

PROPOS SUR L'INTERPRETATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION EXPERIMENTALE

CAS DES DECOMPOSITIONS ENDOTHERMIQUES SOLIDE-GAZ

G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. Associé au C.N.R.S. Université de
Dijon. F 21000 Dijon, France*

(Reçu le 18 juillet 1977)

The results from various investigations show that the experimental activation energy value E_e derived from the Arrhenius diagrams varies with pressure for endothermic decomposition reactions.

The analysis of various models allows this fact to be accounted for by showing that E_e should be regarded not in its fundamental formulation, but as being a function of numerous parameters. Two of these were taken into account in the present study, i.e. deviation from equilibrium and a thermal gradient due to the fact that the phenomenon is endothermic.

Function $E_e(P)$ fitting the experimental results may be predicted by such an analysis.

La plupart des études concernant la cinétique des réactions solide-gaz comportent l'examen des lois reliant la vitesse v de l'évolution du système à la température T imposée dans le réacteur. Le diagramme d'Arrhénius $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$, tracé à partir des

valeurs expérimentales est utilisé lorsqu'une relation linéaire est constatée, pour déterminer une grandeur couramment appelée énergie d'activation expérimentale.

Certaines opinions ont été émises à propos de l'interprétation de cette grandeur. Dans le cas de la cinétique de croissance d'une couche épaisse protectrice, P. Barret [1] conclut que dans certaines conditions l'énergie d'activation expérimentale apparaît comme étant la somme algébrique de l'énergie d'activation de l'étape déterminante et des enthalpies de réaction de certaines des étapes élémentaires en quasi-équilibre. Plus récemment, M. Soustelle [2] signale à propos de réactions de déshydratations qu'il n'est pas possible en général de relier aux grandeurs physiques la valeur obtenue à partir du diagramme d'Arrhénius.

Il nous a paru intéressant pour situer le problème de l'interprétation de l'énergie d'activation expérimentale, qui finalement préoccupe beaucoup de cinétistes, de rappeler certains résultats insolites et d'essayer d'en fournir une explication par l'analyse de quelques modèles. Nous nous limiterons pour l'instant à des exemples de la classe des réactions endothermiques où une phase condensée (liquide ou solide) élimine un gaz; la transformation peut-être aussi bien un changement d'état que la décomposition d'un solide. Après avoir posé le problème, nous envisagerons tout d'abord le cas de modèles classiques, qui ont été jusqu'à présent les seuls

considérés, et qui correspondent à une cinétique isotherme, c'est-à-dire où la température interfaciale est supposée être la même que celle imposée dans le réacteur. Nous examinerons ensuite un modèle qui tient compte de l'existence du gradient thermique interfacial.

Situation du problème

C'est Arrhénius qui en 1889 constata le premier que l'ensemble des résultats expérimentaux de cinétique homogène disponible à son époque pouvaient être correctement présentés à l'aide de la relation

$$\text{Ln } k = \beta - \frac{C}{T} \quad (1)$$

qui fut mise, par les interprétations qui suivirent, sous la forme de l'expression de la constante de vitesse

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

où E_a énergie d'activation, correspond à la hauteur de la barrière d'énergie potentielle à franchir par le complexe activé dans le cas d'un processus élémentaire réversible, à une température donnée.

Lorsqu'il s'agit de *cinétique homogène* on peut, au moins dans un certain nombre de cas, déterminer la constante de vitesse à partir de résultats expérimentaux ou encore, si l'on maintient constant le terme en concentration, représenter la variation de k en fonction de la température par la variation de la vitesse de réaction. Il paraît alors possible et correct, lorsqu'une relation linéaire $\log k\left(\frac{1}{T}\right)$ est observée et si l'on connaît le mécanisme réactionnel, de déduire de la pente de la droite une valeur liée à l'énergie d'activation du processus élémentaire déterminant.

Lorsqu'il s'agit de *cinétique hétérogène*, on ne dispose plus aussi aisément de la possibilité de déduire de l'expérience la constante de vitesse. On écrit l'expression de la vitesse mesurée sous la forme [1]

$$v_{T,P}(\alpha) = k(T, P) f(\alpha) \quad (3)$$

où $k(T, P)$ désigne la vitesse spécifique, $f(\alpha)$ l'aire de l'interface réactionnelle.

C'est en général la variation de $\log v$ ou $\log k$ avec $\frac{1}{T}$ que représente le diagramme d'Arrhénius expérimental. Dans le cas où une relation linéaire est observée, la grandeur, que nous désignerons par E_o et qui est tirée de la pente de la droite, est appelée "énergie d'activation apparente" ou "énergie d'activation expérimentale". Avant tout autre propos il convient de souligner que $k(T, P)$ n'a pas ici le sens d'une constante de vitesse et pour éviter toute ambiguïté nous utiliserons désormais v pour désigner aussi bien la vitesse de réaction que la vitesse spécifique et réserverons la lettre k pour exprimer une véritable constante de vitesse.

Si nous considérons maintenant les résultats obtenus en cinétique hétérogène par la représentation du diagramme d'Arrhénius nous constatons des faits troublants, telle que la variation de la grandeur E_e avec la pression du gaz [3 à 9] pour des décompositions de solides; le tableau 1 fournit quelques exemples. Ce fait n'a trouvé aucune explication fondamentale.

