

## ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET CINETIQUE DE REACTION

### II. EQUATIONS DES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

K. TRAORE

Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide, Institut de Chimie,  
Strasbourg, France

(Reçu le 22 mars 1971)

Equations are given for describing the differential temperature curves of phase transformation (fusion and solidification) and allotropic transformations, as well as of dismutation reactions proceeding without any change in weight. It is shown how the obtained relationships are modified according to whether the reaction proceeds with or without weight change. Finally, the properties of the derivative  $\frac{d}{dt} \Delta T$  are established theoretically that can be used to advantage in the investigation of heterogeneous kinetics on the basis of DTA curves.

Dans une première partie [1], outre quelques définitions générales nous avons établi l'équation de la courbe d'analyse thermique différentielle  $\Delta T = f(\alpha, \theta)$  dans le cas de transformations accompagnées d'effet thermique avec perte de masse.

Ces transformations peuvent s'écrire selon l'équation de réaction



équation dans laquelle les symboles des composés solides sont affectés de l'indice  $s$ ,  $G$  désignant le composé volatil, et  $\nu_b$  et  $\nu_g$  des coefficients stœchiométriques.

$\alpha$  désigne la valeur relative de la perte de masse, c'est-à-dire que si  $x$  est la perte de masse à l'instant  $t$ , et  $C_a^\infty$ , la valeur de  $x$  après la transformation totale, on a

$\alpha = \frac{x}{C_a^\infty}$ ;  $\theta$  est la vitesse de chauffe du four de l'appareillage d'analyse thermique

Dans ce qui suit, nous étudierons le cas des transformations thermiques sans variation de masse et nous examinerons comment les relations se transforment lorsque l'on considère les transformations inverses de celles déjà étudiées.

#### 1<sup>er</sup> cas

A partir d'un instant  $t = t_1$  il se passe dans le système une transformation suivie d'effet thermique sans variation de masse. Sont à ranger dans cette catégorie les transformations se réduisant à un simple changement de phase (solide—liquide), les transformations allotropiques et les réactions de dismutation.

a) *Changement de phase*

Dans ce cas, la température  $T$  du système étudié reste constante et on peut écrire:

$$dQ_s = \lambda dQ_f + dQ = 0$$

Dans cette relation  $\lambda dQ_f$  est la fraction de chaleur  $dQ_f$  fournie par le four et effectivement absorbée par le système,\*  $dQ$  est la chaleur de la transformation.

Si on désigne par  $t_i$  et  $t_j$  le temps du début et de la fin de la transformation, la chaleur de la transformation  $Q$  sera, au signe près, donnée par la valeur de l'intégrale  $\int_{t_i}^{t_j} \lambda dQ_f$ .

La courbe d'analyse thermique différentielle sera représentée par l'équation:

$$- \Delta T = T_L - T_r = \frac{\lambda_r \theta}{\sigma} t \quad (1)$$

où  $T_L$  désigne la température de la transformation dans l'intervalle  $t_i \leq t \leq t_j$ .

Dans cette expression, si on appelle  $M_{rc}, M_r$  et  $c_{rc}, c_r$  les masses et chaleurs spécifiques du creuset et de la substance de référence contenues dans ce creuset respectivement,  $\rho$  un coefficient défini par la relation  $dQ_f = \rho \theta dt$ ,  $\sigma$  a pour expression  $\sigma = \frac{M_{rc} c_{rc} + M_r c_r}{\rho}$ . La relation (1) s'établit facilement de la manière suivante.

