

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE CINETIQUE DES DECOMPOSITIONS
ENDOTHERMIQUES DANS DES SYSTEMES SOLIDE-GAZ, A L'AIDE
DES DONNEES THERMOGRAVIMETRIQUES

I. G. MURGULESCU, D. FĂTU et E. SEGAL

Chaire de Chimie Physique II, Université de Bucarest, Roumanie

(Reçu le 4 février 1969)

Kinetic parameters were determined for the decomposition reactions of some complexes of cobalt, nickel, manganese, copper and cadmium halides and pseudohalides with ammonia, pyridine and substituted pyridines. For the zero order reactions, the values of the pre-exponential factors calculated assuming as limiting step the diffusion of the volatile component through the layer of the decomposed substance, are in satisfactory agreement with the experimental values.

Dans quelques travaux précédents [1—6], nous avons présenté les résultats obtenus en étudiant du point de vue cinétique certaines décompositions endothermiques dans des systèmes solide-gaz pour des conditions isothermiques. Pour élargir le domaine de température, dans le but de mettre en évidence les étapes intermédiaires de ces décompositions, inaccessibles ou difficilement accessibles aux études isothermiques, nous avons eu recours à des procédés thermogravimétriques. Les méthodes choisies, celles de Freeman—Carroll [7] et de Coats—Redfern [8] sont d'après nous d'une part, les plus exactes et d'autre part, s'adaptent le plus facilement à la technique dérivatographique dont nous disposons.*

La méthode Freeman—Carroll, dans sa forme habituelle, ne permet point le calcul des facteurs préexponentiels des constantes cinétiques. Pour les déterminer, nous avons proposé une méthode approximative, basée sur les considérations suivantes:

La vitesse de l'élimination du composant volatil résulte de la formule:

$$\frac{dw}{dt} = k w_r^n \quad (1)$$

où w et w_r représentent les quantités de composant volatil éliminé et résiduel au moment t .

Dans ces conditions, s'il y a une différence entre la température de l'échantillon soumis à la décomposition et celle du four, la vitesse de l'échauffement peut être exprimée par la relation:

$$a = \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (2)$$

* Nous avons utilisé un dérivatographe MOM Budapest, type Paulik, Paulik, Erdey.

d'autant plus exacte que l'intervalle de temps Δt est plus réduit. Si, dans l'équation (1), on remplace la variable temps par la température déduite de l'équation (2), on obtiendra:

$$a \frac{dw}{dT} = k w_r^n \quad (3)$$

Le quotient différentiel $\frac{dw}{dT}$ peut être considéré égal à $\frac{\Delta w}{\Delta T}$ si l'intervalle de température est assez petit, ou bien, s'il est possible d'évaluer des intervalles de plus en plus réduits de température, on peut tenter une approximation graphique plus précise, en représentant les valeurs du rapport des différences finies $\frac{\Delta w}{\Delta T}$ en fonction de ΔT et en extrapolant pour $\Delta T \rightarrow 0$. On évalue aisément la constante "a" grâce à la courbe température-temps. Etant donné qu'on peut déterminer "n" à l'aide de la formule Freeman—Carroll, on dispose de tous les éléments nécessaires et suffisants pour calculer la constante "k" de l'équation (3). Connaissant la valeur de l'énergie d'activation calculée à l'aide de l'équation Freeman—Carroll et utilisant la valeur de k ainsi déduite, on peut facilement déterminer le coefficient préexponentiel de l'équation d'Arrhenius. Si on utilise le même intervalle de température ΔT pour évaluer la constante $a = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ et le quotient différentiel $\frac{dw}{dT} = \frac{\Delta w}{\Delta T}$, l'équation (3) deviendra:

$$\frac{\Delta w}{\Delta t} = k w_r^n \quad (3')$$

La température correspondant à la constante k ainsi déterminée se trouve au milieu de l'intervalle ΔT choisi.

