

DETERMINATION THERMOGRAVIMETRIQUE DES ENERGIES D'ACTIVATION II

MISE AU POINT SUR ORDINATEUR DE LA DÉTERMINATION
DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION SELON LA MÉTHODE
DE P. VALLET ET APPLICATION A L'OXYDATION DU NICKEL

J. SAINT-GEORGES et G. GARNAUD

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie
de l'Université, Poitiers, France*

(Reçu le 29 Mai 1972)

Due to the difficulties involved in the distinction of the curvatures in the graphical representations suggested, Vallet's method is not very well suited to the graphical determination of activation energy from only one thermogravimetric experiment. An appropriate method of programming ensures better applicability and greater accuracy. The application of the method to the kinetics of the oxidation of nickel at high temperature shows a systematic change in the Arrhenius energy, which would require finer expressions for the pre-exponential factor and for the function $F(x)$ of the degree of reaction, which can be considered to be proportional to the time under isothermal conditions.

Rappelons [1] qu'une vitesse de réaction peut souvent s'exprimer selon une relation de type $\frac{dx}{dt} = kf(x)$, sa constante k étant (dans un intervalle suffisamment restreint) liée à la température absolue T par la loi empirique d'Arrhenius, soit

$$k = Ae^{-E^*/RT}$$

(A = facteur préexponentiel pouvant lui-même dépendre, mais plus lentement, de la température; E^* = énergie expérimentale d'activation). En température linéairement croissante chronologiquement (soit $T = ut + T_0$), l'on aurait

$$F(x) - F(x_0) = \int_0^t k dt = \int_{T_0}^T \frac{k}{u} dt = \int_{T_0}^T \frac{A}{u} e^{-E^*/RT} dT \quad (1)$$

avec $F(x) = \int \frac{dx}{f(x)}$, x_0 étant l'avancement initial pour $T = T_0$.

La détermination de E^* sollicite donc l'évaluation difficile du dernier membre de (1). Certes, les tables numériques de Vallet [2] évaluent correctement l'intégrale correspondante quand E^* est déjà connu. Mais elles ne conduisent réciproquement [1] qu'à une estimation incertaine de E^* , à partir des valeurs expérimentales de la dite intégrale, c'est-à-dire de $F(x) - F(x_0)$. En posant, comme le fait Vallet [2],

$z = \frac{E^*}{RT}$, cette intégrale, que consignent numériquement ses tables (2) pour diverses valeurs de z , s'écrit plus commodément

$$I = \frac{E^*}{R} \int_z^{z_0} z^{-2} \cdot e^{-z} dz.$$

Pour plus de généralité, l'on peut d'ailleurs considérer une loi de forme théorique $k = A(T)e^{-E^*/RT} = A'T^m e^{-E^*/RT}$: par exemple, la méthode dite *collisionnelle* incite en cinétique gazeuse homogène à adopter $m = \frac{1}{2}$ (la forme empirique d'Arrhenius impliquant $m = 0$), tandis que la méthode dite du *complexe activé* (ou méthode d'Eyring) introduit un facteur préexponentiel $A(T)$ dépendant de la température d'une manière généralement compliquée, selon le type de la réaction, mais pouvant correspondre à $m = 1$, quand elle est monomoléculaire [3].

L'on aurait alors

$$F(x) - F(x_0) = \int_{T_0}^T \frac{A(T)}{u} e^{-E^*/RT} dT = -\frac{A'}{u} \left(\frac{E^*}{R}\right)^{m+1} \int_{z_0}^z e^{-z} z^{-2-m} dz.$$

z représentant plus généralement le rapport $\frac{E}{RT}$, le tracé

$$[(F(x) - F(x_0))], [(J - J_0)],$$

où J est l'intégrale

$$\int_z^{\infty} e^{-z} z^{-2-m} dz,$$

doit être rectiligne lorsque la valeur E essayée est effectivement égale à l'énergie d'activation E^* . Cette méthode appliquée à l'oxydation des fils de nickel, avec $m = 0$ [5], a mis en évidence les propriétés suivantes [1]:

— la concavité des courbes représentant $(F(x) - F(x_0))$ en fonction de l'intégrale définie

$$J - J_0 = \int_z^{z_0} e^{-z} z^{-2} dz$$

pour différentes valeurs a priori de E varie de façon continue et strictement monotone;

— cette concavité s'annule lorsque E égale l'énergie d'activation E^* .

Ces deux constatations que traduit la figure 1, suggèrent dès lors la méthode d'exploitation suivante: si l'on connaît deux valeurs E_1 et E_2 , qui déterminent des concavités de signes contraires, ces valeurs représentent les bornes d'un intervalle dans lequel est contenue l'énergie d'activation E^* . En prenant la moyenne arithmétique de ces bornes, soit $E_3 = (E_1 + E_2)/2$, on peut délimiter un nouvel intervalle contenant E^* , ayant pour bornes E_3 et une des valeurs E_1 ou E_2 : sur la figure 1, ce serait l'intervalle (E_1, E_3) , moins étendu que le précédent. Ainsi, de proche en proche, on pourra tendre vers une courbe de concavité nulle qui correspondra à

la valeur réelle de l'énergie d'activation. L'utilité d'accéder à l'énergie d'activation à l'aide d'une seule expérience thermogravimétrique, en température linéairement croissante [1] et la simplicité du principe de cette méthode, toutefois assez laborieuse à pratiquer, incitent donc à mettre au point son traitement sur ordinateur.*

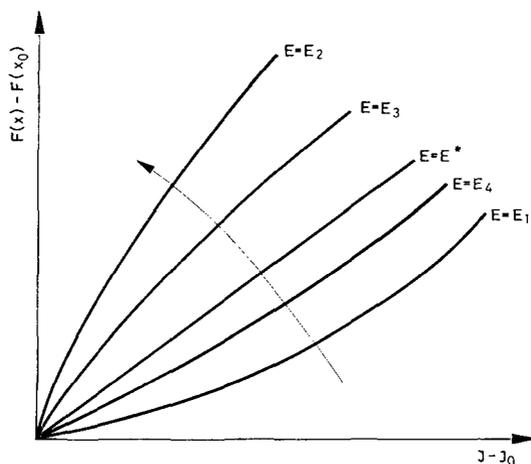


Fig. 1. Evolution de la concavité des courbes $F(x) - F(x_0)$, $(J - J_0)$ selon l'énergie E . La flèche est dirigée selon les valeurs croissantes de E

Outre un gain très précieux de temps, ce mode de calcul lève l'imprécision liée à la difficulté d'évaluer graphiquement le rayon de courbure de la représentation $[F(x) - F(x_0), J - J_0]$ lorsque cette représentation tend à devenir rectiligne (1).

Discussion préliminaire

Il convient tout d'abord de s'assurer que les précédentes observations, empiriquement faites [1] à l'occasion d'une étude expérimentale de l'oxydation du nickel [4], demeurent théoriquement fondées, quels que soient l'exposant m et le type de système dont on étudie l'évolution thermique.

Quelques remarques sont d'abord évidentes:

— L'avancement réactionnel x est relevé sur l'enregistrement thermogravimétrique, qui fournit donc directement la valeur numérique de la fonction $F(x)$. Sa variation $F(x) - F(x_0)$ ne dépend donc pas de la valeur E essayée.

* I. B. M. 1130 du Centre de calcul numérique de l'Université de Poitiers.

— L'intégrale définie,

$$J - J_0 = \int_{T_0}^T T^m e^{-E/RT} \left(\frac{R}{E}\right)^{m+1} dT,$$

est fonction de T , T_0 et E . Ces trois variables sont indépendantes puisque E est supposé ne pas dépendre de la température.