Dans l'hypothèse où à chaque instant, il y a équilibre thermique (voir première partie) on a

$$dQ_r = \lambda_r dQ_f = (M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) dT_r \quad (2)**$$

expression dans laquelle  $dQ_r$  est la chaleur recue par le système de référence (masse de la substance de référence plus le creuset),  $dQ_f$  la chaleur fournie par le four pendant le temps  $dt$ , et  $dT_r$  l'élévation de température du système de référence. Compte tenu de l'expression de  $dQ_f$ , de la relation (2) on tire

$$dT_r = \frac{\lambda_r \rho \theta dt}{M_{rc} c_{rc} + M_r c_r} = \frac{\lambda_r \theta dt}{\sigma}$$

\* La constante  $\lambda$  est définie de la manière suivante: Si on sait parfaitement calculer (ou mesurer) la quantité de chaleur fournie par un four, on peut difficilement connaître par contre la fraction de celle-ci effectivement transmise aux systèmes introduits dans le four. Nous définirons des "coefficients de transmission"  $\lambda$  et  $\lambda_r$  pour le système étudié et le système de référence par les relations:

$$\begin{aligned} dQ_s &= \lambda dQ_f \\ dQ_r &= \lambda_r dQ_f \end{aligned}$$

$dQ_s$  et  $dQ_r$  étant les quantités de chaleur reçues par les différents systèmes. Généralement  $\lambda_r$  et  $\lambda$  sont peu différents l'un de l'autre.

\*\* Nous supposons bien entendu qu'à chaque instant l'équilibre thermique est réalisé. Cette hypothèse sera supposée remplie dans toute la suite de l'article.

Par intégration on a

$$T_r = \frac{\lambda_r \theta}{\sigma} t + \text{constante.}$$

La valeur de la constante étant définie par la condition que pour  $t = t_1 = 0$  (en prenant comme origine des temps le début de la transformation) on a

$$T_r = T_L. \text{ Il vient alors}$$

$$T_r - T_L = \frac{\lambda_r \theta}{\sigma} t.$$

Ainsi lors du changement de phase, la courbe d'analyse thermique différentielle est une droite dont la pente est fonction de  $\theta$  et de  $\sigma$ .

Nous avons à présent à considérer l'intervalle  $t > t_j$ . Nous représenterons les changements de phase par l'équation de réaction



Si on désigne par  $C^0$  la masse de la substance étudiée,  $c_L$ , sa chaleur spécifique dans la phase (L),  $M_c$  et  $c_c$  la masse et la chaleur spécifique du creuset contenant la substance, on établit sans peine la relation:

$$d(\Delta t) = \rho \theta dt \left[ \frac{\lambda}{C^0 c_L + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} \right] \tag{2}$$

où  $c_L$  et  $c_r$  sont les capacités calorifiques des deux substances dans des phases différentes. Même si au départ on avait, en désignant par  $c_s$  la chaleur spécifique de  $A_s$ :

$$C^0 c_s + M_c c_c \simeq M_r c_r + M_{rc} c_{rc},$$

condition que nous avons définie comme étant celle à laquelle doit répondre un analyseur thermique différentiel "équilibré",\* cette condition ne sera plus en général vérifiée après le changement de phase. La courbe d'analyse thermique cesse d'être horizontale après la transformation. Elle aura une pente dont la grandeur et le signe dépendront de la grandeur et du signe du terme entre crochet de la relation (2).

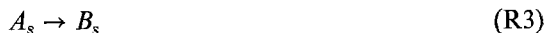
\* On appelle condition d'équilibre la relation qui doit relier les masses et chaleurs spécifiques du système étudié (substance + creuset) et du système de référence (substance de référence + creuset). Cette relation est en toute rigueur (voir première partie)

$$\frac{\lambda}{C^0 c_s + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} = 0$$

avec généralement  $\lambda \simeq \lambda_r$ . La ligne de base de la courbe d'analyse thermique différentielle est alors horizontale en l'absence de toute transformation.

