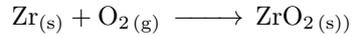


Devoir en temps libre n° 25

Vitesse d'une réaction de surface

On étudie la formation d'une couche d'oxyde de zirconium ZrO_2 à la surface de zirconium métallique, selon la réaction :



Par interférométrie, on peut mesurer l'épaisseur e de la couche d'oxyde en fonction du temps à 633 K :

t (hour)	5	10	50	100	150	200
e (nm)	183	233	409	522	603	668

On veut vérifier que la variation d'épaisseur en fonction du temps peut se modéliser sous la forme :

$$e = e_0 + k t^n \quad \text{avec} \quad e_0 = 9 \text{ nm}$$

1. Montrer que la relation est vérifiée, et déterminer n et k . Expliquer votre démarche.
2. Proposer une définition de la vitesse de croissance de l'oxyde, et donner son unité. Exprimer cette vitesse en fonction de k , n et t . Comment évolue-t-elle au cours du temps ?
3. Calculer l'épaisseur d'oxyde atteinte au bout d'un an à 633 K. Conclure.

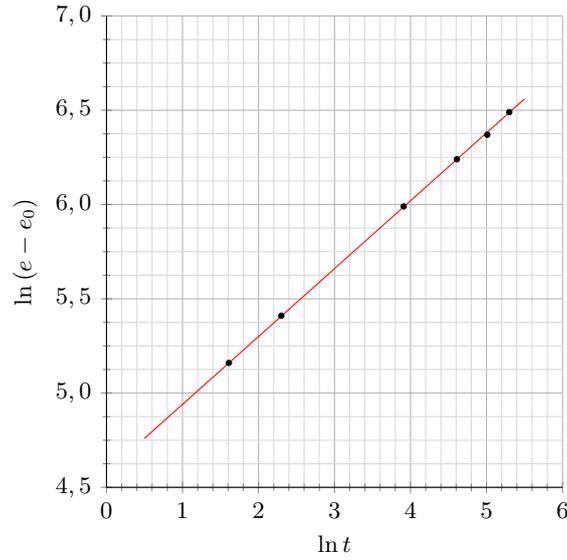
Corrigé du devoir en temps libre n° 25

éléments de correction

1. La relation peut se mettre sous la forme :

$$e - e_0 = k t^n \Rightarrow \ln(e - e_0) = \ln k + n \ln t$$

Si la relation proposée est vraie, la grandeur $\ln(e - e_0)$ doit être affine en fonction de $\ln t$. Un graphe montre que ceci est vérifié, ce qui confirme l'hypothèse proposée pour la variation temporelle de e .



Par une régression linéaire, on obtient la pente $n = 0,36$ et l'ordonnée à l'origine $\ln k = 4,58$, soit $k = 97,5 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-0,36}$.

2. La vitesse de croissance de l'oxyde est :

$$v = \frac{de}{dt} = n k t^{n-1} = \frac{35,1}{t^{0,64}}$$

avec t exprimé en heures. Si e est exprimée en nm, l'unité de v est le $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$. La vitesse de croissance diminue au cours du temps. Ceci peut s'interpréter de la façon suivante. La couche d'oxyde de zirconium est formée à la surface du zirconium métallique ; plus cette couche d'oxyde croît, plus l'épaisseur que le dioxygène (venant de l'atmosphère) doit traverser pour atteindre le zirconium métallique est grande, et plus ce processus de diffusion est long.

3. À la température de 633 K, en appliquant la formule, l'épaisseur au bout de $365 \times 24 \text{ h}$ est $e = 2570 \text{ nm} = 2,5 \mu\text{m}$. Cette épaisseur est déjà importante ; il est probable que la loi proposée ne soit valable que pour les faibles épaisseurs.