

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET CINETIQUE DE REACTION

I. GENERALITES ET 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)

An equation $\Delta T = f[\Theta, \alpha(t)]$ is derived by averaging some justified approximations for the description of the temperature difference curve of heterogeneous reactions with a solid phase accompanied by a weight loss. Θ is the heating rate and is assumed to be constant, and α is the degree of reaction, a parameter which depends on the time. The equation is suitable for the description of the shapes of experimental DTA curves and their general properties.

Il existe actuellement un grand nombre de travaux sur la théorie et les diverses utilisations de l'analyse thermique différentielle. Le but du présent article n'étant pas de les revoir toutes, nous renverrons à quelques ouvrages et articles spécialisés [1–5]. Ces théories et utilisations peuvent se classer en deux groupes: celles qui ont pour but la seule détermination des chaleurs spécifiques ou des chaleurs de transition [3], et celles dont le but est la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction chimique [1, 2, 4, 5].

Les théories et utilisations du premier groupe sont basées essentiellement sur la considération des divers échanges thermiques lors des processus de transformations allotropiques, et même en l'absence de toute espèce de transformation lorsque le but poursuivi est une détermination de chaleur spécifique. On établit, avec plus ou moins de rigueur, que la surface du pic comprise entre la ligne de base et la courbe d'analyse thermique différentielle est, aux erreurs d'expériences près, et moyennant certaines précautions expérimentales, proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu lors du phénomène thermique étudié [3, 6].

Les théories du deuxième groupe, et les applications qui en découlent, s'attachent à déterminer ce qu'il est convenu d'appeler paramètres cinétiques d'une réaction chimique. Dans ce cas, les choses sont moins simples et nous voulons examiner ici d'un peu plus près les relations déjà établies [1, 2, 4, 5] et celles que l'on peut établir à partir d'un modèle d'expérience théorique très simplifié. Cette simplification fixe tout de suite les limites de notre propos dans cet article et celles des validités des relations qui seront établies. Ces relations auront pour prétention de rendre compte des ordres de grandeur numérique des résultats d'expériences réelles. Il n'empêche qu'elles permettront, du fait des conditions d'existence des fonctions qu'elles comportent et des propriétés de ces fonctions, d'écartier ou non certaines notions ou hypothèses qui semblent comme couler

de source lorsque l'on s'attache à interpréter certains résultats d'expériences, ou bien d'avoir une idée un peu plus claire sur ces notions ou hypothèses.

Choix de paramètres. Dans ce qui suit, nous supposons d'abord avoir affaire à une réaction hétérogène irréversible de décomposition d'un solide A_s donnant pour produits de réaction un autre solide B_s et un gaz G . La réaction pourra s'écrire:



On appellera x un paramètre caractérisant la composition à l'instant t de l'échantillon étudié.

On peut choisir entre autres paramètres, soit la perte de masse due à la décomposition de A_s , soit la concentration de A , à l'instant t . Pour plus de commodité, nous choisirons ici la perte de masse exprimée en gramme, perte que certains appareils permettent de mesurer facilement en même temps que l'on enregistre la courbe d'analyse thermique différentielle.

La vitesse de la réaction (1) sera définie par $\frac{dx}{dt}$. Soit C_a^∞ la valeur de x à l'instant final, ou, mieux, la perte totale à la fin de la réaction. $C_a^\infty - x$ sera proportionnel à la quantité de A_s non encore décomposée. En fonction des coefficients stoechiométriques et masses moléculaires (ou atomiques) 1, ν_g , $[A_s]$ et $[G]$ des composés A_s et G respectivement de la réaction (1), le coefficient de proportionnalité sera donné par $\frac{[A_s]}{\nu_g[G]}$.

D'une façon générale, nous appellerons R_a , R_b et R_g les coefficients tels que $\frac{[A_s]}{\nu_g[G]}$, selon que leur numérateur comporte la masse moléculaire (ou atomique) de A_s , B_s ou G .

Nous appellerons Q la quantité de chaleur dégagée à l'instant t lors de la réaction (1). Ce sera une fonction de la masse du composé A_s décomposée, soit, x désignant la perte à l'instant t , une fonction de $R_a x$. On pourra écrire:

$$dQ = R_a \frac{\partial Q}{\partial x} dx \quad (2)$$

Comme habituellement on désignera par T la température de la substance; θ symbolisera une vitesse de chauffe $\frac{\partial T}{\partial t}$.

