumière provoquerait la création d'une espèce plus énergétique $(X_{i-1})'$ intermédiaire entre X_{i-1} et le complexe activé. On voit que suivant l'énergie apportée par l'irradiation on peut avoir une différence importante entre l'énergie d'activation thermique et l'énergie d'activation apparente photochimique.



* L'ACTION DE LA LUMIERE CHANGE L'ETAPE LIMITANTE :

Si l'on envisage une réaction thermique telle que le représente le schéma suivant:



Par la suite, la notation K représente une constante d'équilibre, k une constante de vitesse, les indices φ et θ désignent respectivement les réactions sous éclaircissement et sans éclaircissement.

L'étape limitante est l'étape i , et $i+1$ n'est pas aussi rapide que les autres. Ainsi, en admettant que la lumière favorise suffisamment l'étape i , il est possible que l'étape la plus lente change. La réaction passe donc toujours par les mêmes états intermédiaires, mais leurs influences sur la vitesse globale est différente avec ou sans irradiation. Dans le cas de la décomposition thermique on a :

$$V_{\theta} = k_{\theta}^i \prod_{j=1}^{i-1} K_j [A] \quad ((10))$$

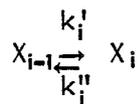
tandis que pour la réaction photochimique :

$$V_{\varphi} = k_{\varphi}^{i+1} \prod_{j=1}^{i-1} K_j [A] \quad ((11))$$

Or, les résultats expérimentaux montrent en général que la vitesse sous irradiation est plus grande. Il faut donc voir dans quelles conditions nos expressions théoriques peuvent le vérifier.

$$\begin{aligned} V_{\theta} = V_{\varphi} &\Leftrightarrow k_{\theta}^i \prod_{j=1}^{i-1} K_j < k_{\varphi}^{i+1} \prod_{j=1}^{i-1} K_j \\ &\Rightarrow k_{\theta}^i < k_{\varphi}^{i+1} K_i \end{aligned}$$

Que ce soit avec ou sans irradiation l'étape i est toujours considérée à l'équilibre.



$$\text{On peut donc écrire : } K_i = \frac{k_{i\theta}'}{k_{i\theta}''} = \frac{k_{i\varphi}'}{k_{i\varphi}''} \Rightarrow k_{i\theta}'' < k_{i\varphi}''$$

Or $k_{i\theta}'$ est la constante de vitesse de l'étape i pour la réaction thermique, et d'après nos hypothèses de départ, cette étape est la plus lente. Cette condition est donc toujours vérifiée.

Envisageons à présent ce problème d'un point de vue thermodynamique.

Soit E_{θ} et E_{φ} les énergies d'activation apparentes de chacun des processus.

$$E_{\theta} = E_{i\theta} + \sum_{j=1}^{i-1} \Delta H_j$$

$$E_{\varphi} = E_{i\varphi} + \sum_{j=1}^i \Delta H_j$$

Or on constate expérimentalement que $E_{\varphi} < E_{\theta}$, ceci peut-il être compatible avec notre expression ?

$$E_{\varphi} < E_{\theta} \Leftrightarrow E_{i\theta} + \sum_{j=1}^{i-1} \Delta H_j > E_{i+1\varphi} + \sum_{j=1}^i \Delta H_j$$

Nos hypothèses supposent que l'étape $i+1$ n'est pas modifiée par l'irradiation. On a donc :

$$E_{i+1\varphi} = E_{i+1\theta} \Rightarrow E_{i\theta} > E_{i+1\theta} + \Delta H_i$$

Lors de la réaction thermique, l'étape i est supposée la plus lente.

Ainsi $k_{i\theta} \ll k_{i+1\theta}$
 Or $k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

On a donc probablement $E_{i\theta} \gg E_{i+1\theta}$

L'inégalité ((1)) est donc vérifiée à condition que ΔH_i ne soit pas trop grand par rapport aux valeurs d'énergie d'activation. L'hypothèse de changement d'étape limitante est donc envisageable à la seule condition que la variation d'enthalpie des étapes précédant la nouvelle étape limitante ne soit pas prépondérante.

IV A-2b Traduction expérimentale de ces différents cas

Dans les trois premiers cas, la réaction passant par les mêmes états intermédiaires, on peut s'attendre à l'obtention d'un même mécanisme macroscopique. Les courbes expérimentales $X(t)$, avec ou sans irradiation seront donc identiques. De même, il est tout à fait probable que les paramètres extérieurs auront la même influence sur l'évolution de la cinétique de chacun des processus.

Par contre, dans le dernier cas, le processus limitant n'étant plus le même, la forme des courbes $X(t)$ sera très certainement différente. Les paramètres extérieurs n'agissant vraisemblablement pas de la même façon sur chaque étape, la réponse sera modifiée.

Cette étude générale nous a permis d'envisager différents cas d'action de la lumière sur une réaction. Cette approche du phénomène permet de clarifier l'influence souvent complexe d'une irradiation sur la réactivité d'un composé.

Pour l'oxalate d'argent les courbes $X(t)$, avec ou sans irradiation, sont de formes semblables. Les énergies d'activation sont très proches et l'action de paramètres extérieurs (pression d'oxygène) est comparable. Il est donc probable que les mécanismes de décomposition dans les deux cas soient très proches. L'influence de la lumière peut alors être limitée à la création d'un nouveau complexe activé ou au déplacement de l'équilibre.

Pour le carbonate d'argent le changement de mécanisme est beaucoup plus probable du fait de la différence de la forme des courbes $X(t)$ et de l'influence des paramètres extérieurs. En l'absence de toutes autres informations sur la réaction, on pourrait donc conclure à un changement d'étape limitante ou à une évolution par un tout autre mécanisme.

IV A-3 COEXISTENCE DES EFFETS THERMIQUES ET PHOTOCIMIQUES

Le but de ce paragraphe est d'étudier sur quelques exemples comment se situe le processus photochimique par rapport au processus thermique lorsque les deux sont observés dans l'évolution d'un solide. En particulier, nous nous interrogeons sur les renseignements apportés par les études sous irradiation intermittentes.

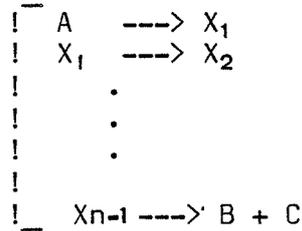
Reprenons les deux cas principaux envisagés précédemment :

- le chemin réactionnel est le même

- Reprenons les deux cas principaux envisagés précédemment :
- le chemin réactionnel est le même
 - les deux réactions se comportent comme deux chaînes parallèles.

IV A-3a Même chemin réactionnel

Si l'on reprend l'hypothèse d'une chaîne réactionnelle linéaire :



$$\text{on a : } \overline{v}_\theta = \left(\prod_{j=1}^{n-1} K_j \right) \cdot k_{i_\theta} [A] \quad ((12))$$

$$\underline{v}_\varphi = \left(\prod_{j=1}^{n-1} K_j \right) \cdot k_{i_\varphi} [A] \quad ((13))$$

A étant la concentration du produit de départ.

Les réactions empruntent le même chemin réactionnel, ce qui signifie que la vitesse globale est égale à celle du processus le plus rapide. Ainsi, sans irradiation, on a :

$$V = v_\theta$$

tandis qu'avec irradiation on a :

$$V = v_\varphi$$

Nous allons à présent essayer, dans quelques cas simples, d'envisager quelle peut être l'influence d'un pré-traitement sur la cinétique de réaction. Si l'on suppose un pré-chauffage isotherme d'un échantillon jusqu'au temps t_0 , où on le soumet à une irradiation. Quelle sera la forme de la courbe $X(t)$ obtenue pendant l'irradiation?

$$\text{- de } 0 < t < t_0 \quad \text{on a } V = v_\theta$$

$$\text{- et } t > t_0 \quad \text{on a } V = v_\varphi$$

Ce qui signifie qu'après une période transitoire, qui correspond à la mise en équilibre des espèces créées par la lumière, on aura une vitesse de réaction égale à celle obtenue dans le cas d'une réaction photochimique sans réaction thermique la précédant. En effet on constate que dans l'expression ((13))

est indépendant de l'irradiation.

Nous pouvons illustrer ce cas par un exemple. Supposons que la réponse de ce produit soit non linéaire :

- $X(t)$ est parabolique pour les réactions thermiques et photochimiques.

On a donc

$$v_\theta = \frac{K_\theta}{X}$$

$$v_\varphi = \frac{K_\varphi}{X}$$

où X est l'épaisseur de la couche formée

On suppose comme le montre l'expérience que $K_\varphi \gg K_\theta$

- Si $t < t_0$, l'évolution de la réaction thermique est de la forme

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_\theta}{X} \quad \Rightarrow \quad X_\theta^2 = 2 \cdot K_\theta t$$

- Quand $t = t_0$, l'irradiation est effectuée X_0 correspond à l'épaisseur de produit formé pendant l'étape obscure précédente.

- $t > t_0$, la vitesse de la réaction est celle du processus photochimique soit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_\varphi}{X} \quad \Rightarrow \quad X_\varphi^2 = 2 \cdot K_\varphi t + 2 \cdot (K_\theta - K_\varphi) \cdot t_0$$

On a donc une rupture de pente et la courbe repart avec une nouvelle évolution caractéristique de la décomposition photochimique, identique à celle obtenue avec une irradiation directe.

Dans le cas d'une pré-irradiation, à condition que les défauts créés ou induits par la lumière aient une durée de vie très brève, la vitesse de décomposition thermique sera là encore égale à celle sans pré-irradiation.

IV A-3b Les chemins réactionnels sont différents

Les réactions thermiques et photochimiques mettent en jeu des espèces intermédiaires qui peuvent être différentes. La réaction thermique a une vitesse globale $V = v_\theta$. Mais la réaction sous irradiation, dans le cas où la décomposition est thermiquement possible, est la somme des deux processus parallèles. Ainsi, $V = v_\theta + v_\varphi$

Si l'on prend deux réactions de vitesse constante, on a $v_\theta = K_\theta$ et $v_\varphi = K_\varphi$

Dans ce cas, la courbe $X(t)$ obtenue sans irradiation sera une droite de pente K_θ celle avec irradiation de pente $K_\theta + K_\varphi$.

On aura donc pour une irradiation intermittente des changements de pente successifs, sans aucune interaction entre les phénomènes.

Dans le cas où la décomposition thermique présente une courbe d'évolution $X(t)$ parabolique, on a :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_\theta}{X}$$

Et si la réaction photochimique a une vitesse constante, pour la réaction sous irradiation, on aura dans le cas où la décomposition thermique est possible :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_\theta}{X} + K_\varphi$$

Ainsi, si l'on suppose que t_0 correspond au début de l'irradiation, à

- $t < t_0$ $\frac{dX}{dt} = \frac{K_\theta}{X} \Rightarrow X^2 = 2 \cdot K_\theta t$ parabole

- $t = t_0$ $X = X_0$ début de l'irradiation

- $t > t_0$ $\frac{dX}{dt} = \frac{K_\theta}{X} + K_\varphi$

Au fur et à mesure que la réaction progresse, X augmente, donc le premier terme diminue. Au bout d'un temps suffisant, on aura :

$$\frac{dX}{dt} = K_\varphi$$

et l'évolution de la courbe sera linéaire, de pente K_φ .

A $X = X_0$, on observe un changement de pente

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{t=t_0} = \frac{K_\theta}{X_0} + K_\varphi$$

au lieu de

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{t=t_0-\epsilon} = \frac{K_0}{X_0 - \epsilon}$$

On constate d'après ces expressions que le changement de pente dépend uniquement de la valeur de X_0 et non de la manière d'y parvenir (irradiation + décomposition thermique, ou décomposition thermique seule).

IV A-3c Conclusion

D'après ces exemples, nous avons pu mettre en évidence dans le cas où les produits intermédiaires ne s'accumulent pas, que l'évolution de la réaction n'est pas modifiée par un prétraitement thermique ou photochimique. C'est en effet ce que nous avons observé pour le carbonate d'argent, sous irradiation intermittente. Les effets de la lumière disparaissent dès que celle-ci est interrompue et la décomposition thermique qui lui succède est comparable à celle sans pré-irradiation.

Pour l'oxalate d'argent, par contre, la situation est plus complexe; en effet la bibliographie signale qu'une pré-irradiation accélère sa décomposition thermique. Ceci sous-entend que l'on ait une accumulation d'espèces intermédiaires, ou réactives qui agissent sur le déroulement ultérieur de la réaction. La lumière crée donc des précurseurs stables, dont l'effet est décelable plusieurs mois après.

L'influence du moment où intervient l'irradiation peut être révélatrice de la nature des étapes affectées par la lumière. Si cette influence est plus importante dans les premiers instants de la réaction, on peut souvent conclure à une action de la lumière sur la création de germes. Par contre, son effet sera beaucoup plus marqué en cours de réaction, si elle agit sur les processus limitants de transfert électronique lors des réactions d'interface. Ainsi, l'étude de réaction sous irradiation intermittente, peut apporter de nombreux renseignements sur la fugacité des produits d'irradiation et sur la localisation de l'étape limitante.