Tableau 1

Variation de l'énergie d'activation expérimentale. Exemple de quelques réactions.

Réaction	Pression H ₂ O, mm Hg	Energie d'activation expérimentale, kcal · mol ⁻¹
CaC ₂ O ₄ , H ₂ O → CaC ₂ O ₄ + H ₂ O [3]	10 ⁻⁵	14,5
	1	37,5
	10	42,7
CaSO ₄ , 0,5 H ₂ O → anhydrite γ [8]	vide	9,2
	0,2	20,0
	100	29,5
	760	37,5
Cd(OH) ₂ → CdO + H ₂ O [6]	vide	29
	18	118

Avant de présenter l'analyse des modèles nous ferons les deux remarques suivantes concernant l'évolution d'un système, car elles nous ont servi de base pour dégager notre point de vue sur ce problème.

Tout d'abord l'évolution d'un système dépend bien entendu de l'écart à l'équilibre qu'on lui impose. Les modèles tiennent tous compte de ce terme d'écart qui se retrouve dans les expressions mathématiques de la loi $v(T, P)$. Or la pression d'équilibre P_e qui apparaît souvent explicitement dans ce terme est une fonction exponentielle de la température. Il est bien évident que le diagramme $\log v\left(\frac{1}{T}\right)$ sera affecté par cette contribution.

Deuxièmement, la mise hors équilibre d'un système hétérogène produit nécessairement des gradients thermiques à l'interface réactionnel puisqu'il existe une chaleur de réaction. Ils modifient la vitesse de la réaction; La non-uniformité de la température du système aura donc aussi des conséquences sur le diagramme $\log v\left(\frac{1}{T}\right)$ où T désigne la température imposée.

Pour évaluer l'importance de ces interactions en relation avec les conditions de mise hors équilibre, nous envisagerons des modèles qui tiennent compte du seul terme d'écart, puis à la fois du terme d'écart et de l'endothermicité de la réaction. Les conclusions de cette analyse feront apparaître ce que représente effectivement la grandeur appelée énergie d'activation expérimentale.

Modèles introduisant un terme d'écart à l'équilibre

Ce sont des modèles classiques bâtis dans l'hypothèse d'une cinétique isotherme.

Extraction directe d'une molécule de gaz à partir d'une phase condensée.

La vitesse est représentée par l'expression [10]

$$v = k \cdot \frac{P_e - P}{P_e} \quad (4)$$

Elle suppose des conditions de réacteur ouvert, isotherme et isobare, fonctionnant en régime permanent avec un solide perméable au gaz, un même régime cinétique et un même état de cristallisation.

Dans ce cas simple, on considère que le processus direct et le processus inverse sont élémentaires ce qui nous permet d'introduire l'énergie d'activation E_a attaché au processus d'extraction de la molécule de gaz, dont k désigne la constante de vitesse.

On a alors

$$v = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(\frac{P_e - P}{P_e}\right) \quad (5)$$

ou encore

$$\log v = -\frac{E_a}{RT} + \log k_0 + \log\left(1 - \frac{P}{P_e}\right) \quad (6)$$

On voit que même si la relation $\log v \left(\frac{1}{T}\right)$ peut sembler linéaire dans un certain domaine de température (ce qui est dû à la fonction logarithmique), en fait il n'en est rien dans le cas général puisque la pression d'équilibre P_e est, comme la constante de vitesse, fonction de la température. Dans deux cas particuliers seulement, $P = 0$ ou $\frac{P}{P_e}$ constant, c'est-à-dire si l'on opère sous vide ou à écart constant à l'équilibre il y a vraiment linéarité.

Nous allons considérer une application numérique de ce modèle en posant par exemple $k_0 = 10^{+18}$ et $E_a = 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Nous pourrions ainsi nous rendre compte, après avoir tracé les lois de pression et de température, si l'écart à l'équilibre, représenté par le terme $\left(1 - \frac{P}{P_e}\right)$ explique la variation avec la pression de la grandeur E_e qui apparaît dans l'expression

$$v = A \exp\left(\frac{E_e}{RT}\right)$$

déduite de l'expérience lorsqu'une quasi-linéarité est observée.

a) Loi de pression et loi de température

La figure 1 montre le faisceau de courbes $v(P)_T$ obtenu pour différentes températures. Pour chaque courbe, qui est dans le cadre du modèle une isotherme, la valeur $k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ est une constante et le faisceau tracé traduit l'évolution de la cinétique de réaction avec la pression.

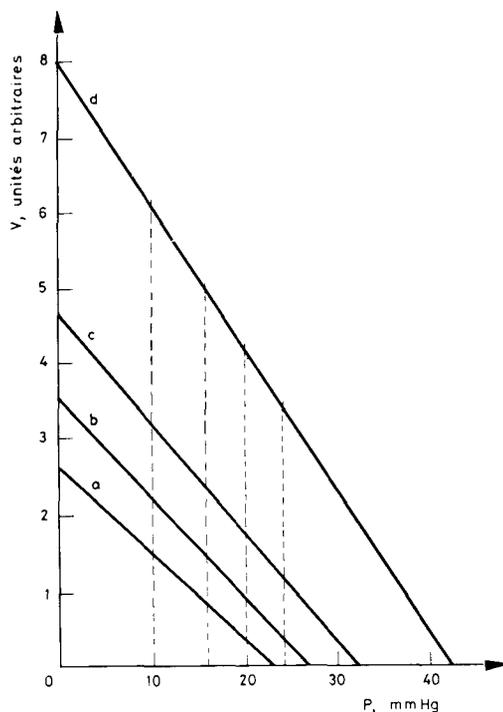


Fig. 1. Faisceau de courbes $v(P)$, calculées pour différentes températures à partir de l'expression (5). (a) 298 K; (b) 300 K; (c) 303 K; (d) 308 K

En considérant plusieurs valeurs différentes de la pression, il est possible de déduire de la figure précédente, le faisceau de courbes $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)_P$ (figure 2).

