

LE CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DES REACTIONS  
DE DECOMPOSITION THERMIQUE A L'AIDE DES DONNEES  
DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

D. FĂTU

*Université de Bucarest, Chaire de Chimie Physique II*

(Reçu le 10 juin 1969)

A modification of the differential method is presented in order to evaluate the kinetic parameters of thermal decomposition reactions of the type  $A_{(s)} \longrightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ , using differential thermal analysis (DTA) data. The kinetic parameters calculated for the dehydration and decomposition of calcium oxalate and carbonate agree satisfactorily with those mentioned in the literature.

Depuis quelques années, la méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) s'applique aussi dans le domaine de la cinétique chimique. Ceci a été possible, parce que, ainsi que l'a montré Speil [1], l'aire délimitée par la courbe ATD et la ligne de base de celle-ci est proportionnelle à la quantité de corps soumis à la transformation. Utilisant ce résultat, Borchardt et Daniels [2] ont élaboré une méthode qui permet de calculer l'énergie d'activation et l'ordre de la réaction. Cette méthode a été vérifiée dans le cas des réactions en solution.

Freeman et Carroll [3] l'ont développé et, plus récemment, Reich [4] en employant l'expression de la constante de vitesse établie par Borchard et Daniels et en utilisant deux courbes ATD tracées à deux vitesses de chauffage différentes, a élaboré une nouvelle méthode de calcul qui peut être appliquée dans le cas des réactions de décomposition en phase solide.

En utilisant quelques hypothèses pour simplifier le calcul, sous la réserve de confronter les résultats ainsi obtenus avec ceux indiqués par d'autres chercheurs, nous avons modifié la méthode différentielle qui, à la différence de la méthode de Borchard et Daniels, n'exige pas la connaissance de la valeur de la capacité calorifique  $C_p$  du corps réagissant, ou de la substance employée comme référence, ni la valeur du coefficient de transfert de la chaleur  $K$ , et qui par rapport à la méthode de Reich, présente l'avantage de n'utiliser qu'une seule courbe ATD expérimentale.

**La déduction des relations utilisées pour le calcul  
des paramètres cinétiques**

Soit une réaction du type:  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$  qui a lieu en phase solide, ou liquide. On a noté avec les indices  $(s)$  et  $(g)$  les corps qui se trouvent à l'état solide ou gazeux.

Supposons que la vitesse de réaction puisse être exprimée par la relation (1)

$$\frac{dx}{dt} = Z e^{-\frac{E}{RT}} (C_A^0 - x)^n \quad (1)$$

où:  $x$  et  $C_A^0$  – la diminution de la concentration à l'instant  $t$  et la concentration initiale du corps réagissant  $A$  exprimées en fractions molaires, ou unités gravimétriques;

- $n$  – l'ordre de la réaction;
- $t$  – le temps (s);
- $Z$  – le facteur préexponentiel ( $C^{1-n} s^{-1}$ );
- $E$  – l'énergie d'activation (cal/mole);
- $R$  – la constante des gaz (cal/mole $^{-1}$  °K $^{-1}$ );
- $T$  – la température absolue (°K).

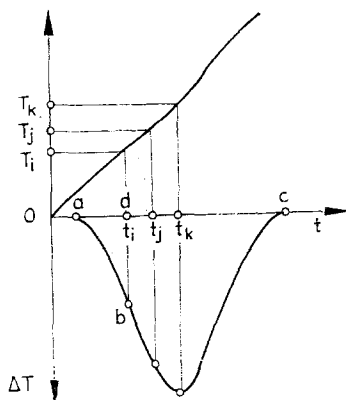


Fig. 1. Le diagramme de variation de la température de l'échantillon,  $T$  et de la différence de température entre l'échantillon et la substance inerte,  $\Delta T$  en fonction du temps,  $t$

En divisant les deux membres de l'équation (1) par  $(C_A^0)^n$  et en introduisant le degré de transformation  $\alpha = \frac{x}{C_A^0}$  et la notation  $Z' = Z(C_A^0)^{n-1}$  (2) on obtient:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z' e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha). \quad (3)$$

Dans l'hypothèse que l'aire totale  $A$  (figure 1) délimitée par la courbe thermodifférentielle (a b c) et la ligne de base de celle-ci (a d c), ainsi que l'aire  $a$ , définie par le contour (a b d) correspondant au temps  $t_i$ , sont proportionnelles à la quantité de réactif transformé durant le temps  $t_\infty$  et  $t_i$ , c'est-à-dire  $A \sim C_A^0$   $a \sim x$ , on peut exprimer le degré de transformation par:  $\alpha = \frac{a}{A}$ .