IV A-4 OU S'EXERCE L'ACTIVATION ?

La lumière frappe la surface d'un solide avec pour l'U.V., un très faible coefficient de pénétration. Or l'on constate, dans certains cas, que la réaction photochimique peut être totale. Il est donc nécessaire de s'interroger sur la probabilité d'activation d'une unité de produit par un photon. Toutefois la notion de rendement quantique (chapitre I) est difficilement applicable dans la cas de solides cristallins : la mobilité des défauts, la méconnaissance des étapes successives du mécanisme, rendent délicates l'association entre l'absorption d'un photon et la décomposition d'une unité de produit.

On peut cependant proposer une comparaison entre le nombre de photons absorbables ($\lambda > 400 \text{ nm}$) qui frappent l'échantillon par unité de temps et la vitesse de la réaction de décomposition.

A partir du spectre de la lampe et des facteurs de transmissions estimés ou connus de chacune des pièces optiques, on peut calculer approximativement le flux de photons qui arrive sur la nacelle, soit 10^{19} à 10^{20} par seconde pour une lampe de 350 W. D'un autre côté, les vitesses maximales de décomposition atteintes, pour le carbonate d'argent, sont de 0,02 % par seconde, soit 10^{16} unités de carbonate par

seconde.

Par conséquent, même si l'on ne dispose pas de tous les éléments pour évaluer le flux d'irradiation, il semble acquis que le rendement quantique est très faible : 10^{-3} , tout au plus. Deux hypothèses sont alors envisageables, soit la probabilité de création de défauts par irradiation est faible, soit la durée de vie de ceux-ci est brève, mais cependant suffisante pour que la réaction se produise.

Le rendement quantique obtenu est très faible, mais cette approximation ne tient pas compte de deux points importants :

- la surface exposée ne correspond pas à la totalité du produit, mais se limite approximativement à celle de la nacelle.

- Le produit est une poudre formée de cristaux dont certaines faces seulement sont exposées.

Connaissant la valeur des paramètres cristallins de chacun des produits et compte tenu de la surface de la nacelle, on peut évaluer grossièrement le nombre d'unités touchées par le rayonnement :

Pour le carbonate d'argent (IV-2), $a = 4,827 \text{ \AA}$

$b = 9,554 \text{ \AA}$, $c = 3,237 \text{ \AA}$.

La surface d'une unité carbonate est de l'ordre de 20 \AA^2 . En supposant que celle-ci soient disposées régulièrement à la surface, on aura $4 \cdot 10^{14}$ unités de carbonate. D'où l'on tire un rendement quantique de l'ordre de 97

Et pour l'oxalate d'argent (IV-3), $a = 3,46 \text{ \AA}$; $b = 6,16 \text{ \AA}$ et $c = 9,47 \text{ \AA}$.

~ On peut évaluer grossièrement le rendement quantique à 90

Si l'on prend donc en compte seulement ces valeurs de surface, le rendement quantique atteint des valeurs surprenantes ce qui prouverait encore une fois son manque de signification dans la réaction d'un solide cristallin.

Ce calcul nous amène donc à considérer l'influence de la granulométrie. Il semblerait, a priori, que celle-ci puisse jouer un rôle important sur la décomposition sous irradiation. Or nos expériences ont montré qu'elle se limitait à une influence chimique classique. En effet, la surface exposée ne correspond pas à la surface spécifique du produit, mais, quelle que soit la granulométrie, elle est limitée par celle de la nacelle.

L'évolution d'une réaction dans un solide pose le problème de répartition des couches de produit initial et final. En effet, si l'acte primaire de l'irradiation d'un semi-conducteur est de créer une paire électron-trou mobile, celle-ci réagira préférentiellement avec les défauts de surface d'énergie inférieure à ceux du volume. La réaction va donc progresser de l'extérieur vers l'intérieur du produit, en interposant la couche de produit formé entre le rayonnement et le solide à décomposer.

Deux cas sont envisageables :

- le produit formé est insensible au rayonnement
- le produit de décomposition est photosensible.

Supposons la réaction simple :

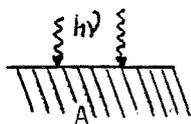
A solide ----> B solide

* B n'est pas photosensible :

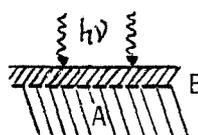
Au début de l'irradiation, la lumière frappe la surface de A et le décompose en B. Au bout d'un certain temps, la couche de B sera suffisamment épaisse pour empêcher la pénétration du rayonnement plus avant dans le solide. L'action de la lumière étant inefficace sur B (pas de création de défaut, pas de photoionisation) il est tout à fait

probable que la réaction de décomposition s'arrêtera, à condition que le degré de recouvrement soit suffisant et que le produit de photolyse ne soit pas un initiateur de la réaction. En effet, si le composé A est métastable, l'initiation de la réaction par la lumière peut créer des germes de B à la surface du solide, autour desquels A continuera à se décomposer. L'intensité lumineuse n'aura donc plus d'influence, que la réaction se poursuive ou non.

On note que la valeur du rapport surface irradiée / masse a une influence prépondérante sur le degré d'avancement atteint.



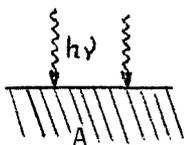
$t = 0$



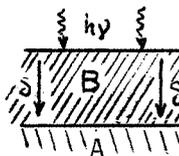
$t = \infty$

* B est photosensible :

Comme dans le cas précédent, il y a d'abord formation directe d'une couche de B par photodécomposition de A. Mais la lumière peut maintenant créer un défaut dans B, à l'interface externe. La diffusion de ce défaut vers l'interface externe alimente la réaction de décomposition de A. Ainsi, une faible partie de produit irradié peut permettre sa décomposition totale. D'autre part, il semble que la surface irradiée et la granulométrie auront une influence beaucoup moins marquée que dans le cas précédent.



$t = 0$



$t = \infty$

IV B- PROPOSITION DE MECANISMES POUR LA DECOMPOSITION DE L'OXALATE ET DU CARBONATE D'ARGENT

Hormis l'intérêt fondamental de la modélisation d'un processus, l'expression d'un mécanisme permet d'évaluer l'influence des différents facteurs sur la vitesse de la réaction et de déterminer les conditions les plus favorables à son déroulement.

L'établissement d'un mécanisme permet de représenter la succession d'actes élémentaires nécessaires à l'établissement de la réaction. Toutefois il faut remarquer que, dans les systèmes hétérogènes, les processus réactionnels se produisent dans les zones de contact entre les phases. D'où le concept de la localisation des actes élémentaires qui constitue une particularité très importante de la cinétique hétérogène. En effet, la consommation des réactifs aux interfaces, exige leur renouvellement, d'où la création de gradient et le développement de processus de diffusion. On peut noter qu'à ces transferts de matière se superposent quelque fois des transferts thermiques. Mais pour nos produits, dans ces conditions d'expériences, BARDEL (IV-4) a montré que ces phénomènes sont négligeables.

Ce mécanisme doit permettre de traduire le flux des espèces actives à travers les interfaces en présence, contenant les réactifs qui se

résorbent, au profit de produits de réaction qui s'accumulent. Les modes d'accumulation des solides produits et de résorption des solides réactifs introduisent une différentiation dans la cinétique d'évolution des systèmes hétérogènes.

La création d'une couche protectrice est déterminante dans l'évolution de la réaction. On l'évalue par le coefficient de PILLING et BEDWORTH, rapport du volume du solide produit à celui du solide réactif qui s'est transformé.

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}_2\text{CO}_3 & : = 0,72 \\ \text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O} & : = 0,63 \\ \text{Ag} / \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 & : = 0,34 \end{aligned}$$

Ces coefficients, inférieurs à 1, laissent imaginer une couche non protectrice poreuse, ou fissurée. Toutefois, si celle-ci peut permettre un dégagement plus aisé des gaz, on ne peut affirmer que la lumière pourra plus facilement la traverser. Ainsi, le mécanisme proposé envisage la création de défauts par la lumière à la surface du solide et leur progression vers l'intérieur.

IV B-1 MECANISME DE DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT

IV B-1a Rappels bibliographiques

De nombreux facteurs (IV-4 à 9), comme le mode de préparation, la granulométrie, le milieu de réaction ... agissent sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent. On admet actuellement que l'expression théorique du degré d'avancement (X) de la décomposition thermique en fonction du temps, varie avec l'âge du produit. Ainsi pour un échantillon fraîchement préparé, elle est de la forme :

$$X = C \cdot \exp (kt) \quad ((14))$$

pour $0,05 \% < X < 30 \%$

où t est le temps

tandis qu'après un vieillissement de plusieurs mois à température ambiante la cinétique observée est telle que :

$$X = D \cdot t^n \quad ((15))$$

suivant la valeur de n les auteurs attribuent aux germes une croissance bi ou tridimensionnelle.

L'effet de la lumière a été observé sur l'oxalate d'argent.

Une pré-irradiation sous vide accélère la réaction thermique lui succédant (IV-10, IV-11). On l'exprime (IV-10) par une augmentation de la constante C , de l'expression (1)), selon :

$$C_i = C_n + \text{cste} (I^2 \cdot t_i) \quad ((16))$$

où t_i = temps d'irradiation

C_i = concentration du produit non irradié

C_n = concentration du produit irradié

Mais si la pré-irradiation a lieu sous air, l'intensité intervient à la puissance trois dans l'expression et la vitesse est ralentie (IV-12).

Les produits de pré-irradiation sont stables; les effets ne s'atténuent pas même après un mois de stockage sans nouveau traitement (IV-10).

Tableau IV.1 : Symbolique de BESSON

La description fastidieuse de cette symbolique est remplacée par le tableau suivant qui donne les notations pour les éléments de structure dans le cas du chlorure d'argent.

Eléments de structure	Notation de KRÖGER	Notation de BESSON	Charge effective
lacune d'ion Argent	$(V_{Ag^+})'$	$\langle \quad \rangle_+^-$	-1
lacune d'argent piégeant un trou d'électron	$(V_{Ag^+}^+)^x$	$\langle h^+ \rangle_+^0$	0
lacune d'ion chlore	$(V_{Cl^-})\cdot$	$\langle \quad \rangle_-^+$	+1
lacune de chlore ayant piégé un électron	$(V_{Cl^-}^-)^x$	$\langle e^- \rangle_-^0$	0
atome Ag en position interstitielle	Ag_i	(Ag)	0
ion Ag^+ en position interstitielle	$\{Ag_i^+\}\cdot$	$(Ag^+)^+$	+1
atome de chlore en position interstitielle	Cl_i	(Cl)	0
ion Cl^- en position interstitielle	$(Cl_i^-)'$	$(Cl^-)^-$	-1
ion Cd^{2+} en substitution de Ag^+	$(Cd_{Ag^+}^{2+})\cdot$	$\langle Cd^{2+} \rangle_+^+$	+1
ion K^+ en substitution de Ag^+	$(K_{Ag^+}^+)^x$	$\langle K^+ \rangle_+^0$	0
ion Al^{3+} en substitution de Ag^+	$(Al_{Ag^+}^{3+})\cdot\cdot$	$\langle Al^{3+} \rangle_+^{2+}$	+2

Pour la décomposition photochimique, on observe un changement de couleur du produit à partir de 492 nm, ainsi qu'un dégagement gazeux qui, pour une irradiation à 0°C, peut être exprimé par :

$X = C.t^2$ pendant les vingt premières minutes, puis la vitesse devient constante (IV-10).

On note qu'à cette température, l'émission de gaz s'arrête dès l'interruption de l'irradiation et qu'elle recommence instantanément dès sa reprise.

Sans irradiation, l'énergie d'activation de l'étape de formation des germes a été évaluée à 24,6 kcal/mole et celle de leur croissance à 18 kcal/mole (IV-10). Ces valeurs sont plus faibles que celles trouvées pour la décomposition thermique.