On a généralement $T = T(t)$ et la relation (2) s'écrira en toute généralité.

$$dQ = R_a \frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} dt \quad (3)$$

Remarque: A moins d'avoir affaire à des transformations isothermes (fusion d'un solide, solidification d'un liquide . . . par exemple) la température du système réactionnel n'est pas constante du fait précisément du dégagement (ou de l'ab-

sorption) de chaleur accompagnant la réaction. Ceci a pour effet d'augmenter (ou d'abaisser) la température du système réactionnel par rapport, par exemple, à la température de l'enceinte renfermant le système. La température serait constamment égale à celle de l'enceinte si les échanges thermiques entre le système et l'enceinte étaient infiniment rapides, ce qui est souvent difficile, sinon impossible à réaliser.

Ainsi dans la relation (3) la fonction $T = T(t)$ n'aura, en général, rien à voir avec celle, $T_e = T_e(t)$, donnant la température de l'enceinte, qui, elle, pourra être programmée moyennant un montage expérimental plus ou moins coûteux et plus ou moins élaboré.

Bilan thermique: Lors d'une opération d'analyse thermique différentielle, la substance A_s est renfermée dans un creuset (en platine, en silice ou en alumine frittée le plus souvent). Ce creuset plonge dans un four dont on supposera la température parfaitement programmée. Si on néglige la chaleur spécifique des thermocouples en contact avec le creuset (ou en contact avec la substance) et si l'on suppose qu'à chaque instant il y a égalité de température entre le creuset et les substances qu'il contient, la quantité de chaleur dQ accompagnant la réaction étudiée va servir à élever (ou à abaisser) de dT

1. la température du creuset,
2. la température des produits solides A_s et B_s contenus dans le creuset,
3. la température du composé volatil formé G .

Nous désignerons par M_a , M_b , M_g , M_c et c_a , c_b , c_g , c_c respectivement les masses et chaleurs spécifiques de A_s , B_s , G et du creuset.

A un instant t , si x est la perte de masse due à la réaction, on a :

$$\begin{aligned} M_a &= \text{masse de } A_s \text{ non décomposé} = R_a (C_a^0 - x) \\ M_b &= \text{masse de } B_s \text{ formé} = R_b x \\ M_g &= \text{masse de } G \text{ formé} = R_g x^* \end{aligned}$$

Dans une expérience d'analyse thermique différentielle, on compare la température de la substance à étudier à celle d'une autre substance qui ne subit, dans tout le domaine de température exploré, aucune transformation accompagnée d'effet thermique.

Soient M_r , c_r la masse et la chaleur spécifique de cette substance de référence. M_{rc} et c_{rc} la masse et la chaleur spécifique du creuset qui la renferme.

Nous appellerons T_r la température du système de référence (substance et creuset) à l'instant t .

Les deux systèmes sont généralement dans une enceinte chauffante (four) qui fournit ou reçoit** une quantité de chaleur $Q_f = Q_f(t)$.

* On a ici $R_g = 1$. La notation R_g n'est conservée que par souci de symétrie dans les relations à établir.

** C'est le cas des expériences lors desquelles on programme la vitesse de refroidissement du four.

Si on sait parfaitement calculer (ou déterminer) 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" λ et λ_r par la relation

$$dQ_s = \lambda dQ_f$$

pour le système étudié, et

$$dQ_r = \lambda_r dQ_f$$

pour le système de référence.

λ et λ_r sont fonction de la géométrie du four et de celle des deux systèmes, de la position des systèmes dans le four, de l'atmosphère régnant dans l'enceinte du four etc. . . .

En général ils sont plus petits que l'unité, et dans les conditions expérimentales habituelles, très peu différents l'un de l'autre. Ceci dit, tout ce qui va suivre suppose que l'on opère toujours à la pression atmosphérique et qu'à chaque instant l'équilibre thermique est réalisé dans chaque système.

Nous n'envisagerons dans cette première partie que deux cas: celui où aucune transformation suivie d'effet thermique n'a lieu et celui où il y a une transformation suivie d'effet thermique et de perte de masse. Dans les articles suivants nous examinerons le cas des transformations avec et sans augmentation de masse.