Par conséquent, la relation (3) prend la forme:

$$\frac{1}{A} \frac{da}{dt} = Z' e^{-\frac{E}{RT}} \left(1 - \frac{a}{A}\right)' \quad (4)$$

Mais  $\frac{da}{dt} = \Delta T$ , puisque  $a = \int \Delta T dt$  où  $\Delta T$  est la différence entre la température de l'échantillon et celle de la substance inerte, différence qui est proportionnelle à la déflexion du galvanomètre connecté au couple différentiel. Dans ces conditions on obtient:

$$\frac{\Delta T}{A} = Z' e^{-\frac{E}{RT}} \left(1 - \frac{a}{A}\right)^n \quad (5)$$

Dans la pratique il est plus commode d'employer la grandeur  $a_r = A - a = \int_{t_i}^{\infty} \Delta T dt$ , qui représente l'aire délimitée par le contour (d b c). En introduisant cette quantité dans la relation (5) et en prenant le logarithme, on obtient:

$$\ln \frac{\Delta T}{A} = \ln Z' - \frac{E}{RT} - n \ln \frac{A}{a_r} \quad (6)$$

On élimine la constante  $\ln Z'$  en appliquant l'opérateur des différences finies  $\Delta$ :

$$\Delta \ln \frac{\Delta T}{A} = -\frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} - n \Delta \ln \frac{A}{a_r} \quad (7)$$

En utilisant les logarithmes vulgaires et en exprimant  $E$  en cal mole<sup>-1</sup> on a de (7) une relation de même genre à celle de Freeman et Carroll [3]:

$$\frac{\Delta \log \frac{\Delta T}{A}}{\log \frac{A}{a_r}} = \frac{E}{4.575} \frac{-\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log \frac{A}{a_r}} - n \quad (8)$$

En examinant cette équation, on remarque que la représentation graphique de la quantité  $\Delta \log \frac{\Delta T}{A} / \Delta \log \frac{A}{a_r}$  en fonction de  $-\Delta \frac{1}{T} / \Delta \log \frac{A}{a_r}$  pour une série d'intervalles successifs de temps  $t_i, t_j, t_k$  etc., auxquels correspondent les températures de l'échantillon  $T_i, T_j, T_k$  etc., est une droite de pente  $\text{tg } \alpha$ , liée à l'énergie d'activation par la relation:

$$E_{\text{cal/mol}} = 4.575 \text{ tg } \alpha$$

et l'ordonnée à l'origine est égale et de signe contraire à l'ordre de la réaction. Mentionnons que la quantité  $-\Delta \frac{1}{T}$  est  $> 0$ , puisque  $T^{-1}$  est une fonction toujours

décroissante par rapport au temps ou à la température. La relation (8) entraîne des différences de logarithmes. Il en résulte que l'on peut exprimer les grandeurs  $\Delta T$ ,  $a$  et  $A$  dans des unités arbitraires. Ainsi  $\Delta T$  peut-être mesurée directement sur le diagramme (le segment d b) et exprimée en cm. De même, les valeurs de  $A$  et  $a$ , après la reproduction sur le papier à calquer, découpage et pesage s'expriment en grammes. Ce fait constitue un avantage de la méthode, puisqu'il n'exige pas l'étalonnage du couple différentiel en °C/div., ni de l'aire délimitée par la courbe ATD et la ligne de base de celle-ci, en cal/cm<sup>2</sup>.

La valeur du facteur préexponentiel  $Z'$  peut être déduite à l'aide de la relation (6)

$$\log Z' = \log \frac{\Delta T}{A} + \frac{E_{(ca)}}{4.575 T} + n \log \frac{A}{a_n} \quad (9)$$

Puisque  $Z'$  est exprimé en  $s^{-1}$  [voir la relation (3)], la quantité  $\Delta T/A$  doit être exprimée dans les mêmes unités pour satisfaire l'homogénéité de l'équation (9). Pour éviter l'opération d'étalonnage,  $\Delta T$  et  $A$  ont été exprimées en cm, respectivement en g, par conséquent  $\Delta T/A$  est exprimée en cm/g. Pour calculer la valeur de  $\Delta T/A$  en  $s^{-1}$  on peut utiliser la relation suivante, qui est évidente:

$$\left( \frac{\Delta T}{A} \right) [s^{-1}] = \left( \frac{\Delta T}{A} \right) \left[ \frac{\text{cm}}{\text{g}} \right] \times \rho_s \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right] \times V_l \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (10)$$

où  $\rho_s$  – la densité superficielle du papier avec lequel on a évalué “ $a$ ” et “ $A$ ” en g.

$V_l$  – la vitesse linéaire de transport du papier sur lequel on a enregistré la courbe ATD.

