

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET CINETIQUE DE REACTION

III. SURFACE DES PICS D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET APPLICATIONS

K. TRAORE

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

(Reçu le 22 mars 1971)

It is shown how the heat of fusion (or solidification), and sometimes the specific heat, can be calculated from DTA curves. Expressions for the peak areas of DTA curves are also derived from relations presented in Parts I and II. Accuracy and limits of the DTA method for the determination of kinetic parameters and heat of transformation are given.

Dans les deux premières parties [1, 2] intitulées "Equations des courbes d'analyse thermique différentielle", nous avons établi les équations des courbes d'ATD, à savoir:

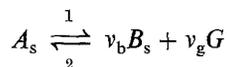
1. Transformations hétérogènes

a) sans variation de masse (fusion, solidification) d'équation de réaction

$$A_s \rightarrow A_L$$

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

b) avec variation de masse, d'équation de réaction



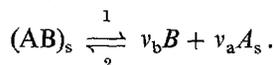
Selon le sens 1:

$$\Delta T = \frac{-\lambda_r \theta (\phi - 1)}{\sigma} g'(\alpha_0) J_1 + \frac{q}{c_a (\phi - 1)} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi} \quad (2)$$

Selon le sens 2:

$$\Delta T = \frac{-\lambda_r \theta (1 - \phi_2)}{\sigma} g'(\alpha_0) J_1 + \frac{q}{c_a (1 - \phi_2)} \text{Log} \frac{(1 - \phi_2)\alpha + \phi_2 + \delta}{1 + \delta} \quad (3)$$

2. Transformations homogènes (sans variation de masse) d'équation de réaction



Selon le sens 1:

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{R_{ab} c_{ab}(\delta + 1)} \quad (4)$$

Selon le sens 2:

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{c_{ab}(\delta + \phi)} \quad (5)$$

Dans ces relations et ces équations de réaction, l'indice s indique qu'il s'agit d'un composé dans la phase solide, l'indice L , d'un composé dans la phase liquide, le composé dans la phase gazeuse étant désigné par la lettre G ; ν_a et ν_b sont des coefficients stœchiométriques; α désigne le rapport $\frac{x}{C_a^\infty}$, x désignant selon les cas la diminution ou l'augmentation de masse lors de la transformation étudiée et C_a^∞ désignant la valeur de x à la fin de la transformation;* q représente la variation de la chaleur de transformation Q par unité de perte (ou d'augmentation) de masse, soit $q = \frac{\partial Q}{\partial x}$; c_a et c_{ab} désignent les chaleurs spécifiques des composés A et AB ; Θ la vitesse de chauffe, ou de refroidissement selon le cas, du four de l'analyseur thermique différentiel;** $g(\alpha_0)$ et $g'(\alpha_0)$ sont des valeurs particulières des expressions $\frac{1}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1}$ et $\frac{1}{\alpha(\phi_2 + 1) + \delta + \phi_2}$ respectivement, pour $\alpha = \alpha_0$, α_0 étant une valeur comprise entre 0 et 1; $g'(\alpha_0)$ et $g(\alpha_0)$ sont elles-mêmes comprises entre les limites inférieures et supérieures des expressions ci-dessus, lorsque α varie de 0 à 1. ϕ , ϕ_2 , δ et σ sont des constantes sans dimension dont les grandeurs dépendent des chaleurs spécifiques des composés utilisés, et des récipients qui les contiennent, de leur masse, et, pour σ , des caractéristiques électriques et géométriques du four.*** Enfin, nous avons posé:

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

L'une des utilisations entre autres de l'analyse thermique différentielle est la détermination des chaleurs de transformation; les relations obtenues dans le cas des réactions de changement de phase étant particulièrement simples, (relation 1) on peut, sans trop de mal, déterminer cette chaleur de transformation (chaleur de fusion ou de solidification). Et c'est par là que nous commencerons cette étude.

* Dans le cas des transformations homogènes (relation (4) et (5)), x représentera la masse de A_s formée et si on désigne par C_{ab}^0 , $[A_s]$ et $[AB]$ la prise initiale en $(AB)_s$, les masses atomiques ou moléculaires de A_s et $(AB)_s$ respectivement, on a $C_{ab}^\infty = \frac{\nu_a[A_s]}{[AB]} C_{ab}^0$.

** Théoriquement on peut imposer des vitesses de chauffe et de refroidissement différentes. Mais en pratique, il est plus indiqué de les prendre égales en valeur absolue.