1er cas: Il ne se passe dans les deux systèmes aucune transformation suivie d'effet thermique.

Dans un intervalle de temps dt le système de référence aura reçu du four une quantité de chaleur $dQ_r = \lambda_r dQ_f$ et comme il y a équilibre thermique, on aura

$$dQ_r = \lambda_r dQ_f = (M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) dT_r \quad (4a)$$

De même pour le système étudié, nous pouvons écrire

$$dQ_s = \lambda dQ_f = (R_a c_a C_a^\infty + M_c c_c) dT \quad (4b)^*$$

Des relations (4a) et (4b) on tire

$$dT - dT_r = dQ_f \left(\frac{\lambda}{R_a c_a C_a^\infty + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} \right) \quad (5)$$

Définition: On dira que l'ensemble d'analyse thermique différentielle est "équilibré" lorsqu'en dehors de toute transformation thermique on a $dT - dT_r = 0$. Dans ce cas, la "ligne de base" de la courbe d'analyse thermique différentielle sera une droite.

* La relation (4b) telle qu'elle est écrite suppose que le composé A_s est susceptible de subir une transformation chimique avec variation de masse à partir d'une certaine température selon l'équation de réaction (1). Le produit $R_a C_a^\infty$ représente en fait la prise initiale que l'on désignera par la suite C_a^0 . On suppose ainsi que le système se trouve en deçà de la température de transformation.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut que l'on ait

$$\frac{\lambda}{R_a c_a C_a^\infty + M_c c_c} - \frac{\lambda_r}{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}} = 0 \quad (6)$$

Si, par construction, on s'est arrangé à avoir $\lambda = \lambda_r$, cette condition équivaut à

$$R_a c_a C_a^\infty + M_c c_c = M_r c_r + M_{rc} c_{rc} \quad (6a)$$

En fait, si on ne peut pas réaliser rigoureusement la condition (6), on verra, par des exemples numériques, que l'on peut facilement s'en approcher, c'est-à-dire avoir

$$(R_a c_a C_a^\infty + M_c c_c) - (M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) \leq \varepsilon \quad (6b)$$

ε étant un nombre voisin de zéro.

Dans ce qui suit, nous supposons toujours les conditions (6) et (6a) réalisées.

2ème cas: A partir d'un instant t_i , il se passe dans le système étudié une transformation accompagnée d'effet thermique avec variation de masse, selon la réaction (1).

La relation (4a) est toujours valable. La relation (4b) devient

$$dQ_s = \lambda dQ_f + dQ = [R_a c_a (C_a^\infty - x) + x(R_b c_b + R_g c_g) + M_c c_c] dT \quad (7)$$

relation dans laquelle dQ est donnée par la relation (3). De (4a) et (7), on tire, compte tenu des relations (6) et (6a)

$$dT - dT_r = \frac{-\lambda_r x (R_b c_b + R_g c_g - R_a c_a) dQ_f + (M_r c_r - M_{rc} c_{rc}) dQ}{[R_a c_a (C_a^\infty - x) + x(R_b c_b + R_g c_g) + M_c c_c] \cdot (M_r c_r + M_{rc} c_{rc})}$$

$$\text{En posant } \phi = \frac{R_b c_b + R_g c_g}{R_a c_a}, \alpha = \frac{x}{C_a^\infty} \text{ et } \delta = \frac{M_c c_c}{C_a^\infty R_a c_a}$$

il vient

$$dT - dT_r = \frac{-\lambda_r (\phi - 1) \alpha dQ_f}{(M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) [\alpha (\phi - 1) + \delta + 1]} + \frac{1}{R_a c_a C_a^\infty} \cdot \frac{dQ}{[\alpha (\phi - 1) + \delta + 1]} \quad (8)$$

Si on pose $T - T_r = \Delta T$, quantité que l'on enregistre effectivement, il vient

$$d(\Delta T) = \frac{-\lambda_r (\phi - 1) \alpha dQ_f}{(M_r c_r + M_{rc} c_{rc}) [\alpha (\phi - 1) + \delta + 1]} + \frac{1}{R_a c_a C_a^\infty} \cdot \frac{dQ}{[\alpha (\phi - 1) + \delta + 1]} \quad (9)$$

Remarques:

1. Convention de signe: Toute quantité de chaleur absorbée par le système étudié sera comptée positivement et toute quantité de chaleur dégagée par le système sera comptée négativement. Ainsi dans la relation (9), s'il s'agit d'une

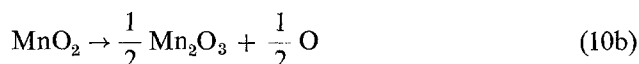
transformation endothermique se produisant lors d'une élévation de température de l'enceinte réactionnelle dQ et λdQ_f seront toutes comptées positivement.