Les courbes obtenues, bien que la valeur de E_a introduite soit constante, ne sont pas des droites. Chaque courbe admet la droite $\left(\frac{1}{T_e}\right)_P$ comme asymptote verticale, T_e désigne ici la température d'équilibre pour la pression P imposée dans le réacteur. Une autre droite, de pente $-\frac{E_a}{2.3 R}$, est la seconde asymptote. Cette variation est attendue puisque, pour la valeur T_e de la température, la vitesse de la réaction

s'annule. Au contraire, dans des conditions très éloignées de l'équilibre, c'est-à-dire, lorsque la pression P devient négligeable devant P_e , la différence $\frac{P_e - P}{P_e}$, figurant dans l'expression de la vitesse, tend vers un, et les courbes deviennent parallèles à celle qui est tracée pour la pression nulle.

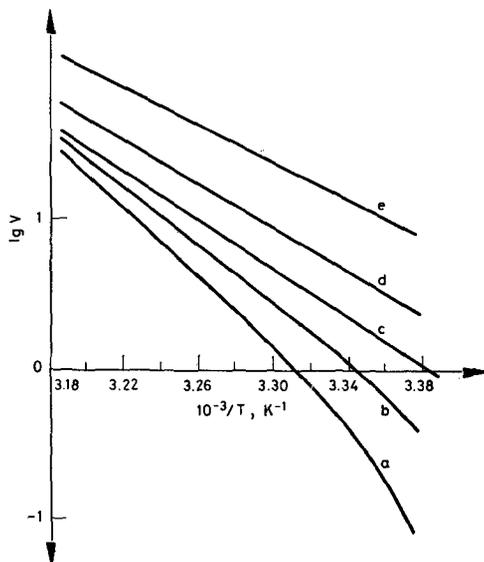


Fig. 2. Faisceau de courbes $\log v \left(\frac{1}{T} \right)_P$ calculées pour différentes pressions (Diagramme d'Arrhénius). (a) 24 mmHg; (b) 20 mmHg; (c) 16 mmHg; (d) 10 mmHg (e) vide

b) Modification de la valeur de E_e avec la pression

Les courbes de la figure 2 présentent une linéarité apparente dans un domaine de température d'autant plus important que les conditions s'éloignent davantage de celles de l'équilibre. Elles ne sont pas parallèles entre elles car leur pente dépend de

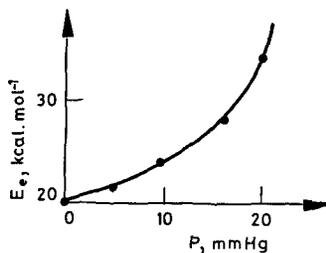


Fig. 3. Modification de la valeur de E_e avec la pression

la pression. La figure 3 reporte les valeurs de E_e en fonction de P trouvées à partir des courbes de la figure 2. On constate que cette valeur croît avec la pression, à partir de la valeur obtenue pour le cas limite, correspondant à la pression nulle; comme on peut s'y attendre E_e est pour ce cas égale à E_a .

Passage transitoire par un état adsorbé

Examinons les expressions de la vitesse concernant ce cas et regroupées dans le tableau 2. Les trois exemples correspondent au même mécanisme réactionnel [10]. Il est aisé de vérifier comme précédemment que ces relations conduisent à des représentations $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$ qui ne fournissent pas l'énergie d'activation de l'étape déterminante et donnent une variation de l'incrément thermique E avec la pression.

Tableau 2
Expressions théoriques de la loi de vitesse

$v = k_a \frac{P_e - P}{1 + K_a P_e}$	Adsorption lente
$v = k_e \frac{P_e - P}{P_e(1 + K_a P)}$	Réaction lente
$v = \frac{k_a k_e (P_e - P)}{k_a(1 + K_a P) + \frac{k_e}{P_e} (1 + K_a P)}$	Régime mixte

P_e désigne la pression d'équilibre, k_a et k_e des constantes de vitesse et K_a la constante d'équilibre d'adsorption.

Déséquilibre de potentiel chimique

Un exemple est fourni par l'expression de la vitesse d'évaporation dans le modèle d'Erikson et Tykodi [11, 12]. Ce modèle conduit à une expression du type

$$v = -k \operatorname{Ln} \frac{P}{P_e} \quad (7)$$

pour laquelle la variation de k avec la température peut être écrite

$$k = k_0 \exp -\frac{E_a}{RT}$$

Son analyse ne présente pas de particularité par rapport à celle des modèles précédents comme le montrent les figures 4, 5 et 6 qui représentent la loi de pression, la loi de température et la fonction $E_e(P)$.