*** Leur expression est donnée dans la première partie de ce travail [1].

Détermination des chaleurs de fusion (ou de solidification)

Rappelons que ρ est défini par la relation

$$dQ_f = \rho \theta dt \quad (6)$$

dQ_f étant la quantité de chaleur fournie par le four dans l'intervalle de temps dt ; de même, par définition,*

$$\sigma = \frac{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}}{\rho} \quad (7)$$

M_r, c_r et M_{rc}, c_{rc} désignant les masses et chaleurs spécifiques de la substance de référence et du creuset qui la contient. La relation de définition de ρ permet, sinon son calcul théorique, du moins sa détermination expérimentale. Ce point sera précisé ultérieurement.

De la relation (1), et compte tenu des relations (6) et (7), on tire

$$d(\Delta T) = \frac{\lambda_1 \theta \rho dt}{\rho \sigma} = \frac{\lambda_1 dQ_f}{\rho \sigma} \quad (8a)$$

D'où

$$\lambda_r \Delta Q_f = \rho \sigma \Delta T \quad (8b)$$

Dans la relation (8b) on a $\Delta T = T_1 - T_{rf}$, en désignant par $T_1 = 1$ la température de transformation, qui est fixe, et T_{rf} la température du système de référence à la fin de la transformation.

Rappelons que λ et λ_r désignent la fraction de la quantité de chaleur dQ_f fournie par le four et effectivement absorbée par le système étudié et le système de référence respectivement. Si on a $\lambda \simeq \lambda_r$, alors, au cours de la transformation, on peut écrire, pour le système étudié:

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

puisque la transformation est isotherme. La chaleur de la transformation ΔQ_1 est alors donnée par

$$\Delta Q_1 = -\lambda_r \Delta Q_f = -\rho \sigma (T_1 - T_{rf})$$

Il est encore plus simple de procéder à une détermination relative de cette chaleur de transformation. On désignera par L la longueur représentant ΔT (Fig. 1). En opérant sur une substance de chaleur de fusion connue, on aura à partir de la relation (8b):

$$\Delta Q_{L0} = \rho \sigma \Delta T = KL_0$$

* Voir la première partie de ce travail intitulée I. Généralités. Equation des courbes d'ATD.

En opérant dans les mêmes conditions et sur une même masse de substance dont on veut déterminer la chaleur de fusion on aura

$$\Delta Q_L = KL.$$

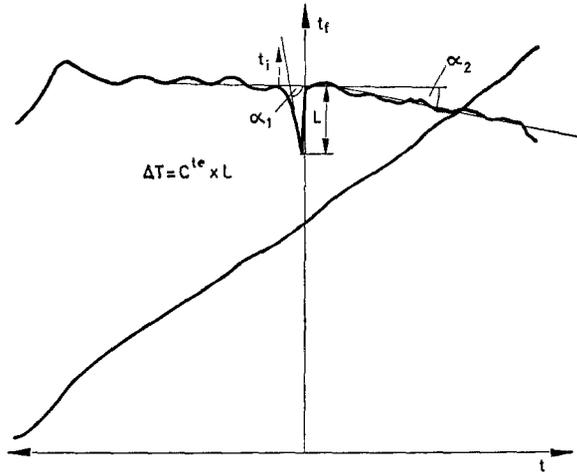


Figure 1. Fusion de KCl; creusets en platine. Substance de référence: alumine; masse creusets: 2.3540 g; prise KCl: 0.2016 g; prise alumine: 0.2000 g; vitesse de chauffe: 5°C/mn

De ces deux relations on tire:

$$\Delta Q_L = \frac{L}{L_0} \Delta Q_{L0} \quad (9)$$

Les mesures de chaleurs de fusion se ramènent ainsi à des mesures de longueurs.

Détermination de chaleurs spécifiques

On peut à partir des mêmes courbes d'ATD, procéder à des déterminations de chaleur spécifique.

A la fin de la transformation en effet, si on désigne par C_a^0 la prise initiale ($C_a^0 = C_a^\infty = C_1$, C_1 étant la masse de la substance dans la phase 1, et étant donné qu'il n'y a pas variation de masse) la courbe d'ATD vérifiera la relation*

$$d(\Delta T) = \rho \Theta dt \left[\frac{\lambda}{C_a^0 c_1 + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} \right]$$

que nous pouvons écrire, en posant $\sigma_s = \frac{C_a^0 c_1 + M_c c_c}{\rho}$

* Voir la deuxième partie de ce travail intitulée: II. Equations des courbes d'ATD [2].

