

Méthodes et techniques

Intérêts et dangers des couplages des méthodes thermiques d'analyse au cours des études cinétiques *

par Michel Soustelle

(Centre de chimie-physique, École Nationale Supérieure des Mines, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex)

Introduction



On peut dire que pratiquement toutes les méthodes expérimentales qu'utilisent les chercheurs en cinétique hétérogène sont des méthodes thermiques d'analyse. Cela fait le bonheur de ces chercheurs qui ont ainsi accès à un matériel commercial sophistiqué et de prix abordable; mais cela fait peut-être le malheur de la cinétique hétérogène car, alors, de nombreuses personnes font des mesures dites cinétiques sans connaître cette discipline et surtout ses contraintes. « Cela ne coûte pas très cher » pendant que l'on étudie un produit de mesure un « ordre » ou une « énergie d'activation » mais, peut-être,

faudrait-il savoir si ces grandeurs ont un sens dans le cas où on les mesure.

Ce qui est vrai pour les méthodes expérimentales prises isolément, l'est également pour les couplages.

Il nous faut tout d'abord définir le couplage. Nous dirons que c'est la mesure simultanée de deux grandeurs sur un même échantillon ou deux échantillons voisins placés dans les mêmes conditions (même enceinte à la même température). Ce deuxième procédé s'il est moins sûr que le vrai couplage, présente souvent l'avantage d'être technologiquement plus simple.

Cette définition exclut le faux couplage qui consiste en la mesure d'une seule grandeur suivie de l'enregistrement de cette grandeur et d'autres, obtenues à partir de la première par application analogique d'un opérateur mathématique qui est le plus souvent la dérivation ou l'intégration. Ce type de procédé n'est pas dénué d'intérêt et permet souvent de déceler rapidement certains phénomènes singuliers mais il n'apporte aucune information expérimentale supplémentaire; il ne s'agit que d'un moyen de calcul qui peut toujours être remplacé par un autre moyen de calcul sans perte d'information ou sans altération des conditions.

Au point de vue scientifique, l'intérêt principal du couplage réside

* Exposé présenté à la « Conférence de thermocinétique » organisée, les 4 et 5 mars 1976 à Cadarache, par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. sur le thème : *Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.*

dans le fait que les différentes grandeurs sont mesurées en gardant rigoureusement les mêmes conditions pour un nombre maximum de paramètres (même si ces paramètres sont des fonctions du temps) (composition de l'atmosphère, pression, température, vitesse de la transformation, origine de l'échantillon, âge, etc...). Bien entendu, cet intérêt n'est réel que si les mesures sont effectuées dans des conditions acceptables pour toutes; il perd beaucoup de sa valeur si on est obligé de choisir des conditions expérimentales intermédiaires entre les conditions optimales contradictoires d'emploi des méthodes prises séparément. Le couplage ne doit pas se faire au détriment de la qualité et surtout de la rigueur. Un raisonnement juste sur des mesures erronées est toujours préférable à un raisonnement faux sur des mesures irréprochables.

I. Classification des couplages

Si on se place du point de vue de l'utilisation des couplages des méthodes thermiques d'analyse pour les études de cinétique, on peut distinguer deux types de couplage.

1. Le couplage hétérogène

C'est le couplage entre un détecteur qui donne la mesure d'une grandeur cinétique (grandeur reliée de façon connue au degré d'avancement ou à la vitesse de la transformation) et un détecteur qui donne une information sur la nature de la transformation. Cette dernière détection peut être qualitative ou semi-quantitative. Ce type de couplage est le plus répandu et le seul disponible dans le commerce. Le plus courant est celui qui associe la thermogravimétrie (A.T.G.) et l'analyse thermique différentielle (A.T.D.); la grande diffusion de ce genre d'appareil justifie que nous y revenions en détail ultérieurement. Un autre couplage, appartenant à ce type et également assez répandu, associe la thermogravimétrie et l'analyse de la phase gazeuse dans laquelle baigne l'échantillon solide; cette méthode est surtout utilisée lorsque la transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux, d'où le nom : analyse des gaz émanants (A.G.E.) donné au deuxième détecteur. Ce dernier peut être, suivant les cas, un chromatographe en phase gazeuse (1), un spectrographe de masse (1, 2), un analyseur infrarouge (1), etc... Dans ce couplage, c'est l'analyse des gaz qui détecte la nature de la réaction. Il faut remarquer que, pour toutes les réactions qui s'accompagnent d'une variation appréciable de masse, la thermogravimétrie est, en général, le détecteur cinétique. Un troisième couplage de ce type, plus délicat à mettre en œuvre, est celui de la thermogravimétrie et de la radio-cristallographie par rayons X sur poudres (1, 3) qui détecte les phases solides.