Soient

$$F(x) - F(x_0) = \Phi(T, T_0) \quad \text{et} \quad J - J_0 = \phi(T, T_0, E);$$

si p_E est la pente de la courbe $[(F(x) - F(x_0)), (J - J_0)]$, indiquée de la valeur E à laquelle elle correspond, son expression peut se mettre sous la forme:

$$p_E = p_E(T) = \left| \frac{\partial(F(x) - F(x_0))}{\partial(J - J_0)} \right|_E;$$

soit

$$p_E(T) = \frac{dF(x)}{dT} \bigg| \bigg| \frac{\partial J}{\partial T} \bigg|_E$$

d'où

$$p_E(T) = \frac{dF(x)}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \left(\frac{E}{R}\right)^{m+1} \bigg| T^m e^{-E/RT}.$$

1 — Variation de $p_E(T)$ selon E

La température étant maintenue constante, les tracés dont nous étudions la pente selon E recouvrent des points situés sur des droites parallèles à l'axe $(J - J_0)$

$$\frac{\partial p_E(T)}{\partial E} = [T^m e^{-E/RT}]^{-2} \left[T^m e^{-E/RT} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \left(\frac{dF}{dT} \right) \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1} \right\} + \frac{dF}{dT} \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1} \frac{T^m}{RT} \cdot e^{-E/RT} \right],$$

soit

$$\left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial E} \right|_T = \frac{1}{E} \left(m + 1 + \frac{E}{RT} \right) [T^m e^{-E/RT}]^{-1} \cdot \frac{dF}{dT} \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1},$$

dont le signe, effectivement constant est celui de $\frac{dF}{dT}$.

De plus, cette pente, déduite de l'expression de $\frac{dF}{dT}$, est égale à

$$\left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_T = \left(m + 1 + \frac{E}{RT} \right) \frac{A'}{u} e^{-\frac{1}{RT}(E^* - E)} \cdot \frac{1}{E} \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1}.$$

La pente, pour une température T constante, apparaît donc comme une fonction continue et strictement croissante de E , ce qu'on peut résumer par la figure 2, si on observe que $(J - J_0)$ est fonction décroissante de E :

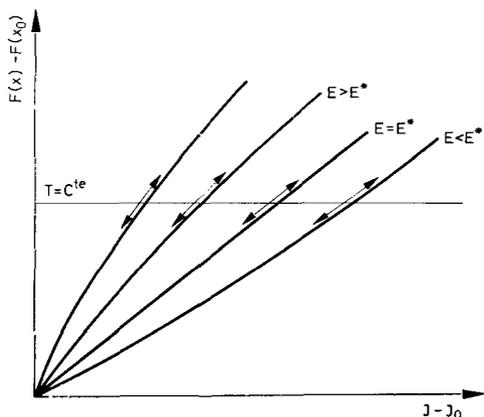


Fig. 2. Evolution de la pente des courbes $F(x) - F(x_0)$, $J - J_0$ selon l'énergie E pour une même température T

$$\begin{aligned} \frac{d(J - J_0)}{dE} &= R^{m+1} \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{E^{m+1}} \int_{T_0}^T T^m e^{-E/RT} dT \right) = \\ &= \frac{R^{m+1}}{E^{2(m+1)}} \left[E^{m+1} \int_{T_0}^T -\frac{T^m}{RT} e^{-E/RT} dT - (m+1) E^m \int_{T_0}^T T^m e^{-E/RT} dT \right] \\ &= -\frac{R^{m+1}}{E^{m+1}} \int_{T_0}^T T^m e^{-E/RT} \frac{1}{E} \left(m+1 + \frac{E}{RT} \right) dT < 0. \end{aligned}$$

2 - Variation de $p_E(T)$ selon T

L'énergie E étant maintenue constante nous étudierons maintenant la pente de cette courbe, relative à E , en fonction de la température, ce qui donnera, puisque $J - J_0$ est une fonction croissante de T , la concavité de la dite courbe:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_E &= [T^m e^{-E/RT}]^{-2} \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1} \left[T^m e^{-E/RT} \frac{d^2 F(x)}{dT^2} - \frac{dF(x)}{dT} \left(e^{-E/RT} \frac{dT^m}{dT} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + T^m \frac{E}{RT^2} e^{-E/RT} \right) \right] \\ \left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_E &= \frac{1}{T^{2m}} \cdot e^{E/RT} \left[T^m \frac{d^2 F(x)}{dT^2} - \frac{dF}{dT} \left(mT^{m-1} + \frac{T^{m-2} E}{R} \right) \right] \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1}. \end{aligned}$$

Cette expression, fonction de T pour une valeur donnée de E , est constante et nulle pour $E = E^*$, puisque dans ce cas on a une droite. Cette fonction identiquement nulle permet d'écrire pour toute température T :

$$T^m \frac{d^2 F(x)}{dT^2} - \frac{dF}{dT} \cdot mT^{m-1} - \frac{T^{m^2}}{R} \frac{dF(x)}{dT} \cdot E^* = 0,$$

expression qui peut être combinée à celle de $\left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_E$ pour donner

$$\left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_E = \frac{1}{T^{2m}} e^{E/RT} \left[\frac{T^{m-2}}{R} \frac{dF(x)}{dT} (E^* - E) \right] \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1},$$

dont le signe dépend de celui de $(E^* - E)$ et qui a pour valeur, d'après l'expression de $\frac{dF}{dT}$:

$$\left| \frac{\partial p_E(T)}{\partial T} \right|_E = \frac{A'}{u} \frac{1}{RT^2} (E^* - E) e^{-\frac{1}{RT}(E^* - E)} \left(\frac{E}{R} \right)^{m+1}.$$

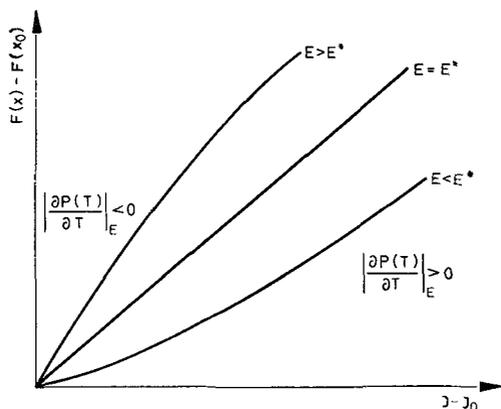


Fig. 3. Evolution de la pente des courbes $F(x) - F(x_0)$, $J - J_0$ selon la température T pour une même énergie E

Ainsi pour une valeur E donnée, la pente des courbes $(F(x) - F(x_0))$, $(J - J_0)$ est continue, fonction strictement monotone de T , donc de $(J - J_0)$, ou (ce qui revient au même) de $(F(x) - F(x_0))$; le sens de sa variation est donné par le signe de $(E - E^*)$, ce que résume la figure 3.

Organigramme proposé

Les pentes des courbes relatives à E seront exprimées dans ce qui suit par les expressions

$$\text{PENT}(T) = \frac{F(T) - F(T - \Delta T)}{J(T) - J(T - \Delta T)}$$

où l'infiniment petit dT a été remplacé par une quantité finie ΔT .

Le sens de la concavité des courbes sera repéré à l'aide de la "pente à l'origine" au point T que nous définissons arbitrairement par le rapport

$$\text{PENTZ}(T) = \frac{F(T) - F(T_0)}{J(T) - J(T_0)}.$$

Selon ces notations, une concavité dirigée selon celle de la courbe (1) de la figure 4 sera caractérisée par l'inégalité $\text{PENT}(T) < \text{PENTZ}(T)$ tandis qu'une concavité analogue à celle de la courbe (2) de la figure 4 sera caractérisée par $\text{PENT}(T) > \text{PENTZ}(T)$.

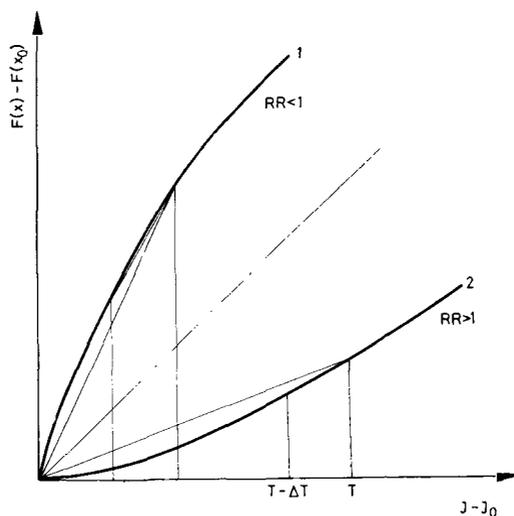


Fig. 4. La droite relative à $E = E^*$ sépare le plan de représentation de $F(x) - F(x_0)$, $J - J_0$ en deux domaines qui diffèrent par le signe de $(RR - 1)$

Ces inégalités sont vérifiées quels que soient les intervalles de température ΔT choisis. Le caractère fini de ΔT n'altère donc en rien la rigueur de cette méthode et son amplitude pourra être choisie en fonction de la netteté de la courbe thermogravimétrique étudiée.