Pour pouvoir comparer les paramètres cinétiques calculés grâce aux deux méthodes, on doit tenir compte du fait que la méthode Coats—Redfern conduit à des facteurs préexponentiels k_α° de dimension $[T]^{-1}$, tandis que la méthode Freeman—Carroll, dans sa forme habituellement utilisée, permet d'obtenir des facteurs préexponentiels k_w° de dimensions $[M]^{-(n-1)}[T]^{-1}$ *. La relation entre k_α° et k_w° peut être déterminée de la façon suivante:

Le rapport entre les vitesses de réaction exprimées sous la forme $\frac{dw}{dt}$ et $\frac{d\alpha}{dt}$ résulte de l'expression:

$$\frac{\frac{dw}{dt}}{\frac{d\alpha}{dt}} = \frac{k_w}{k_\alpha} \left(\frac{w_c - w}{1 - \alpha} \right), \quad (4)$$

* [M] et [T] représentent les notations dimensionnelles pour la masse et le temps.

où k_w et k_α sont les constantes cinétiques correspondant aux deux modalités de définir la vitesse de réaction, et w_c représente la quantité de composant volatil exprimée en unités de masse, qui peut être éliminée du système dans un processus de type $A(s) \rightarrow B(s) + C(s)$. La valeur de α résulte de la formule:

$$\alpha = \frac{w}{w_c} \quad (5)$$

En introduisant dans l'équation (4) la valeur de α ainsi calculée, on obtient:

$$\frac{dw}{d\alpha} = \frac{k_w}{k_\alpha} w_c^n \quad (6)$$

D'autre part:

$$\frac{w_c - w}{w_c} = 1 - \alpha, \quad (7)$$

donc:

$$\frac{dw}{d\alpha} = w_c \quad (8)$$

En comparant les équations (6) et (8), on voit que:

$$\frac{k_w}{k_\alpha} = w_c^{1-n} \quad (9)$$

Etant donné que, par définition:

$$k_w = k_w^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

et

$$k_\alpha = k_\alpha^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)$$

en introduisant ces valeurs dans l'équation (9), on obtient:

$$k_w^0 = k_\alpha^0 w_c^{1-n}, \quad (12)$$

formule qui exprime justement la relation désirée entre k_w^0 et k_α^0 .

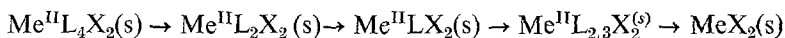
Disposant, d'une part de méthodes convenables pour l'analyse cinétique des réactions endothermiques dans les systèmes solide-gaz et ayant la possibilité, d'autre part, de comparer les résultats ainsi obtenus, nous avons étudié la cinétique de la décomposition de quelques combinaisons complexes des halogénures et des pseudohalogénures de nickel, cobalt, cuivre, manganèse et cadmium avec l'ammoniaque, la pyridine et quelques-uns de ses dérivés monométhylés [9—16].

