

Special Review

ANALYSE THEORETIQUE DES LOIS CINETIQUES COURAMMENT UTILISEES EN THERMOANALYSE POUR L'ETUDE DES REACTIONS SOLID-GAZ. III. PROPOSITION D'UNE NOUVELLE METHODE D'APPROCHE EN REGIME DYNAMIQUE

A. FEVRE, M. MURAT et *C. COMEL

I.N.S.A. de Lyon (France), Laboratoire de Chimie Appliquée, 69621 Villeurbanne;

**I.N.S.A. de Lyon (France), Laboratoire de Cinétique et Génie Chimiques, 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le Mars 10, 1977)

In the first part of this paper, the authors point out that the rate of reaction with non-isothermal kinetics depends on a supplementary factor: the heating rate. This assertion is based on the fact that the degree x of reaction is a function of three variables: T (temperature), t (time) and T' (heating rate); this was not taken into account by other authors concerned with the subject.

Then from the two following hypotheses: a) the rate equation for isothermal conditions is the limit form of the rate equation for non-isothermal conditions, b) the temperature change under dynamic conditions affects the frequency of nucleus formation of the new phase, a theoretical formulation of non-isothermal $g(x)$ laws is proposed. This formulation involves the value of the difference, at constant temperature, between $\ln k_i$ (isothermal) and $\ln k_d$ (dynamic) in the $\ln k = f(1/T)$ diagram.

The thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, of calcium sulfate hemihydrate, and of calcium oxalate monohydrate, under non-isothermal conditions, allows experimental verification of the theoretical formulation proposed.

For a good kinetic approach of a chemical reaction under dynamic conditions, the heating rate must not exceed 20°/hour.

Depuis une vingtaine d'années de nombreux chercheurs se sont penchés sur le problème de l'interprétation cinétique des résultats de la thermoanalyse (ATG, ATD, calorimétrie) dans le cas des réactions chimiques (décomposition thermique, oxydation, etc. . .) réalisées en régime non isotherme, généralement en montée linéaire de température.

On peut signaler pour mémoire les noms de Doyle, Zsakó, Ozawa, Horowitz et Metzger, Reich, Coats et Redfern, Piloyan et Novikova, Satava, Sestak, Kissinger, Borchardt et Daniel, etc. . . dont les travaux font l'objet d'une liste bibliographique assez longue. Nous avons signalé les plus importants [1-21].

Ces travaux font généralement appel à la vitesse de chauffe et les méthodes développées sont des méthodes différentielles ou des méthodes intégrales. On y détermine l'énergie d'activation de la réaction étudiée, le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius, voire simultanément l'énergie d'activation et le mécanisme réactionnel le plus probable.

Les méthodes d'interprétation dont nous venons de parler reposent sur une équation de vitesse valable en régime isotherme et supposent qu'en régime dynamique le taux de conversion x n'est fonction que du temps et de la température.

Un certain nombre de travaux expérimentaux montre que les paramètres cinétiques déterminés par ces méthodes diffèrent suivant la vitesse de chauffe adoptée. Ceci nous a conduit naturellement à penser qu'en régime dynamique, la vitesse de chauffe était une variable au même titre que le temps t et que la température T . Nous nous proposons donc d'étudier la formulation des lois cinétiques dans le cas où l'on n'exclue pas a priori l'influence de la vitesse de chauffe.

Cette étude est en trois points [22]. Dans le premier nous montrerons que le fait de prendre la vitesse de chauffe comme variable supplémentaire permet de mettre en évidence l'existence d'un «effet d'entraînement» de la réaction, effet causé par l'emploi du régime dynamique et qui peut être mathématiquement explicité. Ensuite nous donnerons la formulation théorique des lois $g(x) = kt$ en régime dynamique. Le troisième point sera la vérification expérimentale de cette formulation.

I. La vitesse de chauffe comme variable supplémentaire [23]

Tous les travaux relatifs à l'interprétation cinétique des courbes de thermo-analyse en régime dynamique ont fait appel à la notion de vitesse de chauffe. Nous convenons de définir celle-ci comme étant égale à la dérivée première totale T' de la température T par rapport au temps t .

Nous admettons qu'à tout instant la température du milieu réactionnel est bien définie et la même en tout point, même lorsqu'elle varie en fonction du temps.

Les travaux cités plus haut reposent sur l'écriture suivante de la vitesse v de réaction:

$$v = dx/dt = k(T)f(x) \quad (1)$$

dans laquelle x est le taux de conversion que nous n'avons pas besoin de définir ici plus précisément.

Montrons que cette écriture est incorrecte, si on tient compte de l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction.

En effet, en régime non isotherme, il n'y a aucune raison d'exclure a priori l'intervention de T' comme paramètre cinétique supplémentaire.

Les trois variables t , T , T' ne sont pas indépendantes, mais liées par la relation de définition $T' = dT/dt$. La situation est la même qu'en mécanique classique, où la connaissance du mouvement d'un point matériel suppose non seulement celle de ses coordonnées mais encore celle de leur variation en fonction du temps.

La différentielle totale de la fonction $x(t, T, T')$, qui dépend de l'évolution du système [24], s'écrit:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{TT'} dt + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{tT'} dT + \left(\frac{\partial x}{\partial T'} \right)_{tT} dT' \quad (2)$$

et la vitesse v de la réaction en montée linéaire de température, c'est-à-dire pour $T' = \Phi$ constant, est:

$$v = dx/dt = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{T\Phi} + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{t\Phi} \quad (3)$$

Pour $\Phi = 0$ on doit avoir l'expression de la vitesse en régime isotherme à la température $T = T_0$

$$v = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{T_0\Phi} = k(T_0)f(x)$$

Lorsque $\Phi \neq 0$, les dérivées partielles qui interviennent dans (3) ne sont pas nulles et chacune d'elles dépend de deux des trois variables t , T et Φ . Ce résultat se vérifie sur l'exemple de la fonction:

$$x = (1 + \Phi)t \exp(-1/T) \quad (4)$$

Les valeurs des dérivées partielles sont les suivantes

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{T\Phi} &= (1 + \Phi) \exp(-1/T) \\ \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{t\Phi} &= (1 + \Phi) \cdot t \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \exp(-1/T) \\ \left(\frac{\partial x}{\partial \Phi} \right)_{tT} &= t \exp(-1/T) \end{aligned}$$

Ces dérivées partielles ne sont pas nulles.