Les températures auxquelles sont effectués les pointés sur la courbe thermogravimétrique sont indicées en $T(i) = T_0 + i\Delta T$, et nous appellerons $\text{PENT}(i)$ et $\text{PENTZ}(i)$, les rapports $(F(i) - F(i - 1))/(J(i) - J(i - 1))$ et $(F(i) - F(o))/(J(i) - J(o))$ dont nous prendrons les moyennes:

$$\text{PENT} = \sum_i \frac{\text{PENT}(i)}{i} \quad \text{et} \quad \text{PENTZ} = \sum_i \frac{\text{PENTZ}(i)}{i},$$

satisfaisant également aux inégalités précitées.

En désignant alors par RR le rapport $RR = PENT/PENTZ$ on obtient une fonction continue et monotone de E , telle que la concavité de la courbe E change de signe chaque fois que RR franchit la valeur $RR = 1$ caractéristique de la droite $E = E^*$.

La valeur de RR servira donc de référence dans le travail de l'ordinateur. On désignera arbitrairement par EMAX et EINF les valeurs de E qui donnent une valeur de RR respectivement supérieure et inférieure à l'unité.

L'organigramme général proposé sur la planche 1 présente les caractéristiques suivantes:

1 — Lecture des données

Ces données présentent deux qualités: celles qui sont déterminées d'après la courbe thermogravimétrique et sont donc indépendantes des valeurs de EMAX et EINF, et les couples (EMAX, EINF). Les premières sont constituées des degrés d'avancement réactionnels $X_0, X(1), X(2), \dots, X(N)$ pris de ΔT en ΔT à partir de la température T_0 du point choisi comme origine des avancements. Pour une exécution plus rapide nous avons calculé avant la lecture de EMAX et EINF les valeurs de $F(X(i)) = F(i)$ et les quantités $TT(i) = 1/RT(i)$ où R est la constante des gaz parfaits.

Le programme proprement dit commence à la lecture des énergies EMAX et EINF. Après le traitement d'un de ces couples, qui se traduit soit par le rejet d'une borne, soit par une convergence vers l'énergie d'activation E^* , un système de renvoi, lié à la nullité d'une donnée du couple (EMAX, EINF), ordonne, sans arrêt de travail, une nouvelle lecture de donnée $T_0, \Delta T, X_0, X(i)$. Il est donc possible de traiter sans discontinuité plusieurs courbes thermogravimétriques régies par la même loi $F(X)$, mais en faisant varier le point origine (X_0, T_0) .

2 — Description de la convergence

Les intervalles (EMAX, EINF) successifs ont deux à deux une borne commune et leur grandeur est choisie de l'ordre de 1000 à 5000 calories. Dans le cas d'un couple satisfaisant, le processus normal de traitement aboutit théoriquement à la nullité de la quantité $(RR - 1)$; ce qui provoque l'écriture de l'énergie d'activation E^* . La clé 1 permet de voir que, si la convergence est rapide lorsque EMAX et EINF diffèrent beaucoup de E^* , elle devient lente dans le voisinage de E^* . Mais la précision obtenue est alors plus que suffisante (puisqu'en fait illusoire en raison de l'imprécision des pointés sur les courbes thermogravimétriques) et permet, par la mise en service d'une clé 3, de traiter une nouvelle série de données sans attendre la limite de cette convergence.

Il peut se produire, au cours d'une exécution, que le programme tourne sur lui-même sans progresser, ainsi que le montre la mise en fonction de la clé 1.

L'expérience montre qu'alors les énergies EMAX et EINF diffèrent peu de E^* et la lecture au moyen de la clé 3 d'un nouveau couple (EMAX, EINF) légèrement plus large que celui auquel a mené le traitement précédent permet de reprendre le processus normal de travail.

Il est également apparu que deux couples (EMAX, EINF) différents pouvaient donner des énergies E^* différentes. Mais leur écart relatif est de l'ordre de 10^{-4} , ce qui ne représenterait qu'une erreur négligeable là encore, compte tenu de l'imprécision des pointés thermogravimétriques.

Nous attribuons de telles anomalies au léger manque de précision que nous avons toléré dans le calcul des intégrales $J' = \int T^m e^{-E/RT} dT$, par souci d'économie de temps, l'expérience le justifiant d'ailleurs par la très faible variation du E^* obtenu.

3 - Ordre d'interversion

Quant à l'ordre d'interversion que nous avons fait figurer, il n'est évidemment pas indispensable pour une fonction $F(x)$ monotone croissante de la température. Puisque la quantité RR est fonction décroissante de E , il suffit de prendre EMAX

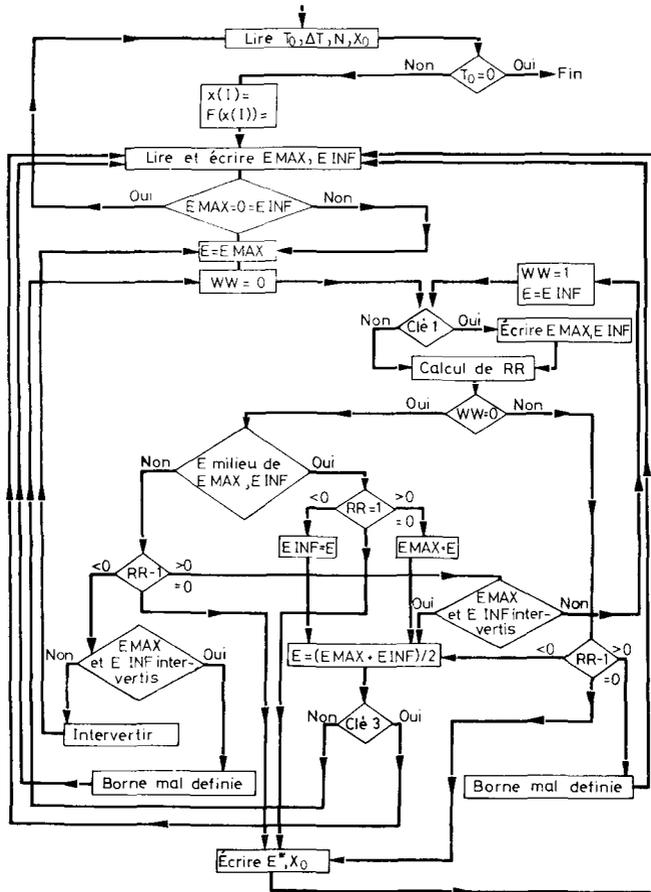


Planche 1. Organigramme général

inférieur à EINF: si EMAX ne satisfait pas à sa définition, qui est d'obtenir RR supérieur à 1, EINF ne satisfera évidemment pas à la sienne, ce qui ordonne une nouvelle lecture de données; par contre, si EMAX est satisfaisant, il n'y a aucun problème.

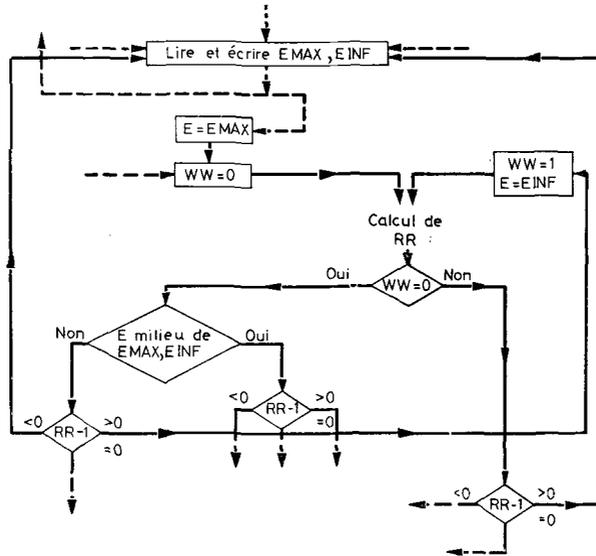


Planche 2. Suppression éventuelle de l'ordre d'interversion de la planche 1

En conséquence, l'organigramme de la planche 1 peut être amendé par une modification du type de celle proposée sur la planche 2.