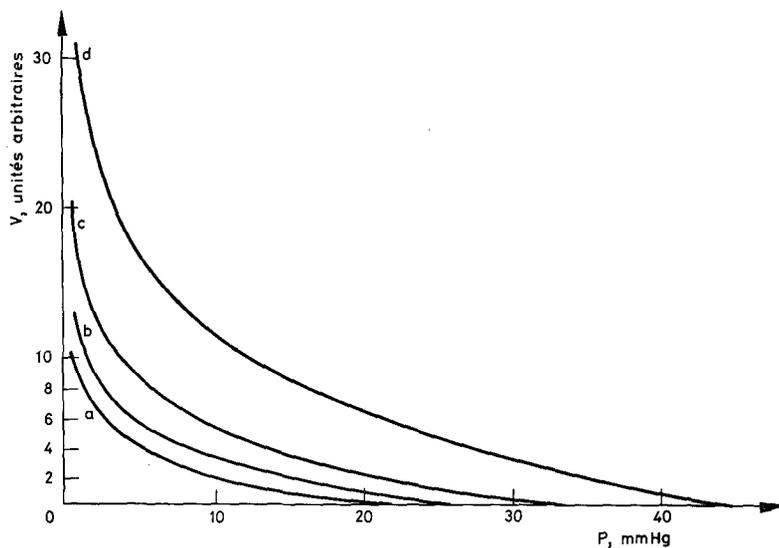


Fig. 4. Faisceau de courbes $v(P)_T$ calculées pour différentes températures à partir de l'expression (7). $k_0 = 10^{+15}$ $E_a = 20$ kcal \cdot mol $^{-1}$. (a) 298 K; (b) 300 K; (c) 303 K; (d) 308 K

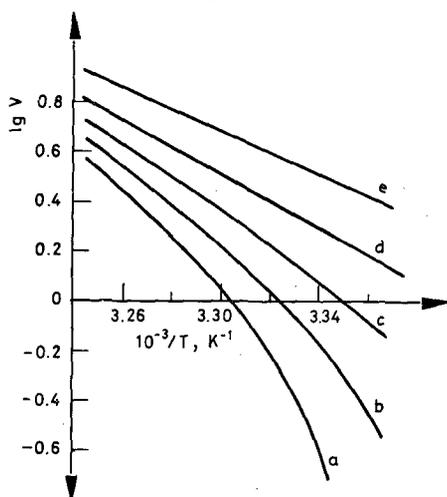


Fig. 5. Faisceau de courbes $\log v\left(\frac{1}{T}\right)_P$ calculées pour différentes pressions (Diagramme d'Arrhénius). (a) 20 mmHg; (b) 15 mmHg; (c) 10 mmHg; (d) 5 mmHg; (e) 1 mmHg

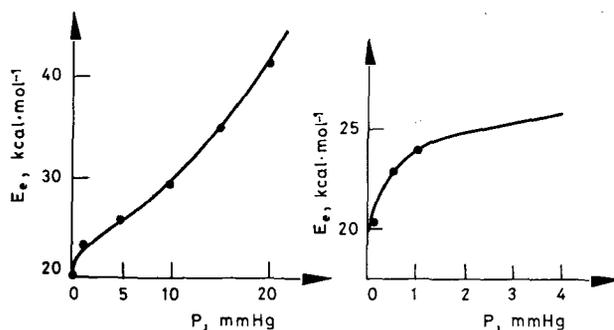


Fig. 6. Modification de la valeur de E_e avec la pression

Toutefois nous retiendrons cette expression car elle nous servira de point de comparaison dans l'analyse du modèle étudié au paragraphe suivant.

Modèle introduisant les termes d'écart à l'équilibre et de gradient thermique

Les modèles précédents admettent que la température imposée dans le réacteur est celle qui existe au niveau de l'interface réactionnelle c'est-à-dire qu'il n'est pas tenu compte de l'endothermicité de la réaction. Ceci n'est pas justifié. Nous avons en effet constaté, en étudiant des transformations endothermiques hétérogènes (évaporations de liquides, déshydratations, décompositions de carbonates [13, 14] que cette hypothèse ne pouvait être faite car les conditions réelles d'évolution du système au niveau de l'interface réactionnel *ne sont pas celles que donne un réacteur idéal isotherme* comme le supposent les modèles précédents, elles en sont même parfois très éloignées [15].

Ces constatations nous ont amenés à établir, dans le cas de l'évaporation d'un liquide, un modèle conçu dans le cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles. En plus de la variation de potentiel chimique, considéré précédemment comme seule source d'irréversibilité, et exprimée ici par la fonction $\ln \frac{P}{P_e}$, ce modèle explicite l'irréversibilité qui résulte du gradient thermique dans le gaz au voisinage de l'interface et tient compte des effets de couplage entre ces deux processus. Ce modèle étant développé par ailleurs [16], nous ne rappellerons ici que l'expression de la vitesse à partir de laquelle sera entreprise l'étude qui nous préoccupe ici.

$$v = -k \ln \frac{P}{P_e} + \beta \cdot G \left(1 - \exp \left(-\frac{P}{\pi_0} \right) \right) \quad (8)$$

P_e est dans ce cas la pression d'équilibre à la température de l'interface, β un paramètre regroupant les coefficients phénoménologiques et G un terme caractéris-

tique du gradient thermique; enfin π_0 est un coefficient empirique caractérisant le comportement thermique du gaz.