La vitesse (ou tout autre fonction de x qui peut lui être substituée, telle que $dg(x)/dx = [1/f(x)] \cdot dx/dt$) fait nécessairement apparaître les paramètres t , T et Φ , C.Q.F.D.

Il en est a fortiori de même, comme le montre l'équation (2) lorsque T' dépend du temps.

En restant dans le cas particulier où T' est constant et égal à Φ montrons que la substitution de Φ en fonction de T et t dans l'expression de x conduit de même à rejeter l'équation (1) en tant qu'expression de la vitesse de réaction en régime non isotherme.

Remplaçons en effet Φ par $(T - T_0)/t$ dans (4), on obtient:

$$x = [t + (T - T_0)] \exp(-1/T)$$

dont la dérivée totale par rapport au temps

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \Phi \quad (5)$$

fait nécessairement apparaître les paramètres t et T .

Il est alors manifeste qu'on ne peut identifier les dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{T\Phi} \text{ et } \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T \text{ sauf pour } \Phi = 0$$

C'est donc seulement lorsqu'on tend vers le régime isotherme que se justifie la relation de Prime [25]

$$\frac{dx}{dt} = A \left(1 + \frac{E\Phi t}{RT^2}\right) \exp(-E/RT)f(x)$$

Dans l'équation (5) le second terme du membre de droite traduit un "EFFET D'ENTRAÎNEMENT" de la réaction qui dépend de la vitesse de chauffe.

En conséquence, il résulte que l'"énergie d'activation" déterminée en régime non isotherme à partir de l'équation (1) doit nécessairement dépendre de la vitesse de chauffe, et c'est ce que montre un certain nombre de travaux [26-28].

Nous donnons à titre d'exemple les résultats expérimentaux (Tableau 1) publiés par Simon [26] dans le cas de la déshydratation de l'oxalate de calcium monohydraté.

On constate que E , qui change selon que l'on utilise un plateau ou un creuset en platine, varie également avec la vitesse de chauffe, que les méthodes de dépouillement utilisées soient celle de Freemann et Carroll ou celle de Zsakó.

Il faut noter que le fait d'opérer à des valeurs croissantes de Φ rend de moins en moins plausible l'hypothèse initiale d'isothermicité instantanée du grain. La diffusion de chaleur devient alors prépondérante, ce qui fausse complètement les déterminations cinétiques tirées de l'équation (1) [29, 30].

Tableau 1

Données relatives à la déshydratation de l'oxalate de calcium monohydrate d'après Simon [26]

Porte-échantillon utilisé	Plateau en Pt									Creuset Pt		
	70			200			300			300		
Prise d'essai en mg												
Vitesse de chauffe ϕ en °C/mn	1	5	10	1	5	10	1	5	10	1	5	10
Méthode de Free- mann et Carroll												
ordre	2.3	1.9	1.5	1.7	1.5	2.5	2.3	2.4	2.1	2.1	2.0	2.3
E , kcal/mole	67	47	33	60	41	32	46	38	29	33	29	20
Méthode de Zsakó												
ordre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E , kcal/mole	53	36	30	45	35	30	40	31	26	27	23	22

En conclusion, s'il ne faut pas être aussi pessimiste que Felder et Stahel [31] vis-à-vis de l'exploitation cinétique des données de la thermolyse, force est de reconnaître avec Garn [32] qu'un effort tout particulier de modélisation du pro-

blème doit à l'heure actuelle être fait à partir de toutes les données existantes, tant expérimentales que théoriques, en association avec des tentatives d'exploitation des données expérimentales au moyen de formules empiriques.

II. Formulation théorique des lois cinétiques en régime non isotherme [33]

Nous considérerons désormais que l'équation de vitesse en régime isotherme est la forme limite d'une équation plus générale: celle du régime dynamique. On peut écrire:

$$v = k(T) \cdot f(x) = \lim_{T' \rightarrow 0} K(T, T') \cdot f(x) \quad (6)$$

avec $K(T, T')$ fonction de T et de T' et $f'(x)$ fonction du seul taux de conversion. Cette dernière est invariante au cours du passage à la limite, ce qui nous permet de conserver les mêmes expressions $g(x)$ qu'en régime isotherme ($dx/f(x) = dg(x)$) et d'avoir quelle que soit la variation de T' avec t

$$\lim_{T' \rightarrow 0} K(T, T') = A_0 \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

en appelant Q/R la pente de la droite représentant $\ln k$ en fonction de $1/T$ à $T' = 0$.

On a alors en posant $(K(T, T') = k(T, T') \exp(-Q/RT)$ en régime non isotherme

$$\frac{dg(x)}{dt} = k(T, T') \exp(-Q/RT) \quad (8)$$

avec $k(T, 0) = A_0$ et $k(T_0, T') = A_0$ car à l'instant $t = 0$ pour lequel $T = T_0$ (température de début de réaction), l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction est nulle.

En montée linéaire de température $T' = \Phi = \text{constante}$. L'intégration de (8) donne:

$$g(x) = \frac{1}{\Phi} \exp(-Q/RT) F(T, \Phi) + C(\Phi) \quad (9)$$

$F(T, \Phi)$: fonction de la température et de la vitesse de chauffe Φ .

$C(\Phi)$: fonction de la seule variable Φ .

Quand elles sont définies pour $x = 0$ toutes les expressions $g(0)$ sont nulles: $g(0) = 0$. Comme $x = 0$ pour $T = T_0$ nous pouvons écrire quel que soit Φ : $F(T_0, \Phi) = 0$ et $C(\Phi) = 0$.

Posons: $F(T, \Phi) = (T - T_0) \cdot A(T, \Phi)$ où $A(T, \Phi)$ est une fonction analogue à $F(T, \Phi)$, et substituons cette expression dans (9), nous obtenons:

$$g(x) = A(T, \Phi) \exp \cdot \left(-\frac{Q}{RT} \right) \cdot t \quad (10)$$

où Q est l'énergie apparente d'activation et $A(T, \Phi)$ une fonction qu'il reste à préciser, et qui traduit l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction.

L'analyse théorique des lois cinétiques couramment utilisées en régime isotherme [34, 35] montre que la constante de vitesse k est toujours proportionnelle à la fréquence n d'apparition de la nouvelle phase. Si nous nous appuyons sur la relation proposée par Borelius [36] et Becker [37]:

$$n \propto \exp \cdot \left(- \frac{E + W(T)}{RT} \right)$$

nous pouvons écrire:

$$k \propto \exp \cdot \left(- \frac{E + W(T)}{RT} \right)$$

E est l'énergie d'activation et W le travail (rapporté à une particule) pour former un germe de croissance.