Nous avons cependant préféré conserver la précédente surcharge du programme, qui n'affecte nullement la rapidité du traitement si EMAX est donnée inférieure à EINF, afin de pouvoir tester, si besoin est, la décroissance de RR selon E.

Calcul des intégrales J

Le calcul du rapport RR nécessite la connaissance des intégrales $J = \int_z^{\infty} e^{-z} z^{-m} dz$

où m prend les différentes valeurs $m = 2, \frac{5}{2}, 3$.

Ces intégrales sont consignées dans les tables de Vallet [2] pour des valeurs de z allant de 0.1 en 0.1 jusqu'à 50, puis de 1 en 1 jusqu'à 200. Dans nos calculs, z variait de façon continue. Cela supposait donc, soit de faire lire par l'ordinateur les tables de Vallet et ajouter un programme d'interpolation, soit de faire effectuer directement le calcul de l'intégrale pour chaque valeur de z qui se présente. Cette dernière solution est de loin la plus simple: elle exige moins des capacités de dimensions mémorielles de la machine et a donc dicté notre choix.

1 - La fonction $A(T)$ est indépendante de T

L'intégrale considérée est alors $J = \int_z^\infty z^{-2} e^{-z} dz$. Des intégrations par parties successives permettent d'augmenter le degré de z sous le signe "somme" et conduit au développement en série

$$J = z^{-2} e^{-z} [1 - 2! z^{-1} + 3! z^{-2} + \dots + (-1)^{n-2} (n-1)! z^{-n+2}] + (-1)^{n-1} n! \int_z^\infty e^{-z} z^{-n-1} dz,$$

limité à une intégrale majorée en valeur absolue par $e^{-z} z^{-n-1}$. Ce développement donne une bonne précision pour des valeurs de z élevées (supérieures à 50).

Entre 1 et 50, Vallet [2] procède par approches successives à partir de $z = 50$, en calculant la variation ΔJ lorsque z passe de $z + h$ à z : la relation $J(z) = J(z + h) - \Delta J(z)$ permet alors de faire décroître progressivement z jusqu'à $z = 1$.

La quantité $\Delta J(z)$ est évaluée par Vallet au moyen de l'expression

$$\Delta J(z) = -z^{-2} e^{-z} [1 - e^{-h} - 2! z^{-1} e^{-h} R_2 + 3! z^{-2} e^{-h} R_3 + \dots + (-1)^n (n+1)! z^{-n} R_{n+1} e^{-h} + \dots],$$

où les termes indicés R satisfont à

$$R_{n+1} = \frac{h^{n+1}}{(n+1)!} + \frac{h^{n+2}}{(n+2)!} + \dots$$

1.1 - Valeurs élevées de z

Il est apparu que le calcul par l'ordinateur de la série que Vallet utilise pour des valeurs de z supérieures à 50 est immédiat. Par contre, pour de faibles valeurs de z , en opérant ainsi qu'on va le voir de façon analogue à Vallet, le calcul des variations

$$\Delta J = \int_{x-h}^x e^{-z} z^{-2} dz$$

et leur sommation de la valeur z à 50 (valeur prise par Vallet comme limite inférieure de validité du développement en série considéré plus haut) sont de durées non négligeables, surtout lorsque h est petit (ce qui est conforme au fait que les développements de Taylor autour d'un point sont d'autant plus valables que l'on est voisin de ce point).

Aussi, par un calcul de précision, nous avons essayé d'abaisser le plus possible cette limite de validité.

Ainsi que l'a montré Vallet, les intégrales

$$J = \int_z^\infty e^{-z} z^{-2} dz = e^{-z} z^{-2} [1 - 2! z^{-1} + 3! z^{-2} + \dots + (-1)^{n-2} (n-1)! z^{-n+2}] + (-1)^{n-1} n! J_{-n-1}$$

ont leur dernier terme majoré en valeur absolue par

$$|n! J_{-n-1}| < n! e^{-z} z^{-n-1}.$$

Ces intégrales J étant de l'ordre de grandeur de $e^{-z}z^{-2}$ pour z grand et de l'ordre de $1/2 e^{-z}z^{-2}$ pour z petit (2), l'arrêt de cette série au terme $n! e^{-z}z^{-n-1}$ provoque une erreur relative sur leur détermination de $\frac{\Delta J}{J} < n! z^{-n+1}$ ou $\frac{\Delta J}{J} < 2n!z^{-n+1}$.

C'est cette erreur relative, ou ce qui revient au même son logarithme népérien, que nous avons cherché à minimiser en agissant sur n . La précision satisfait à:

(a) pour z grand

$\log \frac{\Delta J}{J} = \log n! - n \log z + \log z$, relation dont la dérivation donne:

$$\frac{d}{dn} \left(\log \frac{\Delta J}{J} \right) = \frac{d}{dn} (\log n!) - \log z.$$

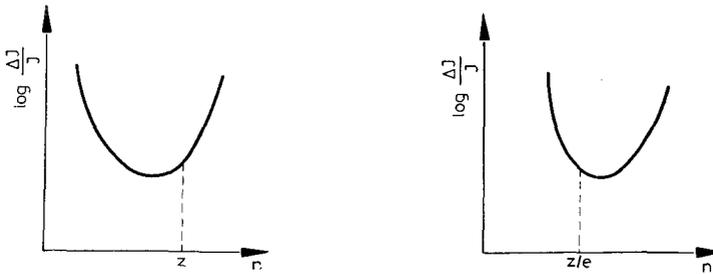


Fig. 5. Importance du nombre n de termes du développement limité des intégrales $J(z)$ sur le majorant $\frac{\Delta J}{J}$ de leurs précisions

Nous avons alors considéré 2 cas suivant que n est grand ou petit. Lorsque n est grand, $n!$ peut être remplacé par l'approximation de Stirling

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

où e est la base des logarithmes népériens, soit

$$\frac{d}{dn} \log \frac{\Delta J}{J} \simeq \log \frac{n}{z} + \frac{1}{2n},$$

qui s'annule pour n légèrement inférieur à z .

Lorsque n est petit nous considérons l'inégalité vraie pour tout n :

$$n! < n^n, \text{ soit } \frac{d}{dn} \log \frac{\Delta J}{J} < \log n - \log z + 1 = \log \frac{ne}{z},$$

qui s'annule pour $n = \frac{z}{e}$.

Les figures 5a et 5b schématisent les variations du logarithme de la précision en fonction de n .

(β) pour z petit

Lorsque z est petit, on a encore les mêmes figures selon qu'on considère n grand ou petit. Mais la figure (a) qui donne un minimum pour n inférieur à z est alors incompatible avec l'hypothèse que n est grand et z petit.

Une précision correcte est donc obtenue en considérant le cas valable quel que soit z , c'est-à-dire $n = z/e$. Il est bien entendu, puisque n est un entier, qu'il s'agit de la partie entière de ce rapport.

Un tel procédé donne théoriquement une précision satisfaisante pour des valeurs de z bien inférieures à 50. Ainsi pour $z = 27$ la précision théorique est de l'ordre de 10^{-7} .

Le tableau 1 montre que les valeurs ainsi obtenues s'écartent peu des valeurs données par les tables de Vallet [2] pour z supérieur à 25. Cet écart porte sur les deux derniers chiffres significatifs, les valeurs obtenues étant supérieures à celles de la table. Par contre, pour z inférieur à 25, l'écart change de signe et croît rapidement en valeur absolue, ce qui nécessite l'utilisation d'un autre procédé.

Nous avons choisi de limiter le domaine des grandes valeurs de z là où l'écart n'excède pas la précision de 10^{-8} des tables de Vallet, c'est-à-dire pour $z = 34$. Ce bénéfice, par rapport à Vallet, de 16 unités du domaine des z accroît très sensiblement la rapidité du calcul et l'erreur qui en découle sur la détermination des intégrales J pour des valeurs de z supérieures à 34 n'altère que de façon négligeable la précision de l'énergie d'activation obtenue.