Le premier terme de cette expression traduit la variation de potentiel chimique le second provient du couplage des phénomènes irréversibles.

Comme précédemment, nous allons successivement représenter l'allure des lois de pression et de température conformément à ce modèle et enfin la grandeur E_c suivant la pression P imposée dans le réacteur.

a) Loi de pression

Nous simulerons un cas numérique simple conduisant à des courbes dont le tracé est comparable à celui des courbes expérimentales et dont la validité a été établie par ailleurs [16]. Pour cela les valeurs numériques apparaissant dans le tableau 3 ont été retenues.

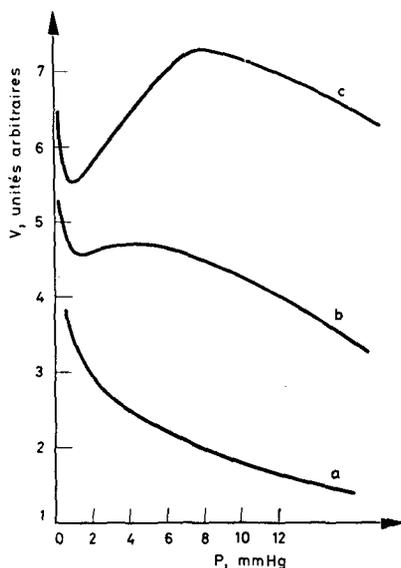


Fig. 7. Courbes $v(P)_T$ calculées à partir de l'expression (8) avec les coefficients du tableau 3. (a) 298 K; (b) 303 K; (c) 308 K

On conserve comme précédemment (p. 532 et figure 4) les valeurs numériques $k_0 = 10^{15}$ et $E_a = 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On obtient un faisceau de courbes de vitesse en fonction de la pression présentant des allures caractéristiques montrées par la figure 7.

Dans le cas où les conditions de transfert sont bonnes, c'est-à-dire lorsque les conditions imposées dans le réacteur sont faiblement éloignées des conditions de l'équilibre initial du système, la courbe $v(P)$ est monotone. Lorsque ces conditions

Tableau 3

Valeurs numériques des coefficients du modèle choisies pour l'application numérique.

T, K	298	303	308
β	3	7	10
π_0	20	20	20

sont moins bonnes, c'est-à-dire lorsque la mise hors équilibre est provoquée par des conditions éloignées des conditions de stabilité du système initial, le couplage des phénomènes irréversibles prend de plus en plus d'importance et l'on obtient successivement une courbe présentant un point d'inflexion et des courbes caractérisées par deux extremums qui sont de plus en plus écartés au fur et à mesure que l'intervention du couplage grandit.

b) Loi de température

A partir des courbes précédentes sont déduites celles que présente la figure 8 et qui illustrent la loi de température. A cause de l'échelle logarithmique de l'ordonnée, elles apparaissent comme étant des droites. On remarque de plus la présence de cassures qui correspondent aux conditions de température et de pression des extremums sur les courbes $v(P)_T$.

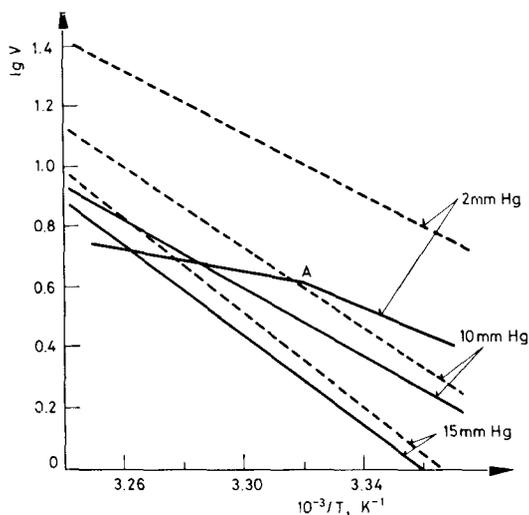


Fig. 8. Courbes $\log v \left(\frac{1}{T} \right)_p$ déduites des précédentes (trait plein). Comparaison avec les courbes déduites du modèle isotherme (trait discontinu figure 5)

Cette corrélation entre la loi de pression et la loi de température est montrée par le diagramme de la figure 9. La courbe *A* est le lieu des maximums des courbes $v(P)_T$ et des cassures *A* des courbes $v(T)_P$ ou $\log v\left(\frac{1}{T}\right)_P$. La courbe *B* est le lieu des minimums des courbes $v(P)_T$ et des cassures *B* des courbes $v(T)_P$.

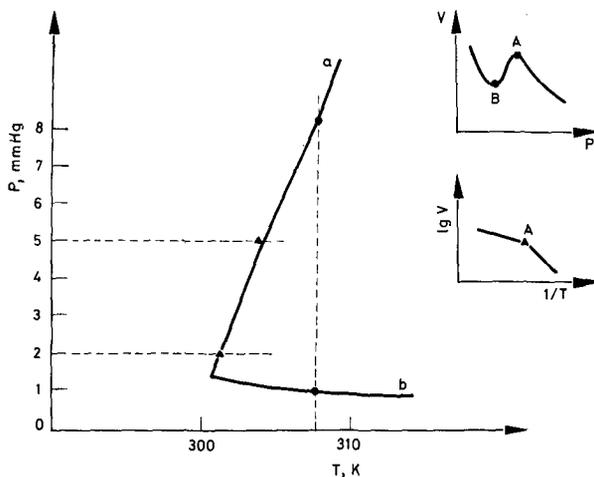


Fig. 9. Etablissement du "domaine de ralentissement" dans le diagramme $P-T$

c) Modification de la grandeur E_e par la pression

Les courbes de la figure 8 présentent des portions de droites dont les pentes sont assimilées à $-\frac{E_e}{2.30 R}$ comme on le ferait s'il s'agissait de courbes expérimentales.