Les réactions étudiées sont les suivantes:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g})$	I
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$	II
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiCl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$	III
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_{1,2}]\text{Cl}_2(\text{s}) + 3/2 \text{NH}_3(\text{g})$	IV
$\text{NiPyCl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \text{Py}(\text{g})$	V
$\text{NiPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiCl}_2(\text{s}) + 2/3 \text{Py}(\text{g})$	VI
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\beta\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\beta\text{—pic}(\text{g})$	VII
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\beta\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \beta\text{—pic}(\text{g})$	VIII
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\beta\text{—pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \beta\text{—pic}(\text{g})$	IX
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiCl}_2(\text{s}) + 2/3 \beta\text{—pic}(\text{g})$	X
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\beta\text{—pic})_{1/2}\text{Cl}_2 + 1/2 \beta\text{—pic}(\text{g})$	XI
$\text{Ni}(\beta\text{—pic})_{1,2}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiCl}_2(\text{s}) + 1/2 \beta\text{—pic}(\text{g})$	XII
$\text{Ni}(\gamma\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + 3\gamma\text{—pic}(\text{g})$	XIII
$\text{Ni}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\gamma\text{—pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XIV
$\text{Ni}(\gamma\text{—pic})_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiCl}_2(\text{s}) + 2/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XV
$\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{NiPy}_2(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{Py}(\text{g})$	XVI
$\text{NiPy}_2(\text{SCN})_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{Py}(\text{g})$	XVII
$\text{CoPyCl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CoPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \text{Py}(\text{g})$	XVIII
$\text{CoPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CoCl}_2(\text{s}) + 2/3 \text{Py}(\text{g})$	XIX
$\text{Co}(\gamma\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\gamma\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\gamma\text{—pic}(\text{g})$	XX
$\text{Co}(\gamma\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXI
$\text{Co}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\gamma\text{—pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXII
$\text{Co}(\gamma\text{—pic})_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CoCl}_2(\text{s}) + 2/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXIII
$\text{Co}(\gamma\text{—pic})_4\text{I}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\gamma\text{—pic})_2\text{I}_2(\text{s}) + 2\gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXIV
$\text{Co}(\beta\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\beta\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\beta\text{—pic}(\text{g})$	XXV
$\text{Co}(\beta\text{—pic})_4\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\beta\text{—pic})_2\text{Br}_2(\text{s}) + 2\beta\text{—pic}(\text{g})$	XXVI
$\text{Co}(\beta\text{—pic})_4\text{I}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Co}(\beta\text{—pic})_2\text{I}_2(\text{s}) + 2\beta\text{—pic}(\text{g})$	XXVII
$\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{Py}(\text{g})$	XXVIII
$\text{MnPy}_4(\text{SCN})_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnPy}_2(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{Py}(\text{g})$	XXIX
$\text{MnPy}_2(\text{SCN})_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{Py}(\text{g})$	XXX
$\text{MnPy}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnPyCl}_2(\text{s}) + \text{Py}(\text{g})$	XXXI
$\text{MnPyCl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \text{Py}(\text{g})$	XXXII
$\text{MnPy}_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnCl}_2(\text{s}) + 2/3 \text{Py}(\text{g})$	XXXIII
$\text{Mn}(\beta\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\beta\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\beta\text{—pic}(\text{g})$	XXXIV
$\text{Mn}(\beta\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\beta\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \beta\text{—pic}(\text{g})$	XXXV
$\text{Mn}(\beta\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\beta\text{—pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \beta\text{—pic}(\text{g})$	XXXVI
$\text{Mn}(\beta\text{—pic})_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnCl}_2(\text{s}) + 2/3 \beta\text{—pic}(\text{g})$	XXXVII