1.2 - Faibles valeurs de z

Pour ces valeurs nous avons utilisé le produit de deux développements de Taylor autour d'une valeur y telle que $z - y = h > 0$

$$e^{-z} = e^{-y} \sum_0^n (-1)^n \frac{(z-y)^n}{n!}$$

$$z^{-2} = y^{-2} \sum_0^m (-1)^m (m+1) \frac{(z-y)^m}{y^m} \text{ avec } 0! = 1,$$

Tableau I
 Comparaison des intégrales $\int_z^\infty e^{-z} z^{-2} dz$ et de leur développement en série limité à la partie entière du rapport z/e ,
 où e est la base des logarithmes népériens

z	Calculées	Vallet	Δ	z	Calculées	Vallet	Δ
9		0.(5) 126 484 63		30	0.(16) 976 556 859	0.(16) 976 556 46	40
10		0.(6) 383 024 05		31	0.(16) 337 094 629	0.(16) 337 094 48	15
11	0.(6) 117 289 744	0.(6) 118 036 13		32	0.(16) 116 590 048	0.(16) 116 589 93	12
12	0.(7) 367 420 370	0.(7) 369 095 14		33	0.(17) 403 993 440	0.(17) 403 993 32	12
13	0.(7) 116 458 256	0.(7) 116 848 71		34	0.(17) 140 231 102	0.(17) 140 231 03	7
14	0.(8) 374 244 370	0.(8) 373 859 74		35	0.(18) 487 560 209	0.(18) 487 559 92	29
15	0.(8) 120 810 095	0.(8) 120 720 91	8917	36	0.(18) 169 780 036	0.(18) 169 779 96	7
16	0.(9) 393 174 160	0.(9) 392 961 17	2130	37	0.(19) 592 084 251	0.(19) 592 083 90	35
17	0.(9) 128 804 994	0.(9) 128 825 49	2050	38	0.(19) 206 768 916	0.(19) 206 768 85	7
18	0.(10) 424 960 970	0.(10) 425 009 51	-485	39	0.(20) 723 038 575	0.(20) 723 038 20	37
19	0.(10) 140 999 365	0.(10) 141 011 13	1176	40	0.(20) 253 153 134	0.(20) 253 153 02	11
20	0.(11) 470 254 392	0.(11) 470 242 82	1157	41	0.(21) 887 410 309	0.(21) 887 410 02	29
21	0.(11) 157 544 593	0.(11) 157 541 79	280	42	0.(21) 311 430 068	0.(21) 311 429 91	16
22	0.(12) 530 019 063	0.(12) 530 021 47	-241	43	0.(21) 109 412 887	0.(21) 109 412 83	6
23	0.(12) 179 001 453	0.(12) 179 002 00	-55	44	0.(22) 384 792 908	0.(22) 384 792 71	20
24	0.(13) 606 667 224	0.(13) 606 668 33	-111	45	0.(22) 135 461 680	0.(22) 135 461 59	9
25	0.(13) 206 278 069	0.(13) 206 277 79	28	46	0.(23) 477 329 163	0.(23) 477 328 83	33
26	0.(14) 703 484 241	0.(14) 703 483 56	68	47	0.(23) 168 350 411	0.(23) 168 350 30	11
27	0.(14) 240 580 693	0.(14) 240 580 40	29	48	0.(24) 594 276 925	0.(24) 594 276 49	43
28	0.(15) 824 871 284	0.(15) 824 870 98	30	49	0.(24) 209 955 182	0.(24) 209 955 02	16
29	0.(15) 283 501 239	0.(15) 283 501 07	17	50	0.(25) 742 357 186	0.(25) 742 356 66	53

soit, avec le changement de variable $u = z - y$

$$\Delta J(y) = e^{-y} y^{-2} \sum_0^n \sum_0^m (-1)^{n+m} \frac{m+1}{n!} \frac{1}{y^m} \frac{1}{m+n+1} \left| u^{m+n+1} \right|_0^h$$

$$\Delta J(y) = e^{-y} y^{-2} h \sum_0^n (-1)^n \frac{h^n}{n!} \sum_0^m \frac{m+1}{y^m} \frac{(-1)^m}{m+n+1} h^m.$$

Cette quantité, qu'on ajoutera à $\int_y^\infty e^{-z} z^{-2} dz$ pour obtenir $\int_z^\infty e^{-z} z^{-2} dz$, converge très rapidement; pour $m = n = 5$ et $h = 0.1$, elle manifeste un bon accord avec les valeurs calculées par Vallet.

1.3 — Valeurs de z inférieures à l'unité

Il n'est pas exclu de rencontrer au cours du traitement des valeurs de z inférieures à l'unité. Pour cela nous avons retranché à la valeur numérique de $\int_1^\infty e^{-z} z^{-2} dz$ la quantité $L(z) = \int_1^z e^{-z} z^{-2} dz$ dont le développement en série est donné par Vallet [2].

1.4 — Organigramme

L'organigramme proposé sur la planche 3 tient compte de la décroissance selon la température des pointés sur le thermogramme des rapports $E/RT(i) = z(i)$. Ces rapports sont rangés par ordre décroissant. Ainsi, lorsque l'une des valeurs $z(i)$ est inférieure à la limite de validité $z = 34$ dénommée ST , le calcul de $J(i)$ s'effectue normalement. Pour la valeur suivante (et inférieure) $z(i+1)$, la quantité ST est remplacée par $z(i)$ et l'intégrale $J(i+1)$ est alors obtenue en ajoutant

$$\Delta J = \int_{z(i+1)}^{z(i)} e^{-z} z^{-2} dz \text{ à la valeur précédemment calculée } J(i).$$

Le gain de temps ainsi obtenu est considérable.

Cet organigramme se situe dans l'organigramme général de la planche 1 immédiatement après l'ordre relatif à la clé 1 et constitue le début de l'étiquette "calcul de RR".

2 — La fonction $A(T)$ est de la forme $A'T^{1/2}$

Les intégrales sont alors de la forme

$$M(z) = \int_z^\infty e^{-z} z^{-5/2} dz.$$

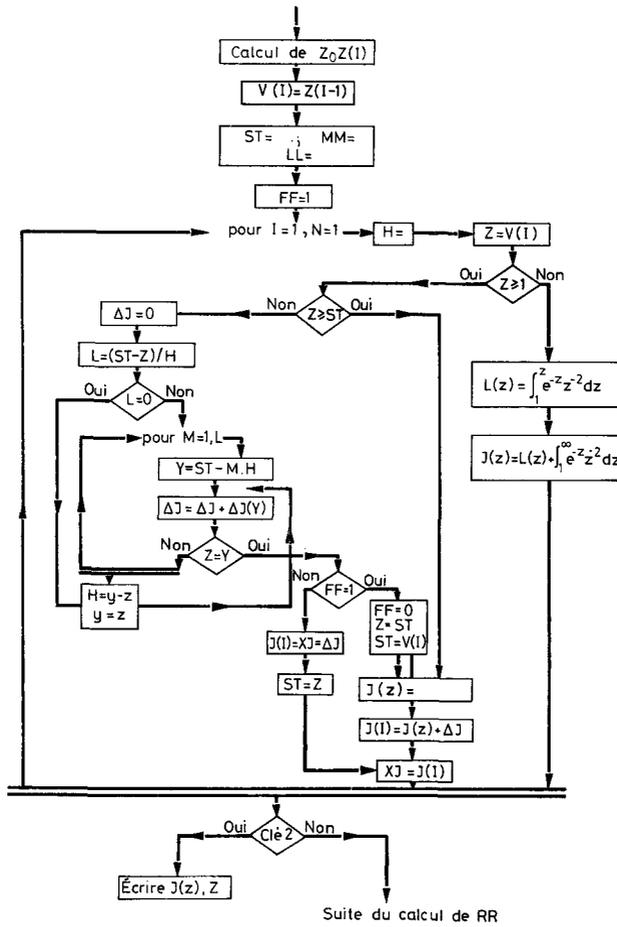


Planche 3. Début de l'étiquette "Calcul de RR" de la planche 1; détail du calcul des intégrales J(z) pour la loi classique d'Arrhenius