La figure 10 montre des courbes en trait plein qui ont été tracées respectivement pour $T = 298\text{K}$ et $T = 308\text{K}$. On a reporté en pointillés, celles qui correspondent au modèle précédent lequel traduit l'écart à l'équilibre par la variation du potentiel chimique mais ne tient pas compte du gradient thermique.

On voit maintenant qu'aucun point prévisible de la courbe $E_e(P)$ en trait plein ne permet de retrouver la valeur E_a fixée pour effectuer le calcul.

L'existence d'un écart permanent mais non constant entre la valeur E_a et celle de E_e provient du fait que l'intervention du terme d'écart à l'équilibre, ici $\ln \frac{P}{P_e}$, est maximale près de l'équilibre alors qu'au contraire l'intervention du couplage des flux de masse et de chaleur est maximale loin de l'équilibre c'est-à-dire sous vide ou sous basse pression.

On voit donc que l'utilisation du diagramme d'Arrhénius ne peut conduire malgré la linéarité apparente de la fonction $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$, à aucune valeur ayant le sens cinétique d'une énergie d'activation.

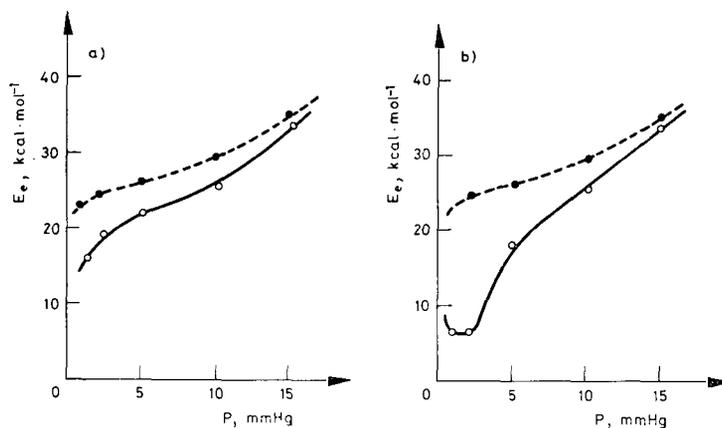


Fig. 10. Modification de l'énergie d'activation avec la pression; réaction isotherme (en tireté) + intervention du gradient thermique (trait plein) (a) 298 K, (b) 308 K

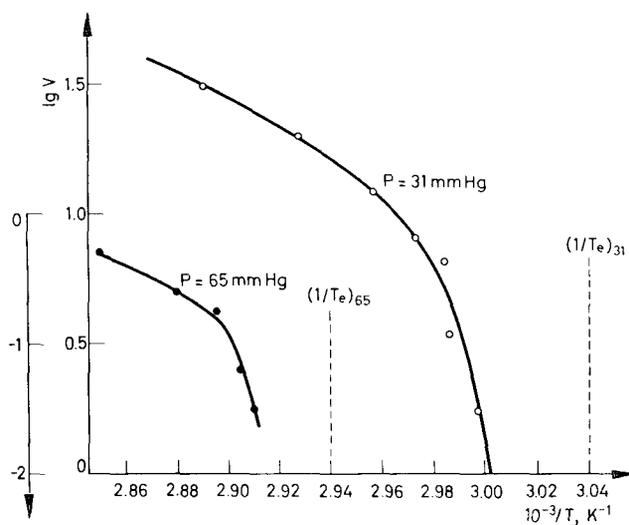


Fig. 11. Courbe expérimentale $\log v = f \left(\frac{1}{T} \right)$. Exemple de la déshydratation du chromate $\text{MgCrO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Confrontation des résultats expérimentaux et des prévisions précédentes

Nous allons considérer, à la lumière des conclusions précédentes, deux types de résultats: ceux relatifs aux diagrammes d'Arrhénius puis ceux relatifs à la constatation de la modification des valeurs de la grandeur E_e avec la pression.

Diagramme d'Arrhénius

L'étude précédente a montré théoriquement le rôle de l'écart à l'équilibre et celui de l'endothermicité de la réaction sur l'allure des courbes $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$.

Les figures suivantes rapportent des résultats expérimentaux.

Lorsque le diagramme d'Arrhénius est tracé pour des conditions proches de l'équilibre comme ce fut entre autres le cas pour l'étude de la cinétique de déshydratation du chromate de magnésium pentahydraté en trihydrate, nous avons obtenu des courbes ayant l'allure de celles représentées figure 11.

La comparaison de ces courbes avec celles de la figure 2 met ici en évidence le rôle de l'écart à l'équilibre puisque la variation asymptotique vers les verticales $\frac{1}{T_e}$ apparaît très nettement.

La figure 12 montre au contraire les résultats que nous avons obtenus dans des conditions éloignées de l'équilibre initial pour l'étude cinétique de la déshydratation du sulfate de magnésium tétrahydraté en dihydrate.