## b) Transformations allotropiques

Ces transformations peuvent être représentées par l'équation de réaction:



équation dans laquelle  $A_s$  et  $B_s$  désignent le même produit sous des formes allotropiques différentes. Si on désigne par  $x$  la quantité de  $B_s$  formé à l'instant  $t$ , et  $C_a^0$  la masse initiale de la substance, la quantité de  $A_s$  non encore décomposée sera  $C_a^0 - x$ . On a

$$dQ_s = \lambda dQ_f + dQ = [c_a(C_a^0 - x) + xc_b + M_c c_c] dT \quad (3)$$

La condition d'équilibre s'écrira:

$$\frac{\lambda}{c_a C_a^0 + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} = 0 \quad (4)$$

Pour le système de référence, on a

$$dQ_r = \lambda_r dQ_f = [M_r c_r + M_{rc} c_{rc}] dT_r \quad (5)$$

En posant  $\alpha = \frac{x}{C_a^0}$ ,  $\phi = \frac{c_b}{c_a}$  et  $\delta = \frac{M_c c_c}{C_a^0 c_a}$ , des relations (3) et (5) et compte tenu de la relation (4) on tire

$$d(T - T_r) = \frac{-\lambda_r \alpha (\phi - 1) dQ_f}{(M_{rc} c_{rc} + M_r c_r) \cdot [\alpha (\phi - 1) + 1 + \delta]} + \frac{dQ}{C_a^0 c_a [(\phi - 1) \alpha + 1 + \delta]} \quad (6)$$

Cette relation (6) se simplifie notablement lorsque l'on suppose que l'on a  $c_b \simeq c_a$ . Le premier terme est alors négligeable du fait que l'on a  $\phi \simeq 1$ , et:

$$d(T - T_r) \simeq \frac{dQ}{C_a^0 c_a (1 + \delta)}$$

que l'on écrira:

$$d(T - T_r) = \frac{\frac{\delta Q}{\delta x} \frac{\delta x}{\delta T} \frac{\delta T}{\delta t} dt}{C_a^0 c_a (1 + \delta)} \quad (7)$$

Si on suppose d'une part que l'on a  $\frac{1}{2}T = b\theta t + T\theta$ , et  $q = \frac{\delta Q}{\delta x} = \text{constante}$ , et que d'autre part on a  $\frac{d\alpha}{dt} = Zf(\alpha, T)$ , la relation (7) se transforme en la relation

$$d(T - T_r) = d(\Delta T) = \frac{q d\alpha}{c_a (1 + \delta)}$$

et par intégration, il vient

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{c_a(1 + \delta)} \tag{8}$$

La relation (8) ne rend compte de la courbe d'analyse thermique différentielle que pour des valeurs de  $t$  telles que  $t_I \leq t < t_J$ ,  $t_J$  étant la température de fin de transformation. Pour des valeurs  $t \geq t_J$ , on se trouve ramené à un problème analogue à celui traité dans le cas précédent, et on aboutit à une relation analogue à la relation (2). Mais cette fois-ci il n'y a pas changement de phase, et si on a  $c_a \simeq c_b$ , le second membre sera nul ici aussi pour  $t \geq t_J$ , si au départ ( $t < t_J$ ) le système d'analyse thermique était équilibré.

Dans les deux cas, le raccordement des deux parties de la courbe d'analyse thermique différentielle relatives à  $t \geq t_J$  et  $t_I \leq t < t_J$  se fera généralement selon une droite proche de la verticale si les échanges thermiques entre four et creuset sont rapides. Enfin on notera que  $\Delta T$  est dans le dernier cas proportionnel à la chaleur de transformation par unité de masse de  $B_s$  formé, à  $\alpha = \alpha(t)$  et inversement proportionnel à la chaleur spécifique  $c_a$ .

c) Réactions de dismutation

On peut représenter ces réactions par l'équation de réaction



$(AB)_s$ ,  $A_s$  et  $B_s$  étant tous solides ou, plus généralement, dans la même phase. D'un point de vue formel, rien ne distingue l'équation (R4) de l'équation de réaction des transformations hétérogènes, avec variation de masse, étudiée dans la première partie de ce travail. Dans cette première partie, nous avons introduit des coefficients  $R$  qui, dans le cas de l'équation (R4) seront définis par les relations

$$R_{ab} = \frac{[(AB)_s]}{\nu_b[B_s]} ; R_a = \frac{\nu_a[A_s]}{\nu_b[B_s]} ; R_b = \frac{\nu_b[B_s]}{\nu_b[B_s]} = 1 ,$$