Il faut bien réaliser que les études cinétiques n'ont pas pour but la détermination des zones de stabilité thermodynamique ou de transformation d'un système; on se place évidemment toujours dans une zone de transformation du système. Lorsqu'on fait varier un paramètre pour étudier son influence sur une vitesse, il est nécessaire de s'assurer

II. Le couplage A.T.G.-A.T.D. et le problème de la cinétique non isotherme

Comme nous l'avons signalé plus haut, le couplage des méthodes d'analyse le plus répandu est celui qui associe la thermogravimétrie (A.T.G.) à l'analyse thermique différentielle (A.T.D.).

Paulik (8) fut le premier à construire un tel appareil : le dérivographe, suivi bientôt par la plupart des fabricants de thermobalance. Le couplage est réalisé

- soit en suspendant à un des fléaux de la balance la tête de mesure A.T.D., mais alors les liaisons électriques nécessaires pour recueillir les informations fournies par cette tête ne doivent pas perturber la réponse de la balance,
- soit en plaçant la tête de mesure A.T.D. juste au-dessous de la nacelle de la balance, mais alors les mesures sont effectuées sur des échantillons différents.

Il est important de remarquer que les conditions d'emploi de ces deux techniques sont très différentes. La thermogravimétrie peut être utilisée soit en programmant la température, si possible à une vitesse lente (quelques degrés par heure), soit en isotherme, alors que l'analyse thermique différentielle ne fonctionne correctement qu'avec une programmation de la température rapide (quelques centaines de degrés par heure). Donc, le couplage ne peut se concevoir qu'avec une programmation de la température, généralement constante, $\beta = \frac{dT}{dt}$, qui est un compromis entre les exigences opposées des deux techniques couplées.

Dans ce couplage du premier type, la thermogravimétrie est le capteur cinétique, l'analyse thermique différentielle est utilisée pour vérifier

Au point de vue économique, le couplage est apparemment intéressant car il ne semble multiplier que les détecteurs et met en commun, pour plusieurs méthodes, les périphériques tels que les systèmes de vide et de conditionnement de l'atmosphère, les régulations, etc... De plus, il apporte un gain de temps appréciable dans la collecte des résultats expérimentaux. En fait, l'intérêt économique n'est souvent qu'apparent. En effet, la présentation modulaire de la plupart des techniques permet la mise en commun des périphériques entre plusieurs détecteurs non couplés et, de plus, le couplage se traduit souvent par des difficultés technologiques qui peuvent avoir des incidences économiques importantes. Le couplage n'est un gain de temps que si, effectivement, toutes les grandeurs mesurées sont nécessaires, ce qui n'est pas toujours le cas.

que c'est toujours la même transformation qui se produit. Par exemple, si l'on étudie l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse de décomposition d'un hydrate salin, comme le sulfate de cuivre pentahydraté, il ne faut pas oublier que cette même pression de vapeur d'eau est un facteur thermodynamique et que la nature du solide formé (sulfate de cuivre trihydraté, monohydraté ou anhydre), pour certaines températures, dépend des domaines de pression considérés.

Ce premier type de couplage présente justement l'intérêt de permettre à l'expérimentateur de vérifier qu'il étudie toujours la transformation désirée.

2. Le couplage homogène

C'est le couplage entre deux détecteurs donnant chacun la mesure d'une grandeur cinétique, ces grandeurs étant reliées de façon différente au degré d'avancement ou à la vitesse de réaction.