Lorsqu'on trace la courbe ATD point par point,  $V_l$  représente le rapport entre le segment a c (cm) et l'intervalle de temps ( $s$ ) qui correspond à ce segment. Si l'évaluation de  $A$  se fait en divisions de planimètre dans la relation (10) au lieu de  $\rho_s$ , on introduit la constante du planimètre (divisions/cm<sup>2</sup>).  $Z'$  connu, on peut calculer  $Z$  en utilisant la relation (2). On remarque que dans ces calculs on a évité l'introduction de la vitesse de chauffage  $\Delta T/\Delta t$ , puisque celle-ci ne caractérise qu'approximativement l'évolution de la température de l'échantillon pendant la réaction, à cause de l'effet thermique du processus.

Cependant, le maintien d'une vitesse de chauffage constante est une nécessité importante, puisqu'il assure la reproductibilité des résultats expérimentaux.

### Vérification expérimentale

Ce procédé de calcul a été appliqué, pour vérification, à l'étude de la cinétique de la réaction de la déshydratation de l'oxalate de calcium et de la décomposition du carbonate de calcium.

On a utilisé l'oxalate, respectivement le carbonate de calcium “Reactivul” de granulométrie  $0.09 < \varnothing < 0.1$  mm. Comme substance inerte (référence) on a utilisé

l'alumine calcinée à 1100 °C. Les courbes de température et d'ATD ont été tracées à l'aide d'un dérivatographe MOM Budapest, type F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, dans l'air.

Nous présenterons ensuite les conditions dans lesquelles les réactions ont été étudiées. On a utilisé la notation  $m$  pour le poids de l'échantillon. Les valeurs extrêmes de  $\alpha$  entre lesquelles la relation (8) a été vérifiée étaient:

$-\frac{\Delta T}{\Delta t}$  – la vitesse de chauffage,

$T_r$  – la température caractéristique qui correspond à la vitesse maximale de réaction,

$n, E, Z$  – ont la signification connue.

Nous présentons pour comparaison les résultats obtenus par Freeman et Carroll [3] et par Coats et Redfern [5] qui ont utilisé des données thermogravimétriques.

### I. $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$

Freeman, Carroll	ATD	ATD	Coats, Redfern
$m_p = 0.4230 \text{ g}$	$m_p = 0.3003 \text{ g}$	$m_p = 0.3000 \text{ g}$	$m_p = 0.1000 \text{ g}$
$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$0.05 \leq \alpha \leq 0.72$	$0.60 \leq \alpha \leq 0.72$	$0.17 \leq \alpha \leq 0.77$
	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 5.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2.99 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
	$T_r = 531 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_r = 514 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$n = 1$	$n = 1$	$n = 0.71$
$E = 22 \text{ kcal/mole}$	$E = 21.2 \text{ kcal/mole}$	$E = 21.8 \text{ kcal/mole}$	$E = 21.4 \text{ kcal/mole}$
	$Z' = 4.87 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$Z' = 6.23 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	

### II. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Freeman, Carroll	ATD	ATD	Coats, Redfern
$m_p = 0.2900 \text{ g}$	$m_p = 0.2202 \text{ g}$	$m_p = 0.2204 \text{ g}$	$m = 0.1000 \text{ g}$
$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$0.10 \leq \alpha \leq 0.85$	$0.04 \leq \alpha \leq 0.81$	$0.15 \leq \alpha \leq 0.78$
	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 5.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2.99 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
	$T_r = 910 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_r = 870 \text{ }^\circ\text{C}$	
$n = 0.4$	$n = 0.4$	$n = 0.4$	$n = 0.46$
$E = 39 \text{ kcal/mole}$	$E = 43 \text{ kcal/mole}$	$E = 45 \text{ kcal/mole}$	$E = 51.7 \text{ kcal/mole}$
	$Z' = 9.85 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$Z' = 6.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	

En examinant ces données, on remarque que les résultats obtenus pour les deux vitesses de chauffage différentes, par la méthode ATD proposée par nous, sont en bonne concordance avec les résultats reçus par d'autres méthodes.

Les figures 2 et 3 montrent que la relation (8) se vérifie pour les deux réactions et pour les deux vitesses de chauffage, dans un domaine assez large du degré de transformation,  $\alpha$ .