2.1 - Grandes valeurs de z

Nous utilisons là aussi le développement de Vallet [2], obtenu au moyen d'intégrations par parties successives.

$$M(z) \simeq e^{-z} z^{-5/2} \left[1 - \frac{5}{2z} + \frac{5.7}{(2z)^2} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{5.7 \dots (2n+1)}{(2z)^{n-1}} \right].$$

Cette expression peut-être comparée à l'équation précédemment utilisée

$$J = e^{-z} z^{-2} [1 - 2! z^{-1} + \dots + (-1)^{n-1} n! z^{-n+1}],$$

Tableau 2

Comparaison des intégrales $\int_z^{\infty} e^{-z} z^{-6/2} dz$ et de leur développement en série limité à la partie entière du rapport $(2z - 3)/2$

z	$\frac{1}{2}$	Calculées	Valliet	Δ	z	Calculées	Valliet	Δ
9	0.(6)	408 963 502	0.(6) 404 202 47		30	0.(16) 175 620 502	0.(16) 175 620 49	+ 1
10	0.(6)	115 900 164	0.(6) 116 511 72		31	0.(17) 596 626 682	0.(17) 596 626 46	+22
11	0.(7)	344 112 934	0.(7) 343 323 27		32	0.(17) 203 189 018	0.(17) 203 188 88	+14
12	0.(7)	102 936 379	0.(7) 103 038 67		33	0.(18) 693 590 634	0.(18) 693 590 42	+23
13	0.(8)	314 208 659	0.(8) 314 075 40		34	0.(18) 237 275 777	0.(18) 237 275 67	+10
14	0.(9)	969 984 317	0.(9) 970 157 82		35	0.(19) 813 386 343	0.(19) 813 385 78	+56
15	0.(9)	303 172 487	0.(9) 303 149 74	+ 2275	36	0.(19) 279 372 820	0.(19) 279 372 67	+15
16	0.(10)	956 844 189	0.(10) 956 873 45	-2926	37	0.(20) 961 325 237	0.(20) 961 324 32	+92
17	0.(10)	304 737 902	0.(10) 304 733 90	+ 400	38	0.(20) 331 369 927	0.(20) 331 369 76	+17
18	0.(11)	978 195 824	0.(11) 978 201 05	- 523	39	0.(20) 114 412 750	0.(20) 114 412 69	+ 6
19	0.(11)	316 240 307	0.(11) 316 239 62	+69	40	0.(21) 395 656 683	0.(21) 395 656 44	+24
20	0.(11)	102 891 263	0.(11) 102 891 36	-10	41	0.(21) 137 028 900	0.(21) 137 028 81	+ 9
21	0.(12)	336 708 201	0.(12) 336 707 94	+26	42	0.(22) 475 252 913	0.(22) 475 252 57	+34
22	0.(12)	110 767 609	0.(12) 110 767 61	0	43	0.(22) 165 054 629	0.(22) 165 054 50	+13
23	0.(13)	366 150 524	0.(13) 366 150 61	- 9	44	0.(23) 573 976 694	0.(23) 573 976 23	+46
24	0.(13)	121 568 591	0.(13) 121 568 64	- 5	45	0.(23) 199 847 854	0.(23) 199 847 73	+ 8
25	0.(14)	405 271 385	0.(14) 405 271 43	+ 5	46	0.(24) 696 659 238	0.(24) 696 658 67	+57
26	0.(14)	135 612 135	0.(14) 135 612 10	+ 3	47	0.(24) 243 127 966	0.(24) 243 127 77	+20
27	0.(15)	455 364 702	0.(15) 455 364 55	+15	48	0.(25) 849 420 649	0.(25) 849 419 75	+90
28	0.(15)	153 398 487	0.(15) 153 398 57	- 8	49	0.(25) 297 073 986	0.(25) 297 073 71	+28
29	0.(16)	518 308 924	0.(16) 518 309 01	- 9	50	0.(25) 104 002 235	0.(25) 104 002 10	+13

si on l'écrit sous la forme

$$M(z) = e^{-z} z^{-2} \left[1 - \frac{5}{2} z^{-1} + \dots \dots + (-1)^{n-1} \frac{5.7 \dots (2n+1)}{2^{n-1}} z^{-n+1} \right] z^{-1/2}.$$

Cette analogie dans la forme et dans la récurrence des coefficients de ces polynômes ($a(i+1) = -a(i)(i+1)$ pour le premier et $a(i+1) = -a(i) \left(\frac{2i+1}{2} \right)$ pour le second) incite à utiliser pour calculer $M(z)$ le même type de programme que celui employé pour $J(z)$, la modification se faisant par commande d'une des clés (ici la clé 10).

La valeur absolue du dernier terme du développement de $M(z)$ majorant encore l'erreur absolue sur $M(z)$ et Vallet [2] ayant montré que la fonction $M(z)$ diffère peu de $e^{-z} z^{-5/2}$ pour les grandes valeurs de z , l'erreur relative est de l'ordre de $\Delta M/M = 5.7.9 \dots (2n+1)/(2z)^{n-1}$. Une petite variation dn (si on suppose que n varie de façon continue selon l'axe des réels) provoque une variation du logarithme népérien de la précision selon

$$d \log \frac{\Delta M(z)}{M(z)} = \log [2(n+dn) + 1] - dn \log 2z.$$

En assimilant dn à la variation finie minimale $\delta n = 1$ cet écart du logarithme de la précision, égal à $\log \left(\frac{2n+3}{2z} \right)$, s'annule pour $n = (2z-3)/2$.

En limitant le développement de $M(z)$ à la partie entière du rapport $\frac{2z-3}{2}$ on obtient les valeurs du tableau 2, qui montrent qu'on peut descendre avec une bonne précision jusqu'à: $z = 22 = ST$.

D'après ce tableau nous choisirons pour ST la valeur $ST = 22$ selon les mêmes critères que pour la fonction $A(T)$ précédente.

2.2 - Faibles valeurs de z

La valeur des intégrales $M(z)$ pour z compris entre 1 et ST est là aussi obtenue par approches successives. Le développement en série de e^{-z} et $z^{-5/2}$ autour de la valeur y , telle que

$$z - y = h \quad \text{et} \quad \Delta M(y) = \int_y^z e^{-z} z^{-5/2} dz,$$

donne pour valeur de $\Delta M(y)$ l'expression

$$\Delta M(y) = e^{-y} y^{-2} h \sum_0^n (-1)^n \frac{h^n}{n!} \left[1 + \sum_1^m \frac{5.7 \dots (2m+3)}{2^m m!} \frac{1}{m+1} \frac{m+1}{y^m} \frac{(-1)^m}{m+n+1} h^m \right] y^{-1/2}.$$

Cette formule très proche de celle de $\Delta J(y)$ montre qu'on peut utiliser la partie de programme relative au calcul de $\Delta J(y)$ de la planche 2 pour calculer $\Delta M(y)$.

Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec les valeurs $M(z)$ calculées par Vallet [2].

2.3 – Valeurs de z inférieures à 1

La valeur de $M(z)$ est alors obtenue à partir de

$$K(z) = \int_z^1 e^{-z} z^{-5/2} dz$$

à laquelle on ajoute $M(1)$.