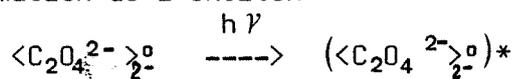
Plusieurs mécanismes ont été proposés :

Nous utiliserons pour les présenter le symbolisme de BESSON (IV-13)

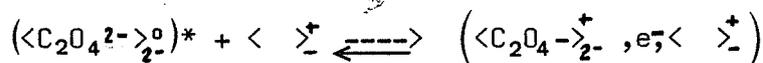
- Interprétation de TOMPKINS :

Pour l'oxalate d'argent comme pour les azotures de barium, l'absence de photoconductivité de l'oxalate d'argent a fait envisager la formation d'excitons. Ainsi FINCH, JACOBS et TOMPKINS (IV-14) ont proposé un mécanisme proche de celui déjà avancé pour les azotures, c'est-à-dire de croissance par interface, selon :

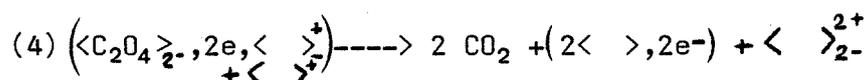
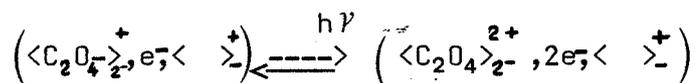
(1) formation de l'exciton



(2) piégeage de l'exciton par une lacune anionique



(3) formation d'un exciton double et capture par la lacune de l'électron

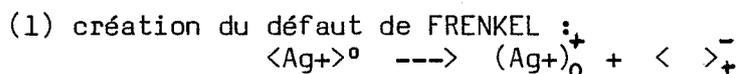


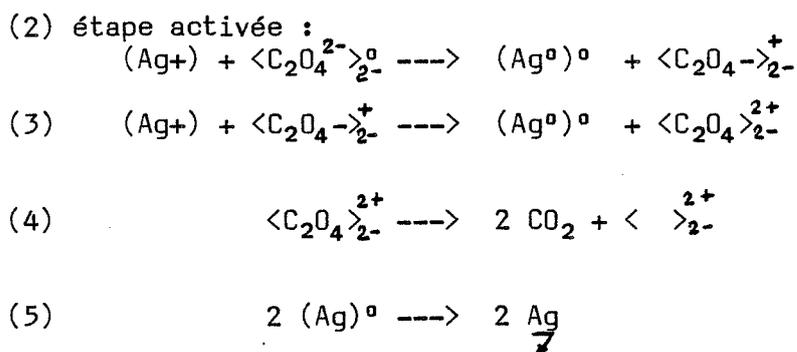
Le piégeage de l'exciton par une lacune anionique est controversé car, à l'heure actuelle, la plupart des auteurs (IV-4, 15) admettent la prédominance de défaut de FRENKEL dans l'oxalate d'argent, c'est-à-dire (Ag^+), $\langle \rangle_+^{2+}$.

- Interprétation de BARDEL :

Pour la réaction thermique, la formation d'excitons est aussi avancée, mais BARDEL (IV-4) pense que l'état excité de l'ion oxalate correspondrait plus à un complexe activé au sens d'EYRING qu'à une espèce intermédiaire définie.

Il propose alors pour la décomposition thermique le mécanisme suivant :





La forme des courbes et leur bonne v\u00e9rification de la loi de PROUT-TOMPKINS, sugg\u00e8rent la possibilit\u00e9 d'un processus de germination-croissance et plus particuli\u00e8rement de formation de cha\u00eenes avec rupture de cha\u00eene.

- Interpr\u00e9tation de LEIGA (IV-11) :

Il propose, dans le cas de la d\u00e9composition thermique et photochimique, un m\u00e9canisme explicitant le processus de germination. Deux hypoth\u00e8ses sont \u00e0 la base de celui-ci :

- les cations interstitiels (Ag^+), mis en \u00e9vidence par BOLDYREV, sont de meilleurs accepteurs d'\u00e9lectrons que les cations $\langle Ag^+ \rangle_{\frac{1}{2}}$ qui occupent une position normale du r\u00e9seau.

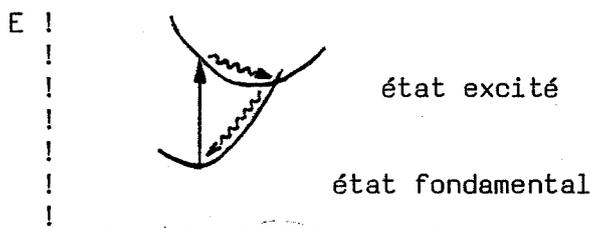
- Les anions $\langle C_2O_4^{2-} \rangle_{2-}^0$ \u00e9changent leurs \u00e9lectrons avec les cations interstitiels apr\u00e8s \u00eatre pass\u00e9s par un \u00e9tat excit\u00e9 $(\langle C_2O_4^{2-} \rangle_{2-}^0)^*$, li\u00e9 \u00e0 l'existence d'excitons dans le r\u00e9seau de l'oxalate d'argent. Il montre sur la base d'observations au microscope que les germes cr\u00e9\u00e9s thermiquement ou photochimiquement sont tr\u00e8s semblables. Ils sont form\u00e9s \u00e0 la surface et progressent en trois dimensions vers l'int\u00e9rieur du solide.

La premi\u00e8re \u00e9tape photochimique, correspondant \u00e0 l'excitation du cristal, est admise comme \u00e9tant la cr\u00e9ation d'excitons. Par contre pour la r\u00e9action thermique le processus n'est pas clair. Le processus thermique ne doit pas n\u00e9cessairement mettre en jeu un exciton, mais plut\u00f4t un ion oxalate du r\u00e9seau, excit\u00e9 par vibration et disposant d'assez d'\u00e9nergie pour transf\u00e9rer un \u00e9lectron \u00e0 un pi\u00e8ge.

Il avance que, bien que la d\u00e9composition photochimique de l'oxalate d'argent soit habituellement r\u00e9alis\u00e9e avec des radiations U.V, le seuil de d\u00e9composition est de l'ordre de 492 nm. Ce r\u00e9sultat est interpr\u00e9t\u00e9 par le fait que l'absorption met en cause diff\u00e9rents \u00e9tats \u00e9lectroniques sup\u00e9rieurs, mais avant que la d\u00e9composition ait lieu, il se produit diff\u00e9rentes transitions non radiatives; ce que confirme la fluorescence orange (630 nm), qui traduit l'existence d'un \u00e9tat \u00e9lectronique excit\u00e9 beaucoup plus bas que le seuil photochimique. Ainsi que le montre LEIGA (IV-11), si l'on peut permettre, en dopant le produit, l'absorption par ces cristaux des radiations de plus grandes longueurs d'ondes, la d\u00e9composition pourrait \u00eatre initi\u00e9e par la lumi\u00e8re orange. Il est donc possible que les transitions non radiatives, apr\u00e8s irradiation, produisent le m\u00eame \u00e9tat \u00e9lectronique excit\u00e9 que celui obtenu par l'excitation thermique. Ainsi, on peut concevoir que les deux d\u00e9compositions thermique et photochimique, puissent proc\u00e9der par les m\u00eames \u00e9tats excit\u00e9s.

L'excitation thermique directe d'un \u00e9tat \u00e9lectronique excit\u00e9 d'un solide n'est pas tr\u00e8s probable, mais l'\u00e9tat fondamental peut \u00eatre excit\u00e9 vibrationnellement jusqu'\u00e0 joindre un point de chevauchement entre les deux surfaces d'\u00e9nergie potentielle. A ce point une certaine

fraction des ions peut se trouver sur la courbe d'état électronique potentielle la plus haute, produisant l'espèce excitée nécessaire au processus de décomposition.



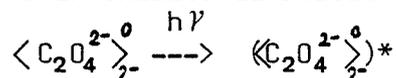
Pour la décomposition thermique l'énergie d'activation nécessaire à la production d'ions oxalate excités devrait dépendre de la position du point de chevauchement, mais elle devrait être inférieure à l'énergie du seuil photochimique (492 nm).

LEIGA trouve comme énergie d'activation :

$$E = 35 \text{ kcal.}$$

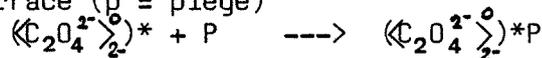
Ce qui est comparable avec les 45 kcal/mole correspondant à 630 nm (orange) et les 58 kcal/mole correspondent à 490 nm. Le mécanisme proposé est le suivant :

- (1) production d'un oxalate du réseau suffisamment excité :

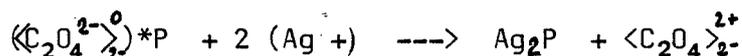


Cette réaction est l'étape limitante de la décomposition de matériau non dopés.

- (2) localisation de cette excitation sur un ion oxalate adjacent à un site impureté ou autre imperfection du cristal, plus probablement à la surface (p = piège)

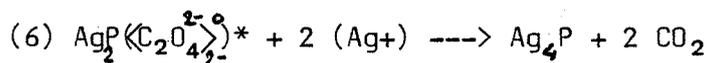
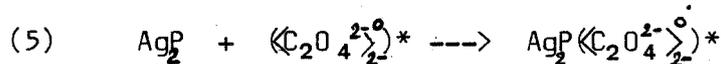
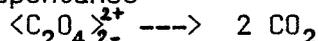


- (3) réaction de l'ion oxalate excité avec deux ions argent de ce type :



La présence du piège stabilise les atomes d'argent et facilite la formation de germes. La progression de la réaction se fera par croissance de ces derniers, agissant à leurs tours comme pièges stabilisants des ions oxalate adjacents activés.

- (4) dissociation spontanée

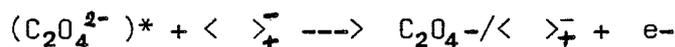


Toutes les étapes sont rapides comparativement à la production d'ions oxalate initialement excités.

- Autres études :

D'autres auteurs (IV-16) ont déterminé par des études E.S.R. (electron spin resonance) la nature des pièges P. La forme du signal obtenu est en effet caractéristique de l'association d'un ion oxalate (C_2O_4^-) avec une lacune cationique (centre A).

L'exciton, créé par la lumière, peut interagir avec une lacune cationique de la façon suivante :



Les auteurs excluent toute possibilité d'ions $\langle C_2O_4^- \rangle_{2-}^{\pm}$ non liés à une lacune, ou de biradical $\langle C_2O_4^0 \rangle_{2-}^{2+}$, car ils ne présentent pas de signal détectable. La dissociation du biradical en deux molécules de gaz carbonique est donc spontanée.

Comme le signal E.S.R. est maximal au début de l'irradiation et compte-tenu de la réaction de formation du centre A, on peut supposer que la photolyse ne crée pas de lacunes cationiques.

Le spectre E.S.R. ne présente pas de signal assimilable aux atomes d'argent, ce qui signifie que la photolyse à température ambiante produit rapidement des particules d'argent, mais que les atomes isolés sont instables.

IV B-1b Mécanisme proposé

L'essentiel des résultats expérimentaux peut être rappelé :

- la forme des courbes, degré d'avancement en fonction du temps, avec ou sans irradiation, est la même.
- elle vérifie de façon très satisfaisante, la loi de PROUT-TOMPKINS.
- l'influence de la pression d'oxygène semble être identique dans les deux conditions de réaction.

A partir des études précédentes, notamment de celles de LEIGA (IV-11), nous proposons l'écriture complète du mécanisme en utilisant le formalisme de BESSON (IV-13).

Nous avons envisagé que la décomposition de l'oxalate d'argent avec ou sans irradiation empruntait le même chemin réactionnel.

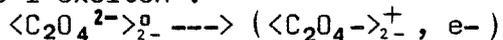
Après avoir présenté le détail des étapes, nous avons vérifié si les rôles de la lumière, de l'intensité lumineuse et de la température sont bien conformes à ceux observés expérimentalement.

Les travaux de BOLDYREV (IV-15) confirmés par ceux de BARDEL (IV-4), ont montré la présence d'ions interstitiels dans le réseau de l'oxalate d'argent.

(1) étape de création du défaut de FRENKEL à l'intérieur du solide :

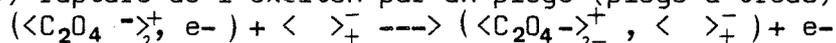


(2) formation de l'exciton :

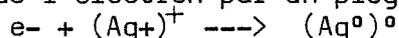


L'excitation de l'ion oxalate peut se propager à travers le réseau sans impliquer que les ions soient mobiles.

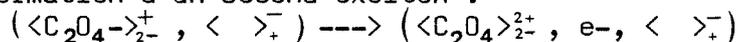
(3) rupture de l'exciton par un piège (piège à trous) :



(4) capture de l'électron par un piège à électron :



(5) formation d'un second exciton :

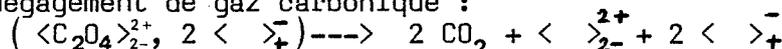


(6) rupture de l'exciton :

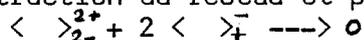


Les biradicaux ne peuvent être mobiles car le transfert de deux électrons d'un anion adjacent est très peu probable. Ainsi, les biradicaux sont formés à l'interface du sel d'argent et s'y dissocient.

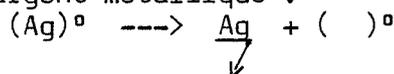
(7) dégagement de gaz carbonique :



(8) destruction du réseau et progression de la réaction :



(9) formation d'argent métallique :



Cette écriture du mécanisme appelle un certain nombre de remarques:

- la décomposition de l'anion oxalate se fait sans passer par l'espèce intermédiaire oxyde.

- nous n'avons pas tenu compte de l'adsorption éventuelle du gaz carbonique à la surface de l'oxalate d'argent. L'écriture de cette étape introduirait des corrections mineures pour le calcul de la vitesse.

Dans le cas de la réaction purement thermique, l'écriture globale des étapes (2) et (5) reste la même bien que le processus de création des excitons soit différent (voir plus haut).