$\text{Mn}(\gamma\text{—pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\gamma\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXXVIII
$\text{Mn}(\gamma\text{—pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XXXIX
$\text{Mn}(\gamma\text{—pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Mn}(\gamma\text{—pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XL
$\text{Mn}(\gamma\text{—pic})_{2,3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{MnCl}_2(\text{s}) + 2/3 \gamma\text{—pic}(\text{g})$	XLI

$\text{CuPy}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CuPyCl}_2(\text{s}) + \text{Py}(\text{g})$	XLII
$\text{CuPyCl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CuPy}_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \text{Py}(\text{g})$	XLIII
$\text{CuPy}_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CuCl}_2(\text{s}) + 2/3 \text{Py}(\text{g})$	XLIV
$\text{Cu}(\beta\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\beta\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \beta\text{-pic}(\text{g})$	XLV
$\text{Cu}(\beta\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	XLVI
$\text{Cu}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CuCl}_2 + 2/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	XLVII
$\text{Cu}(\gamma\text{-pic})_3\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\gamma\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	XLVIII
$\text{Cu}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \gamma\text{-pic}(\text{g})$	XLIX
$\text{Cu}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cu}(\gamma\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \gamma\text{-pic}(\text{g})$	L
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})_4\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\beta\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LI
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\beta\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \beta\text{-pic}(\text{g})$	LII
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LIII
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdCl}_2(\text{s}) + 2/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LIV
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_{3,55}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 1,55 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LV
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s}) + \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LVI
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LVII
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdCl}_2(\text{s}) + 2/3 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LVIII
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\alpha\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s}) + 1/3 \alpha\text{-pic}$	LIX
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})_{2/3}\text{Cl}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdCl}_2(\text{s}) + 2/3 \alpha\text{-pic}(\text{g})$	LX
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_4\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})_2\text{Br}_2(\text{s}) + 2 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LXI
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_2\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s}) + \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LXII
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\gamma\text{-pic})_{2/3}\text{Br}_2(\text{s}) + 1/3 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LXIII
$\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_{2/3}\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdBr}_2(\text{s}) + 2/3 \gamma\text{-pic}(\text{g})$	LXIV
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})_{1,85}\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\alpha\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s}) + 0,85\alpha\text{-pic}(\text{g})$	LXV
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdBr}_2(\text{s}) + \alpha\text{-pic}(\text{g})$	LXVI
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})_{1,93}\text{Br}_2$	$\rightarrow \text{Cd}(\beta\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s}) + 0,93 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LXVII
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Br}_2(\text{s}) + 1/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LXVIII
$\text{Cd}(\beta\text{-pic})_{2/3}\text{Br}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdBr}_2(\text{s}) + 2/3 \beta\text{-pic}(\text{g})$	LXIX
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})_2\text{I}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{Cd}(\alpha\text{-pic})\text{I}_2(\text{s}) + \alpha\text{-pic}(\text{g})$	LXX
$\text{Cd}(\alpha\text{-pic})\text{I}_2(\text{s})$	$\rightarrow \text{CdI}_2(\text{s}) + \alpha\text{-pic}(\text{g})$	LXXI