Les courbes $v(P)_T$ (figure 12 a) présentent deux extremums.

Il convient de souligner à ce propos que de nombreux exemples de courbes présentant deux extremums ont été fournis par l'expérience, aussi bien pour des réactions de déshydratation que pour l'évaporation des liquides [13, 14]. L'allure particulière de ces courbes de vitesse, loin de l'équilibre, est expliqué, comme on a pu le constater, par la considération de l'existence d'un couplage entre le flux de chaleur et le flux de masse à l'interface réactionnel. Les courbes *A* et *B* (figure 12 b), déduites des précédentes, fixent le lieu des points des extremums et limitent une zone de ralentissement analogue à celle trouvée théoriquement (figure 9).

Les courbes $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$ tracées à l'aide d'autres expériences et non déduites des précédentes montrent un changement de pente pour $P = 30$ mm Hg et $T = 86^\circ$. Cet accident se situe sur l'une des limites du domaine. Les deux autres isobares apparaissent linéaires parce qu'elles ne traversent pas ces limites.

L'étude de la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate [13], permet également de retrouver de telles corrélations à partir de courbes $v(P)$ et $\log v \left(\frac{1}{T} \right)$ obtenues indépendamment.

Une courbe $\log \left(\frac{1}{T} \right)$ présentant une cassure a été détectée dans l'étude cinétique de l'évaporation de l'acide laurique et cet accident fut attribué à l'intervention de l'endothermicité [17].

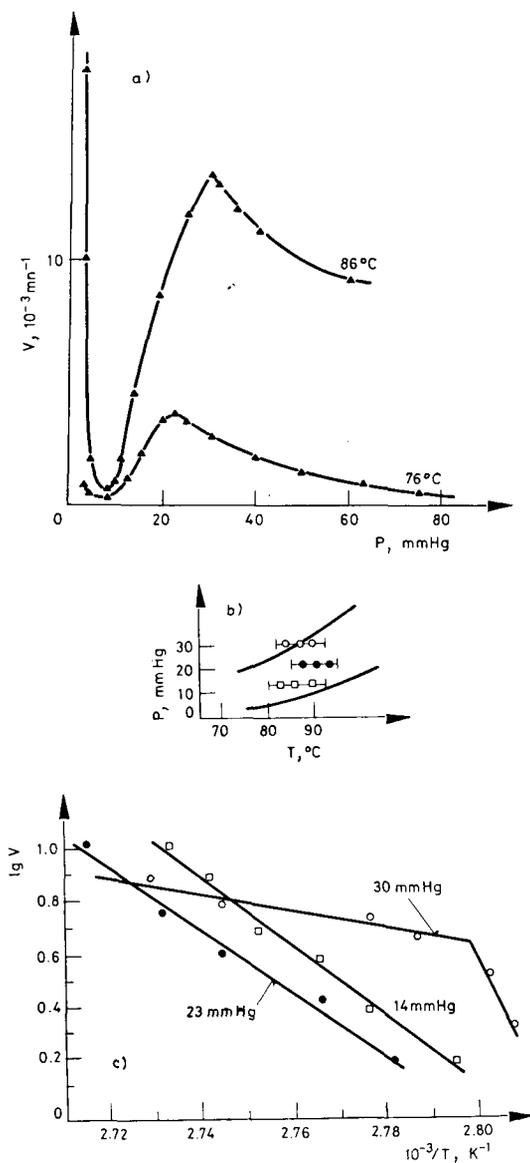


Fig. 12. Déshydratation du sulfate de magnésium tétrahydraté. (a) Loi de pression $v(P)_T$. (b) Domaine de ralentissement. (c) Diagramme d'Arrhénius

Modification de la grandeur E_e avec la pression

On constate que les valeurs de l'énergie d'activation expérimentale, que rassemble le tableau 1, varient pour une réaction donnée, lorsque la pression de gaz dans le réacteur est modifiée. La figure 13 montre de plus des courbes $E_e = f(P)$. On est frappé par la similitude entre leur allure et celle des courbes prévues par la modélisation précédente.

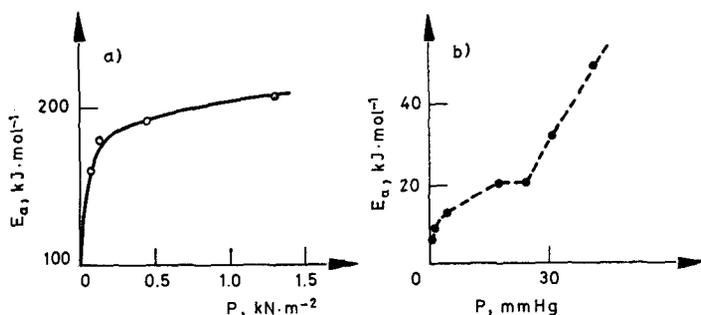


Fig. 13. Variation de l'énergie d'activation expérimentale. (a) Déshydratation de l'oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. (b) Déshydratation du sulfate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [5]

Conclusion

L'expérimentateur cherche souvent à donner un sens cinétique à la valeur qu'il déduit d'un diagramme $\log v\left(\frac{1}{T}\right)$. Les constatations des changements de pente ou de leur variation avec divers paramètres sont fréquemment attribuées à des causes attachées à d'éventuelles modifications du mécanisme réactionnel.