Il semble selon LEIGA que l'irradiation accélère l'étape (1) en déplaçant l'équilibre et ne crée pas de nouveaux pièges.

L'hypothèse de l'état stationnaire nous montre que ce mécanisme correspond à une chaîne droite linéaire :

$$v_1 = 2 v_2 = 2 v_3 = v_4 = 2 v_5 = 2 v_6 = 2 v_7 = 2 v_8 = v_9 \quad ((17))$$

IV B-1c Calcul de la vitesse de réaction dans l'hypothèse de l'étape limitante. Compatibilité avec les résultats expérimentaux

Le calcul de la vitesse de réaction à partir du mécanisme peut se faire en supposant une étape limitante et toutes les autres équilibrées. Nous rappelons que cette méthode de calcul nécessite un certain nombre d'hypothèses qui sont acceptables pour la décomposition de l'oxalate d'argent :

- Les variables degré d'avancement d'une part, température et pression de gaz carbonique sont séparées dans l'expression de la vitesse. Cette hypothèse est confirmée par la déformation affine des courbes d'évolution de l'oxalate d'argent en fonction des paramètres précédents.

- Les phénomènes de diffusion ne sont pas limitants.

- Nous supposons que la réaction progresse par la propagation d'un interface plan.

Le système est supposé très loin de l'équilibre en raison de l'exothermicité de la réaction (6). La vitesse dans le sens inverse peut être négligée devant celle dans le sens direct. Cette caractéristique impose qu'au moins une étape soit elle-même fortement déséquilibrée,

parmi ces étapes irréversibles, il y a nécessairement l'étape limitante.

Le calcul de la vitesse est compliqué. Nous devons faire des simplifications pour aboutir à des expressions pas trop complexes pouvant être comparées aux données expérimentales. Nous supposons tous les défauts dilués, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} [< C_2O_4- >_{2-}^+] + [< C_2O_4^0 >_{2-}] + \frac{[(Ag^+)^0]}{[< >_+^+]} &<< \frac{[()^0]}{[< C_2O_4^2- >_{2-}^+]} \\ &<< \frac{[< >_+^+]}{[< Ag^+ >_+^0]} \end{aligned}$$

Ce type d'hypothèse est couramment admis pour calculer la concentration des défauts à l'équilibre dans un cristal semi-conducteur. Enfin pour que l'expression calculée de la vitesse soit compatible avec les résultats expérimentaux, il faut qu'elle :

- suive la loi d'ARRHENIUS
- soit indépendante de la pression de gaz carbonique
- varie avec le carré de l'intensité lumineuse.

Nous avons vu que l'irradiation accélère la décomposition de l'oxalate d'argent. Ainsi, les étapes limitantes sont beaucoup plus probablement celles où intervient la lumière. Dans notre mécanisme deux étapes présentent cette caractéristique. Nous allons donc essayer de déterminer laquelle de ces deux étapes répond le plus aux critères avancés.

1) L'étape (2) est limitante et irréversible.

Toutes les autres étant à l'équilibre, on peut écrire :

$$V = v_2 = k'_2 (I) \cdot [< C_2O_4^2- >_{2-}^0] \quad ((18))$$

$k'_2 (I)$ est la constante de vitesse de l'étape (2), dont la forme généralement admise est linéaire en fonction de I. D'après l'hypothèse des défauts dilués, la fraction molaire en $< C_2O_4^2- >_{2-}^0$ est constante et égale à 1. Par conséquent on trouve donc que v est proportionnel à I, ce qui ne semble pas conforme aux données bibliographiques.

2) L'étape (5) est limitante et irréversible.

$$\text{On a } V = v_5 = k_5^! (I) \cdot [< C_2O_4- >_{2-}^+ , < >_+^+]$$

on suppose que le nombre d'atomes interstitiels est constant :

$$(Ag)^0 + (Ag)^+ = C$$

$$\begin{aligned} \text{ce qui signifie que : } & (Ag)^0 = 1/K_9 \\ \implies & (Ag^+) = C - 1/K_9 \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$V = v_5 = k_5^! \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_9 \quad ((19))$$

Or K_2 et $k_5^!$ sont supposées proportionnelles à l'intensité lumineuse I. D'où v_5 , et donc la vitesse globale du processus, sont proportionnelles à I^2 .

Dans ce cas pur de cinétique, l'expression de cette vitesse est la suivante :

$$v = v_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

avec $E_a = E_{a_i} + \Delta H'_2 + \sum \Delta H_i$ ((20)) avec $i = 1, 3, 4$.
(où $\Delta H'_2$ est l'enthalpie molaire de l'étape (2), éventuellement affectée par la lumière)

$E_a = 18$ kcal/mole pour la décomposition thermique

$E_a = 14$ kcal/mole pour la décomposition photochimique.

En fonction de ce qui a été développé au paragraphe précédent, l'énergie d'activation de l'étape (5) serait abaissée de 4 kcal/mole par la lumière.

II B-1d Conclusion

On a admis que la photolyse et la thermolyse ont un même mécanisme; on a ainsi une formulation unitaire du mécanisme de décomposition avec ou sans lumière qui fait intervenir les principaux paramètres d'étude.

L'action de la lumière équivaut à la création successive de deux défauts.

Ce n'est pas un nouveau chemin réactionnel, dans la mesure où ces étapes sont supposées exister en absence de lumière; on rend ainsi compte du non changement de la forme des courbes $X(t)$.

L'intervention de la diffusion des ions argent interstitiels est confirmée par le processus de création et rupture de chaîne, présenté par la cinétique d'évolution du produit. En effet, au cours de la thermolyse, la réactivité de l'oxalate d'argent dans la zone proche de l'interface métal/oxyde, subit deux influences :

- une augmentation due à un transfert d'électron plus facile, des radicaux formés vers les ions Ag^+ proches du germe métallique.

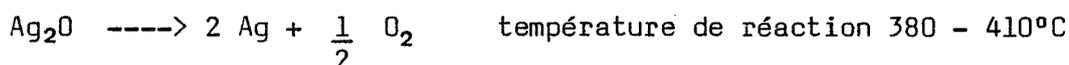
- une diminution provoquée par l'affaiblissement de la concentration en ion interstitiels dans cette zone.

Toutefois la différence entre les décompositions thermique et photochimique réside dans le fait que l'excitation de quanta de faibles énergie en décomposition thermique permet un transfert électronique local. La neutralisation de l'excès de charges résultant est effectuée par migration des ions interstitiels vers le site de transfert. Le prolongement de la croissance du noyau a lieu par étapes alternées, de transferts d'électrons d'un ion oxalate vers la particule croissante et de migration d'ions interstitiels vers le site de capture de l'électron du volume environnant. Comme la concentration d'ions interstitiels diminue dans l'entourage de la particule, sa croissance est interrompue et la continuation de la réaction dépend de la formation de nouveaux noyaux (IV-17, IV-18). Par contre, pour la photolyse, l'énergie fournie est supérieure à l'énergie nécessaire à la décomposition. On peut envisager que l'irradiation U.V. provoque le passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Une partie de l'énergie est dissipée en énergie cinétique et transitions électroniques vers des niveaux d'énergie moins élevée, correspondant par exemple à des excitons. La formation de l'espèce active est délocalisée du fait de la mobilité de l'électron libre. Les températures où la photolyse peut avoir lieu étant plus faibles, les unités mobiles sont les électrons et les excitons et non les ions argent interstitiels.

IV B-2 MECANISME DE DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

IV B-2a Rappels bibliographiques

On admet généralement que la décomposition thermique du carbonate d'argent s'effectue selon un mécanisme simple représenté par :

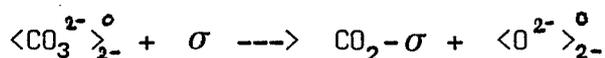


Mais, selon des travaux récents, la cinétique de décomposition est complexe et on a montré, par couplage d'analyses thermiques et spectrométrie de masse, que l'oxyde d'argent commence à se décomposer bien avant 380°C (IV-19).

Toutefois même si LAGIER (IV-20) a montré qu'avec un très bon vide, une méthode très sensible et un temps de réaction très long, on pouvait observer la décomposition complète de l'oxyde en argent, il semble plus généralement admis qu'entre 100°C et 200°C , on assiste à un blocage rapide de la réaction, qui ne dépasse pas les 5 % (IV-4, IV-21, IV-22). Les auteurs envisagent, le plus généralement, la formation d'une solution solide d'argent dans l'oxyde d'argent.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de théorie autre que celle de BARDEL (IV-4), sur le mécanisme de la réaction. Cet auteur suppose la décomposition d'un carbonate d'argent parfaitement pur. En l'absence de vapeur d'eau et d'oxygène, ce mécanisme comporte trois étapes :

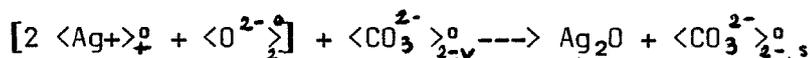
(1) création d'un défaut $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^{\circ}$ dans la phase superficielle:



(2) désorption du gaz carbonique :



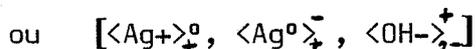
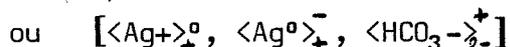
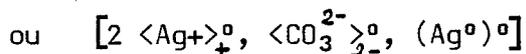
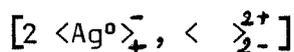
(3) précipitation de la phase oxyde d'argent consécutive à l'accumulation des défauts $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^{\circ}$:



Peu d'études ont porté sur la détermination des défauts du carbonate d'argent. Toutefois, l'influence de l'oxygène sur la réaction montre que ce produit contient des défauts intrinsèques ou des impuretés étrangères en quantité non négligeable. La difficulté consiste à déterminer la nature de ces impuretés. Le carbonate d'argent, comme la plupart des sels d'argent, noircit à la lumière ou par traitement thermique. Pour les halogénures, ce phénomène est attribué à la création de défaut Ag° , responsable de l'image latente en photographie (IV-23). Par analogie, on peut supposer que le carbonate d'argent puisse contenir le même type de défaut. L'effet exothermique, enregistré en A.T.D. avant le dégagement de gaz carbonique correspondrait à leur oxydation (IV-4).

Les atomes neutres d'argent (Ag°) dans le cristal de carbonate peuvent occuper des positions interstitielles ou des sites cationiques;

ils sont alors nécessairement accompagnés par d'autres défauts pour conserver l'électroneutralité globale. On peut envisager les associations suivantes :



FOSTER (IV-24) a montré que l'introduction d'yttrium dans le réseau catalyse la carbonatation d'oxyde d'argent et augmente la diffusivité de l'argent dans carbonate d'argent. Ceci laisse supposer que la réaction met en jeu la diffusion d'argent au moyen de lacunes cationiques et non pas celle de gaz carbonique envisagée par SPENCER et TOPLEY (IV-25). Dans le produit non dopé, la présence de lacune peut être attribuée soit à l'inclusion d'eau, sous forme d'ions HCO_3^- ou OH^- , dans le réseau lors de la réaction (effet catalytique de la vapeur d'eau) (IV-4) ou lors de la préparation (IV-26), soit à la présence d'ions Ag^0 neutres.

Les études précédentes n'ont pas réussi à déterminer le type de défaut prédominant dans le carbonate d'argent. Toutefois, il semble admis que les lacunes d'argent jouent un rôle prépondérant dans la réaction même si l'on ne sait exactement à quel autre type de structure, elles sont associées (Ag^0 , ions HCO_3^- ou OH^-).

L'oxyde d'argent est un photoconducteur. La reproductibilité de sa réponse à la lumière permet de l'utiliser comme photodétecteur (IV-27). Son spectre de photoconductivité, à 77°K, présente une inflexion vers 872 nm et 863 nm, des maxima à 812, 805 et 800 nm et un minimum à 720 nm (IV-28).

Les extrema observés correspondent à la raie d'absorption d'excitons dans l'I.R. et le rouge (IV-28, IV-29, IV-30).

Mais à température ambiante une décomposition du produit est signalée (IV-11), ainsi qu'un effet de vieillissement (IV-27).

Comme on observe à la fois une modification du spectre d'absorption et une diminution graduelle de la résistance on envisage la formation d'argent libre. Aucune étude concernant la décomposition d'oxyde d'argent sous irradiation U.V n'a été effectuée; mais les résultats précédents font supposer que le gap de l'oxyde d'argent est assez petit (IV-27) et que la décomposition est relativement probable dans les conditions où nous travaillons.

IV B-2b Rappel des résultats expérimentaux

Les cinétiques de décomposition du carbonate d'argent avec ou sans irradiation, présentent des courbes $X(t)$ de forme très différente. La thermodécomposition du carbonate d'argent a une allure parabolique et conduit essentiellement à l'oxyde d'argent avec peu d'argent formé.

La photodécomposition est possible dans des conditions où la thermodécomposition ne l'est pas. Dans les cas où elle l'est, l'irradiation provoque une accélération du processus. L'évolution est paralinéaire et la décomposition photochimique va jusqu'à l'argent avec une présence simultanée, au cours de la réaction, d'argent, d'oxyde d'argent et de carbonate d'argent.