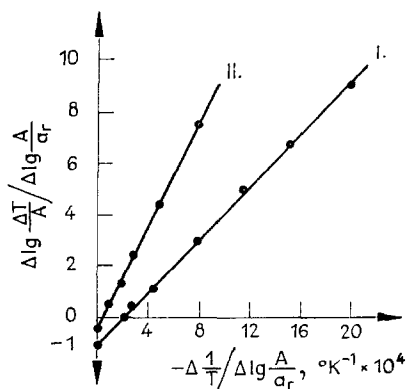


Fig. 2. La vérification de l'équation (8) pour les réactions I et II  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

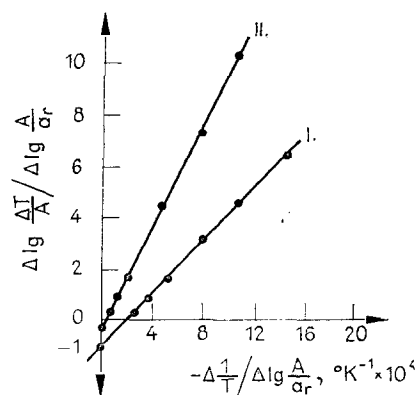


Fig. 3. La vérification de l'équation (8) pour les réactions I et II  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 5.3 \text{ }^\circ\text{C/min}$

L'écart de 2 kcal/mole observé pour  $E$  dans le cas de la réaction de décomposition du  $\text{CaCO}_3$  s'explique par la déviation de la ligne de base de la courbe ATD, déviation sensible à la vitesse de chauffage, et ayant pour cause la variation de la capacité calorifique et du coefficient de transfert de chaleur du système pendant

la réaction. On observe aussi que la température caractéristique,  $T_r$ , prend des valeurs plus petites, lorsqu'on utilise une vitesse de chauffage plus petite.

Les paramètres cinétiques calculés pour la réaction I en utilisant les trois méthodes, ne présentent pas d'écarts importants. Les écarts sont plus grands pour la réaction II, probablement par suite des conditions différentes dans lesquelles les chercheurs ont étudié la réaction: le passé de l'échantillon, la forme du creuset ont une influence sur le transfert de masse et de chaleur.

En étudiant la décomposition du carbonate de calcium sous vide, Britton et coll. [6] ont trouvé pour  $n$  les valeurs 0,26–0,42 et pour  $E$  des valeurs comprises entre 35–42 kcal/mole, pas très éloignées de celles trouvées par nous dans l'air ( $n = 0,4$ ,  $E = 43–45$  kcal/mole).

### Conclusions

a) On a modifié la méthode différentielle pour le calcul des paramètres cinétiques en utilisant les données de l'analyse thermique différentielle, dans l'hypothèse que l'aire délimitée par la courbe ATD et la ligne de base de celle-ci soit proportionnelle à la quantité de corps soumis à la transformation, et que la dépendance de la vitesse de réaction de la concentration et de la température soit décrite par la relation (1).

b) En appliquant cette méthode au calcul des paramètres cinétiques des réactions de déshydratation de l'oxalate de calcium et de la décomposition du carbonate de calcium on a obtenu des valeurs qui concordent de façon satisfaisante avec celles déjà publiées.

c) Si on respecte les conditions mentionnées au point (a) et si la ligne de base de la courbe ATD ne s'écarte pas d'une manière appréciable de l'horizontale, l'erreur absolue de l'énergie d'activation  $E$ , ne fait qu'environ 2 kcal/mole.

### Bibliographie

1. S. SPEIL, Chemical Abstracts, 38 (1944) 6234.
2. H. J. BORCHARDT et F. D. DANIELS, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41.
3. E. S. FREEMAN et CARROLL, J. Phys. Chem., 62 (1958) 394.
4. L. REICH, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1329.
5. A. W. COATS et J. P. REDFERN, Nature, 201 (1964) 68.
6. H. T. S. BRITTON, S. J. GREGG et G. W. WINSOR, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 63.

RÉSUMÉ. — On a modifié la méthode différentielle pour le calcul des paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique du type:  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ , en utilisant les données de l'analyse thermodifférentielle. En effectuant le calcul des paramètres cinétiques des réactions de déshydratation de l'oxalate de calcium monohydraté et de décomposition du carbonate de calcium on obtient des résultats qui concordent d'une manière satisfaisante avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

ZUSAMMENFASSUNG. — Es wird über eine Abänderung der Differentialmethode zur Errechnung der kinetischen Parameter von thermischen Zersetzungsreaktionen des Typs  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$  mit Hilfe von differentialthermoanalytischen Daten berichtet. Die am Beispiel der Dehydratation des Calciumoxalat-Monohydrats und der Zersetzung des Calciumcarbonats erhaltenen Ergebnisse der auf angegebene Weise durchgeführten kinetischen Berechnungen stimmen gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten überein.

Резюме. — Описана модификация дифференциального метода для оценки кинетических параметров реакций термораспада типа  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ , с использованием данных дифференциального термического анализа (ДТА). Кинетические параметры, рассчитанные для реакций дегидратации и распада карбоната и павелевокислого кальция, удовлетворительно совпадают с данными, имеющимися в литературе.