Pour formuler $A(T, \Phi)$ nous émettons l'hypothèse que la variation de température en régime dynamique affecte la fréquence n d'apparition de la nouvelle phase et perturbe plus spécialement la formation du germe.

L'expression de W , travail de formation du germe, a été donnée par Becker [37]. Cet auteur a étudié la formation du germe pour un cristal mixte binaire de structure cubique. Dans ce cas particulier les calculs sont relativement simples ce qui permet d'aboutir à une expression de W dont la forme est néanmoins TOUT A FAIT GENERALE. Le calcul repose sur l'hypothèse de Bragg et Williams selon laquelle chaque atome d'un cristal est lié énergétiquement à ses Z voisins les plus proches. Il en résulte que l'énergie de liaison ne dépend que de la nature de l'atome lui-même et de celle de ses Z plus proches voisins. L'énergie de liaison du cristal est donc la somme des énergies de liaison entre voisins.

Sans entrer ici dans le détail des calculs, donné par ailleurs [22], nous nous contenterons de donner l'expression de W proposée par Becker, à savoir

$$W = \frac{\omega}{(1 + cT)^2} \quad (11)$$

dans laquelle ω et c sont les fonctions de x , ω faisant intervenir les énergies de liaison entre les atomes dans le solide.

L'expérience montre qu'en régime isotherme la somme $E + W_i(T) = Q^*$ ne varie pas de façon sensible avec x ou T sur l'intervalle de température considéré. On peut trouver deux explications à ceci:

1) Le travail isotherme W_i est bien inférieur à E dans l'intervalle considéré et pour le domaine de température étudié, donc $Q \neq E$, et l'expression de k en régime isotherme s'écrit:

$$k_i = A_0 \exp(-E/RT)$$

* Nous adopterons les indices i et d respectivement pour le régime isotherme et pour le régime dynamique.

2) En régime isotherme $\omega = \omega_i$ est sensiblement constant sur l'intervalle considéré et $c_i T \ll 1$ dans le domaine de température étudié, donc $Q = E + \omega_i$.

$$k_i = A_0 \exp\left(-\frac{E + \omega_i}{RT}\right)$$

En régime dynamique si W_d varie avec T c'est que ω et c ne sont plus les mêmes qu'en régime isotherme et dépendent par conséquent de la vitesse de chauffe.

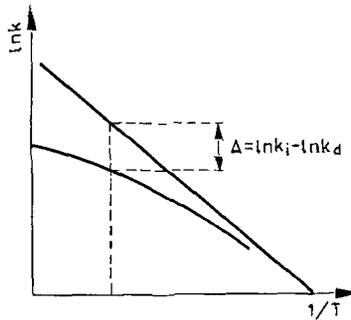


Fig. 1. Définition de l'écart Δ dans le diagramme $\ln k = f(1/T)$. $\ln k_i$ est la courbe obtenue en régime isotherme; $\ln k_d$ la courbe obtenue en régime dynamique

Comparons régime isotherme et régime dynamique. Pour ce faire, portons sur un même graphique les valeurs de $\ln k_i$ et de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (figure 1). L'écart Δ entre la droite et la courbe s'écrit:

$$\Delta = \ln k_i - \ln k_d = \frac{W_d - W_i}{RT} = \frac{\omega_d}{RT} \cdot \frac{1}{(1 + c_d T)^2} - \frac{\omega_i}{RT} \cdot \frac{1}{(1 + c_i T)^2}$$

L'expression de $A(T, \Phi)$ devient donc:

$$A(T, \Phi) = A_0 \exp(-\Delta) \quad (12)$$

Δ est bien une fonction $\Delta(T, \Phi)$ puisque nous avons admis que ω et c varient avec Φ . Les conditions aux limites précédentes s'écrivent:

$$\Delta(T, 0) = \Delta(T_0, \Phi) = 0$$

c'est-à-dire:

$$\frac{\omega_d}{RT} \cdot \frac{1}{(1 + c_d T_0)^2} - \frac{\omega_i}{RT_0} \cdot \frac{1}{(1 + c_i T_0)^2} = 0 \quad (13)$$

Détaillons maintenant les cas envisagés plus haut

1) $W_i \ll E$ où $W_i \neq 0$. Dans ces conditions $Q = E$.

Compte-tenu de la conditions (13) Δ s'écrit:

$$\Delta = \frac{\omega_d}{R} \left[\frac{1}{T(1 + c_d T)^2} - \frac{1}{T_0(1 + c_d T_0)^2} \right] - \frac{\omega_i}{R} \left[\frac{1}{T(1 + c_i T)^2} - \frac{1}{T_0(1 + c_i T_0)^2} \right]$$

2) $c_i T \ll 1$. Dans ce cas $W_i = \omega_i$

$$\Delta = \left(\frac{\omega_d}{R(1 + c_d T)^2} - \frac{\omega_i}{R} \right) \frac{1}{T}$$

Compte-tenu de la condition [13] Δ s'écrit

$$\Delta = \frac{\omega_d}{R} \left[\frac{1}{T(1 + c_d T)^2} - \frac{1}{T_0(1 + c_d T_0)^2} \right] - \frac{\omega_i}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

Remarque:

Pour les faibles vitesses de chauffe, la température varie peu en cours de réaction, et on peut admettre que $c_d T$ est encore petit devant l'unité. Dans ces conditions, Δ est pratiquement une fonction linéaire de la température:

$$\Delta \simeq \frac{\omega_i - \omega_d}{RT_0^2} (T - T_0) \quad (14)$$

De ce que nous venons d'exposer il apparaît donc que les lois cinétiques ($g(x) = kt$, qui s'écrivent en régime isotherme:

$$g(x) = k_i t = A_0 \exp \cdot \left(- \frac{Q}{RT} \right) \cdot t \quad (15)$$

où $g(x)$ est fonction du seul taux de conversion x , et où $Q = E + W_i$ (E est l'énergie d'activation et W_i le travail de formation des germes) peuvent, moyennant certaines hypothèses, se formuler en régime dynamique (montée linéaire de température) par:

$$g(x) = k_d t = A_0 \exp \cdot \left(- \frac{Q}{RT} \right) \exp \cdot (-\Delta) \cdot t \quad (16)$$

La quantité $\Delta = (W_d - W_i)/RT$ est accessible expérimentalement et fait intervenir le travail W_d de formation des germes en régime dynamique.

$$g(x) = k_d t = A_0 \exp \cdot \left(- \frac{Q}{RT} \right) \exp \cdot \left(\frac{W_i - W_d}{RT} \right) \cdot t \quad (17)$$

En exprimant l'expression de W_d selon la théorie de Becker on a:

$$g(x) = k_d t = A_0 \exp \cdot \left(- \frac{E}{RT} \right) \exp \cdot - \left(\frac{\omega_d}{RT(1 + c_d T)^2} \right) \cdot t \quad (18)$$

ω_d et c_d sont des fonctions de x et proviennent de l'expression qui relie le travail W_d de formation des germes à la température.