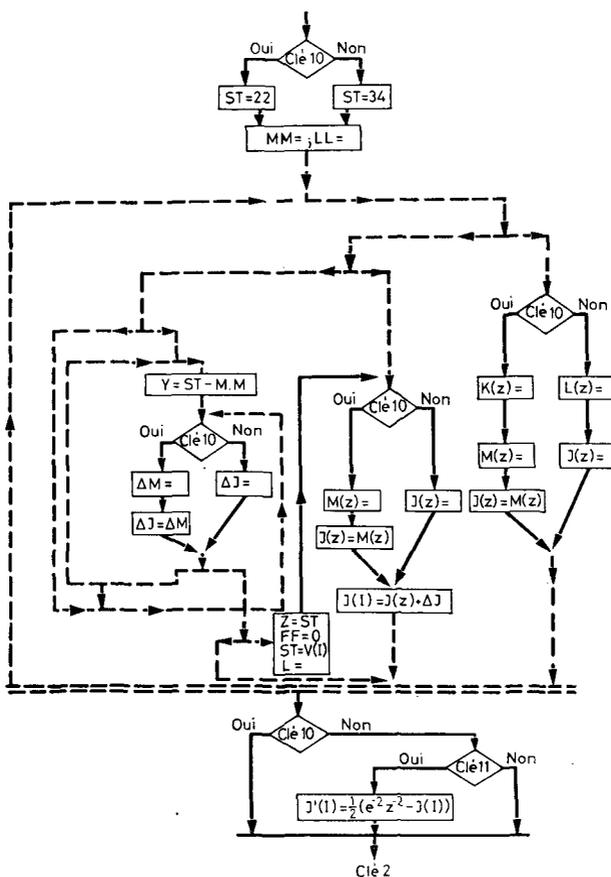


Planche 4. Compléments apportés à la planche 3 pour tenir compte des trois types de facteur préexponentiel de la constante de vitesse. C'est cette planche qui a été utilisée dans l'organigramme général de la planche 1

La fonction $K(z)$ est obtenue en divisant le développement de l'exponentielle autour de zéro par $z^{5/2}$ et en intégrant terme à terme, soit

$$K(z) = - \sum_0^n (-1)^n \frac{1}{n!} \frac{1}{n-3/2} z^{n-3/2} + \sum_0^n (-1)^n \frac{1}{n!} \frac{1}{n-3/2},$$

expression qui converge rapidement et dont le deuxième terme est égal à 2.23678207.

2.4 – Organigramme

Cet organigramme (planche 4) a été "accroché" à la structure de celui précédemment décrit pour la fonction $J(z)$ (planche 3), la sélection entre ces deux cas $J(z)$ et $M(z)$ s'effectuant à l'intérieur de ce programme par commande de la clé 10.

3 – La fonction $A(T)$ est de la forme $A'T$

Le passage de l'intégrale $\int z^{-3} e^{-z} dz$ à l'intégrale $\int e^{-z} z^{-2} dz$ précédemment calculée est immédiat:

$$\int_z^\infty z^{-3} e^{-z} dz = \frac{1}{2} [e^{-z} z^{-2} - J(z)].$$

Il en est de même de son organigramme que nous avons inclus au bas de la planche 4.

– Si la clé 10 est en fonction, le traitement a calculé les intégrales $M(z)$ et l'exécution se poursuit par l'étiquette relative à la clé 2.

– Si la clé 10 n'est pas en fonction, ce sont les intégrales $J(z)$ qui ont été calculées et, avant d'accéder à la clé 2, une clé 11 permet de traiter le cas où $A(T)$ est de la forme $A(T) = A'T$.

Intérêt du programme

La mise au point de cette méthode de programmation, avec une fonction $A(T)$ indépendante de la température dans le cas de l'oxydation du nickel [1, 4, 5], conduit à une bonne précision sur la valeur E^* de l'énergie d'activation. Dans le cas général, une telle précision permettrait donc de déceler les variations éventuelles de l'énergie expérimentale d'activation E^* lorsqu'on modifie la température origine T_0 . En pareille circonstance, il serait possible de conclure soit à un choix inapproprié de la fonction $A(T)$, soit à une dépendance de l'énergie d'Arrhenius par rapport à la température: l'on ne saurait alors parler que d'une énergie d'activation expérimentale moyenne, propre au domaine de température étudié.

Application à l'oxydation du nickel

Dans l'exemple particulier de l'oxydation par l'air à température élevée de fils de nickel de 0.7 mm de diamètre, bruts ou recuits dans le vide, des comparaisons ont été faites avec les résultats déjà obtenus, au moyen de différentes méthodes "manuelles" [1].

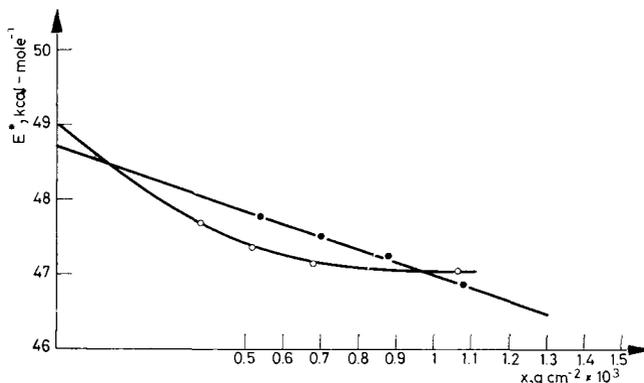


Fig. 6. Variation de l'énergie d'activation de fils de nickel d'après la loi expérimentale d'Arrhenius selon le choix de l'avancement origine (x_0, T_0) pris sur la courbe TG. ● fils recuits sous vide, ○ fils commerciaux bruts

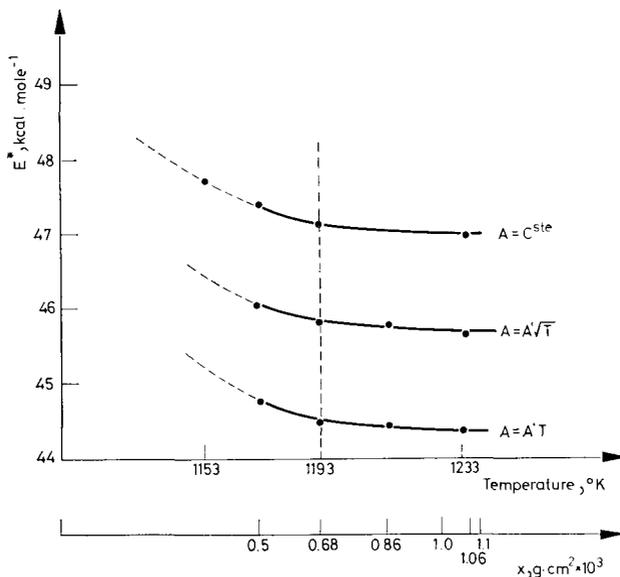


Fig. 7. Influence du facteur préexponentiel $A(T)$ sur la détermination de l'énergie d'activation des fils commerciaux bruts

Le choix de la fonction $F(x) = x^2$, qu'avait justifié une discussion critique [1], conduit actuellement, d'après les résultats que schématise la figure 6, à des énergies d'activation variant systématiquement de 47 à 48 kcal · mol⁻¹ pour les fils bruts et de 46.8 à 47.8 kcal · mol⁻¹ pour les fils recuits dans le vide.

Ces constatations réduisent a priori les désaccords apparents entre les méthodes de calcul "manuel" précédemment utilisées [1], dont les approximations respectives, de nature différente, rendaient les déterminations de E^* assez incertaines.

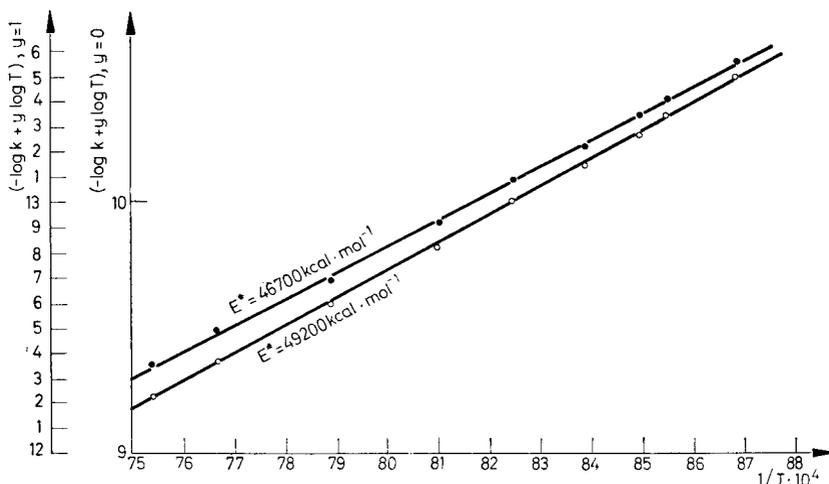


Fig. 8. Droites d'Arrhenius de l'oxydation de fils commerciaux bruts pour un facteur préexponentiel indépendant de T (et proportionnel à T); ●: $A(T) = A'T$, ○ $A(T) = C^{ste}$

Elles mettent donc en évidence la supériorité du traitement des données sur ordinateur.