relations dans lesquelles les termes entre crochets symbolisent les masses moléculaires (ou atomiques) des composés considérés. En désignant par  $x$  la quantité de  $B_s$  formé, par  $C_{ab}^\infty$  la valeur de  $x$  pour une transformation complète, et par  $\alpha$  la fraction  $\frac{x}{C_{ab}^\infty}$ , on établit la relation

$$d(T - T_r) = \frac{-\lambda_r(\phi - 1)\alpha dQ_f}{(M_r c_r + M_{rc} c_{rc})[\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} + \frac{dQ}{R_{ab} c_{ab} C_{ab}^\infty [\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]}$$

avec cette fois-ci

$$\phi = \frac{R_a c_a + R_b c_b}{R_{ab} c_{ab}} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{M_c c_c}{C_{ab}^\infty \cdot R_{ab} c_{ab}} .$$

Compte tenu des conditions de stœchiométrie qu'impose l'équation (R4), des définitions de  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_{ab}$ , et si on suppose que  $c_a \simeq c_b \simeq c_{ab}$ , nous pouvons admettre  $\phi \simeq 1$ .\* Dans ces conditions, on aura comme précédemment

$$d(T - T_r) = \frac{dQ}{R_{ab}c_{ab}C_{ab}^\infty(\delta + 1)}$$

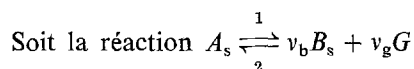
relation qui, par intégration, donnera ici

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{R_{ab}c_{ab}(\delta + 1)} \quad (9)$$

## 2<sup>e</sup> cas: transformations réversibles

Nous envisageons successivement ici aussi le cas des transformations avec variation de masse et celui des transformations sans variation de masse.

### a) Transformations avec variation de masse



Le cas de la transformation dans le sens (1) ayant déjà été étudié dans la première partie de ce travail, nous ne considérons ici que la transformation dans le sens (2) soit



Nous supposons que la réaction (R5) se fait avec augmentation de masse, et nous choisirons comme paramètre cinétique l'augmentation de masse  $x$ .

A l'instant  $t$ , la quantité de  $A_s$  formé sera  $R_a x$  (avec, si on désigne par  $[A_s]$  et  $[G]$  les masses moléculaires ou atomiques des composés  $A_s$  et  $G$ ,  $R_a = \frac{[A_s]}{\nu_g [G]}$ ); la quantité de  $B_s$  non transformé sera  $R_b(C_a^\infty - x)$  (avec  $R_b = \frac{\nu_b [B_s]}{\nu_g [G]}$ , et  $C_a^\infty$  l'augmentation de masse pour une transformation totale). On aura donc dans le creuset un mélange constitué de  $R_a x$  g de composé  $A_s$  et  $R_b(C_a^\infty - x)_g$  de composé  $B_s$ . Avant la transformation, on a, si on suppose l'équilibre thermique réalisé à chaque instant pour le système de référence et pour le système étudié, respectivement les relations:

\* Même si on n'a pas rigoureusement  $c_a \simeq c_b \simeq c_{ab}$ , il peut arriver que l'on ait 
$$\phi = \frac{R_a c_a + R_b c_b}{R_{ab} c_{ab}} \simeq 1$$

$$dQ'_r = \lambda'_r dQ'_f = [M_{rc}c_{rc} + M_r c_r] dT_r \tag{10}$$

et

$$dQ'_s = \lambda'_s dQ'_f = [R_b c_b C_a^\infty + M_c c_c] dT \tag{11}$$

Des relations (10) et (11), on tire la condition d'équilibre

$$\frac{\lambda'_s}{R_b c_b C_a^\infty + M_c c_c} - \frac{\lambda'_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} = 0 \tag{12}$$

que nous supposons réalisée.\*

Pendant la transformation, on peut écrire pour le système étudié

$$dQ'_s = \lambda'_s dQ'_f + dQ = [R_b c_b (C_a^\infty - x) + R_a c_a x + M_c c_c] dT \tag{13}$$

la relation (10) étant toujours valable.