2. Le calcul des valeurs numériques des constantes ϕ , δ , $M_r c_r + M_{rc} c_{rc}$ et $M_c c_c + R_a c_a C_a^\infty$ nous permettra de nous rendre compte de la validité des hypothèses que traduisent les relations 6a et 6b.

Soient les réactions



et



Nous supposons que les creusets utilisés sont identiques et de masses $M_c = M_{rc} = 2$ g; les prises initiales en CaCO_3 , MnO_2 et en substance de référence de 0.200 g. Le calcul de $M_r c_r + M_{rc} c_{rc}$ a été fait dans le cas de l'alumine et de la silice prises comme substance de référence. Les valeurs des chaleurs spécifiques en calories par gramme et par degré retenues sont les suivantes (Tableau 1).

Tableau 1

Matière	T, °C	C_p , cal/g/°C
Platine	500	0.0349
Al_2O_3	50	0.198
Silice	459—676.3	0.299
		0.244
CaCO_3	100	0.214
CaO	100	0.197
O_2	400—600	0.22 (sous une atmosphère)
MnO_2	50	0.163
Mn_2O_3	58	0.162
CO_2	15	0.1989 (sous une atmosphère)

Tableau 2

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Réaction	C_a^∞	δ	ϕ	$M_c c_c$	$M_{rc} c_{rc}$
10a	0.08794	30.61	0.9428	0.0698	0.0698
10b	0.01843	21.41	1.0014	0.0698	0.0698

Ces valeurs, sauf celles relative à la silice, sont celles que nous avons trouvées dans le Handbook of Chemistry (41e édition, Ed. Chemical Rubber, Publishing Co. Cleveland). Chaque fois que cela a été possible nous avons choisi les valeurs données relatives aux températures les moins éloignées des températures de réaction. Il aurait sans doute fallu faire quelques corrections pour certaines valeurs; nous n'avons pas jugé utile de les faire ici, s'agissant simplement de trouver une valeur approchée des quantités calculées.

Pour la silice, la première valeur de la chaleur spécifique est la valeur moyenne, pour le quartz, calculée d'après les valeurs tirées du Nouveau Traité de Chimie Minérale de Pascal (Tome VIII [1965], Ed. Masson, page 67), relatives à un domaine de température allant de 459° à 676.3°. La valeur relative au verre de silice a été calculée pour une température de 567.7°, selon une équation tirée du même traité ci-dessus cité.

L'examen du tableau 2 permet de tirer dans ces deux cas, un certain nombre de conclusions.

a) L'hypothèse qui se traduit par les relations (6) est assez bien réalisée, à savoir que les chiffres des colonnes 7 et 8 sont assez voisins. Ces chiffres montrent aussi que l'on a toujours intérêt à opérer avec une substance de référence autre que l'air ou tout autre gaz, lorsque la substance étudiée n'est pas elle-même gazeuse. La concordance aurait été mauvaise si le creuset contenant la substance de référence avait été supposé vide (rempli d'air par exemple).

b) Le coefficient ϕ apparaît en quelque sorte comme le coefficient rendant compte des propriétés thermiques des composés en présence l'un de l'autre pendant la durée de la transformation. Par suite, sa valeur numérique dépendra de la nature de la réaction envisagée, et, dans le cas des réactions réversibles, du sens de la transformation. Nous reviendrons sur ce dernier cas plus loin.

Pour l'instant, nous supposons que la réaction envisagée est endothermique, et qu'elle a lieu lors de la montée en température.