En sus de sa précision, il faut retenir d'un tel programme sa rapidité et sa souplesse d'exécution, qui ont permis les observations suivantes:

1° — Selon le choix de l'avancement de référence (x_0, T_0), la figure 7 montre une dépendance par rapport à la température T_0 , impliquant des variations de E^* dont l'ordre de grandeur, quel que soit le type de facteur préexponentiel considéré, semble impliquer deux domaines, quand l'oxydation de ces fils est suivie thermogravimétriquement depuis la température $T_1 = 1173^\circ\text{K}$ jusqu'à la température $T_2 = 1473^\circ\text{K}$:

a) pour $T < 1193^\circ\text{K}$, les variations (apparentes) de E^* sont importantes: elles correspondent à une mise en régime du système qui se traduit, d'ailleurs, par une fonction isothermique $F(x)$ plus conforme à une "loi parabolique complète" [7] qu'à la loi ordinaire $F(x) = x^2$ (1);

b) pour $1193^\circ\text{K} < T < 1473^\circ\text{K}$, le régime semble établi, mais des variations de E^* , bien que beaucoup plus faibles, sont encore effectives, et cela avec les trois

fonctions $A(T)$ considérées. Ces résultats montrent que l'approximation d'Arrhenius, où l'énergie d'activation E^* est censée être indépendante de la température, n'est expérimentalement pas moins satisfaisante que celle d'un terme préexponentiel $A(T)$ par exemple analogue à celui de certaines réactions gazeuses mono-

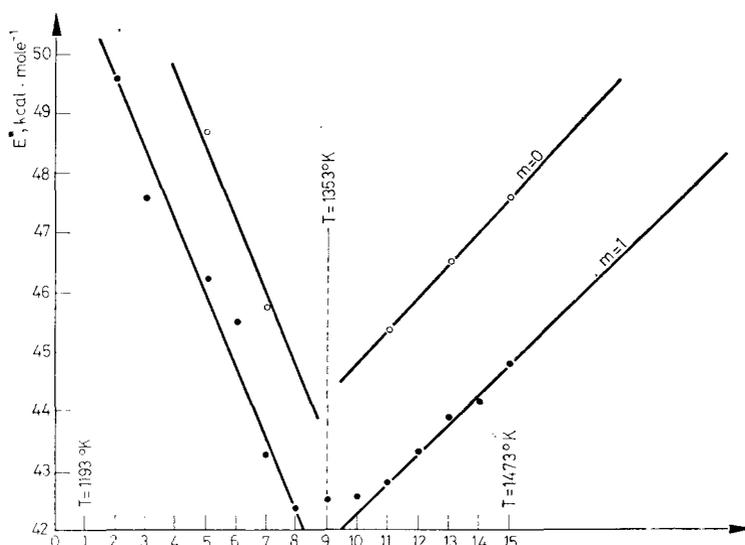


Fig. 9. Energie d'activation de fils commerciaux bruts de nickel selon l'amplitude (T_0 , T) du domaine de température d'exploitation de la courbe TG. $T_0 = 1173^\circ\text{K}$, $T = T_0 + n \cdot \Delta T$, $\Delta T = 20^\circ\text{K}$, $A(T) = A'T^m$

moléculaires impliquant sa proportionnalité à T [3]. Notons que dans ce cas, la recherche de E^* par les représentations $(\log k, 1/T)$, ou $(\log k/T, \frac{1}{T})$, utilisant les constantes de vitesse k obtenues au moyen d'isothermes ne permet pas non plus de différencier les expressions du terme préexponentiel $A(T)$: les variations de $\frac{1}{T}$, donc de $\log(1/T)$, sont en effet minimes et leurs domaines restreints confèrent à chacune des précédentes représentations graphiques, une allure sensiblement linéaire. C'est ce que dénote la figure 8, dont il n'est pas possible de déduire laquelle des représentations $(\log k, \frac{1}{T})$ ou $(\log k/T, \frac{1}{T})$ — ni donc $(\log k/\sqrt{T}, \frac{1}{T})$ — est plus voisine d'une droite de pente E^*/R .

2° — La distinction de ces deux domaines (mise en régime et régime normal) peut être étayée par la figure 9: pour $A(T)$ donnée, le thermogramme a été exploité sur l'intervalle de température $T_0 = 1173^\circ\text{K}$ ($x_0 = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$) à $T = T_0 +$

+ $n\Delta T$, avec $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ et $n = 2, 3, 4, \dots, 15$. Il en ressort que, pour $F(x) = x^2$, entre 1173°K et 1353°K , l'influence de la mise en régime est importante et se traduit par une augmentation non négligeable de E^* lorsque n est petit. Au-delà de 1353°K , E^* croît faiblement avec n , en liaison sans doute avec une importance moindre de la mise en régime, mais qui ne serait cependant pas tout à fait négligeable. Dans ce domaine de température, il conviendrait alors, afin de mieux cerner le facteur préexponentiel $A(T)$, d'essayer l'expression parabolique complète [7] de la loi $F(x)$.

Bien entendu, pour des fils de diamètres plus petits, ou encore si l'on veut suivre l'oxydation de fils quelconques au-delà de 5% environ, l'expression

$$F(x) = \left(\frac{1}{\Delta - 1} + x \right) \log(1 + (\Delta - 1)x) + (1 - x) \log(1 - x)$$

proposée par Valensi [5] pour les cas de symétrie cylindrique où, conformément à l'hypothèse de Nernst [6], la diffusion dans la couche recouvrante serait exclusivement régulatrice, devrait être préférée à $F(x) = x^2$.

Bibliographie

1. M. J. CROISSANT et G. GARNAUD, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 577.
2. P. VALLET, Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température, Gauthier-Villars, Paris, 1961, p. 13.
3. K. J. LAIDLER, *Chemical kinetics*, 2^e éd. McGraw-Hill, New York, 1965, p. 50.
4. M. J. CROISSANT, DES, Poitiers 1966.
5. G. VALENSI, L'oxydation des métaux, éd. J. Benard, Tome 1, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 241.
6. W. NERST, *Z. Physik. Chem.*, Leipzig, 47 (1904) 52.
7. P. BELIN, *Corrosion, Anti-Corrosion*, 7 (1959) 384; 8 (1960) 96, 140.

RÉSUMÉ — Compte tenu de la difficulté de discrimination entre courbures des représentations qu'elle suggère, la méthode de P. Vallet se prête mal à la détermination graphique d'une énergie d'activation, à partir d'une seule expérience thermogravimétrique.

Une méthode de programmation appropriée allie à une souplesse accrue une précision meilleure.

L'application faite à la cinétique de l'oxydation du nickel à température élevée décèle une variation systématique de l'énergie d'Arrhenius, ce qui sollicite des expressions plus affinées du facteur préexponentiel et de la fonction $F(x)$ de l'avancement x , considérée comme proportionnelle au temps dans un processus isotherme.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Methode von P. Vallet eignet sich wegen der schwer zu unterscheidenden Krümmungen der vorgeschlagenen Darstellung wenig zur graphischen Bestimmung einer Aktivierungsenergie an Hand eines einzigen thermogravimetrischen Versuches.

Eine entsprechende Programmierungsmethode vereinigt eine bessere Anwendbarkeit mit einer größeren Genauigkeit.

Die Anwendung dieser Methode auf die Kinetik der Oxydation von Nickel bei erhöhter Temperatur zeigt eine systematische Änderung der Arrheniusschen Energie, was feinere Ausdrücke des vor-exponentiellen Faktors und der Funktion $F(x)$ des Fortschrittes x erfordert, welche bei einem isothermen Vorgang als proportionell zur Zeit betrachtet werden.

Резюме — Метод П. Валле не вполне подходит для графического определения энергии активации из одного термогравиметрического эксперимента. Подходящий метод программирования обеспечивает лучшую применимость и большую точность. Использование этого метода для кинетики окисления никеля при высокой температуре показывает систематическое изменение в энергии Аррениуса, что потребует более точных выражений для предэкспоненциального фактора и функции $F(x)$ степени реакции, которую при изотермических условиях можно считать пропорциональной времени.