Comme nous le verrons ultérieurement sur un cas précis — qui se généralise — ce type de couplage est essentiel pour faire la distinction entre régime quasistationnaire et régime variable. Il s'agit de problèmes beaucoup plus spécialisés, ce qui explique la faible diffusion de ce type de couplage. En fait, tous les exemples connus ont été adaptés à des cas particuliers; on peut citer :

- le couplage dilatométrie-conductivité (4),
- le couplage thermogravimétrie-conductivité (5),
- le couplage thermogravimétrie-dilatométrie (1),
- le couplage thermogravimétrie-manométrie (1),
- le couplage thermogravimétrie-magnétométrie (1).

Bien que les auteurs de ces couplages les aient utilisés à température variable, ils peuvent être employés de façon isotherme pour des études cinétiques.

Il faut également citer le couplage microcalorimétrie-thermogravimétrie sur lequel nous reviendrons ultérieurement (6-7).

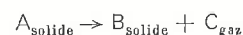
la constance de la nature de la réaction mais, alors, se pose le problème de la validité des études cinétiques réalisées à température variable dans le temps (cinétique non isotherme).

Freeman et Carroll (9), Coats et Redfern (10) voient dans cette méthode un certain nombre d'avantages par rapport à la cinétique isotherme :

- un nombre d'expériences beaucoup plus restreint,
- une étude continue du domaine de température choisi,
- l'utilisation d'un seul échantillon pour l'étude de l'influence de la température.

Certains auteurs vont même plus loin. Remarquant la grande vitesse de montée en température nécessaire pour l'analyse thermique différentielle, ils envisagent l'étude directe de la cinétique par cette technique (11) afin de réaliser un gain de temps important. Le couplage analyse thermogravimétrie-analyse thermique différentielle deviendrait alors un couplage du deuxième type donnant deux sources d'information cinétique.

Cette possibilité d'effectuer des études cinétiques non isothermes a fait l'objet d'un nombre considérable de publications, la plupart des auteurs s'intéressant aux réactions de décomposition thermique des solides :



La méthode consiste toujours à poser, *a priori*, une équation pour

la vitesse de la réaction de la forme (12) :

$$\frac{d\lambda}{dt} = Ae^{-E/RT}f(\lambda)$$

dans laquelle les lettres ont les significations suivantes : λ : degré d'avancement de la réaction (ou toute autre grandeur qui lui est constamment proportionnelle), t est le temps, T est la température absolue de l'échantillon solide, A et E sont deux constantes appelées, respectivement, « facteur préexponentiel » et « énergie d'activation ».

La vitesse de chauffage de l'échantillon $\frac{dT}{dt} = \beta$ est choisie en général constante.

Le plus souvent, la fonction $f(\lambda)$ est précisée et les auteurs choisissent (9, 10, 11) :

$$f(\lambda) = (1 - \lambda)^n$$

n étant une troisième constante appelée « ordre ». Toutes les méthodes ont alors pour objectif de déterminer les valeurs des trois paramètres A , E et n à partir de la connaissance de β et de la courbe $\lambda(T)$.

Le traitement mathématique est relativement délicat, le plus satisfaisant est celui de Coats et Redfern (10) qui aboutissent à l'expression suivante pour la loi $\lambda(T)$:

$$\log \frac{1 - (1 - \lambda)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)} = \log \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2,3 RT} \quad \text{avec } n \neq 1.$$

Alors, en traçant l'entité $Y = \log \frac{1 - (1 - \lambda)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}$ en fonction de $1/T$, on doit obtenir une droite si la valeur de n est correctement choisie car, d'après les auteurs, le terme :

$$\log \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$$
 est sensiblement constant.

La détermination de n est donc faite par approximations successives : à partir de la droite alors obtenue, on peut calculer A et E par la pente et un point courant par exemple.

Examinons l'exemple de la déshydratation de l'oxalate de calcium monohydraté (figure 1). L'étude a été effectuée entre 425 et 465 K.