La décomposition d'oxyde d'argent sous irradiation, dans les mêmes conditions expérimentales, suit un processus à vitesse constante. Les énergies apparentes mesurées pour la décomposition du carbonate d'argent avec ou sans irradiation sont relativement différentes:

pour la décomposition thermique : $E_{a\theta} = 20$ kcal/mole.
 pour la décomposition photochimique : $E_{a\varphi} = 8$ kcal/mole

L'étude des effets d'une irradiation intermittente montre que la thermodécomposition suivie entre deux périodes lumineuses est peu différente de celle obtenue sans irradiation préalable.

L'influence de paramètres extérieurs (pression d'oxygène) sur les deux réactions est difficilement comparable.

IV B-2c Proposition d'un mécanisme

La forme des courbes expérimentales $X(t)$ est souvent révélatrice d'une, ou plusieurs étapes limitantes. Ainsi, en cinétique hétérogène, on a l'habitude d'interpréter certaines formes particulières (parabole, droite...) par l'influence d'étapes caractéristiques (diffusion...).

Nous appuyant sur ce type de démarche, nous avons donc cherché à expliquer la différence d'allure entre les courbes obtenues avec ou sans irradiation. Dans la première partie de chapitre, nous avons vu que ceci est généralement attribué à un changement d'étape limitante. De plus, notre étude de cinétique formelle du paragraphe 1, on montré que l'on avait vraisemblablement deux processus parallèles pour ces décompositions. Et nos résultats expérimentaux montrent que la décomposition thermique produit essentiellement de l'oxyde, tandis que la réaction photochimique va jusqu'à l'argent. Il fallait donc trouver un mécanisme permettant d'expliquer toutes ces observations. La forme parabolique des courbes $X(t)$ est généralement attribuée à une cinétique où l'étape de diffusion est limitante.

L'allure paralinéaire de la réaction photochimique serait alors due à la concurrence d'un processus de diffusion et d'une réaction d'interface, la partie linéaire traduisant l'établissement d'un état stationnaire.

Toutefois, les processus de diffusion limitante ne sont pas fréquemment rencontrés dans le cas de décomposition (IV-31). Nous avons donc tenté d'expliquer les phénomènes observés par d'autres processus (rétrécissement de sphère, germination-croissance, intervention de la photoémission de l'argent).

IV B-2c-1 Diffusion limitante

- Analyse cinétique formelle :

Supposons, dans le cas de la réaction thermique du carbonate d'argent, un processus de diffusion limitante dans la couche d'oxyde d'argent, dont l'épaisseur croissante ralentirait l'accès d'espèces réactives à l'interface carbonate/oxyde. Le dégagement de gaz carbonique au bout d'un certain temps et pour un degré d'avancement constant en fonction de la température, sera fortement ralenti. Si ce produit est le seul composé solide formé par la réaction, on pourra écrire les équations d'évolution suivantes :

$$\frac{-dm}{dt} = \frac{dm_{CO_2}}{dt} = \rho \cdot S \frac{M_{CO_2}}{M_{Ag_2O}} \cdot \frac{dX}{dt} \quad ((21))$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K}{X} \quad ((22))$$

où m et m_{CO_2} sont respectivement les masses de l'échantillon et du dioxyde de carbone dégagé, M_{CO_2} et M_{Ag_2O} les masses molaires de CO_2 et Ag_2O ; X l'épaisseur de produit formé et K une constante de vitesse.

Dans ce cas, la variation de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sont des fonctions paraboliques du temps.

Dans le cas, de la réaction photochimique, la couche d'oxyde se construit par un processus limitant de diffusion, analogue au précédent, mais activé par la lumière; par ailleurs, elle se décompose, sous l'action de la lumière, par un processus interfacial de vitesse constante; les équations seront alors :

$$\frac{-dm}{dt} = \frac{dm_{CO_2}}{dt} + \frac{dm_{O_2}}{dt} \quad ((23))$$

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = \rho \cdot S \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{Ag_2O}} \cdot \frac{K'}{X} \quad ((24))$$

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2} \rho \cdot S \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Ag_2O}} \cdot k \quad ((25))$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K'}{X} - k \quad ((26))$$

où m_{O_2} et M_{O_2} sont respectivement les masses totale et molaire d'oxygène dégagé.

On a supposé que, quand une couche suffisante d'oxyde d'argent est formée, on a :

- d'une part, un processus de diffusion dans Ag_2O , activé par la lumière ($K' > K$)

- d'autre part, à l'interface externe, la décomposition

$Ag_2O \rightarrow 2 Ag + \frac{1}{2} O_2$, activée par la lumière et à vitesse constante.

Dans les premiers instants de la réaction, le terme K'/X est largement prépondérant dans l'équation ((26)) et $dm_{CO_2}/dt \gg dm_{O_2}/dt$, par conséquent, la première partie des courbes $X(t)$ et $M(t)$ est pratiquement parabolique; mais du fait que K' est supérieur à K , la réaction photochimique est beaucoup plus rapide que la réaction thermique.

Par la suite, quand X croît, dX/dt décroît, jusqu'à devenir nul à l'instant $t=t_0$; alors s'instaure un état stationnaire à épaisseur (X) constante; par conséquent, d'après ((24)) dm_{CO_2}/dt devient lui même constant, ainsi que $-dm/dt$; alors :

$$X = \frac{K'}{k} \quad ((27))$$

$$\frac{-dm}{dt} = \rho \cdot S \left(M_{CO_2} + \frac{M_{O_2}}{2} \right) k \quad ((28))$$

On observe donc un régime linéaire.

Il est intéressant de représenter l'évolution de l'épaisseur des couches des différents produits solides :

$$\begin{aligned}
 \text{Ag}_2\text{CO}_3 : & \quad -t < t_0 : \quad \frac{dX_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{dt} = - \frac{K'}{X_{\text{Ag}_2\text{O}}} \cdot \frac{v_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{v_{\text{Ag}_2\text{O}}} \\
 & \quad -t > t_0 : \quad \frac{dX_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{dt} = -k \cdot \frac{v_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{v_{\text{Ag}_2\text{O}}} \\
 \\
 \text{Ag}_2\text{O} : & \quad -t < t_0 : \quad \frac{dX_{\text{Ag}_2\text{O}}}{dt} = \frac{K'}{X_{\text{Ag}_2\text{O}}} = k \\
 & \quad -t > t_0 : \quad \frac{dX_{\text{Ag}_2\text{O}}}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad X_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{K'}{k} \\
 \\
 \text{Ag} : & \quad \frac{dX_{\text{Ag}}}{dt} = k \cdot \frac{v_{\text{Ag}}}{v_{\text{Ag}_2\text{O}}}
 \end{aligned}$$

Les expériences d'A.T.G. qui fournissent $M(t)$, ainsi que les résultats de réflexion diffuse, qui eux portent sur les solides eux-mêmes, confirment ce type d'évolution à vitesse décroissante d'abord, puis constante ensuite.

- mécanisme :

Un tel mécanisme doit rendre compte d'un certain nombre de problèmes et d'observation expérimentale :

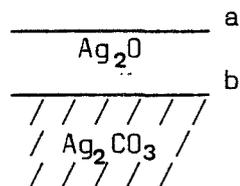
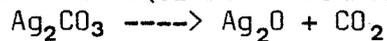
- . La succession des différentes couches de produit ($\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{CO}_3$)
- . La création par la lumière d'espèces favorisant la réaction
- . La diffusion d'espèces dans l'oxyde d'argent
- . L'influence des gaz sur la décomposition.

Du fait du peu de renseignements disponibles à propos de l'action de la lumière sur le carbonate et l'oxyde d'argent, des défauts et de la réactivité de ces composés, le mécanisme proposé ici doit être considéré comme un des mécanismes possibles pour cette décomposition; toutefois, il fait appel à un des résultats issus de la photocatalyse d'une part (photosorption à la surface de solides irradiés par exemple) et d'autre part aux connaissances acquises par le laboratoire sur la réactivité des systèmes hétérogènes en général : nécessité de l'intervention et de la diffusion de défauts de structure.

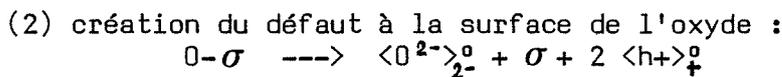
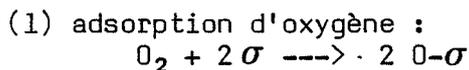
En accord avec la bibliographie, on a supposé que le défaut prédominant dans l'oxyde est la lacune d'argent.

* Détails des étapes

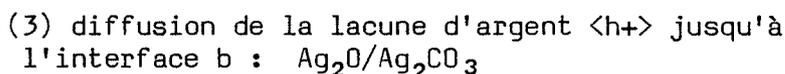
DECOMPOSITION THERMIQUE DU CARBONATE D'ARGENT :



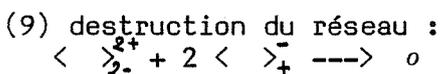
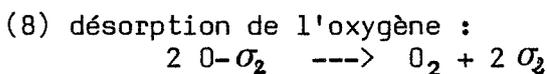
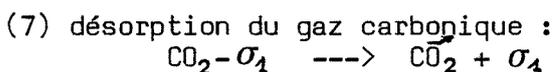
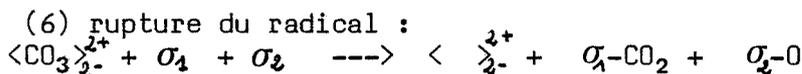
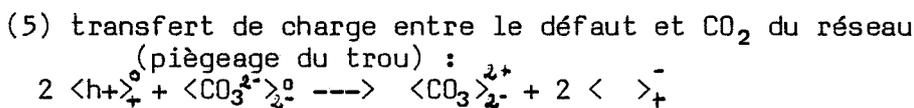
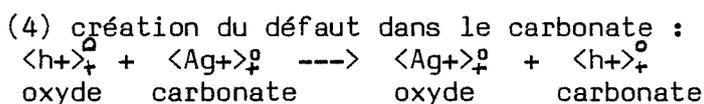
. à l'interface a : Ag₂O/phase gazeuse



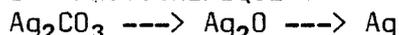
. dans l'oxyde d'argent



. à l'interface b



DECOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE :



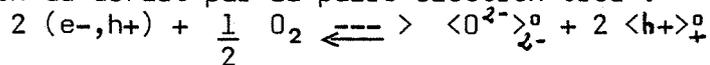
L'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur crée, en général, une paire électron-trou. Ces deux espèces, liées ou non, sont mobiles à la surface du solide et peuvent favoriser l'adsorption puis l'intégration d'oxygène dans le réseau.

(ϕ_1) création de la paire électron-trou : processus primaire de l'irradiation :



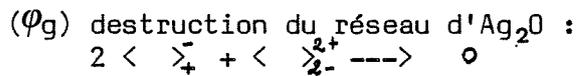
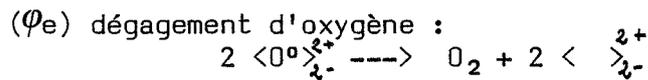
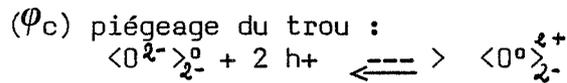
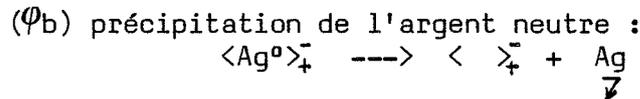
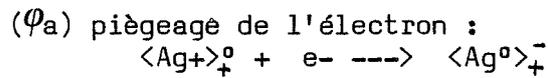
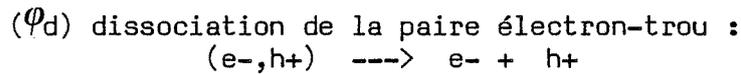
Cette réaction est réversible car il semble que la désactivation du produit puisse avoir lieu par fluorescence.

(ϕ_2) "catalyse" ou activation de l'adsorption d'oxygène et de la formation du défaut par la paire électron-trou :



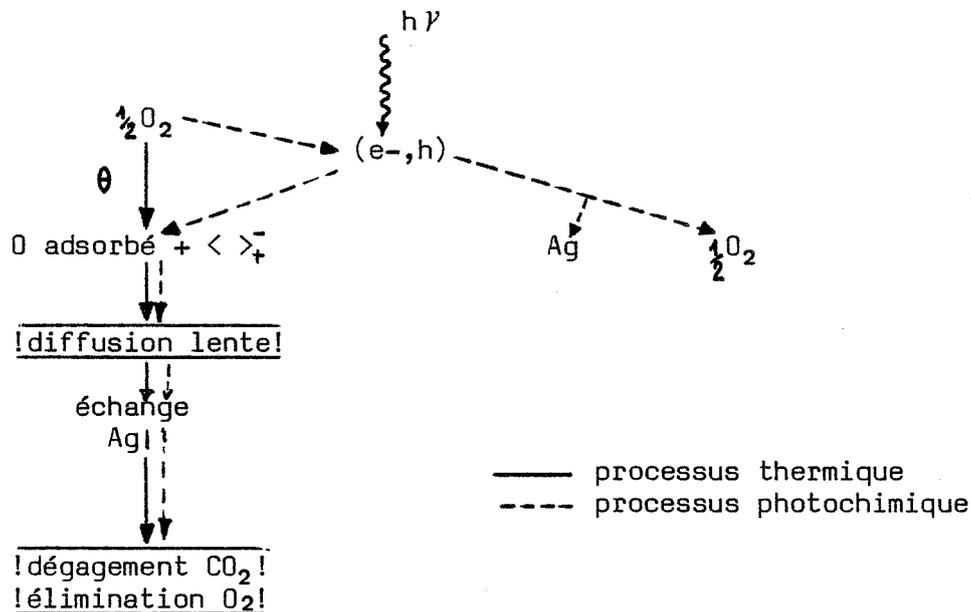
Les étapes 4,5,6,7,8,9 restent valables.