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{\theta \lambda'_i}{\sigma_s} - \frac{|\theta \lambda_r}{\sigma} = \text{tg } \alpha_2 \quad (\text{Voir fig. 1}) \quad (10)$$

Par ailleurs, on a d'après la relation (1)

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{|\lambda_r \theta}{\sigma} = \text{tg } \alpha_1 \quad (\text{Voir fig. 1}) \quad (11)$$

Si, comme nous l'avons supposé, $\lambda_r \simeq \lambda$, des relations (10) et (11) on tire

$$\sigma_s = \frac{\sigma \text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_1 + \text{tg } \alpha_2} = \frac{C_a^0 c_1 + M_c c_c}{\rho}$$

A partir de ces dernières relations, on obtient pour expression de la chaleur spécifique du produit A dans la phase 1:

$$c_1 = \frac{\sigma \rho \text{tg } \alpha_1}{C_a^0 (\text{tg } \alpha_1 + \text{tg } \alpha_2)} - \frac{M_c c_c}{C_a^0} = \frac{K \text{tg } \alpha_1}{C_a^0 (\text{tg } \alpha_1 + \text{tg } \alpha_2)} - \frac{M_c c_c}{C_a^0} \quad (12)$$

Ainsi les relations (12) permettent à partir de la courbe d'ATD obtenue dans le cas de changement de phase sans variation de masse, la détermination de la chaleur spécifique d'une des phases c_1 , si on connaît ρ , ou, moyennant un étalonnage de l'appareillage, K .

Remarques:

1. Une source d'erreur lors des calculs précédents provient du fait que ρ ne peut être supposé constant dans un grand intervalle de temps. En effet, l'énergie W dissipée par effet joule s'écrit

$$W = Ri^2 t = JQ_f$$

relation dans laquelle R est la résistance du four, i , l'intensité du courant électrique, t le temps et J l'équivalent mécanique de la chaleur.

Par différentiation, on obtient, si on suppose R constant:

$$dQ_f = \frac{1}{J} \left[2Rit \frac{di}{dt} + Ri^2 \right] dt$$

En comparant avec la relation (6) il vient

$$\rho \theta = \frac{Ri^2}{J} \left[3 \frac{t}{i} \frac{di}{dt} + 1 \right]$$

que nous écrirons sous la forme:

$$\rho \theta = \frac{Ri^2}{J} \left[2 \frac{d \log i}{d \log t} + 1 \right]$$

La vitesse de chauffe Θ étant maintenue constante grâce à un système de programmation adéquat, supposer ρ constant revient à supposer que pendant le temps que dure la transformation, l'intensité varie peu, de telle sorte que l'on ait

$$2 \, d \log i \ll d \log t$$

S'il en est ainsi, et expérimentalement il en est souvent ainsi, on pourra prendre

$$\rho \simeq \frac{Ri^2}{J\theta}$$

Dans cette dernière relation, on pourra prendre pour valeur de R et de i leur valeur moyenne durant l'intervalle de temps que dure la transformation considérée.

En pratique, il suffira de prendre ces valeurs à la température du four au sommet du pic d'ATD.

2. Dans tout ce qui précède, nous avons supposé qu'il n'y avait d'autres brusques discontinuités dans les variations des chaleurs spécifiques que celle due au phénomène de fusion (ou de solidification). Ne sont concernés donc que des phénomènes de fusion (ou de solidification) franche.

Nous voyons ainsi que dans le cas de fusion et de solidification, les courbes d'ATD à elles seules permettent la détermination des chaleurs de fusion (ou de solidification), et des chaleurs spécifiques. Mais on ne doit pas perdre de vue le fait que les méthodes ci-dessus exposées sont loin d'être précises. Néanmoins, dans les cas où on peut se contenter de la valeur approchée de ces quantités, les méthodes d'analyse thermique différentielle peuvent être d'une certaine utilité.

Nous allons dans ce qui suit nous attacher à établir les expressions des surfaces des pics d'analyse thermique différentielle.