On obtient une droite pour $Y = f\left(\frac{1}{T}\right)$ entre 444 et 465 K pour $n \neq \frac{2}{3}$. Un affinement par ordinateur conduit à $n = 0,71$. Alors,

$E = 21,4$ Kcal/mole et, en définitive, par une étude non isotherme, on obtient la valeur de 3 paramètres (A , n , E) qui peuvent être utilisés pour caractériser l'évolution du système. Quant à tirer de ces valeurs des conclusions sur les mécanismes, alors il y a là une grosse faute de raisonnement. A , n et E ont une signification dans l'équation qui les définit, mais l'ambiguïté provient des noms qui leur ont été attribués et qui ont une signification physique précise en cinétique, signification en relation avec les mécanismes. Alors, dire que, par exemple, la grandeur E déterminée est l'énergie d'activation, c'est admettre que

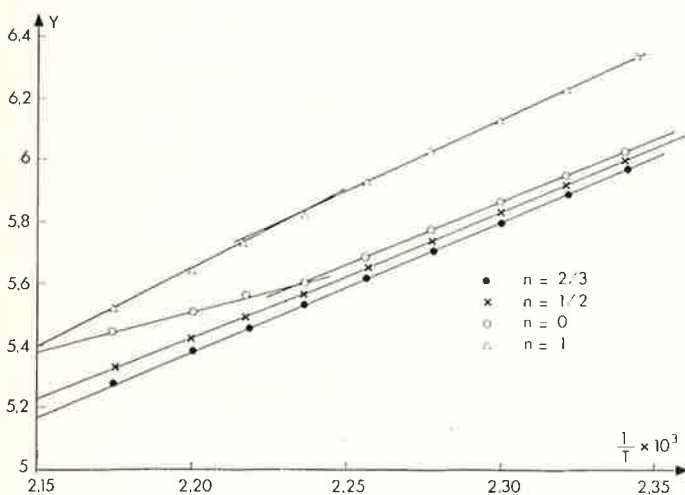


Figure 1.

ce terme a un sens pour la réaction étudiée. Or l'expérience prouve qu'il faut déjà distinguer l'énergie d'activation d'un phénomène élémentaire de l'énergie d'activation apparente d'un processus complexe. Ce n'est que dans certains cas très particuliers que l'énergie d'activation apparente peut être reliée à des grandeurs significatives pour le mécanisme de la réaction.

Par exemple, dans de nombreuses réactions de déshydratation, on est conduit à admettre un mécanisme qui donne une vitesse qui s'exprime sous la forme (13) :

$$v = \frac{(\alpha + \beta P)(P_0 - P)}{\gamma + P^2}$$

avec

$$\alpha = e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}}$$

$$\beta = e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}}$$

$$\gamma = e^{-\frac{\Delta G_3}{RT}}$$

$$P_0 = e^{-\frac{\Delta G_4}{RT}}$$

expression qui est en accord avec l'expérience. On peut toujours tracer $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$; les propriétés de la fonction log

font que l'on obtient toujours à peu près une droite; donc, on peut toujours calculer une énergie d'activation apparente telle que $v = v_0 e^{-E_a/RT}$ mais on voit, par comparaison avec l'expression donnée plus haut et déduite du mécanisme, qu'il n'est pas possible de relier E_a , grandeur à définition mathématique, aux grandeurs physiques.

On démontre d'ailleurs facilement que cette relation entre E_a et les grandeurs physiques n'existe que si la réaction complexe est constituée de réactions élémentaires toutes constamment à l'équilibre sauf une (ce que l'on appelle un cas de cinétique pure linéaire).

Il faut dire, par contre, que si le mécanisme est connu et correct, on peut obtenir par une étude non isotherme des valeurs de paramètres ayant un sens. Par exemple, Garnaud (14) effectue une étude comparée isotherme et non isotherme de l'oxydation du cuivre. Il montre que l'on obtient, dans les deux cas, 4 zones de température d'oxydation et il obtient la même valeur de l'énergie d'activation. Mais c'est grâce à l'étude isotherme qu'il sait qu'il est en régime parabolique, c'est-à-dire qu'il connaît sa loi cinétique qui lui permet d'une part d'utiliser les résultats obtenus lors de l'étude non isotherme et d'autre part de connaître la signification de E_a .

De son côté, Traore (15, 16, 17) conclut d'une étude extrêmement fouillée des courbes A.T.D. qu'elles ne sont pratiquement d'aucune utilité pour l'obtention des résultats cinétiques et sont même plutôt dangereuses.

En conclusion, pour effectuer des études cinétiques ayant pour objet une meilleure compréhension des mécanismes, il vaut mieux abandonner l'idée de gagner du temps en travaillant de manière non isotherme comme nous venons de l'examiner. C'est-à-dire que le couplage A.T.G.-A.T.D. n'est d'aucune utilité dans ce cas.