Un second processus a lieu à la surface d'oxyde d'argent qui va aboutir à sa décomposition.



Les étapes de diffusion du défaut et de destruction du réseau sont identiques à celles du premier processus.

Cette compétition entre les différents mécanismes peut être représentée par le schéma suivant :



* Calcul de la vitesse de réaction :

Le calcul de la vitesse de réaction en fonction du temps permet de comparer notre mécanisme aux résultats expérimentaux.

La vitesse suivie par A.T.G. est égale à :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = -M_{CO_2} \cdot v_7 + M_{O_2} (v_1 + v_{\varphi_2} - v_8 - v_{\varphi_2}) \quad ((29))$$

Pour le processus thermique seul :

L'oxygène et toutes les espèces n'intervenant pas dans le bilan sont considérés comme intermédiaires; l'état stationnaire suppose la constance de leur concentration.

On obtient :

$$2v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9 \quad ((30))$$

d'autre part

$$v_{\varphi_1} = v_{\varphi_2} = v_{\varphi_3} = v_{\varphi_4} = \dots = 0 \quad ((31))$$

La réaction suit donc une chaîne linéaire où toute les étapes se déroulent à la même vitesse; l'hypothèse d'un régime de diffusion limitante conduit à l'expression suivante de la vitesse :

$$J_3 = \frac{dX_{Ag_2O}}{C \cdot dt} = \frac{D \cdot K_1 \cdot \sqrt{K_2} \cdot P_{O_2}^{1/4}}{X_{Ag_2O}} \left[1 - \frac{\sqrt{P_{CO_2}}}{K_1^{1/4} K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_8 K_9} \right] \quad ((32))$$

où J désigne le flux de diffusion, K_i ($i = 1, 2, \dots, 9$) est la constante d'équilibre de l'étape (i) et C une constante.

On trouve donc que la vitesse de réaction dépend à la fois des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone.

Ainsi l'expression trouvée représente bien les résultats expérimentaux soit :

- l'allure parabolique des isothermes
- la vitesse fonction décroissante de la pression de gaz carbonique et dépend de la pression d'oxygène.

Pour le processus photochimique :

L'oxygène figure dans le bilan, il n'est plus un constituant intermédiaire de concentration constante.

L'écriture de la stationnarité sur les autres espèces intermédiaires conduit aux égalités suivantes :

$$J_3 = 2 v_{\varphi_2} = v_4 = 2 v_5 = 2 v_6 = 2 v_7 = 4 v_8 = 2 v_9$$

("chaîne de diffusion")

$$v_{\varphi_3} = v_{\varphi_4} = 2 v_{\varphi_5} = v_{\varphi_6} = \dots = 4 v_{\varphi_8} = 2 v_{\varphi_9}$$

("chaîne de décomposition de l'oxyde")

$$v_{\varphi_1} = J_3 + v_{\varphi_9}$$

On néglige v_1 et v_2 par rapport à v_{φ_2} .

Dans ces conditions, on a, après la création d'exciton (étape (φ_1)), deux chaînes parallèles, l'une de décomposition du carbonate d'argent (vitesse J_3), l'autre de décomposition de l'oxyde (vitesse v_{φ_9}).

La vitesse de réaction, enregistrée par A.T.G. est :

$$V = \frac{dm_{CO_2}}{dt} + \frac{dm_{O_2}}{dt} = M_{CO_2} \cdot v_7 + M_{O_2} \cdot \left(\frac{-v_2}{2} + v_6 + v_8 \right)$$

A partir des égalités entre vitesses à l'état stationnaire on obtient :

$$V = M_{CO_2} \cdot v_7 + M_{O_2} \cdot v_6$$

On retrouve ainsi les deux contributions évoquées au paragraphe précédent, $M_{CO_2} \cdot v_7$ correspond à la décomposition du carbonate après diffusion, $M_{O_2} \cdot v_6$ est relatif à la décomposition de l'oxyde à l'interface externe.

Le calcul explicite de la vitesse de réaction peut se faire simplement dans une hypothèse de processus limitant, à condition de considérer une étape lente dans chacune des deux chaînes précédentes. Ceci est tout à fait légitime, car on observe une quantité notable de Ag₂O (aux rayons X par exemple) ce qui prouve que, l'épaisseur de la couche formée, soit $X = K'/k$ ((26)) n'est pas négligeable, donc que k et K' sont du même ordre de grandeur.

On peut donner un exemple de calcul, en prenant comme processus limitant d'une part, l'étape de diffusion du défaut, d'autre part l'étape (ϕ) de précipitation de l'argent. Comme on l'a fait à propos de la décomposition de l'oxalate d'argent, on considère que la concentration en exciton $[(e^-, h^+)]$ est une fonction $K(I)$ de l'intensité de la lumière.

Les vitesses de ces deux réactions sont trouvées égales à :

$$J_3 = \frac{D \cdot K(I) \cdot \sqrt{K_2} \cdot P_{O_2}^{1/4}}{X} \left[1 - \frac{\sqrt{P_{CO_2}}}{K(I)^{3/2} \cdot K_4 \cdot \sqrt{K_2} \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot K_8 \cdot K_8^{1/4}} \right] \quad ((33))$$

La vitesse enregistrée par thermogravimétrie :

$$V = M_{CO_2} \cdot J_3 + M_{O_2} \cdot v_6 \quad ((34))$$

L'expression trouvée est cohérente avec les résultats expérimentaux :

- allure paralinéaire des isothermes
- influence de la lumière (par l'intermédiaire de $K(I)$) à la fois sur le terme parabolique (décomposition du carbonate d'argent) et sur le terme linéaire (décomposition de l'oxyde).
- la vitesse est fonction décroissante de la pression de dioxyde de carbone
- la vitesse est une fonction complexe de la pression d'oxygène (4).

* Commentaires :

D'un point de vue cinétique, le rôle de la paire électron-trou créée par la lumière (étape (ϕ 1)) est double : elle facilite la création du défaut responsable de la décomposition du carbonate, par la séparation de charges préexistant dans l'exciton, d'autre part, elle favorise les transferts de charges nécessaires à la décomposition de l'oxyde.

Le mécanisme exige l'intervention de l'oxygène gazeux, fixé à l'interface externe de l'oxyde d'argent et libéré à l'interface interne, selon un cycle de type catalytique. Ce genre de circuit gazeux a déjà été rencontré dans d'autres types de réactions : formation de spinelle

par réaction entre oxydes (IV-32), réaction solide/solide entre BaCO et TiO pour donner BaTiO₃ + CO₂ (IV-33, IV-34, IV-35). Il est d'ailleurs remarquable que pour cette dernière réaction, les lois vitesse - pression d'oxygène ait la même allure que celle obtenue par BARDEL pour la décomposition du carbonate d'argent (Courbe à minimum) (IV-4, IV-36).

Il peut paraître surprenant que l'irradiation favorise d'une part l'adsorption d'un gaz (étape φ_2), et d'autre part sa désorption (étape φ_e). Pourtant, de nombreux auteurs ont montré que ce processus était observé sur TiO₂ (IV-36, IV-37) et ZnO (IV-38, IV-39). Bien qu'aucune étude n'ait été faite dans ce sens pour l'oxyde d'argent, ses propriétés de photoconducteur, rendent acceptable cette hypothèse.

Toutefois les processus de diffusion limitante sont rarement envisagés lors de décompositions (IV-31), car le coefficient de recouvrement du produit est inférieur à 1. La création d'une couche suffisamment compacte pour empêcher l'accès aux interfaces d'une espèce réactive est souvent jugée peu probable.

C'est pourquoi, nous avons recherché d'autres interprétations aux phénomènes observés.

De plus, la diffusion limitante dans l'oxyde d'argent présente un autre problème: la répartition des couches du produit. En effet, s'il est facile de concevoir que l'oxyde d'argent, photoconducteur, transmette l'activation de la lumière au carbonate d'argent, il est difficile de l'admettre pour l'argent. Toutefois, l'argent a des propriétés de photoémission. Il est donc envisageable qu'il puisse alimenter la création de défauts à la surface de l'oxyde d'argent. De plus dans la plupart de nos expériences, l'oxyde d'argent est métastable et la présence de germes à la surface peut faciliter la poursuite de la réaction. Son faible taux de recouvrement peut permettre l'accès de la lumière jusqu'à l'oxyde d'argent, d'autant plus qu'une faible quantité de produit est mise en jeu.

IV B-2c-2 Autres mécanismes

D'autres hypothèses ont été envisagées, mais, si l'on arrive à expliquer qualitativement le déroulement du processus, il est encore difficile d'établir un mécanisme précis.

a) Effet de la géométrie sphérique des grains

On explique, dans le cas de décompositions endothermiques (IV-31), les courbes expérimentales à vitesse décroissante par un phénomène de "contraction de sphères".

Cette forme des courbes correspond à l'expression d'une réaction à vitesse constante. Mais la géométrie sphérique des grains offre à la progression de la réaction une surface de plus en plus restreinte. La vitesse globale diminue donc du fait de cette variation de la surface. Cette hypothèse est tout à fait envisageable dans le cas de la décomposition thermique du carbonate d'argent. Mais comment expliquer la forme paralinéaire obtenue en photodécomposition? En effet, la réaction sous irradiation est plus active, la diminution de la taille des grains est donc plus importante. Or, quand la réaction atteint un degré d'avancement important, on observe une forme linéaire incompatible avec les hypothèses de contraction de sphère.

b) Déblocage de la réaction de
décomposition par précipitation
de l'argent

Des articles récents (IV-19, IV-20) signalent le début de la décomposition d'oxyde d'argent, au cours de la décomposition du carbonate d'argent, avec interruption de la première par formation d'une solution solide d'argent dans l'oxyde. En effet, si on suppose que l'énergie fournie thermiquement aux ions est juste suffisante pour entraîner leur transformation mais ne permet pas leur diffusion, on peut envisager qu'il n'y aura pas de formation de germes, ou agglomérats métalliques, mais uniquement des atomes d'argent neutre disséminés dans l'oxyde d'argent. Ceci peut être également attribué à l'absence de pièges profonds pour les attirer et les fixer définitivement.

Ces atomes neutres déplacent l'équilibre de formation des défauts (consommation des lacunes cationiques) et il est possible que la décomposition du carbonate d'argent soit ralentie.

Sous irradiation, par contre, la décomposition de l'oxyde d'argent est beaucoup plus rapide et localisée préférentiellement à la surface. La formation de germes d'argent métallique est donc facilitée par la proximité relative des atomes d'argent et éventuellement l'activation qui leur est fournie par la lumière. La précipitation de l'argent à la surface entraîne la formation de lacunes cationiques favorables, comme on l'a vu, la décomposition du carbonate d'argent.

Ce comportement a un certain nombre d'aspects communs avec le mécanisme de diffusion exposé précédemment. Cependant, le rôle de la lumière est ici de consommer un défaut (Ag neutre) et par conséquent d'en créer un second (lacune cationique), qui participe à la réaction de décomposition. La lumière agit sur la précipitation de l'argent, alors que dans le mécanisme, présenté au paragraphe IV B-2c-1, elle agissait sur le carbonate d'abord et l'oxyde ensuite.

c) Germination-croissance

Les processus de germination-croissance sont les plus fréquents dans les réactions de décomposition des solides. On leur attribue généralement des courbes d'évolution sigmoïdes mais, comme le signale BARRET (IV-14), les allures sont très diverses et dépendent beaucoup des conditions d'enregistrement.

Dans ce cas, une courbe paralinéaire pourrait être considérée comme la résultante de deux phénomènes :

- l'un de vitesse continuellement décroissante, correspond à la germination des sites potentiels à la surface du solide

- l'autre accéléré jusqu'à une vitesse constante, est attribué à la croissance de ceux-ci.