La fonction $f(\phi) = \frac{-(\phi - 1)}{\phi\alpha + (1 - \alpha) + \delta}$ est positive pour les valeurs de ϕ inférieures à 1, et négative pour les valeurs de ϕ supérieures à l'unité. Ceci revient à dire que la variation de ΔT sera tantôt donnée par la somme arithmétique des deux termes du second membre de la relation (9) (pour $\phi < 1$), tantôt par la différence de ces seconds membres (pour $\phi > 1$).

(7)	(8)	(9)
$M_c c_c + R_a c_a C_a^\infty$	$M_r c_r + M_{rc} c_{rc}$	$C_A^\infty (R_b c_b + R_g c_g) + M_c c_c$
0.1126	0.1094 (Al ₂ O ₃) 0.1296 Quartz	0.0917 (sans R _g c _g) 0.1090 (avec R _g c _g)
0.1024	0.1186 Verre de Silice 0.1094 (Al ₂ O ₃) 0.1296 Quartz 0.1186 Verre de Silice	0.1003 (sans R _g c _g) 0.1045 (avec R _g c _g)

Expressions de dQ_f et dQ :

dQ_f est la variation de chaleur fournie par le four. Si on appelle Θ la vitesse de chauffe du four et ρ un coefficient dépendant de ses caractéristiques électriques et géométriques, on pourra écrire

$$dQ_f = \rho\Theta dt.$$

Le 1er terme de la relation (9) s'écrira ainsi

$$\frac{-\lambda_r(\phi - 1)\rho\Theta\alpha dt}{(M_r c_r + M_{rc} c_{rc})[\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} = \frac{-\lambda_r(\phi - 1)\alpha\Theta dt}{\sigma[\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} \quad (10a)$$

en posant $\frac{M_r c_r + M_{rc} c_{rc}}{\rho} = \sigma$

D'autre part, compte tenu de la relation (3), le deuxième terme de la relation (9) s'écrira:

$$\frac{1}{c_a C_a^\infty} \cdot \frac{\frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} dt}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} \quad (10b)$$

Dans l'expression (10b), T représente la température effective de l'échantillon, qui, avons-nous dit plus haut, est en général différente de la température du four (Fig. 1).

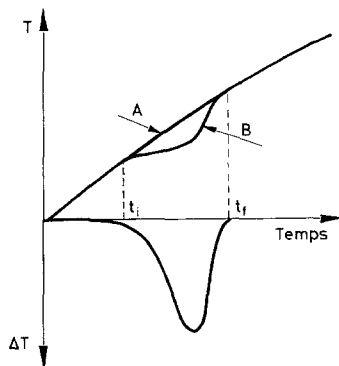


Fig. 1. A: Température du four dans le cas d'une montée linéaire en température; B: Température de la substance étudiée

Nous admettons qu'en première approximation, et à partir d'un certain temps, court par rapport au temps que dure la transformation étudiée, on a $T = b\Theta t + T_0$, b étant une constante, selon les cas inférieure ou supérieure à l'unité. On a alors

$$\frac{\partial T}{\partial t} = b\Theta.$$

De même on admettra que l'on a $q = \frac{\partial Q}{\partial x} = \text{constant}$. Moyennant ces hypothèses, et compte tenu de (10a) et (10b) la relation (9) s'écrira finalement

$$d(\Delta T) = \frac{-\lambda_r(\phi - 1)\alpha\Theta dt}{\sigma[\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} + \frac{q \frac{\partial x}{\partial T} \cdot b\Theta dt}{c_a C_a^\infty [\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} \quad (11)$$

La relation (11) traduit bien le fait expérimental toujours observé, à savoir que la vitesse de variation de la température $\frac{d(\Delta T)}{dt}$ est proportionnelle, ou en tout cas une fonction croissante de la vitesse de chauffe Θ . En d'autres termes, les pics des courbes d'analyse thermique différentielle sont d'autant plus aigus que la vitesse de chauffe du four est plus élevée.

Soient t_i le temps de début de réaction (voir Fig. 1).

De la relation (11) on tire:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{-\Theta\lambda_r}{\sigma}(\phi - 1) \int_{t_i}^t \frac{\alpha dt}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} + \frac{qb\Theta}{c_a C_a^\infty} \int_{t_i}^t \frac{\frac{\partial x}{\partial T}}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} dt \\ &= \frac{-\Theta\lambda_r}{\sigma}(\phi - 1) \cdot I_1 + \frac{qb\Theta}{c_a C_a^\infty} \cdot I_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Dans les relations (12), α est fonction du temps t , ainsi que $\frac{\partial x}{\partial T}$, que l'on peut écrire $C_a^\infty \frac{\partial \alpha}{\partial T}$.