III. Vérification expérimentale [38]

La vérification de la formulation proposée repose sur une série de données expérimentales concernant des réactions de déshydratation effectuées en thermostats sous pression contrôlée de vapeur d'eau. Les solides étudiés sont des hydrates (gypse, sulfate de calcium semi-hydraté, oxalate de calcium monohydraté) disposés sous forme de poudre en fine couche dans la nacelle du tube laboratoire (masse d'échantillon: 40 mg). Dans un premier temps on a étudié la cinétique de déshydratation en régime isotherme. Puis on a effectué la réaction de déshydratation à différentes vitesses de chauffe de 5 à 300°/heure.

Pour la loi $g(x)$ qui décrit la cinétique isotherme, si nous trouvons $\ln A_0$, E , c et ω tels que la courbe en régime dynamique réponde à l'équation:

$$\ln \frac{g(x)}{t} = \ln A_0 - \frac{E}{RT} - \frac{\omega}{RT(1 + cT)^2}$$

C'est que l'on peut admettre que c et ω ne varient pas de façon sensible avec x .

Nous calculons sur ordinateur $\ln \frac{g(x)}{t}$ pour les différentes valeurs du temps correspondant à $x = 0.05, 0.10 \dots$ jusqu'à $x = 0.95$ et traçons la courbe $\ln k_d = f(1/T)$. Nous admettons que le modèle est satisfaisant s'il est possible de déterminer à partir de trois points les valeurs de E , de ω , et de c telles que l'équation de la courbe réponde à la forme logarithmique (18).

Déshydratation du gypse

L'étude cinétique de la déshydratation du gypse en régime isotherme permet de montrer que lorsque la température (à laquelle est réalisée l'isotherme de décomposition) augmente, on passe

- soit des lois $A_4: [-\ln(1-x)]^{1/4}$ ou $A_3: [-\ln(1-x)]^{1/3}$
à la loi $A_2: [-\ln(1-x)]^{1/2}$ (cette dernière étant pratiquement vérifiée pour toute valeur de x au delà de 366 K) dans le cas de la déshydratation sous $P_{H_2O} = 10$ torr
- soit de la loi $A_3: [-\ln(1-x)]^{1/3}$ à la loi $A_2: [-\ln(1-x)]^{1/2}$ (cette dernière étant pratiquement vérifiée pour toute valeur de x au delà de 320 K) dans le cas de la déshydratation du gypse sous faible pression de vapeur d'eau ($5 \cdot 10^{-5}$ torr).

Le Tableau 2 résume ces considérations.

Les températures de début de déshydratation en régime dynamique sont respectivement supérieure à 363 K et 313 K pour des pressions de vapeur d'eau de 10 torr et de $5 \cdot 10^{-5}$ torr respectivement.

On constate donc que dans les conditions expérimentales suivantes:

- réaction sous pression totale de vapeur d'eau égale à 10 torr
- réaction sous faible pression ($5 \cdot 10^{-5}$ torr)

Tableau 2

Température de l'isotherme, K	Lois régissant le mécanisme	Température de l'isotherme, K	Lois régissant le mécanisme
357	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/4} (A ₄)	303	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/3} (A ₃)
359		307	
362	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/3} (A ₃)	308	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/2} (A ₂)
363.5		312.5	
366.5		313	
368.5	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/2} (A ₂)	318	[$-\text{Ln}(1-x)$] ^{1/2} (A ₂)
373		323	
377.5		328	
383			
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ torr		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ très faible ($5 \cdot 10^{-5}$ torr)	

L'analyse isotherme préalable montre que l'expression :

$$g(x) = [-\ln(1-x)]^{1/2}$$

est vérifiée, ce qui concorde avec certains résultats de la littérature*. Dans l'expression $g(x) = k_i t = A_0 \exp(-Q/RT)$ les valeurs de Q obtenues sont respectivement de 60 Kcal · mole⁻¹ et de 21 Kcal · mole⁻¹ pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ torr et pour les essais sous faible pression.

L'étude en montée linéaire de température ($\frac{dT}{dt} = \Phi = \text{constante}$) effectuée pour cinq valeurs différentes de la vitesse de chauffe, permet de représenter, en fonction de Φ , les variations de ω (figure 2a) et celles de c (figure 2b). Ces valeurs décroissent rapidement quand Φ augmente.

Compte-tenu de la forme des courbes, on ne peut obtenir, en extrapolant à vitesse de chauffe nulle, une valeur assez précise des coefficients isothermes ω_i et c_i . On remarque néanmoins (figure 2b) qu'aux faibles vitesses de chauffe, c est petit en valeur absolue et par conséquent le produit cT est petit devant l'unité. Dans ces conditions l'écart $\Delta = \ln k_i - \ln k_d$ doit être une fonction linéaire de la température comme nous l'avons vu précédemment, ce qui se traduit par la constance du rapport $\Delta/(T - T_0)$ pour une vitesse de chauffe donnée (T_0 est la température de début de déshydratation pour cette vitesse de chauffe). Le tableau 3 indique les valeurs expérimentales de $\Delta/(T - T_0)$ pour les vitesses de chauffe utilisées.

* De nombreux auteurs ont étudié la cinétique de déshydratation du gypse tant par méthodes isothermes que par méthodes dynamique [39-50]. Les résultats obtenus sont souvent contradictoires et de nombreuses lois du type $g(x) = kt$ ont été utilisées pour interpréter le mécanisme de décomposition thermique. Les résultats que nous présentons ici sont en bon accord avec ceux publiés par Ball et Norwood [42] et par Negro et Stafferi [49].