Des relations (10) et (13), compte tenu de la relation (12), on tire

$$d(T - T_r) = \frac{-\lambda_r x (R_a c_a - R_b c_b) dQ_f}{(M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) [R_b c_b (C_a^\infty - x) + R_a c_a x + M_c c_c]} + \frac{dQ}{R_b c_b (C_a^\infty - x) + R_a c_a x + M_c c_c}$$

Si on pose  $\phi_2 = \frac{R_b c_b}{R_a c_a}$ ,  $\delta = \frac{M_c c_c}{R_a c_a C_a^\infty}$  et  $\alpha = \frac{x}{C_a^\infty}$  il vient

$$d(\Delta T) = \frac{-\lambda_r \alpha (1 - \phi_2) dQ_f}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc} [\alpha (1 - \phi_2) + \phi_2 + \delta]} + \frac{dQ}{R_a c_a C_a^\infty [\alpha (1 - \phi_2) + \phi_2 + \delta]} \tag{14}$$

*Remarques:* Nous supposons que la transformation (R5) a lieu lors du refroidissement du four, et que la vitesse de refroidissement  $\theta'$  imposée au four est la même, en valeur absolue, que la vitesse de chauffe  $\theta$  imposée lors de l'étude dans la transformation inverse (réaction dans le sens 1). Dans les relations (10) et (11)  $dQ'_r$  et  $dQ'_s$  représentent les quantités de chaleur perdues lors du refroidissement, respectivement par l'ensemble creuset + produit de référence et l'ensemble creuset + substance étudiée.

Si on désigne par  $\lambda_r dQ_f$  et  $\lambda dQ_f$  les quantités de chaleur reçues par ces mêmes systèmes lors d'une montée en température à la vitesse  $|\theta| = |\theta'|$ , nous pouvons prendre, toutes choses égales par ailleurs,  $|\lambda' dQ'_f| = |\lambda dQ_f|$  et  $|\lambda'_r dQ'_f| = |\lambda_r dQ_f|$ . Nous rappelons que nous avons fait la convention de signe suivante: les quantités de chaleur reçue par les systèmes ci-dessus désignés sont comptées positivement, les quantités de chaleur perdue, négativement.

\* En se reportant aux données numériques du tableau 1 de la première partie [1], colonnes 8 et 9, on vérifie que les valeurs des dénominateurs de la relation (12) sont effectivement voisines. D'autre part, on a, si l'appareil est bien conçu  $\lambda' \simeq \lambda_r$ .

Dans la relation (13)  $dQ$ , est compté positivement ou négativement selon que la transformation (R5) est endothermique ou exothermique.

Ceci dit, de la relation (14) on tire en procédant de la même manière que dans la première partie de ce travail, et moyennant les mêmes hypothèses, la relation

$$\Delta T = \frac{-\theta' \lambda'_r}{\sigma} (1 - \phi_2) \cdot \int_{t_1}^t \frac{\alpha dt}{\alpha(1 - \phi_2) + \phi_2 + \delta} + \frac{qb\theta'}{c_a C_a^\infty} \int_{t_1}^t \frac{\frac{\partial x}{\partial T}}{\alpha(1 - \phi_2) + \phi_2 + \delta} dt$$

D'où par intégration et en posant  $J_1 = \int_{t_1}^t \alpha dt$ ,

$$\Delta T = \frac{-\theta' \lambda'_r (1 - \phi_2)}{\sigma} g'(\alpha_0) J_1 + \frac{q}{c_a (1 - \phi_2)} \text{Log} \frac{(1 - \phi_2)\alpha + \phi_2 + \delta^*}{1 + \delta} \quad (15)$$

#### b) Transformations sans variation de masse

Nous excluons le cas des transformations allotropiques et celles se réduisant à un changement de phases. On aura, d'une manière générale l'équation de réaction



Un calcul analogue à celui fait précédemment donne comme expression de  $\Delta T$

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{c_d(\delta + \phi)} \quad (16)$$

Nous avons rassemblé les différentes expressions de  $\Delta T$  dans le tableau 1, et nous concluons cette deuxième partie par quelques remarques à propos de ces relations.