De l'analyse de cette succession de réactions, il résulte que la décomposition de la majorité des combinaisons complexes du type $\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_4\text{X}_2$, où L représente la pyridine ou la picoline, a lieu en étapes, conformément au schéma suivant:



Avant de présenter les valeurs des paramètres cinétiques, il est utile de mentionner l'influence de la vitesse d'échauffement sur les étapes intermédiaires de quelques-uns des processus de décomposition. Ainsi par exemple, pour une vitesse d'échauffement de $10^\circ/\text{min}$, la décomposition de la diammine du chlorure de nickel jusqu'à la halogénure anhydre a lieu en deux étapes (II et III), en passant par la monoammine; pour une valeur réduite de la vitesse d'échauffement ($2^\circ/\text{min}$),

Tableau 1

Réaction	n	Méthode Freeman-Carroll		n	Méthode Coats-Redfern		k_w^0 ($g^{1-n} \cdot s^{-1}$) calc.
		E	k		E	k_w^0	
		(Kcal/mol)	($g^{1-n} \cdot s^{-1}$)		(Kcal/mol)	($g^{1-n} \cdot s^{-1}$)	
I	0	12.00	$\sim 10^2$	0	14.40	$1.10 \cdot 10^3$	$4.46 \cdot 10^3$
II	0.2	46.00	$6.83 \cdot 10^{13}$	—	—	—	—
III	0.5	30.00	$1.42 \cdot 10^8$	—	—	—	—
IV	—	—	—	1	37.00	$1.20 \cdot 10^9$	—
V	0	62.00	$5.00 \cdot 10^{18}$	0	56.00	$3.72 \cdot 10^{17}$	$1.27 \cdot 10^3$
VI	1	67.00	$5.92 \cdot 10^{21}$	1	64.00	$5.27 \cdot 10^{20}$	—
VII	0.5	18.80	$5.15 \cdot 10^{10}$	0.5	19.20	$2.05 \cdot 10^8$	—
VIII	0.65	20.60	$2.83 \cdot 10^9$	0.65	21.60	$1.41 \cdot 10^9$	—
IX	0.70	60.4	$2.05 \cdot 10^{24}$	0.70	60.30	$4.00 \cdot 10^{23}$	—
X	1	37.3	$6.48 \cdot 10^{13}$	1	37.50	$2.63 \cdot 10^{12}$	—
XI	1	39.6	$3.25 \cdot 10^{13}$	1	37.90	$1.42 \cdot 10^{14}$	—
XII	1	39.6	$3.25 \cdot 10^{13}$	1	40.30	$1.32 \cdot 10^{13}$	—
XIII	0.3	14.60	$3.03 \cdot 10^8$	0.3	15.90	$2.72 \cdot 10^6$	—
XIV	0.4	43.60	$6.86 \cdot 10^{16}$	0.4	44.20	$1.08 \cdot 10^6$	—
XV	1	45.70	$4.36 \cdot 10^{14}$	1	44.90	$2.62 \cdot 10^{15}$	—
XVI	0	20.00	$1.33 \cdot 10^6$	0	20.00	$1.91 \cdot 10^7$	$3.00 \cdot 10^3$
XVII	1	27.00	$1.10 \cdot 10^8$	1	23.00	$7.90 \cdot 10^9$	—
XVIII	0.9	57.18	$3.10 \cdot 10^{21}$	0.9	59.47	$6.00 \cdot 10^{22}$	—
XIX	1	68.90	$7.30 \cdot 10^{23}$	1	68.60	$1.80 \cdot 10^{24}$	—
XX	0	20.50	$6.68 \cdot 10^6$	0	19.05	$4.40 \cdot 10^5$	$7.67 \cdot 10^2$
XXI	—	—	—	0.3	20.17	$2.34 \cdot 10^7$	—
XXII	—	—	—	0.5	41.16	$1.37 \cdot 10^{15}$	—
XXIII	—	—	—	0.8	39.03	$1.13 \cdot 10^{14}$	—
XXIV	0	16.33	$1.66 \cdot 10^4$	0	17.05	$6.95 \cdot 10^5$	$1.60 \cdot 10^3$
XXV	0	10.52	1.15	0	11.55	3.81	$7.20 \cdot 10^2$
XXVI	—	—	—	0	16.13	$4.45 \cdot 10^5$	—
XXVII	0.3	22.69	$4.60 \cdot 10^{11}$	0.3	23.22	$2.50 \cdot 10^{16}$	—
XXVIII	0	30.19	$8.00 \cdot 10^{12}$	0	32.25	$1.59 \cdot 10^{11}$	$1.27 \cdot 10^3$
XXIX	0	14.18	$1.50 \cdot 10^4$	0	14.28	$2.92 \cdot 10^3$	$3.00 \cdot 10^3$
XXX	—	—	—	0.5	19.60	$9.00 \cdot 10^4$	—
XXXI	1/2	23	$8.13 \cdot 10^6$	1/2	25	$1.67 \cdot 10^7$	—
XXXII	1/2	42	$3.16 \cdot 10^{13}$	1/2	41.6	$8.75 \cdot 10^{13}$	—
XXXIII	1	36	$2.85 \cdot 10^{10}$	1	35	$1.9 \cdot 10^9$	—
XXXIV	0	10.5	$6.46 \cdot 10^2$	0	11.4	4.10^2	$2.12 \cdot 10^3$
XXXV	1/3	18.75	$3.16 \cdot 10^6$	1/3	19.20	$1.31 \cdot 10^7$	—
XXXVI	1/2	34	$2.5 \cdot 10^9$	1/2	33	23.10^{10}	—
XXXVII	2/3	38.4	$5.77 \cdot 10^{10}$	2/3	39.6	$4.34 \cdot 10^{11}$	—
XXXVIII	1/2	16.6	2.10^6	1/2	15.6	$8.6 \cdot 10^5$	—
XXXIX	1/2	19.9	$6.6 \cdot 10^6$	1/2	20.6	$2.17 \cdot 10^5$	—
XL	1/2	42	$5.5 \cdot 10^{11}$	1/2	41	$8.47 \cdot 10^{11}$	—
XLI	1	28.5	$3.89 \cdot 10^7$	1	30	$1.75 \cdot 10^8$	—
XLII	1/2	13.7	$1.18 \cdot 10^3$	1/2	15.1	$1.35 \cdot 10^3$	—
XLIII	1/2	31	$5.6 \cdot 10^9$	1/2	28	$1.12 \cdot 10^9$	—
XLIV	1/2	5.3	6.6	1/2	6.4	$1.07 \cdot 10^{-1}$	—