Tableau 3

Valeur du rapport $\Delta/(T - T_0)$. Déshydratation du gypse sous pression totale de vapeur d'eau de 10 torr où sous faible pression

$\Phi, ^\circ\text{h}$ \ x	0.10	0.30	0.50	0.70	0.90	
9.7	0.143	0.138	0.135	0.134	0.135	$P(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Torr}$
23	0.187	0.169	0.165	0.165	0.165	
46	0.150	0.138	0.142	0.148	0.153	
104	0.181	0.184	0.191	0.199	0.204	
175	0.226	0.218	0.220	0.221	0.215	
11	4.52	4.37	4.49	4.62	4.67	faible pression
21	2.24	3.28	3.80	4.44	5.07	
52	1.00	1.67	2.63	3.59	4.56	
96	3.36	3.63	4.27	5.19	5.73	
189	4.02	3.93	4.59	4.53	5.24	

Nous obtenons effectivement une bonne constance de ce rapport pour les faibles vitesses de chauffe, mais la linéarité n'est plus respectée lorsque Φ augmente, le terme cT n'étant plus négligeable devant l'unité.

L'équation suivante peut-être proposée pour décrire la cinétique de la déshydratation du gypse aux faibles vitesses de chauffe (Φ de l'ordre de $10^\circ \cdot \text{h}^{-1}$):

$$[-\ln(1-x)]^{1/2} = A_0 \cdot t \cdot \exp \cdot (-Q/RT) \exp \cdot \left(-\frac{\omega_i - \omega_d}{RT_0^2} \cdot \Phi t \right)$$

$Q = E + \omega_i$. Sa valeur est de 60 Kcal · mole⁻¹ pour la déshydratation sous pression de vapeur d'eau égale à 10 Torr, et de 21 Kcal · mole⁻¹ pour la réaction

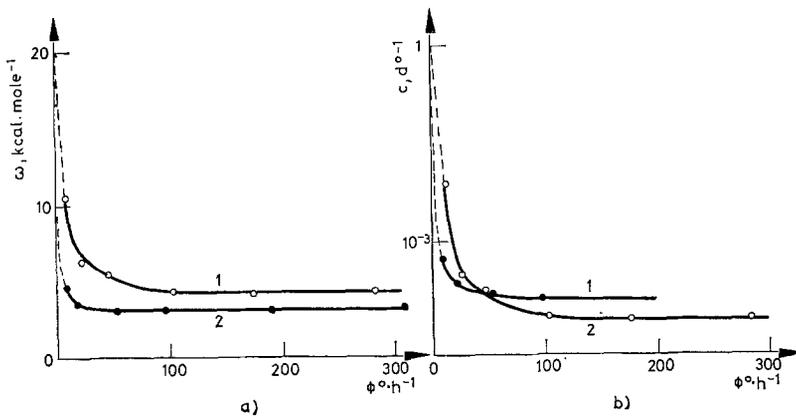


Fig. 2. Variations de ω (fig. 1a) et de c (fig. 1b) en fonction de la vitesse de chauffe Φ dans le cas de la déshydratation du gypse sous pression de vapeur d'eau de 10 torr (courbes 1) ou sous pression faible (courbes 2)

réalisée sous faible pression. Les valeurs de E sont respectivement égales à 40 Kcal · mole⁻¹ et à 11 Kcal · mole⁻¹. On se trouve devant un exemple type pour lequel le travail de formation des germes est grand par rapport à l'énergie d'activation.

Les tableaux 4 et 5 présentent l'évolution de E de ω , de c et de $\ln A_0$ en fonction de la vitesse de chauffe, respectivement pour la déshydratation du gypse sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ torr et sous faible pression ($\approx 10^{-2}$ torr).

Tableau 4

Déshydratation du gypse Merck sous une pression totale de vapeur d'eau de 10 torr

Φ , °/heure	E , kcal/mole	ω , kcal/mole	c , degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi A_2
9.7	40	10.36	$-7.43 \cdot 10^{-4}$	76.50	$0 < x < 1$
23	39.5	6.33	$-1.18 \cdot 10^{-3}$	76.50	$0 < x < 1$
46	39.5	5.66	$-1.25 \cdot 10^{-3}$	76.50	$0 < x < 1$
104	39.5	4.28	$-1.41 \cdot 10^{-3}$	76.50	$0 < x < 1$
175	39.5	4.38	$-1.40 \cdot 10^{-3}$	76.50	$0 < x < 1$
282	39.5	4.43	$-1.39 \cdot 10^{-3}$	76.50	$0 < x < 1$

Tableau 5

Déshydratation du gypse Merck sous pression très faible de vapeur d'eau ($5 \cdot 10^{-5}$ torr)

Φ , °/heure	E , kcal/mole	ω , kcal/mole	c , degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi A_2
11	11	4.29	$-1.10 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$
21	11	3.70	$-1.22 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$
12	11	3.49	$-1.25 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$
96	11	3.29	$-1.29 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$
189	11	3.56	$-1.21 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$
309	11	3.54	$-1.19 \cdot 10^{-3}$	28.40	$0 < x < 1$

Déshydratation du sulfate de calcium semihydrate et de l'oxalate de calcium monohydrate

Ces deux hydrates n'ont été étudiés que sous pression totale de vapeur d'eau de 10 torr. L'analyse isotherme montre que l'expression $g(x) = \ln(1 - x)$ est vérifiée pendant la presque totalité de la réaction de déshydratation, ce qui concorde, dans le cas du semihydrate, avec certaines données récentes de la littérature [51] mais pas avec d'autres [52, 54]. La loi de diffusion $g(x) = x^2$ est vérifiée en fin de réaction.

Les valeurs de Q sont respectivement de 172 Kcal · mole⁻¹ et de 150 Kcal ·

$\cdot \text{mole}^{-1}$ pour le sulfate de calcium semihydraté et pour l'oxalate de calcium monohydraté.

L'analyse en régime dynamique fait apparaître que l'énergie d'activation est bien supérieure au travail de formation des germes. Pour les faibles vitesses de chauffe, l'équation cinétique suivante peut-être proposée:

$$-\ln(1-x) = A_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \exp\left[-\frac{\omega_i}{R} \cdot \frac{T-T_0}{TT_0}\right] \exp\left[-\frac{\omega_d}{R} \frac{1}{T(1+c_dT)^2} - \frac{1}{T_0(1+c_dT)^2}\right]$$

avec des énergies d'activation E de $171 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et de $145 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ respectivement pour le sulfate de calcium semihydraté et l'oxalate de calcium monohydraté.

Ces deux réactions de déshydratation sont des exemples types de transformation pour lesquelles le travail de formation des germes est très petit par rapport à l'énergie d'activation.

Remarque

Il serait prématuré de proposer une interprétation des différences que l'on peut observer entre l'énergie d'activation E et le travail de formation des germes, ou des valeurs numériques de ces deux grandeurs. Il semble cependant que des corrélations puissent être établies entre ces observations et la structure cristalline des solides étudiés. Ce point est en cours d'étude mais nécessite des expérimentations sur d'autres types d'hydrates.