1. *Température différentielle  $\Delta T$  et vitesse de chauffe.* Dans le cas des transformations homogènes et sous réserve des hypothèses faites, à savoir notamment qu'il n'y a pas brusque discontinuité dans les variations des chaleurs spécifiques des composés considérés (ce qui entraîne  $\phi \simeq 1$ ),  $\Delta T$  ne dépend pas explicitement de la vitesse de chauffe  $\theta$  ou de la vitesse de refroidissement  $\theta'$ .

Dans tous les autres cas, elle est fonction plus ou moins compliquée, mais en tout cas croissante, de  $\theta$  (ou  $\theta'$ ); dans le cas des transformations hétérogènes se réduisant en un simple changement de phase, elle est simplement proportionnelle à  $\theta$  comme on pouvait s'y attendre.

2. *Température différentielle  $\Delta T$  et cinétique.* Toutes les expressions de  $\Delta T$ , sauf celle relative aux transformations de changement de phase sans variation de masse,

\* Nous rappelons que  $\alpha_0$  est une valeur de  $\alpha$  compris entre 0 et 1 et que  $g'(\alpha_0)$  est la valeur particulière de  $g(\alpha) = \frac{1}{(1 - \phi_2)\alpha + \phi_2 + \delta}$ . Ceci (voir première partie) résulte de l'application du théorème de la moyenne, et de la continuité de la fonction  $g(\alpha)$  dans l'intervalle  $0 \leq \alpha \leq 1$ .



Tableau 1

		Transformations homogènes				Transformations hétérogènes		sans variation de masse	
		avec variation de masse				avec variation de masse		sans variation de masse	
$\Delta$	$A_s \rightarrow B_s$	$B_s \rightarrow A_s$	$(AB)_s \rightarrow \nu_b B_s + \nu_a A_s$	$\nu_a A_s + \nu_b B_s \rightarrow (AB)_s$	$A_s \rightarrow B_s + G$	$B_s + G \rightarrow A_s$	$A_s \rightarrow B_1$		
$\Delta T =$	$\frac{q\alpha}{c_a(1 + \delta)}$	$\frac{q\alpha}{c_a(\phi + \delta)}$	$\frac{q\alpha}{R_{ab}c_{ab}(\delta + 1)}$	$\frac{q\alpha}{c_{ab}(\delta + \phi)}$	$-\frac{\lambda_1 \theta(\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0)x$	$-\frac{\lambda_1 \theta(1 - \phi_2)}{\sigma} g(\alpha_0)$		$\frac{\lambda_1 \theta}{\sigma} t$	
					$J_1 + \frac{q}{c_a(\phi - 1)} x$	$J_1 + \frac{q}{c_a(1 - \phi_2)}$			
					$\text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi}$	$\text{Log} \frac{(1 - \phi_2) + \phi_2 + \delta}{1 + \delta}$			

Note. On a:  
 $x =$  perte ou augmentation de poids.

$$\phi = \frac{R_b c_b + R_g c_g}{R_a c_a}$$

$C_a^\infty =$  perte ou augmentation maximum de poids.

$$J_1 = \int_{t_1}^t \alpha dt$$

$$\phi_2 = \frac{R_b c_b}{R_a c_a}$$

font intervenir  $\alpha$ .  $\Delta T$  dépend de ce fait de la loi cinétique de la transformation  $\alpha = f[t, T(t)]$ .

Au maximum de la courbe d'analyse thermique différentielle on a  $\frac{d\Delta T}{dt} = 0$ .

Dans le cas des transformations homogènes, on a, par exemple:

$$\frac{d}{dt} \Delta T = \frac{q}{bc_a(1 + \delta)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \text{constante} \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (17)$$

Ainsi dans ce cas le sommet du pic de la courbe d'analyse thermique correspond à une vitesse de transformation nulle, autrement dit, correspond à la fin de la transformation.