Tableau 1, cont.

Réaction	n	Méthode Freeman—Carroll		n	Méthode Coats—Redfern		k_w^0 ($g^{1-n} \cdot s^{-1}$) calc.
		E	k_w^0		E	k_w^0	
		(Kcal/mol) ($g^{1-n} \cdot s^{-1}$)			(Kcal/mol) ($g^{1-n} \cdot s^{-1}$)		
XLV	0	18.5	$4.8 \cdot 10^4$	0	18.5	$1.05 \cdot 10^4$	$1.43 \cdot 10^3$
XLVI	1/2	4.1	4.46	1/2	4.57	2.3	—
XLVII	1/2	15.5	$5.8 \cdot 10^2$	1/2	14.4	1.10^2	—
XLVIII	0	9.15	$1.5 \cdot 10^1$	—	—	—	$1.6 \cdot 10^3$
XLIX	0	12.6	$3.8 \cdot 10^3$	0	13.1	$6.25 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3$
L	1/3	20	$3.24 \cdot 10^8$	1/3	19	$1.11 \cdot 10^9$	—
LI	0	14.6	$1.6 \cdot 10^4$	0	13.7	$1.26 \cdot 10^4$	$1.78 \cdot 10^3$
LII	0	25.6	$1.4 \cdot 10^{11}$	0	24.7	$1.1 \cdot 10^{10}$	—
LIII	1/3	29.7	$2.5 \cdot 10^{10}$	1/3	30.6	$1.35 \cdot 10^{11}$	—
LIV	1/2	38	$1.20 \cdot 10^{11}$	1/2	37.5	$1.25 \cdot 10^{11}$	—
LV	0	16	$4.07 \cdot 10^4$	0	16.9	$5.06 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^3$
LVI	1/3	28.3	$3.29 \cdot 10^{10}$	1/3	27.5	$2.42 \cdot 10^9$	—
LVII	1/3	4.58	$2.1 \cdot 10^{-1}$	1/3	4.58	$3 \cdot 10^{-2}$	—
LVIII	1/3	28.8	$7.6 \cdot 10^5$	1/3	28	$5.3 \cdot 10^6$	—
LIX	0	20.6	$4.8 \cdot 10^4$	0	20.2	$2.86 \cdot 10^4$	$1.78 \cdot 10^3$
LX	1/2	26.1	$5.5 \cdot 10^6$	1/2	26.1	$5.4 \cdot 10^6$	—
LXI	0	15.3	$1.59 \cdot 10^4$	0	15.6	$2.49 \cdot 10^4$	$1.78 \cdot 10^3$
LXII	1/2	27.5	$1.13 \cdot 10^9$	1/2	27.0	$3.29 \cdot 10^9$	—
LXIII	1/2	36.8	$1.22 \cdot 10^{10}$	1/2	38.9	$3.60 \cdot 10^{12}$	—
LXIV	1	41.2	$4.2 \cdot 10^{13}$	1	41.2	$5.1 \cdot 10^{13}$	—
LXV	1/2	18	$1.3 \cdot 10^7$	1/2	17	$3.6 \cdot 10^6$	—
LXVI	1/2	23.8	$1.07 \cdot 10^7$	1/2	24.0	$1.18 \cdot 10^4$	—
LXVII	0	20	$3.24 \cdot 10^5$	0	19	$1.03 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^3$
LXVIII	—	—	—	1/3	7.78	$7.3 \cdot 10^{-3}$	—
LXIX	1/2	31	$7 \cdot 10^8$	1/2	30	$1.58 \cdot 10^8$	—
LXX	0	15.5	$3.1 \cdot 10^3$	0	15.5	$1.44 \cdot 10^3$	$1.78 \cdot 10^3$
LXXI	1/2	18.5	$6.03 \cdot 10^4$	1/2	18.5	$6.34 \cdot 10^4$	—

on obtient la réaction IV, avec formation de la sémiammine comme produit intermédiaire. La décomposition de la combinaison complexe mono β -picolinique du chlorure de nickel a lieu dans les étapes IX et X pour une vitesse d'échauffement de $12,4^\circ/\text{min}$. En échauffant la même substance avec une vitesse de $1,35^\circ/\text{min}$, ce sont les réactions XI et XII qui ont lieu.

De même, l'élimination de deux molécules de γ picoline de la combinaison complexe tri- γ picolinique du chlorure de cuivre a lieu en un processus unique (réaction XLVIII) pour une vitesse d'échauffement de $10^\circ/\text{min}$. En réduisant la vitesse d'échauffement jusqu'à $2^\circ/\text{min}$., les deux molécules de γ -picoline s'éliminent séparément.

Les combinaisons complexes du type $\text{NiL}_{2/3}\text{X}_2$ ont été mises en évidence par les auteurs, leur existence étant confirmée par la méthode Debye—Scherer, ainsi que par analyse chimique [17, 18].

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues pour les réactions énumérées sont présentées dans le tableau 1.

En analysant les données présentées, on remarque pour toutes les réactions étudiées une concordance satisfaisante entre les valeurs des paramètres déterminées par les deux méthodes. Pour la réaction I, l'étude cinétique isothermique de la décomposition d'un gramme de poudre en courant d'air a conduit aux résultats suivants¹⁹: $n = 0$, $E = 14,30$ kcal/mol; $k_w^0 = 2,81 \cdot 10^3$ g · s⁻¹.

Pour la même réaction, la valeur du facteur préexponentiel déduite des données thermogravimétriques, recalculée pour une quantité de poudre en grammes, égale à l'unité, est égale à $7,33 \cdot 10^3$ g · s⁻¹. On remarque donc un accord satisfaisant entre les valeurs des paramètres cinétiques déduites par des procédés thermogravimétriques et celles obtenues par des études isothermiques.