En référence avec des hypothèses proposés par THOMAS et TOMPKINS à propos de les azotures de baryum (IV-40) et de potassium, la germination, sous irradiation, se ferait essentiellement à la surface du produit exposée à partir des sites potentiels créés par la lumière. Au fur et à mesure de cette phase les sites de germination sont consommés, donnant naissance à des centres de croissance. La vitesse de germination diminue, celle de croissance augmente jusqu'à ce que la surface soit entièrement couverte de produit. A cet instant la réaction progresse alors vers l'intérieur du grain à interface constant, donc à vitesse constante.

En ce qui concerne la décomposition thermique, nous interprétons la forme parabolique par un nombre de sites potentiels de germination moins important et moins majoritairement répartis à la surface; par conséquent le stade d'interface constant n'est atteint que beaucoup plus tard ou

pas du tout. Le rôle de la lumière serait alors d'augmenter le nombre de sites potentiels à la surface des grains.

d) Autocatalyse de l'argent

JACOBS, TOMPKINS et PAI VERNEKER (IV-41) ont montré que la forme paralinéaire des courbes $X(t)$ de la photolyse des azotures de Baryum pouvait être interprétée par la succession de deux réactions :

- la décomposition du produit avec consommation des défauts de surface (ou de faible énergie). Cette réaction à vitesse décroissante entraîne la formation d'atome ou de germes métalliques.

- l'ionisation de ceux-ci et leur mise en jeu pour la poursuite de la réaction .

Nous nous sommes interrogé sur la validité de cette théorie dans le cas du carbonate d'argent car l'argent a des propriétés photoémisives (IV-42) et photoélectriques (IV-43, IV-44). On peut vérifier que son potentiel d'ionisation (IV-2) est compatible avec les longueurs d'onde utilisées : soit 4,73 eV.

Comme le propose les auteurs (chapitre I) nous pourrions attribuer la vitesse décroissante de la décomposition thermique à une consommation de défauts préexistants dans le solide et non renouvelés.

Par contre lors de la réaction sous éclaircissement les atomes d'argent, éventuellement formés par la réaction, seraient ionisés par la lumière. Les cations, créés par l'émission d'électron de ces atomes nouvellement produits, sont d'autant plus instables qu'ils se trouvent à proximité d'un germe métallique en cours de formation (autocatalyse du phénomène). Ils s'intégreront à ce germe uniquement après avoir capté un électron d'un anion, qui est ainsi déstabilisé. La décomposition complète de cet anion (oxygène et gaz carbonique) s'accompagne du transfert de l'électron restant vers un ion Ag^+ du réseau ce qui régénère le défaut Ag^0 (neutre) dans le réseau et permet la poursuite de la réaction.

e) Remarques

On constate, pour la photodécomposition, une activation du processus parabolique. Et nous l'avons interprété comme la création de défauts à la surface du solide, facilitant ainsi la décomposition de carbonate d'argent. Toutefois, on suspecte depuis longtemps que la réactivité d'un composé au regard d'une réaction peut être modifiée par l'existence simultanée d'une autre réaction. Ainsi, certains auteurs (IV-45) ont montré qu'en couplant des réactions solide-solide consécutives, par exemple la production d'un produit et sa transformation physique, ils pouvaient considérablement activer la première réaction. L'influence des transformations polymorphiques sur la réactivité des solides s'explique par l'effet HEDVALL : c'est-à-dire l'augmentation du nombre de défauts ponctuels et dislocation dans le solide; le couplage de réaction chimiques peut fournir plus de possibilités de contact des constituants. La lumière dans ce cas n'aurait donc qu'une action sur la décomposition de l'oxyde d'argent, celle du carbonate d'argent n'étant activé que par un tout autre processus.

IV B-2d Conclusion

Les interprétations sont multiples, mais elles ne s'excluent pas toutes mutuellement et peuvent représenter chacune une partie de la réalité. En l'absence de références à d'autres travaux sur le sujet, nous avons seulement voulu présenter une réflexion sur la cinétique de décomposition du carbonate d'argent et présenter, d'une part un développement complet d'une hypothèse qui rend bien compte des résultats observés, mais pose des problèmes quant à la validité de son application dans une réaction de décomposition, et d'autre part, nous avons recherché les analogies possibles avec des mécanismes présentés à propos d'autres réactions photochimiques.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a constitué pour le laboratoire une première approche des réactions photochimiques du solide.

Pour aborder dans les meilleures conditions un domaine expérimental et théorique nouveau pour nous, nous avons fait un certain nombre de choix :

- celui de l'appareillage d'abord, en optant pour l'A.T.G., technique bien connue en réactivité du solide, mais non développée en photochimie
- celui des réactions étudiées, en sélectionnant des transformations qui avaient déjà été étudiées au laboratoire, mais sans éclaircissement et dont le caractère photosensible était connu
- celui du type d'interprétation, enfin, en essayant d'adapter une démarche expérimentale et théorique semblable à celle mise en oeuvre pour les réactions sans irradiation.

Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés ainsi :

un dispositif expérimental a été réalisé, qui permet de suivre en continu et sous atmosphère et température contrôlées, les réactions de solides exposés à une lumière de caractéristiques désirées (longueur d'onde, intensité). La validité de cet appareillage a été démontrée par l'étude complète de deux réactions :

- la réaction de décomposition de l'oxalate d'argent a été caractérisée; les principaux résultats de la littérature ont été confirmés. Une écriture quasi-chimique du mécanisme, permettant le calcul de la vitesse de réaction, a pu être proposée

- la réaction de décomposition sous irradiation lumineuse du carbonate d'argent a pour la première fois été étudiée systématiquement. Diverses interprétations des résultats ont pu être avancées.

Par ailleurs, à propos de ces réactions des techniques expérimentales de caractérisation telles que la réflexion diffuse et l'émission exoelectronique thermostimulée (et triboémission) ont donné des résultats encourageants.

De cette étude restera donc un acquis expérimental important sous la forme d'un appareillage utilisable pour étudier la plupart des systèmes gaz-solide; en outre, la démarche théorique mis au point, par analogie avec les réactions purement thermiques, a permis de comprendre globalement les phénomènes mis en jeu. D'un point de vue fondamental, il serait certainement intéressant de poursuivre ce travail par l'étude de réactions, qui ne sont pas connues comme photochimiques, mais dont une étape est signalée comme étant sensible à la lumière : par exemple l'oxydation du zinc ou du titane, dont les oxydes ont des propriétés de photosorption bien établies.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :

- (1) BALZANI V., BOLLETTA F., CIANO M., MAESTRI M.
J. chem. Educ. 60, 6 (1983) 447
- (2) ANDRE J.C., VIRIOT M.L., VILLERMAUX J., TOURNIER A.
Entropie 107-108 (1982) 62
- (3) LEMAIRE J.
Sciences 51 (1967) 20
- (4) MONOD-HERZEN G.
Luminescence Ed.DUNOD, Paris (1966) 220
- (5) Encyclopédie des sciences
ALPHA Ed.ATLAS (1976)
- (6) Encyclopédie Universalis
Paris (1968)
- (7) Internat. Union of Pure and Applied chemistry
Pure Appl. Chem. 54 6 (1982) 1251
- (8) EMSCHWILLER G.
chimie physique Ed. P.U.F., Paris (1961)
- (9) MOTT N.F., GURNEY R.W.
Electronic processes in ionic crystal, Ed. CLARENDON PRESS,
OXFORD (1940)
- (10) KITTEL C.
Introduction à la physique de l'état solide
Ed.DUNOD Université, Paris (1979)
- (11) LEVY P.W., HERLEY P.J.
Electronic mechanisms in solid state photolysis
BNL 23p CONF-670625-1
- (12) KIREEV P.
La physique des semiconducteurs, Ed. MIR. MOSCOU (1975)
- (13) CLARK R.J.H.
J. chem. Educ. 41, 9 (1964) 488
- (14) PORTAL G.
Rapport C.E.A-R.4943 (1978)
- (15) MYSYROWICZ A., WOLFE J.
P.L.S. mai (1984) 45
- (16) ALERS P.B., SHANNON P.E.V.
J. chem. Phys. 41 6 (1964) 1675
- (17) SEITZ F.
Trans. Faraday Soc. 35, 74 (1939)
- (18) VON HIPPEL A.
Zeits. f. Physik 101 (1936) 680
- (19) HUGO J.F.
Thèse docteur ingénieur n:34.C.I. dec.1982
- (20) NAVARRO A.
Chim. Mod. 15 90 (1970) 25
- (21) BOURDON, J.
Actualité chimique déc. (1984) 15
- (22) COLLONGUES R.
Précis de chimie minérale PASCAL
- (23) MITCHELL J.W.
J. phys. Chem. 66 (1962) 2359
- (24) MALINOWSKI J.
Contemp. phys. 8 (1967) 285

- (25) HAMILTON J.F.
Phot. Sci. Eng. 26 (1982) 6
- (26) DUBUSC M., SOULIE M., REY J., DE BEAUNE N.
B.U.P. 619 dec. (1979) 285
- (27) TRAUTWEILER F.
Phot. Sci. Eng. 12 (1968) 138
- (28) MITCHELL J.W.
Phot. Sci. Eng. 27 3 (1983) 96
- (29) HARVEY F.E.
Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 653
- (30) THOMAS J.G.N., TOMPKINS F.C.
Proc. Roy. Soc. Lond. A 210 (1951) 111
- (31) THOMAS J.G.N., TOMPKINS F.C.
Proc. Roy. Soc. Lond. A 209 (1952) 550
- (32) TOMPKINS F.C.
Ind. Engng. Chem. 44 6 (1952) 1336
- (33) JACOBS P.W.M., TOMPKINS F.C., PAI VERNEKER V.R.
J. phys. Chem. 66 (1962) 1113
- (34) JACOBS B.W.M., SHEPPARD J.G., TOMPKINS F.C.
Intern. Symp. React. Solid. 5th - MUNICH - (1964) 509
- (35) JACOBS P.W.M., TARIQ KUREISHY A.R.
J. chem. Soc. (1964) 4718
- (36) JACOBS B.W.M., TARIQ KUREISHY A.R.
J. chem. Soc. 911 (1964) 4723
- (37) JACOBS B.W.M., TARIQ KUREISHY A.R.
Canad. J. Chem. 44 (1966) 703
- (38) PAI VERNEKER V.R.
J. phys. Chem. 72 5 (1968) 1733
- (39) PAI VERNEKER V.R., FORSYTH A.C.
J. phys. Chem. 71 12 (1967) 3736
- (40) PROUT E.G., SEARS W.G.
Inorg. nucl. Chem. Lett. 9 (1973) 31
- (41) SOOD R.K., NYA A.E.
J. Therm. An. 21 (1981) 379
- (42) RYABYKH S.M., ADUSHEV G.P.
React. Kinet. Catal. Lett. 21 3 (1982) 321

CHAPITRE II

- (1) SAWYER R.A.
Experimental spectroscopy, Ed. N.Y. PRENTICE-HALL (1951)
- (2) Catalogue ORIEL
- (3) PORTER G.B.
J. chem. Educ. 60 , 10 (1983)
- (4) WEIGMANN Y.H.J., LAU A., LENZ K., WERNCKE W., PFEIFFER N.
Z. Chem. 13 , 4 (1973) 125
- (5) DURUEL B.
Sc. et Techn. 7 (1984) 30
- (6) WRIGHT A.N.
Polym. Eng. Sci. 11 , 5 (1971)
- (7) MARTIN J.R.
Thèse de doctorat d'état n:7831, LYON I - 1978
- (8) HERMANN J.M., DISDIER J., MOZZANEGA M.N., PICHAT P.
J. Catalalysis 60 (1979) 369