Pour que la fonction définie par la somme des intégrales I_1 et I_2 puisse représenter $\Delta T(t)$, les intégrales I_1 et I_2 doivent satisfaire à la condition aux limites

$$\Delta T = 0 \text{ pour } t = t_i \text{ et } t = t_f \text{ (} t_f \text{ temps de fin de réaction).}$$

Etude de I_1 : D'abord on observera que les courbes expérimentales $\Delta T = \Delta T(t)$ tendent vers zéro, quelque soit le temps mis pour faire la réaction. Ceci revient à dire qu'il faudra que le second membre de (12) soit égal à zéro pour $t = t_i$ et pour $t_f = M$. On pourra d'ailleurs prendre $t_i = 0$.

On remarquera que dans l'intervalle de temps $(0, \infty)$ la fonction $g(\alpha(t)) = \frac{1}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1}$ est, dans le cas des expériences habituelles, continue et bornée, les bornes étant $\frac{1}{\delta + 1}$ et $\frac{1}{\phi + \delta}$. Si par exemple on a $\phi < 1$, on pourra trouver

une valeur α_0 telle que $\frac{1}{\delta + 1} \leq g(\alpha_0) \leq \frac{1}{\phi + \delta}$; l'intégrale I_1 pourra alors s'écrire*

$$I_1 = g(\alpha_0) \cdot \int_{t_1}^t \alpha dt$$

En désignant par $J_1(\alpha(t))$ l'intégrale $\int_{t_1}^t \alpha dt$, on obtient

$$I_1 = g(\alpha_0) \cdot J_1 \quad (13a)$$

Etude de I_2 : Nous avons posé

$$I_2 = \int_{t_1}^t \frac{\partial x / \partial T}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} dt,$$

ou encore

$$I_2 = C_a^\infty \int_{t_1}^t \frac{\frac{\partial \alpha}{\partial T}}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} dt.$$

Si on se donne $\frac{d\alpha}{dt} = Zf(\alpha, t)$,** α et T étant tous les deux fonction du temps t , on a, moyennant l'hypothèse $T = b\theta t + T_0$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{b\theta} \cdot f(\alpha, t) \quad \text{et} \quad dt = \frac{d\alpha}{Zf(\alpha, t)}.$$

L'intégrale I_2 s'écrira alors, en assimilant dérivée partielle et dérivée totale

$$I_2 = C_a^\infty \int_0^\alpha \frac{1}{b\theta} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} = \frac{C_a^\infty}{b\theta} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1}$$

Si pour $\alpha = 1$ $I_2 = 0$, cette relation donne par intégration:

$$I_2 = \frac{C_a^\infty}{b\theta} \frac{1}{\phi - 1} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi} \quad (13b)$$

Pour que I_2 soit nulle pour $\alpha = 0$, il suffit en effet de prendre pour valeur de la constante d'intégration $-\frac{1}{\phi - 1} \text{Log}(\delta + \phi)$, à un facteur constant près.

Compte tenu de (13a) et de (13b), on tire des relations (12)

* α_0 n'a aucune signification particulière et son existence n'est due qu'à la continuité de $g(\alpha(t))$ dans l'intervalle considéré.

** Z est un facteur (appelé facteur de fréquence) homogène à l'inverse d'un temps.

$$\Delta T = \frac{-\lambda_r \Theta (\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0) \cdot J_1 + \frac{qb\Theta}{c_a b \Theta (\phi - 1)} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi}$$

Soit:

$$\Delta T = \frac{-\lambda_r \Theta (\phi - 1)}{\sigma} g(\alpha_0) \cdot J_1 + \frac{q}{c_a (\phi - 1)} \text{Log} \frac{(\phi - 1)\alpha + \delta + 1}{\delta + \phi} \quad (14)$$