Dans les autres cas où la loi cinétique intervient, nous avons déjà signalé, dans la première partie de ce travail, que la dérivée  $\frac{d}{dt} \Delta T$  s'annulait pour la valeur  $\alpha_m$  de  $\alpha$  vérifiant des relations de la forme

$$\frac{\partial \text{Log } \alpha_m}{\partial t} = \frac{\lambda_r(\phi - 1)\theta c_a}{q\sigma} \quad (18)$$

Le second membre de la relation (18) est indépendant du temps. Il s'ensuit qu'en la dérivant, par rapport au temps, on a

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \text{Log } \alpha_m}{\partial t} = 0$$

relation qui entraîne  $\frac{d}{dt} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$ . Cette propriété permet parfois [2-4] de déterminer l'énergie d'activation de la relation, à partir des courbes d'analyse thermique différentielles.

\*

### Bibliographie

1. K. TRAORE, J. Thermal Anal., 4 (1971) 19.
2. H. E. KISSINGER, Res. Nat. Bur. Stand., 57 (1956) 217.
3. P. MURRAY et J. WHITE, Trans. Brit. Ceram. Society, 187 (1949) 204.
4. P. GIBART et M. GROSS, Compt. Rend., 258 (1964) 4253.

RÉSUMÉ. — Dans cette seconde partie, en désignant par  $\theta$  la vitesse de chauffe supposée constante et  $\alpha(t)$  un paramètre dépendant du temps  $t$ , caractérisant le degré d'évolution de la transformation considérée, on établit les équations des courbes de température différentielle  $\Delta T = f[\theta, \alpha(t)]$  dans le cas des transformations de phase (fusion, solidification) des transformations allotropiques et dans le cas des réactions de dismutation sans variation de masse. On montre également comment les relations obtenues sont modifiées lorsque l'on considère les réactions

avec ou sans variation de masse, inverses de celles déjà étudiées. Enfin, on établit théoriquement les propriétés de la dérivée  $\frac{d}{dt} \Delta T$ , propriétés dont une est mise à profit dans certaines études de cinétique hétérogène faites à partir des courbes d'analyse thermique différentielle.

ZUSAMMENFASSUNG. — Die Gleichung der differentialthermoanalytischen Kurve  $\Delta T = f[\theta, \alpha(t)]$  für den Fall von Phasenumwandlungen (Schmelzen, Erstarren), von allotropen Umsetzungen und von ohne Gewichtsänderung verlaufenden Umwandlungsreaktionen wurden theoretisch abgeleitet, wobei  $\theta$  die konstante Aufheizungsgeschwindigkeit,  $\alpha(t)$  ein zeitabhängiger, den Verlaufgrad der Reaktion kennzeichnender Parameter ist. Es wurde gezeigt, wie sich die erhaltenen Beziehungen ändern, wenn die Reaktionen mit oder ohne Gewichtsänderung in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Gewisse Eigenschaften der Derivierten  $\frac{d}{dt} \Delta T$  wurden theoretisch untersucht. Eine von ihnen läßt sich bei der Untersuchung der Kinetik von heterogenen Reaktionen durch die Differentialthermoanalyse verwenden.

Резюме. — В данной части II для случая превращений, заключающихся в изменении фазы (плавление, затвердевание) аллотропном изменении и дисмутации без изменения массы, введено теоретическое уравнение изменения температуры  $\Delta T = f[\theta, \alpha(t)]$ , где  $\theta$  является постоянной скоростью нагрева,  $\alpha(t)$  — параметр, зависящий от времени, описывающий развитие превращения в течение эксперимента. Показано как можно изменить эти соотношения в случае реакций обратных тем, которые были изучены без изменения массы. Установлены теоретически некоторые особенности функции  $\frac{d}{dt} \Delta T$ ; одна из этих особенностей использована в расчетах при изучении кинетики некоторых гетерогенных реакций.