- (9) OSTER G., YAMAMOTO M.
J. appl. Physics 37 , 2 (1966) 323
- (10) DATTA S., DHILLON P.S., HOLT D.B., JUHAS Z.C.
S.E.M. Inc., AMF O'Hare 1 (1980) 279
- (11) TAKEUCHI M.
Phys. Stat. sol. (a) 55 (1979) 653
- (12) LISACHENKO A.A., VILESOV F.I.
Kokl. Akad. Nauk. SSSR 192 (2) (1970) 365
- (13) HAUFFE K., SCHMIDT R.
Photogr. Korresp. 107 (7) (1971) 132
- (14) KORTUM G.
Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 1624
- (15) KORTUM G., BRAUN W., HERZOG G.
Angew. Chem. Internat. Edit. 2 , 7 (1963)
- (16) KORTUM G., KORTUM-SEILER M., BAILEY S.D.
J. phys. Chem. 66 (1962) 2439
- (17) JACQUEZ J.A., KUPPENHEIM H.F.
J. Optical Soc. Am. 45 , 6 (1955)
- (18) THOMAS J.G.N., TOMPKINS F.C.
Proc. Soc. 209 (1961) 550
- (19) JACOBS P.W.M., SHEPPARD J.G., TOMPKINS F.C.
Intern. Symp. React. Solid. 5th - MUNICH - (1964) 509
- (20) JACOBS P.W.M., TARIQ KUREISHY A.R.
Canad. J. Chem. 44 (1966) 703
- (21) JACOBS P.W.M., TOMPKINS F.C., PAI VERNEKER V.R.
J. phys. Chem. 66 (1962) 1113
- (22) JACOBS P.W.M., TARIQ KUREISHY A.R.
J. chem. Soc. 911 (1964) 4723
- (23) PAI VERNEKER V.R., FORSYTH A.C.
J. phys. Chem. 71 12 (1967) 3736
- (24) PROUT E.G., SEARS W.G.
Inorg. nucl. Chem. Lett. 9 (1973) 31
- (25) SOOD R.K., NYA A.E.
J. Therm. An. 21 (1981) 379
- (26) TERENCE A., SOLINITZIN
Disc. Far. Soc. 28 (1969) 28
- (27) MUNUERA G., RIVES-ARNAU V., SAUCEDO A.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I , 75 4 (1979) 736
- (28) RYABYKH S.M., ADUSHEV G.P.
React. Kinet. Catal. Lett. 21 3 (1982) 321
- (29) HARVEY F.E.
Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 653
- (30) TKALICH V.S., LISACHENKO A.A., KLIMOVSKII A.O.
React. Kinet. Catal. Lett. 20 , 3-4 (1982) 317
- (31) KAWAI T., SAKATA T.
Chem. Physics Letters 69 , 1 (1980) 33
- (32) GUILLEMIN I.
Thèse de 3ème cycle n:40.CS GRENOBLE - 1984
- (33) FORMENTI M.
Thèse de spécialité LYON - 1970
- (34) FORMENTI M., JUILLET F., MERIAUDEAU P., TEICHNER S.J.
Chem. Techn. 1 (1971) 680
- (35) IHYA AIT ICHOU
Thèse de 3ème cycle n:1302 LYON - 1983
- (36) FORMENTI M., JUILLET F., TEICHNER S.J., PRETTRE M.
C. R. Acad. Sci., Paris t.270 (1970) 138
- (37) THEVENET A., JUILLET F., TEICHNER S.J.
J. appl. Phys. suppl. 2 (1965) 529

CHAPITRE III

- (1) BARDEL R.
Thèse de doctorat d'état - GRENOBLE - 1978
- (2) COLLONGUES R.
Précis de chimie minérale PASCAL
- (3) MAC DONALD J.Y., HINSHELWOOD C.N.
J. chem. Soc. 127 (1925) 2764
- (4) MAC DONALD J.Y., HINSHELWOOD C.N.
J. chem. Soc. , (1936) 832
- (5) ZAKHAROV Y.A., SAVEL'EV G.G., ZHURAVLEV V.K., BOLDYREV V.V.
Kinetika i Kataliz 6 , 3 (1965) 415
- (6) BOLDYREV V.V. EROSHKIN V.I., RYZHAK I.A, KEFELI L.M.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 173 , 1 (1967) 117
- (7) ROSSBERG M., KHAIRETDINOV E.F., LINKE E., BOLDYREV V.V.
J. Solid State Chem. 41 (1982) 266
- (8) FINCH A., JACOBS P.W.M., TOMPKINS F.C.
J. chem. Soc. 127 (1954) 2053
- (9) BENTON A.F., CUNNINGHAM G.L.
J. amer. chem. Soc. 57 (1935) 2227
- (10) TOMPKINS F.C.
Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 206
- (11) LEIGA A.G.
J. phys. Chem. 70 10 (1966) 3254
- (12) MELLOR J.W.
A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry III, LONGMANS, GREEN and Co- LONDON 1923
- (13) BARIN J., KNACKE O.
Thermochemical properties of inorganic substances
SPINGER VERLAG - BERLIN 1973
- (14) ALLEN J.A.
Austral. J. Chem. 13 (1960) 431
- (15) RILEY H.L., BAKER H.B.
J. chem. Soc. (1926) 2510
- (16) GARNER W.E., REEVES L.W.
Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 254
- (17) HERLEY P.J., PROUT E.G.
J. amer. chem. Soc. 82 (1960) 1540
- (18) PAVYLUCHENKO M.M, GUREVICH E.
J. gen. Chem. URSS 21 (1951) 517
- (19) SUZUKI T.
J. phy. Soc. Japan 15 , 11 (1960) 2018
- (20) KREINGOL'D F.I.
Fizika i Teknika Poluprovodnikov 2 , 2 (1968) 271
- (21) FORTIN E., WEICHMAN F.L.
Phys. stat. sol. 5 (1964) 515
- (22) KREINGOL'D F.I., KULINKIN B.S.
Opt. Spektrosk. 33 4 (1972) 706
- (23) WYDEVEN T.
Austral. J. Chem. 20 (1967) 2751
- (24) BARNES P.A., STONE F.S.
Thermochimica acta 4 (1972) 105
- (25) COLSON A.
C.R. Acad. Sci. Paris 132 (1901) 467
- (26) SPENCER W.D., TOPLEY B.
J. chem. Soc. (1929) 2633

- (27) SPENCER W.D., TOPLEY B.
Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 94
- (28) BARNES P.A., STONE F.S.
Réactiv. Solids, Proc. Int. Symp. 6th.-1968 (Pub.1969) 261
- (29) DRAKE L.C., BENTON A.F.
J. amer. chem. Soc. 56 (1935) 506
- (30) CAMUS C.
DEA génie chimique SAINT-ETIENNE - 1982
- (31) COURNIL M., CAMUS C.
Rapport D.G.R.S.T N°81F1031
- (32) CAMUS C., COURNIL M.
World conference on thermal analysis - AMSTERDAM - juin 1984
- (33) CAMUS C., COURNIL M.
Xth IUPAC Symposium on photochemistry - INTERLAKEN
- juillet 1984
- (34) CAMUS C., COURNIL M.
Réunion du groupe français de photochimie - PARIS
- novembre 1984
- (35) CAMUS C., COURNIL M.
J. Therm. Ana. 30 1 (1985)
- (36) CAMUS C., COURNIL M.
Journées d'études de la cinétique hétérogène - LIMOGES
- Mai 1985
- (37) FORMENTI M.
Thèse de spécialité LYON - 1970
- (38) FORMENTI M., JUILLET F. MERIAUDEAU P., TEICHNER S.J.
Chem. Techn. 1 (1971) 680
- (39) KREINGOL'D F.I.
Optika i Spektroskopi y a 20 2 (1966) 336
- (40) ROSS S.D., GOLDSMITH J.
Spectrochim. Acta 20 (1964) 781
- (41) ALLEN J.A., SCAIFE P.H.
Austral. J. Chem. 19 (1966) 715
- (42) CORNU A., MASSOT R.
Index de spectres de masse Ed.HEYDEN and SON LIMITED/ P.U.F
(1966)

CHAPITRE IV

- (1) SOUSTELLE M.
J. Chim. Phys. 67 (1970) 1773
- (2) COLLONGUES R.
Précis de chimie minérale PASCAL
- (3) GRIFFITH R.L.
J. Chem. Phys. 11 , 11 (1943) 499
- (4) BARDEL R.
Thèse de doctorat d'état GRENOBLE - 1978
- (5) MAC DONALD J.Y., HINSELWOOD C.N.
J. chem. Soc. 127 (1925) 2764
- (6) MAC DONALD J.Y., HINSELWOOD C.N.
J. chem. Soc. , (1936) 832
- (7) ZAKHAROV Y.A., SAVEL'EV G.G., ZHURAVLEV V.K., BOLDYREV V.V.
Kinetika i Kataliz 6 , 3 (1965) 415
- (8) BOLDYREV V.V. EROSHKIN V.I., RYZHAK I.A, KEFELI L.M.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 173 , 1 (1967) 117

- (9) BARDEL R., SOUSTELLE M.
Ann. Chim. Fr., 3 (1978) 379
- (10) TOMPKINS F.C.
Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 206
- (11) LEIGA A.G.
J. phys. Chem. 70 10 (1966) 3254
- (12) BENTON A.F., CUNNINGHAM G.L.
J. amer. chem. Soc. 57 (1935) 2227
- (13) BESSON J., AZZOPARDI M., CAILLET M., SARRAZIN P., SOUSTELLE M.
J. Chim. Phys. 69 (1972) 375
- (14) FINCH A., JACOBS P.W.M., TOMPKINS F.C.
J. chem. Soc. 127 (1954) 2053
- (15) BOLDYREV V.V.
Bull. Soc. chim. 4 (1969) 1054
- (16) POTAPOVITCH A.K., SVIRIDOV V.V., BRANITSKII G.A., MAKATUN V.N.
Teoreicheskaya i Eksperimental'naya Khimiya 3 (1967) 375
- (17) GRIFFITH R.L.
J. Chem. Phys. 11 , 11 (1943) 499
- (18) GRIFFITH R.L.
J. Chem. Phys. 14 , 7 (1946) 408
- (19) BARNES P.A.
React. Solids, Proc. Int. Symp. 8th.- 1976 (Pub.1977) 663
- (20) LAGIER J.C.
Thèse d'état N°623 - LYON - 1970
- (21) ALLEN J.A.
Austral. J. Chem. 13 (1960) 431
- (22) ALLEN J.A., SCAIFE P.H.
Austral. J. Chem. 19 (1966) 715
- (23) MITCHELL J.W.
J. phys. Chem. 66 (1962) 2359
- (24) FOSTER F.
NASA Contractor report., NASA Accession N°N66-25546,
Rept. N°NASA-CR-496 Avail. CFSTI (1966)
- (25) SPENCER W.D., TOPLEY B.
J. chem. Soc. (1929) 2633
- (26) BARNES P.A., STONE F.S.
Réactiv. Solids, Proc. Int. Symp. 6th.-1968 (Pub.1969) 261
- (27) FORTIN E., WEICHMAN F.L.
Phys. stat. sol. 5 (1964) 515
- (28) KREINGOL'D F.I.
Fizika i Teknika Poluprovodnikov 2 , 2 (1968) 271
- (29) GROSS E.F., KREINGOL'D F.I.
Zh. Eksp. Teor. Fiz., Pis' ma Redaktsiyu 4 10 (1966) 418
- (30) KREINGOL'D F.I., KULINKIN B.S.
Opt. Spektrosk. 33 4 (1972) 706
- (31) BARRET P.
Cinétique hétérogène Ed. GAUTHIER-VILLARS (1973)
- (32) SCHMALZRIED H.
Reactiv. solids, Proc. Int., Symp. 6th (1968), pub.1969 551
- (33) COUNIL M., THOMAS G., SOUSTELLE M.
Ox. met. 13 (1979) 77 et 13 (1979) 89
- (34) INGRAIN D.
Thèse de docteur-ingénieur n:35 C.I SAINT-ETIENNE - 1983
- (35) ROPITAL F.
Thèse de docteur-ingénieur n:42 C.I SAINT-ETIENNE - 1984
- (36) BARDEL R.
Thèse de 3ème cycle de chimie minérale GRENOBLE - 1973
- (37) MARTIN J.R.
Thèse de doctorat d'état n:7831 LYON I - 1978

- (38) MUNUERA G., RIVES-ARNAU V., SAUCEDO A.
J.C.S. Faraday I, 75 (1979)
- (39) TERENIN A., SOLONITZIN
Disc. Far. Soc. 28 (1969) 28
- (40) THOMAS J.G.N., TOMPKINS F.C.
Proc. Roy. Soc. Lond. A 209 (1952) 550
- (41) JACOBS P.W.M., TOMPKINS F.C., PAI VERNEKER V.R
J. phys. Chem. 66 (1962) 1113
- (42) SPICER W.E.
Proc. Int. Colloq. - PARIS - 1965 (Pub.1966) 296
- (43) GIRAUD G.
C.R. Acad. Sci. Paris, t.266 (1968)
- (44) MARFAING J., PAYAN F.
C.R. Acad. Sci. Paris, t.271 (1970)
- (45) BOLDYREV V.V.
The control of the reactivity of solids - Ed. Elsevier
Scientific publishing company - AMSTERDAM-N.Y.- 1979

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de MM. NIEPCE et COURNIL

Mademoiselle CAMUS Corinne

est autorisée à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Génie chimique

Fait à Saint-Etienne, le 10 octobre 1985

Le Directeur de l'EMSE,



M. MERMET
INGENIEUR GÉNÉRAL DES MINES
DIRECTEUR
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES
MINES DE SAINT-ETIENNE

N°50 C. I.

MOTS-CLES :

- thermogravimétrie
- irradiation U. V.
- photodécomposition
- réactivité
- état solide
- carbonate d'argent
- oxalate d'argent
- oxyde d'argent

RÉSUMÉ

Afin de suivre de manière continue l'évolution de réactions photochimiques de composés solides, un appareillage d'ATG a été muni d'un dispositif optique permettant l'irradiation UV-visible des échantillons, in situ. Des études sont possibles, dans les mêmes conditions d'appareillage avec ou sans lumière, sous diverses longueurs d'onde et intensités, dans des conditions de pression et de température désirées.

Les résultats de l'étude expérimentale de l'oxalate et du carbonate d'argent ont permis d'approfondir la compréhension de leur mécanisme de décomposition avec ou sans irradiation.

L'appareillage mis au point constitue également un nouveau type de réacteur adapté à des études de dégradation ou de vieillissement de solides à la lumière.