La signification cinétique-moléculaire du facteur préexponentiel pour les réactions endothermiques de décomposition correspondant à l'ordre zéro a été établie dans une étude précédente [19]. On a déduit une relation de calcul de la forme:

$$k_w^0 = \frac{1}{\beta} l^2 v \frac{9w_c}{r^2}, \quad (13)$$

où β représente le rapport entre la quantité du composant volatil qui peut être éliminée de la réaction et la quantité de poudre soumise à la décomposition, l —une distance approximée par la valeur moyenne de la constante réticulaire (10 Å), v —la fréquence de vibration des molécules du composant volatil du réseau, couramment évaluée à $v = 6 \cdot 10^{12}$ s⁻¹, r —le rayon moyen des grains cristallins et w_c —la quantité de composant volatil qui peut être éliminée pendant la réaction.

Dans la dernière colonne du tableau 1 se trouvent les valeurs des facteurs préexponentiels calculées d'après la formule (13).

Pour les réactions I, XXIV, XXIX, XLV, XLIX, LI, LIX, LXI, LXX et même XXV, XLVIII, LV, LXVII la concordance peut être considérée satisfaisante en tenant compte des approximations de calcul et des erreurs expérimentales. Dans le cas des réactions XVI et XX, on remarque des différences plus élevées, explicables par le fait que les dimensions des grains cristallins utilisés sont apparentes, ceux-ci étant en réalité des agglomérations de corpuscules de dimensions plus réduites qui, si elles étaient connues, conduiraient à des valeurs plus élevées des facteurs préexponentiels, en accord avec les données expérimentales. Il est plus difficile d'inclure dans cette explication les valeurs des facteurs préexponentiels des réactions V et XXVIII, de beaucoup plus élevées que les valeurs calculées.

En examinant les données du tableau 1, on observe que pour la majorité des cas, à la décomposition en étapes d'une combinaison complexe riche en composant volatil, l'ordre de réaction augmente, ayant des valeurs comprises entre zéro et l'unité. Ainsi, par exemple, l'ordre de réaction varie depuis zéro pour la décomposition de la hexammine du chlorure de nickel jusqu'à 0,2 pour la décomposition de la diammine, et 0,5 pour la décomposition de la monoammine. On présente plus loin une interprétation probable de ce sens de variation de l'ordre de réaction

à mesure qu'augmente le degré de décomposition des substances soumises à la transformation.

Les processus des décompositions endothermiques dans les systèmes solide-gaz sont généralement caractérisés par des ordres de réaction variant entre zéro et l'unité. La littérature spéciale offre de nombreux exemples pour illustrer ces affirmations [20, 21]. Ces valeurs fractionnaires de l'ordre de réaction sont dues au fait que ce n'est pas la réaction chimique proprement dite qui est l'étape limitante, mais les phénomènes de transport du composant volatil à travers le cristal, les phénomènes d'interphase ou les phénomènes de "vaporisation" du composant volatil à la surface libre du cristal. Le phénomène chimique pourrait se manifester dans le cas de la dispersion maximale qui se puisse imaginer — la dispersion moléculaire. Dans ces conditions, l'ordre de réaction devrait être égal à l'unité, étant donné qu'ils'agit d'une décomposition proprement dite. Donc, à mesure que le degré de dispersion augmente, l'ordre de réaction doit aussi augmenter tendant vers l'unité. Dans le cas des réactions étudiées par les auteurs, l'augmentation du degré de dispersion est réalisée justement par la réaction chimique. A chaque étape, le degré de dispersion augmente comme suite de l'élimination du composant volatil et, par suite, l'ordre de réaction varie, atteignant parfois des valeurs égales à l'unité.

La valeur constante de l'ordre de réaction dans le cas des processus XXXI, XXXII, XXXVIII, XXXIX, XL; XLII, XLIII, XLIV, XLVI, XLVII; LI, LII; LVI, LVII, LVIII; LXII, LXIII et LXV, LXVI, s'explique par le fait que l'augmentation de température peut être accompagnée par un phénomène qui empêche l'augmentation du degré de dispersion, c'est-à-dire par la sintérisation. Pour quelques-unes de ces réactions (X, XI, XII, XV et LIV) dont le déroulement est conforme à une équation cinétique correspondant à l'ordre un, les facteurs préexponentiels déterminés expérimentalement sont approximativement égaux à la valeur calculée d'après la théorie des vitesses absolues de réaction [22].