L'étude de quelques modèles vient de montrer combien cette démarche est dangereuse puisqu'elle peut conduire à des interprétations non fondées. En effet, malgré la conservation du mécanisme réactionnel, nous venons de montrer que la valeur E_e , déduite des courbes $\log v\left(\frac{1}{T}\right)$, présente une "variation" avec la pression.

L'intervention du terme d'écart à l'équilibre est importante au voisinage de celui-ci, elle s'estompe lorsque la réaction est effectuée dans un domaine suffisamment éloigné. Au contraire, l'influence du caractère endothermique, soit des gradients, qui est faible lorsque la cinétique est lente, c'est-à-dire près de l'équilibre du système initial, devient importante lorsqu'on en est suffisamment éloigné. Son importance est de plus liée à la valeur de l'enthalpie de réaction.

Il convient donc avant toute interprétation d'examiner, pour la réaction étudiée, ces deux aspects de l'évolution du système. Dans le cas des réactions solide-gaz de décomposition endothermique il est prouvé qu'aucune des deux influences examinées n'est négligeable.

Pour la classe de réactions étudiées, le diagramme d'Arrhénius paraît inutilisable pour accéder à l'énergie d'activation du processus élémentaire. Cette conclusion ne fait que rejoindre l'interrogation que suscite un autre effet, l'effet de compensation cinétique ("the kinetic compensation effect") [18] quant au sens intrinsèque de l'énergie d'activation dans les réactions hétérogènes.

Références

1. P. BARRET, *Cinétique Hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris (1973).
2. M. SOUSTELLE, *L'Actualité Chimique*, 10 (1976) 12.
3. D. DOLLIMORE, T. E. JONES and P. SPOONER, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2809.
4. M. C. BALL and R. G. URIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 528.
5. M. C. BALL and L. S. NORWOOD, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1476.
6. P. DUMAS, Thèse de Spécialité, Dijon, 1974.
7. K. M. CALDWELL, P. K. GALLAGHER and D. W. JOHNSON, JR., *Thermochim. Acta*, 18 (1977) 15.
8. H. G. WIEDEMANN, E. STURZENEGGER and G. BAYER, *Thermal Analysis* (I. Buzás, Ed.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, 1, p. 227.
9. A. FOWLER, H. G. HOWELL and K. K. SCHILLER, *J. Appl. Chem.*, 18 (1968) 366.
10. P. BARRET, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 266C (1968) 856.
11. R. J. TYKODI and T. A. ERIKSON, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1521.
12. T. A. ERIKSON, *Humidity Moisture*, Papers Intern. Symp., Washington 1963, 3 (1963) 351.
13. G. BERTRAND, M. LALLEMANT and G. WATELLE-MARION, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1303.
14. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, A. MOKHLISSE and G. WATELLE, *Phys. Chem. Liquids*, 6 (1977) 215.
15. A. MOKHLISSE, Thèse de spécialité, Dijon, 1977.
16. G. BERTRAND and R. PRUD'HOMME, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, sous presse
17. R. LITTLEWOOD and E. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 1548.
18. P. D. GARN, *Thermal Analysis*, (I. Buzás, Ed.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, 1, p. 25.

RÉSUMÉ — Les résultats de divers travaux montrent que la valeur E_e de l'énergie activation expérimentale tirée des diagrammes d'Arrhénius varie avec la pression, dans le cas de réactions de décompositions endothermiques.

L'analyse de divers modèles permet d'expliquer cette constatation en montrant que la grandeur E_e n'a pas le sens d'une énergie d'activation mais est une fonction de nombreux paramètres. Deux d'entre eux ont été retenus dans le cadre de cette étude: le terme d'écart à l'équilibre et le terme de gradient thermique, provoqué par l'endothermicité du phénomène.

Cette analyse permet d'établir une prévision de la fonction $E_e(P)$ conforme aux résultats expérimentaux.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen zeigen, dass die aus den Arrhenius-Diagrammen abgeleiteten experimentellen Werte der Aktivierungsenergie E_e bei endothermen Zersetzungsreaktionen mit dem Druck variieren.

Die Analyse verschiedener Modelle ermöglicht eine Erklärung dieser Tatsache, indem gezeigt wird, dass E_e nicht in ihrer grundlegenden Formulierung betrachtet werden darf, sondern als Funktion einer Anzahl von Parametern. Zwei dieser Parameter wurden in der vorliegenden Untersuchung berücksichtigt d.h. die Abweichung von dem Gleichgewicht und der thermische Gradient, welcher infolge der endothermen Beschaffenheit der Erscheinung auftritt.

Eine den Versuchsergebnissen entsprechende Funktion $E_e(P)$ kann mittels einer solchen Analyse vorausgesagt werden.

Резюме — Результаты различных исследований показывают, что экспериментальные значения энергии активации E_e , выведенные из диаграмм Аррениуса, изменяются с давлением в случае реакций эндотермического разложения. Анализ различных моделей позволяет этот факт объяснить тем, что E_e не должно рассматриваться в его основной формулировке, так как является функцией многочисленных параметров. Два из этих параметров были приняты во внимание в настоящем исследовании, а именно: отклонение от равновесия и термический градиент, обусловленный тем, что явление эндотермическое. Функция $E_e(P)$, соответствующая экспериментальным результатам, может быть установлена таким анализом.