En outre les valeurs de l'énergie d'activation que nous avons trouvées tant en régime isotherme qu'en régime dynamique, diffèrent nettement de celles proposées par d'autres auteurs, tant pour le sulfate de calcium semihydraté [51-54] que pour l'oxalate de calcium monohydraté [8, 26] [55-57]. Cela provient probablement du fait que nous travaillons sous *pression globale* de vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ torr}$) alors que les études antérieures ont été effectuées à l'air ou sous pression partielle de vapeur d'eau, donc avec présence d'un gaz inerte.

Les tableaux 6 et 7 présentent l'évolution de E , de ω , de c et de $\log A_0$ en fonction de la vitesse de chauffe, respectivement pour la déshydratation du semihydrate β Merck et de l'oxalate de calcium monohydraté.

Remarque

Il nous a semblé intéressant d'examiner les courbes $\ln k_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ relatives aux mécanismes gouvernant la cinétique isotherme aux basses températures (inférieures à 263 K lorsque la pression de vapeur d'eau est égale à 10 torr , et inférieures à 313 K sous pression réduite).

Tableau 6
Déshydratation du sulfate de calcium semihydrate β Merck sous $P_{H_2O} = 10$ torr

Φ , °C/ heure	E_a , kcal/mole	ω , cal/mole	$c \cdot 10^3$, degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi A_1	E_a , kcal/mole	ω , cal/mole	$c \cdot 10^3$, degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi D_1
10	171	8.6	-2.41	228	$0 < x < 1$	150	267	-2.21	210	$0.8 < x$
26.4	171	2.1	-2.55	228	$0 < x < 1$	150	217	-2.25	210	$0.7 < x$
50.5	171	1.9	-2.55	228	$0 < x < 1$	151	221	-2.23	210	$0.5 < x$
105.7	171	1.1	-2.57	228	$0 < x < 0.5$	151	262	-2.20	210	$0.4 < x$
180	171	2.3	-2.54	228	$0 < x < 0.4$	151	204	-2.23	210	$0.3 < x$
300	170	2.0	-2.55	228	$0 < x < 0.3$	151				

Tableau 7
Déshydratation de l'oxalate de calcium monohydrate sous $P_{H_2O} = 10$ torr

Φ , °C/ heure	E_a , kcal/mole	ω , cal/mole	$c \cdot 10^3$, degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi A_1	E_a , kcal/mole	ω , cal/mole	$c \cdot 10^3$, degré ⁻¹	$\ln A_0$	Loi D_1
9.5 ¹	145.5	356	-1.76	178	$0 < x < 0.7$	121	381	-1.86	150	$0.6 < x$
25.5 ¹	145.5	80	-2.08	178	$0 < x < 0.4$	121	357	-1.86	150	$0.4 < x$
56	145.5	40	-2.18	178	$0 < x < 0.5$	121	274	-1.93	150	$0.5 < x$
98	145.5	24	-2.22	178	$0 < x < 0.3$	121	262	-1.94	150	$0.3 < x$
176	145.5	24	-2.22	178	$0 < x < 0.2$	121	269	-1.93	150	$0.3 < x$
305	145.5	24	-2.21	178	$0 < x < 0.2$	121	248	-1.94	150	$0.2 < x$

Rappelons que les lois cinétiques qui sont vérifiées dans le cas de la déshydratation du gypse à basse température sont A_3 : $[-\ln(1-x)]^{1/3} = k'''t$ sous pression de vapeur d'eau de 10 torr, et A_2 : $[-\ln(1-x)]^{1/4} = k''''t$ pour la déshydratation sous pression faible (tableau II). La fig. 3 montre l'évolution des courbes $\ln k_d = f(1/T)$ à différentes vitesses de chauffe Φ .

On a:

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\omega}{RT(1 + cT)^2}\right)$$

et la représentation graphique de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est donnée sur la figure 4.

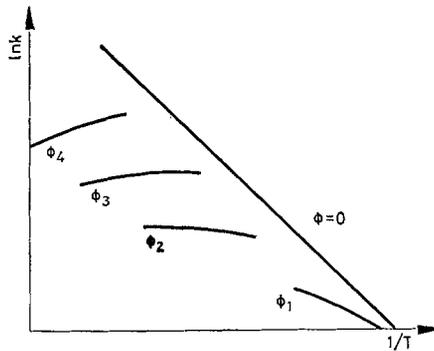


Fig. 3. Evolution de la forme des courbes $\ln k_d = f(1/T)$ en fonction de la vitesse de chauffe Φ pour les mécanismes A_3 et A_4 . Φ_1 : 10°/heure; Φ_2 = 20°/heure; Φ_3 = 50°/heure; $\Phi_4 \geq 100$ °/heure

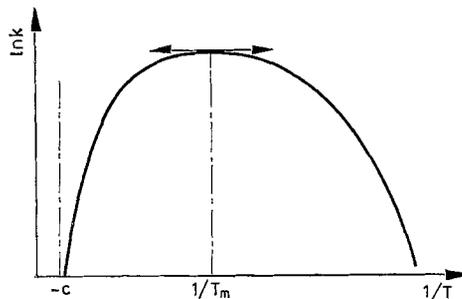


Fig. 4. Représentation graphique de la fonction:

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E}{RT} - \frac{\omega}{R} \cdot \frac{(1/T)^3}{\left(c + \frac{1}{T}\right)^2}$$

La valeur $\frac{1}{T_m}$ est celle pour laquelle $\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0$. Cette condition est vérifiée si :

$$(E + \omega) \left(\frac{1}{T}\right)^3 + 3c(E + \omega) \left(\frac{1}{T}\right)^2 + 3Ec^2 \left(\frac{1}{T}\right) + Ec^3 = 0$$

Cette équation n'a qu'une racine quand la valeur des coefficients est celle qui nous intéresse. S'il est difficile de donner la formule littérale de cette solution, il est néanmoins facile de voir qu'elle est de la forme :

$$\frac{1}{T_m} = -\theta c \text{ avec } \theta = f(E, \omega)$$

D'après ce que nous savons de la variation de c avec la vitesse de chauffe, pour les lois :

$$\begin{array}{ll} [-\ln(1-x)]^{1/4} = k''''_6 t & P(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ torr,} \\ [-\ln(1-x)]^{1/3} = k''''_6 t & \text{pression faible} \end{array}$$

nous pouvons considérer que le coefficient c est grand en valeur absolue dès les faibles vitesses de chauffe. Pour les vitesses de chauffe élevées sa valeur est telle que la température $T_m = \frac{1}{\theta \cdot c}$ est atteinte et même dépassée pendant la réaction, ce qui explique la pente positive des courbes.