Il existe cependant des études non isothermes extrêmement sérieuses et très intéressantes mais elles sont conduites de toute autre façon et reposent sur des principes bien différents.

Examinons l'équation d'évolution d'un système fermé : le degré d'avancement est une fonction d'un certain nombre de paramètres, le temps, la température, les pressions partielles des différents gaz, etc... soit :

$$f_1(\lambda, t, T, P, \dots) = 0 \quad (a)$$

ou, si on préfère travailler en grandeurs dérivées,

$$f_2\left(\lambda, \frac{d\lambda}{dt}, T, P, \dots\right) = 0 \quad (b)$$

On voit immédiatement qu'imposer une relation entre T et t c'est restreindre le problème et forcer le système à évoluer dans des conditions très particulières. C'est ce que font les tenants de la méthode non isotherme étudiée plus haut.

Pour étudier la cinétique, il faut obtenir soit (a) soit (b). On y parvient en gardant sur les n variables ($n - 2$) constantes et en établissant la corrélation entre les deux autres. C'est ainsi qu'en général on commence par la loi d'évolution. En gardant T, P, \dots constants, on trace $\lambda(t)$ ou $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$ puis, en modifiant d'une expérience à l'autre, les valeurs de T, P, \dots , on obtient finalement les équations (a') et (b') :

$$\lambda = f_3(t, T, P, \dots) \quad (a')$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = f_4(\lambda, T, P, \dots) \quad (b')$$

Mais on peut opérer autrement et garder constantes les grandeurs $\frac{d\lambda}{dt}, P, \dots$ et mesurer $T(t)$, alors, certes, la cinétique n'est pas isotherme

III. Les couplages homogènes, couplage calorimétrie A.T.G.

Nous avons vu qu'il s'agit du couplage de deux capteurs qui conduisent à la mesure de deux grandeurs liées à l'évolution du système. Bien entendu, ce couplage est surtout intéressant si les deux grandeurs ne sont pas équivalentes dans tous les cas de figure.

Un cas apparaissant comme très fructueux est le couplage de la thermogénèse (calorimétrie) avec une autre mesure cinétique.

Intérêt de la comparaison de la courbe de thermogénèse avec une autre courbe cinétique

Soit le schéma d'un système réactionnel constitué de n réactions consécutives et opposées mettant en jeu $n - 1$ espèces intermédiaires : $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_{i-1}, \dots, \chi_{i+1}, \dots, \chi_{n-1}$. Ce schéma s'écrira :



Nous désignerons pas \vec{a}_i le produit de la constante de vitesse \vec{k}_i dans le sens de la flèche par les concentrations des espèces réagissantes ou formées, autres que les intermédiaires, qui interviennent dans le membre qui précède la flèche dans la réaction (i). La vitesse de cette première réaction sera donc :

$$v_i = \vec{a}_i |\chi_{i-1}| \left| 1 - \frac{1}{A_i} \frac{|\chi_i|}{|\chi_{i-1}|} \right|$$

A_i désignant le rapport $\frac{\vec{a}_i}{\overleftarrow{a}_i}$.

Nous aborderons deux cas classiques de régimes cinétiques des systèmes hétérogènes (19) :

- le régime pur gouverné par la j^{e} réaction,
- le régime mixte gouverné par les réactions j et $j - 1$ que nous supposons, pour simplifier, successives,

1. Régime pur gouverné par l'étape j

Supposons que nous disposions de deux méthodes expérimentales pour suivre l'évolution du système, l'une donne la vitesse v_1 de la 1^{re} étape (dans le cas de l'oxydation d'un métal, l'accroissement de masse $\frac{d\Delta m}{dt}$ par exemple qui donne, à un coefficient près, la vitesse de l'étape adsorption-désorption) et l'autre est la calorimétrie qui mesure le flux de chaleur produit par la réaction, $\frac{dQ}{dt}$.