Conclusions

1. On a évalué les paramètres cinétiques pour une série de décompositions endothermiques dans des systèmes solide-gaz en utilisant les méthodes Freeman-Carroll et Coats-Redfern.
2. En confrontant les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par les deux méthodes mentionnées, on a obtenu une concordance satisfaisante.
3. L'ordre de réaction varie entre zéro et l'unité, indiquant une transition du domaine de diffusion au domaine cinétique.
4. Pour les réactions d'ordre zéro, les valeurs des facteurs préexponentiels, calculées en considérant comme étape limitante la diffusion du composant volatil à travers la couche de la substance décomposée, concordent de façon satisfaisante avec celles déterminées expérimentalement.

Bibliographie

1. I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *Analele Univ. "C. I. Parhon"*, București, Seria St. Naturii, 22 (1959) 73.
2. I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *St. Cerc. Chim.*, 4 (1959) 21; *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, 4 (1959) 159.
3. I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *St. Cerc. Chim.*, 7 (1959) 447; *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, 5 (1960) 4.
4. I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *St. Cerc. Chim.*, 10 (1962) 39; *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, 8 (1963) 51.
5. E. SEGAL, *St. Cerc. Chim.*, 11 (1963) 175; *Rev. Chim.*, 8 (1963) 169.
6. E. SEGAL, *St. Cerc. Chim.*, 11 (1963) 307; *Rev. Chim.*, 8 (1963) 177.
7. E. S. FREEMAN et B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
8. A. W. COATS et J. P. REDFERN, *Nature*, 201 (1964) 68.
9. I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 11 (1966) 13
10. I. G. MURGULESCU, E. SEGAL et D. FĂTU, *Rev. Roumaine Chim.*, 11 (1966) 291.
11. E. SEGAL et C. VASILE, *Anal. Univ. București, Seria Chim.*, (1966) 17.
12. N. HURDUC, L. ODOCHIAN, E. SEGAL et I. A. SCHNEIDER, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 237 (1968) 90.
13. E. SCHÖNBERGER, D. FĂTU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim*, 12 (1967) 1205.
14. D. FĂTU et E. I. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim. (sous presse)*.
15. D. FĂTU, SANDA FĂTU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, (sous presse)
16. D. FĂTU, SANDA FĂTU, ANCA TEODORESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim. (sous presse)*.
17. I. G. MURGULESCU, E. SEGAL et D. FĂTU, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 27 (1965) 2677.
18. N. HURDUC, L. ODOCHIAN, I. A. SCHNEIDER et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 11 (1966) 1453.
19. I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 10 (1965) 307.
20. S. J. GREGG et R. I. RAZOUK, *J. Chem. Soc.* (1949) 36; *Chem. Abstr.* 43 (1940) 8816.
21. S. SCRAMOVSKI, R. FÖRSTER et S. F. HÜTTIG, *Z. phys. Chem.*, B.25 (1934) 1.
22. S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, 1941, p. 296.

RÉSUMÉ — On a déterminé les paramètres cinétiques des réactions de décomposition de quelques combinaisons complexes des halogénures et pseudohalogénures de cobalt, nickel, manganèse, cuivre et cadmium, avec l'ammoniaque, la pyridine et des pyridines substituées. Pour les réactions d'ordre zéro, les valeurs des facteurs préexponentiels, calculées en considérant comme étape limitante la diffusion du composant volatil à travers la couche de la substance décomposée, concordent de façon satisfaisante avec celles déterminées expérimentalement.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurden die kinetischen Parameter der Zersetzungsreaktionen einiger Komplexe der Halogenide und Pseudohalogenide von Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer und Kadmium mit Ammoniak, Pyridin und substituiertem Pyridin bestimmt. Bei den Reaktionen von Null-Ordnung zeigten die preexponentiellen Koeffizienten, berechnet, indem für die limitierende Stufe die Diffusion des flüchtigen Bestandteils durch die Schicht der zersetzten Substanz betrachtet wurde, gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Резюме. — Определены кинетические параметры реакций разложения некоторых комплексов галогенидов и псевдогалогенидов кобальта, никеля, марганца, меди, кадмия с аммиаком, пиридином и замещенными пиридинами. Расчитаны величины предэкспоненциальных множителей для реакций нулевого порядка. При расчете предполагалось, что диффузия летучих компонентов через слой разложившегося вещества является определяющим фактором. Экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают с результатами расчетов.