Nous pouvons d'ores et déjà, pour finir cette première partie, établir la dépendance entre la vitesse de chauffe Θ et la température correspondant au sommet du pic de la courbe d'analyse thermique différentielle. Des relations (12) on tire en effet:

$$\frac{d}{dt} (\Delta T) = \frac{-\Theta \lambda_r (\phi - 1)\alpha}{\sigma [\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]} + \frac{qb\Theta \frac{\partial x}{\partial T}}{c_a C_a^\infty [\alpha(\phi - 1) + \delta + 1]}$$

ou encore

$$\frac{d}{dt} (\Delta T) = \frac{1}{\alpha(\phi - 1) + \delta + 1} \left(\frac{qb\Theta}{c_a} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{\lambda_r \Theta \alpha (\phi - 1)}{\sigma} \right) \quad (15)$$

Le deuxième membre de la relation (15) s'annule dans l'intervalle (0, 1) de variation de α pour une valeur α_m définie par

$$\frac{\partial \alpha_m}{\partial T} = \frac{\lambda_r (\phi - 1) \alpha_m c_a}{qb \sigma} \quad (16a)$$

Si, comme nous l'avons supposé, on a $dT = b\Theta dt$, la relation (16a) est équivalente à

$$\frac{\partial \text{Log} \alpha_m}{\partial t} = \frac{\lambda_r (\phi - 1) c_a \Theta}{q \sigma} \quad (16b)$$

La valeur particulière α_m définie par la relation (16b) dépend de la vitesse de chauffe. Autrement dit, la température T_m correspondant au sommet du pic dépendra de la vitesse de chauffe: elle croîtra avec Θ . Cette dépendance a été utilisée [7-9] pour déterminer ce qu'il est convenu d'appeler "énergie d'activation", à partir des courbes d'analyse thermique différentielle.

Bibliographie

1. W. W. WENDLANDT, Thermal methods of analysis. Interscience Publishers, 1964.
2. W. J. SMOTHERS et YAO CHIANG, Differential thermal analysis theory and practice. Chemical Publishing, New York, 1958.
3. L. G. BERG et V. P. EGUNOV, J. Thermal Anal., 1 (1969) 5, 441; 2 (1970) 53.
4. G. BERGGREN, J. Thermal Anal., 1 (1969) 225.
5. D. FATŮ, J. Thermal Anal., 1 (1969) 285.

6. J. J. KESSIS, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 270 série C, (1970) 1, 120, 265.
7. H. E. KISSINGER, *Res. Nat. Bur. Stand.*, 57 (1956) 217.
8. P. MURRAY et J. WHITE, *Trans. Brit. Ceram Soc.*, 187 (1949) 204.
9. P. GIBART et M. GROSS, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 258 (1964) 4253.

RÉSUMÉ — On établit théoriquement, moyennant des approximations justifiables, l'équation de la courbe de température différentielle $\Delta T = f[\Theta, \alpha(t)]$ dans le cas des réactions hétérogènes comportant une phase solide et s'accompagnant d'une perte de masse; Θ est la vitesse de chauffe supposée constante, et $\alpha(t)$ un paramètre fonction du temps t , caractérisant le degré d'évolution de la réaction considérée. La relation obtenue traduit bien l'allure et les propriétés générales des courbes d'analyse thermique différentielle expérimentales.

ZUSAMMENFASSUNG — Mit Hilfe von berechtigten Approximationen wurde theoretisch die Gleichung der differential-thermoanalytischen Kurve $\Delta T = f[\Theta, \alpha(t)]$ für den Fall von mit Gewichtsverlust verbundenen, eine feste Phase enthaltenden heterogenen Reaktionen abgeleitet. Hierbei ist Θ eine konstante Aufheizgeschwindigkeit und $\alpha(t)$ ein den Verlaufsgrad der Reaktion kennzeichnender zeitabhängiger Parameter. Die Gleichung stellt in befriedigender Weise Form und Eigenschaften der experimentellen differential-thermoanalytischen Kurve dar.

Резюме — Для случая гетерогенных реакций, включающих твердую фазу и потерю массы, теоретически выведено уравнение, описывающее изменения температуры $\Delta T = f[\Theta, \alpha(t)]$, где Θ является скоростью нагрева и предполагается величиной постоянной, а $\alpha(t)$ — параметр, зависящий от времени t и определяющий развитие реакции в течение эксперимента. Полученное отношение объясняет общий вид и особенности экспериментальной кривой.