Conclusion

Nous avons détaillé dans ce mémoire une nouvelle théorie pour l'interprétation cinétique des résultats de thermo-analyse en régime dynamique, théorie qui avait jusqu'à présent fait l'objet de publications fragmentaires [23, 33, 38, 58] et d'un mémoire de thèse de Doctorat [22].

La première hypothèse dont nous sommes partis est que la vitesse de chauffe est une variable au même titre que le temps et que la température. Ceci conduit à mettre en évidence l'existence d'un «effet d'entraînement» qui explique les résultats expérimentaux de nombreux auteurs et autorisé à rejeter l'expression de la vitesse $v = dx/dt$ généralement adoptée pour le régime dynamique, expression qui est incomplète.

Puis, en partant des deux hypothèses suivantes :

a) l'équation de vitesse en régime isotherme est la forme limite de l'équation de vitesse en régime dynamique,

b) la variation de température en régime dynamique affecte la fréquence d'apparition des germes de la nouvelle phase, une formulation théorique des lois $g(x)$ a pu être *proposée* pour le régime non isotherme. Cette formulation concorde avec l'expérience dans la mesure où la vitesse de chauffe n'est pas trop élevée. Dans le cas de vitesses de chauffe plus grandes ($> 20^\circ \cdot \text{h}^{-1}$) il est probable

que l'isothermicité instantanée des grains de l'échantillon est de plus en plus perturbée. La théorie proposée ne peut alors expliquer les phénomènes observés. Dans ce cas il est certainement beaucoup plus difficile d'exprimer les lois $g(x)$ en régime dynamique. On peut cependant affirmer dès maintenant que la constante de vitesse k des expressions $g(x) = kt$ devient une fonction plus complexe de la vitesse de chauffe Φ , de la température T , et d'autres facteurs caractéristiques de l'échantillon (coefficient de conductivité thermique par exemple). Par ailleurs le fait d'opérer à différentes vitesses de chauffe nous a permis de représenter graphiquement les variations de ω et c en fonction de Φ et de constater la diminution de ces paramètres quand Φ augmente. Nous ne connaissons pas les équations qui relient ω et c au régime de montée en température. Cependant, si nous admettons comme générale, la forme des expressions de ω et c proposée par Becker dans le cas du système cubique, une modification des énergies de liaison en régime dynamique pourrait expliquer les faits expérimentaux. Si tel était le cas on devrait s'attendre à des comportements cinétiques différents de la part d'échantillons qui présentent des défauts de structure (impuretés, lacunes, dislocations ...) susceptibles de modifier les énergies de liaison. Ceci expliquerait la disparité des résultats qui sont très généralement relatifs à des échantillons d'origines diverses.

Bibliographie

1. H. E. KISSINGER, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 57 (1956) 217.
2. H. J. BORCHARDT et F. DANIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
3. P. KOFSTAD, *Nature*, 179 (1957) 1362.
4. E. S. FREEMANN et B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
5. C. D. DOYLE, *Appl. Polymer Sci.*, 5 (1961) 285.
6. C. D. DOYLE, *Appl. Polymer Sci.*, 6 (1962) 639.
7. H. HOROWITZ et G. METZGER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
8. A. W. COATS et J. P. REDFERN, *Nature*, 201 (1964) 68.
9. T. R. INGRAHAM et P. MARIER, *Can. J. Chem. Engin.*, 42 (1964) 161.
10. R. M. FUOSS, I. O. SAYLER, H. S. WILSON, *Polymer Sci.*, 2 (1964) 3147.
11. L. REICH, *Polymer Letters*, 2 (1964) 621.
L. REICH, *Polymer Letters*, 3 (1965) 231.
12. T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 301.
T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 563.
T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 601.
13. R. L. REED, L. WEBER et B. S. GOTTFRIED, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4 (1965) 39.
14. G. O. PILOYAN et O. S. NOVIKOVA, *Nature* 212 (1966) 1229.
G. O. PILOYAN et O. S. NOVIKOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12 (1967) 313.
15. J. ZSAKÓ, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
16. MY LE VAN, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 684.
17. V. SATAVA et F. SKVARA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 591.
V. SATAVA, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 423.
F. SKVARA et V. SATAVA, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 325.
18. J. H. SHARP et S. A. WENTWORTH, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2060.
J. D. HANCOCK et J. H. SHARP, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 74.