Expressions des surfaces des pics d'ATD

a) Cas de la fusion (ou de la solidification)

Là aussi nous commencerons par le cas le plus simple: celui de la fusion (ou de la solidification). En appelant da l'élément d'aire de la surface du pic, on a à partir de la relation (1):

$$da = \Delta T \cdot dt = \frac{\lambda_r \theta}{\sigma} t \, dt$$

D'où on tire:

$$A = \int_{t_1}^{t_f} da = \frac{\lambda_r \theta}{\sigma} \int_{t_1}^{t_f} t \, dt$$

Soit finalement

$$A = \frac{\lambda_r \theta}{2\sigma} (t_f^2 - t_1^2) \quad (13)$$

Dans la relation (13), A désigne la "surface" du pic, cette surface étant exprimée en degrés Celsius-seconde; t_f et t_i désignent respectivement le temps de fin et de début de la fusion (Fig. 1).

L'expression (13) d'après nous, présente peu d'intérêt dans le cas général. Si, dans certains cas particuliers, on connaissait λ_r , elle pourrait servir à déterminer avec une bonne précision ρ .

Aussi passerons-nous à l'étude des autres cas.

b) Transformations hétérogènes avec variation de masse

Nous avons vu que dans ces cas ΔT était donné par les relations (2) et (3). Nous rappelons que ces relations ne sont valables que durant l'intervalle de temps que dure la transformation. Ces relations étant de même forme nous nous contenterons d'étudier seulement la première d'entre elles. Les conclusions que nous en tirerons s'appliqueront à la deuxième relation, et les résultats s'adapteront facilement.

Remarquons d'abord que le deuxième membre de la relation (2) comporte deux termes que nous allons examiner successivement.

Etude du premier terme: Nous désignerons ce terme par ΔT_1 , soit $\Delta T_1 = \frac{-\lambda_r \theta (\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0) J_1$. Ce terme est indépendant de q , chaleur de transformation

par unité de masse de la transformation considérée. Il ne dépend que de la vitesse de chauffe (θ), des chaleurs spécifiques des composés en présence lors de la transformation (ϕ), de la masse, de la chaleur spécifique du système de référence et des caractéristiques du four (σ),* et enfin, de la cinétique et de la nature de ladite transformation ($J_1 = \int_t^t \alpha dt$, δ et $g(\alpha_0)$).

Autrement dit, c'est la partie de la variation de la température différentielle (ΔT) due uniquement à l'apport de chaleur par le four de l'appareil d'ATD et à la variation de masse du système étudié ($\alpha = \frac{x}{C_a^\infty}$), pendant l'intervalle de temps que dure la transformation ceci; si on suppose que les autres grandeurs (chaleurs spécifiques σ et ρ) restent constantes pendant cet intervalle.

Le terme α sous l'intégrale est une fonction de la température et du temps. On peut par des considérations théoriques, et moyennant certaines hypothèses sur le déroulement de la réaction considérée, avoir son expression [3-7]. C'est ainsi que l'on trouve dans la littérature plusieurs formules théoriquement établies,

* Rappelons en effet que l'on a $\phi = \frac{R_b c_b + R_g c_g}{R_a c_a}$, avec $R_a = \frac{[A_s]}{\nu_g [G]}$, $R_b = \frac{\nu_b [B_s]}{\nu_g [G]}$ et $R_g = \frac{\nu_g [G]}{\nu_g [G]} = 1$, les lettres entre crochets symbolisant les masses moléculaires; σ est donné par la relation (7); et on a $\delta = \frac{M_c c_c}{C_a^\infty c_a}$ où M_c désigne la masse du creuset contenant la substance étudiée.

et plus ou moins bien vérifiées par l'expérience. Il arrive même des fois qu'une même expérience vérifie plusieurs de ces formules [3].

L'habitude néanmoins a été prise de considérer, par analogie sans doute avec les réactions nucléaires, que la masse de produit transformée par unité de temps est proportionnelle à une puissance de la masse de produit non transformée d'une part, et que d'autre part le coefficient de proportionnalité comporte un facteur exponentiel, ne dépendant que du temps, que multiplie un facteur dit facteur de fréquence; ceci se traduira ici par les relations

$$\frac{dx}{dt} = Z_0' e^{\lambda t - \frac{U}{RT}} (C_a^\infty - x)^n \quad (14a)$$

ou encore
$$\frac{d\alpha}{dt} = Z_0 e^{\lambda t - \frac{U}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (14b)$$

avec $Z_0 = Z_0'(C_a^\infty)^{n-1}$.