19. V. M. GORBATCHEV et V. A. LOGVINENKO, *J. Thermal Anal.*, 4 (1972) 475
V. M. GORBACHEV, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 27.
V. M. GORBACHEV, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 349.
20. P. VALLET, *Thermogravimétrie*, Ed. Gauthier-Villars, (1972) 182.
21. G. GYULAI et E. J. GREENHOW, *Talanta*, 21 (1974) 131.
22. A. FEVRE, Thèse de Doctorat et Sciences Physiques, Lyon, France, 16 juin 1976.
23. C. COMEL, A. FEVRE et M. MURAT, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, 281 (1975) 845.
24. J. SESTAK et J. KRATOCHVIL, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 193.
25. R. B. PRIME dans R. S. PORTER et J. F. JOHNSON, *Analytical Calorimetry*, 2 (1970) 201. (Plenum Press, New-York).
26. J. SIMON, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 271.
27. J. ZSAKÓ, C. VÁRHELYI et E. KÉKEDY, *Proc. of 4th ICTA*, Budapest, 1974, Vol. 1, p. 177.
28. R. N. ROGERS et L. C. SMITH, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1024.
29. J. R. MACGALLUM et J. TANNER, *Nature*, 225 (1970) 1127.
30. B. CLAUDEL, Thèse, Lyon, 1962.
31. R. M. FELDER et E. P. STAHEL, *Nature* 228 (1970) 1085.
32. P. D. GARN, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 475.
33. A. FEVRE, M. MURAT et C. COMEL, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, 282 (1976) 875.
34. A. FEVRE et M. MURAT, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 429.
35. A. FEVRE et M. MURAT, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 445.
36. G. BORELIUS, *Ann. Phys.*, 33 (1938) 517.
37. R. BECKER, *Ann. Phys.*, 32 (1938) 128.
38. A. FEVRE, M. MURAT et C. COMEL, *Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 99.
39. H. J. MCADIE, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 792.
40. B. MOLONY et M. J. RIDGE, *Australian J. Chem.*, 21 (1968) 1063.
41. A. FOWLER, H. G. HOWELL et K. K. SCHILLER, *J. Appl. Chem.*, 18 (1968) 366.
42. M. C. BALL et L. S. NORWOOD, *J. Chem. Soc., A* 2 (1969) 1633.
43. J. B. TAYLOR et J. E. BAINES, *J. Appl. Chem.*, 20 (1970) 121.
44. K. HEIDE, *Silikat Technik*, 20 (1969) 232.
45. M. MURAT et C. COMEL, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 270 (1970) 1849.
46. C. COMEL, B. MENTZEN et M. MURAT, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 271 (1970) 331.
47. M. MURAT et C. COMEL, *Rev. Mat. Constr. Fr.*, 671/672 (1971) 227.
48. R. PIECE, *Rev. Mat. Constr. Fr.*, 668 (1971) 134.
49. A. NEGRO et L. STAFFERI, *Rev. Mat. Constr. Fr.* 678 (1973) 36.
50. M. MURAT et A. FEVRE, Réunion du Groupe Italien de l'I.C.T.A., Pavie (Italie) 30 nov. 1972.
51. V. SATAVA, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 217.
52. M. C. BALL et R. G. URIE, *J. Chem. Soc., A* (1970) 528.
53. M. C. BALL et L. S. NORWOOD, *J. Chem. Soc., A* (1970) 1476.
54. A. NEGRO et L. STAFFERI, *II Cimento, Ital.*, 69 (1972) 101.
55. D. FATU et E. SEGAL, *Rev. Roum. Chem.*, 16 (1971) 343.
56. D. FATU, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 285.
57. S. GURRIERI, G. SIRACUSA et R. CALI, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 293.
58. M. MURAT, A. FEVRE et C. COMEL, *First European Symposium of Thermal Analysis*, D. Dollimore Ed., Heyden, 1976, p. 98.

RÉSUMÉ — Dans la première partie de ce travail, les auteurs mettent en évidence que la vitesse d'une réaction en régime non isotherme dépend d'un facteur supplémentaire: le régime de montée en température. Cette assertion est basée sur le fait que le taux de réaction x est une fonction de trois variables: température T , temps t , et vitesse de chauffe T' , variable qui n'avait pas été prise en considération jusqu'ici par les autres auteurs travaillant sur ce problème.

Puis, se basant sur les deux hypothèses suivantes: a) l'équation de vitesse en régime isotherme est la forme limite de l'équation de vitesse en régime dynamique, b) la variation de

température en régime dynamique affecte la fréquence d'apparition des germes de la nouvelle phase, une formulation théorique des lois $g(x)$ est proposée pour le régime non-isotherme. Cette formulation est explicitée en fonction de l'écart, à une température donnée, entre les valeurs de $\text{Ln } k_1$ (isotherme) et $\text{Ln } k_d$ (dynamique) dans le diagramme $\text{Ln } k = f(1/T)$.

L'étude, par thermogravimétrie, de la décomposition du gypse, du sulfate de calcium semi-hydraté, et de l'oxalate de calcium monohydraté, réalisée en montée linéaire de température, permet de vérifier expérimentalement la formulation théorique proposée.

Pour obtenir une bonne interprétation cinétique d'une réaction chimique en régime dynamique, la vitesse de chauffe ne doit pas excéder 20°/heure.

ZUSAMMENFASSUNG — Im ersten Teil dieser Arbeit wird von den Autoren bewiesen, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion unter nicht-isothermen Bedingungen von einem zusätzlichen Faktor, den Bedingungen des Temperaturanstiegs, abhängt. Diese Behauptung beruht auf der Tatsache, daß der Reaktionsverlauf eine Funktion dreier Variablen ist: der Temperatur T , der Zeit t und der Aufheizgeschwindigkeit T' , wobei letztere Variable bisher von den auf diesem Gebiet arbeitenden Autoren außer Acht gelassen worden ist.

Nachfolgend wird an Hand der zwei Voraussetzungen, daß a) die Geschwindigkeitsgleichung unter isothermen Bedingungen die Grenzform der Geschwindigkeitsgleichung unter dynamischen Bedingungen ist und b) die Temperaturänderung unter dynamischen Bedingungen sich auf die Erscheinungsfrequenz der Keime der neuen Phase auswirkt, eine theoretische Formulierung der Gesetze $g(x)$ für nicht-isotherme Bedingungen vorgeschlagen. Diese Formulierung wird als Funktion der Abweichung ausgedrückt, welche bei einer gegebenen Temperatur zwischen den Werten von $\text{Ln } k_1$ (isotherm) und $\text{Ln } k_d$ (dynamisch) im Diagramm $\text{Ln } k = f(1/T)$ besteht.

Die bei linearem Temperaturanstieg thermogravimetrisch durchgeführte Untersuchung der Zersetzung von Gips, von Calciumsulfat Semihydrat und von Calciumoxalat Monohydrat ermöglicht die vorgeschlagene theoretische Formulierung experimentell zu bestätigen.

Um unter dynamischen Bedingungen eine gute kinetische Interpretation einer chemischen Reaktion zu erhalten, darf die Aufheizgeschwindigkeit den Wert von 20° pro Stunde nicht überschreiten.

Резюме — В первой части статьи авторы отмечают, что скорость реакции в неизотермических кинетических условиях зависит от дополнительного фактора: скорости нагрева. Это утверждение основывается на том факте, что степень x реакции является функцией трех изменяемых величин: T (температура), t (время) и T' (скорость нагрева), что не было принято во внимание другими авторами, касаясь этого предмета. Исходя из двух следующих гипотез: а) уравнение скорости в изотермических условиях является граничной формой уравнения скорости в неизотермических условиях и б) изменение температуры в динамических условиях затрагивает частоту образования центров кристаллизации этой новой фазы была предпринята попытка вывести теоретическую формулировку неизотермических $t(x)$ законов. Эта формулировка точно определена из различий значений между $\text{Ln } k_1$ (изотермическим) и $\text{Ln } k_d$ (динамическим) в диаграмме $\text{Ln } k = f(1/T)$ при постоянной температуре. Термогравиметрическое изучение дегидратации гипса, полугидрата сульфата кальция и моногидрата оксалата кальция неизотермическим способом, позволяет экспериментально подтвердить предложенную теоретическую формулировку. Для получения хорошего кинетического приближения химической реакции в динамических условиях, скорость нагревания не должна превышать 20° в час.