Dans les relations (14a) et (14b), T est la température de la substance étudiée. Si, comme nous l'avons supposé, cette température est une fonction linéaire du temps ($T \simeq T_0 + b\theta t$), on en tire

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{Z_0}{b\theta} e^{-\frac{U}{RT}} dT \quad (15)$$

De la relation (15) on tire par intégration, pour $n \neq 1$

$$(1 - \alpha)^{1-n} = 1 - \frac{(1 - n)Z_0}{b\theta} [I(T) - I(T_i)] \quad (16)$$

et pour $n = 1$

$$(1 - \alpha) = e^{-\frac{Z_0}{b\theta} [I(T) - I(T_i)]} \quad (17)$$

avec
$$I(T) = \int_0^T e^{-\frac{U}{RT}} dT$$

Dans le cas qui nous préoccupe pour l'instant, quelque soit la forme de la fonction $\alpha(t)$, sa limite supérieure est 1. D'où, en remplaçant, dans l'expression de J_1 , $\alpha(t)$ par cette limite supérieure, nous aurons la limite supérieure de la valeur du terme ΔT_1 , soit, après intégration

$$\Delta T_1 = \frac{-\lambda_r \theta (\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0) [t_f - t_i] \quad (18)$$

Autrement dit, lors de la détermination des chaleurs de transformation par mesure des surfaces des pics d'ATD, le coefficient de proportionnalité, expéri-

mentalement déterminé par étalonnage, dépendra de la nature de la substance échantillon choisie.* l'expression de ce coefficient comportera en effet les termes ϕ , σ et $g(\alpha_0)$ qui varient, en général, d'un échantillon à l'autre. Il y a donc nécessité de préciser chaque fois la nature de la substance échantillon.

Enfin, le premier terme contribuera à la surface A du pic par une quantité A_1 donnée par la relation

$$A_1 = \int_{t_i}^{t_f} \Delta T_1 dt = \frac{-\lambda_r \theta (\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0) [t_f - t_i]^2 \quad (19)$$

Etude du second terme: soit

$$\Delta T_2 = \frac{q}{c_a(\phi - 1)} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi}$$

Ce terme contribuera à la surface A par une quantité A_2 donnée par la relation

$$A_2 = \int_{t_i}^{t_f} \Delta T_2 dt = \frac{q}{c_a(\phi - 1)} \int_{t_i}^{t_f} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + 1} dt \quad (20)$$

Si on connaît la fonction $\alpha(t)$, les relations (19) et (20) permettront de déterminer avec précision la chaleur de transformation q . Il n'en est malheureusement pas généralement ainsi. Et le plus souvent, on devra procéder à un étalonnage préalable de l'appareillage. Les résultats ainsi trouvés dépendront, en général, d'une façon plus ou moins importante selon l'importance de A_1 , de la nature de la substance étalon choisie. Nous insistons sur ce point, car il n'a été, à notre connaissance, usqu'à ce jour jamais signalé.

c) Transformations homogènes sans variation de masse

On a vu que l'on avait dans ce cas:

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

La surface du pic d'analyse thermique différentielle sera donnée par l'intégrale

$$A = \int_{t_i}^{t_f} \Delta T dt = \frac{q}{c_{ab}(\delta + 1)} \int_{t_i}^{t_f} \alpha dt = \frac{q}{c_{ab}(\delta + 1)} J_1 \quad (21)$$

* Par substance échantillon, nous entendons une substance donnant lieu à une transformation de chaleur de transformation connue, de préférence dans un domaine de température voisin de celui dans lequel a lieu celle que l'on veut étudier. Il ne faudra pas la confondre avec ce que l'on appelle habituellement substance de référence, qui, elle, doit rester inerte dans les domaines de température considérés.

La relation (21) montre que dans ce cas, l'expression de la surface ne comporte qu'un seul terme; ceci peut limiter la dépendance signalée plus haut entre les valeurs des coefficients d'étalonnage et la nature de la substance échantillon choisie lors de la détermination expérimentale de ces coefficients. Car dans ce cas aussi, à moins de connaître la fonction $\alpha(t)$, on ne peut, en général, pas se passer d'un étalonnage préalable du système d'ATD. On obtient des expressions de surfaces des pics A, tout à fait analogues à celles des relations (20) et (21) à partir des relations (3) et (5). Ceci dit, on utilise très souvent les courbes d'analyse thermique différentielle à la détermination de ce qu'il est convenu d'appeler les constantes cinétiques d'une réaction. Notre propos n'est pas de discuter ici les différentes méthodes proposées. Parmi les plus récentes, nous renvoyons le lecteur aux références citées dans la bibliographie [8–11]. Nous nous bornerons simplement à faire quelques remarques d'ordre général à ce propos.

Cinétique et analyse thermique différentielle

1. Toutes les méthodes — ou presque toutes — supposent une proportionnalité entre l'aire de la surface de la courbe d'ATD et la fraction de produit décomposé. Ceci n'est vrai que dans le cas des relations (4) et (5). Encore faudrait-il tenir compte des approximations faites lors de l'établissement de ces relations.* Pour que cette proportionnalité puisse être considérée comme encore vraie, il faut supposer α petit. Dans ce cas, la relation (2) par exemple pourra s'écrire, avec une bonne approximation, sous la forme:

$$\Delta T \simeq B + \frac{q}{c_a(\delta + \phi)} \alpha$$

2. Pour pouvoir déterminer la valeur numérique de ces constantes cinétiques, il faut se donner la forme de la fonction $\alpha(t)$, ou au moins, celle de la fonction $\frac{d\alpha}{dt} = f[\alpha, T(t)]$, comme on le fait le plus souvent.

Ce fait oblige déjà à beaucoup de circonspections quant à la signification profonde de ces constantes cinétiques, puisqu'on se les donne soi-même comme constantes précisément en se donnant les fonctions $\alpha(t)$ ou $f(\alpha, T(t))$. Pour ce qui est des valeurs numériques de ces constantes, pour les obtenir, on passe, pour plus de commodité, au logarithme des quantités expérimentalement mesurées. Ceci a l'inconvénient d'augmenter l'imprécision sur les constantes ainsi déterminées. C'est ainsi qu'il arrive qu'à partir de relations différentes [8], on puisse trouver des valeurs d'énergie d'activation, malgré tout, concordantes, pour une réaction donnée.

* Voir la deuxième partie [2] de ce travail intitulée: Analyse thermique différentielle et cinétique chimique. II. Equation des courbes d'ATD.

En conclusion, si l'étude théorique des équations des courbes et des surfaces d'ATD, faite ici d'une manière un peu plus détaillée que de coutume, montre que celles-ci peuvent, dans certains cas, servir à la détermination des grandeurs thermiques (chaleurs spécifiques, chaleur de transformation thermique, etc . . .), il apparaît qu'elles sont d'une moins grande utilité pour l'étude cinétique des transformations.

*

Bibliographie

1. K. TRAORÉ, *J. Thermal Anal.*, 4 (1972) 19.
2. K. TRAORÉ, *ibid.*, 4 (1972) 123.
3. P. GIBART, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 70.
4. V. I. ARKAROV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 16 (1955) 40.
5. M. AVRAMI, *J. Phys. Chem.*, 7 (1939) 1103; 8 (1940) 212; 9 (1941) 177.
6. G. PANNETIER et P. SOUCHAY, *Cinétique Chimique*, Masson et C^o Ed., Paris, 1964, p. 327.
7. P. W. W. JACOB et F. C. TOMPKINS, *Chemistry of the Solid State*, Ed. Garner, London, Butterworth Scientific Publication, 1955, 184.
8. G. BERGGREN, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 265.
9. D. FATŮ, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 285.
10. L. G. BERG et V. R. EGUNOV, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 5.
11. F. ŠKVÁRA et V. ŠATAVA, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 325.

RÉSUMÉ — On montre tout d'abord comment les courbes d'analyse thermique différentielle peuvent servir à déterminer des chaleurs de fusion (ou de solidification), et dans certains cas, des chaleurs spécifiques. On établit ensuite l'expression de la surface des pics d'analyse thermique différentielle à partir des relations établies dans les deux premières parties. Enfin, on montre les limites des possibilités de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des paramètres cinétiques et des chaleurs de transformation.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde gezeigt, wie sich DTA-Kurven zur Bestimmung von Schmelz- (Erstarrungs-) wärmen und, in gewissen Fällen, von spezifischen Wärmen verwenden lassen. Mit Hilfe vorgegebener Gleichungen wurden Spitzenflächen von DTA-Kurven ermittelt. Es wurde weiterhin auf die Grenzen der Anwendbarkeit der DTA-Methode zur Bestimmung von kinetischen Parametern und Umwandlungswärmen hingewiesen.

Резюме — Дано описание расчета тепла ассоциации (или затвердевания), а иногда и удельной теплоты по дифференциальным термоаналитическим кривым. Выражения площади пиков дифференциальных термоаналитических кривых также дифференцированы по соотношениям, выведенным в части I и II. Приведены точность и границы термоаналитического метода для определения кинетических параметров и теплоты превращений.