L'hypothèse du régime pur se traduit mathématiquement par :



Cela signifie que, pour toutes les réactions $i \neq j$, l'équilibre est constamment atteint; on en déduit facilement :

$$(\chi_1) = A_1, \dots, (\chi_{j-1}) = \prod_{i=1}^{i=j-1} A_i, |\chi_j| = \frac{1}{\prod_{i=n}^{i=j} A_i}, \dots, |\chi_{n-1}| = \frac{1}{A_n}$$

mais l'étude reste correcte, c'est ce que fait Rouquerol (18) avec son analyse thermique à vitesse de décomposition constante.

L'intérêt de cette méthode est double sur le plan théorique et cela n'a pas été exploité : d'une part, elle donne des renseignements nouveaux car elle fournit une équation équivalente à la fonction (b), d'autre part, ce serait la méthode la mieux adaptée pour obtenir des courbes équi-vitesse. Des études actuellement en cours montrent qu'il y aurait le plus grand intérêt à plaquer ces courbes équi-vitesse dans le diagramme thermodynamique $P(T)$ qui représente en fait la courbe équi-vitesse $v = 0$.

Remarque importante : Dans les variables évoquées dans les expressions (a) et (b), figurent différentes surfaces et le point faible de la cinétique, actuellement, c'est que l'on ne peut pas travailler à surface constante, sauf dans quelques cas très particuliers.

Les concentrations des espèces intermédiaires sont constantes (dans la mesure où celles des produits initiaux et finaux le sont).

D'autre part, pour chaque espèce χ , on peut écrire :

$$\frac{d|\chi_i|}{dt} = v_i - v_{i+1}$$

D'où l'on tire, $v_1 = v_2 = \dots = v_j = \dots = v_n$

et cette vitesse commune est :

$$v_j = \vec{a}_j \prod_{i=1}^{i=j} A_i \left| 1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^{i=n} A_i} \right|$$

Si l'étape i présente une variation d'enthalpie ΔH_i , le flux de chaleur dégagée sera :

$$\frac{dQ}{dt} = - \sum_{i=1}^{i=n} v_i \Delta H_i = - v_j \Delta H$$

si ΔH représente la variation d'enthalpie de la réaction globale.

On aboutit ainsi aux conclusions suivantes pour un régime pur :

- a) Toutes les vitesses sont égales.
- b) Les courbes représentant l'une de ces vitesses en fonction du temps sont affines dans le rapport $-\Delta H$.
- c) Alors que les vitesses ont un signe donné, le flux de chaleur peut être de même signe ou de signe opposé suivant le signe de ΔH .

2. Régime mixte gouverné par les étapes $j - 1$ et j

L'hypothèse de ce régime se traduit par \vec{a}_i et \overleftarrow{a}_i infinis pour tout i différent de $j - 1$ et j (A_i finis) et $\vec{a}_j, \overleftarrow{a}_j, \overleftarrow{a}_{j-1}, \overleftarrow{a}_j$ finis.

Des équilibres chimiques correspondants, on déduit :

$$(\chi_1) = A_1, \dots, (\chi_{j-2}) = \prod_{i=1}^{i=j-2} A_i, (\chi_j) = \frac{1}{\prod_{i=n}^{i=j} A_i}, \dots, (\chi_{n-1}) = \frac{1}{A_n}$$

Donc, seule la concentration $|\chi_{j-1}|$ n'est pas stationnaire, d'où les deux égalités :

$$v_1 = v_2 = \dots = v_{j-1}$$

$$v_n = v_{n-1} = \dots = v_j$$

La vitesse mesurée sera donc égale soit à v_{j-1} soit à v_j et le flux de chaleur :

$$\frac{dQ}{dt} = - v_{j-1} \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_i - v_j \sum_{i=j}^{i=n} \Delta H_i$$

On peut donc déduire les conclusions suivantes du régime mixte :

- a. Si on mesure deux vitesses, elles sont égales ou différentes suivant que les processus correspondants sont placés du même côté ou de part et d'autre des étapes limitantes,

b. Si on mesure une vitesse et le flux de chaleur, les courbes obtenues en fonction du temps ne sont plus affines.

3. Généralisation

Les résultats précédents se généralisent à d'autres schémas réactionnels, chaînes convergentes, chaînes parallèles, etc...

Nous pouvons donc énoncer le résultat général : une réaction évolue suivant un régime pur si les courbes en fonction du temps de la vitesse d'une étape et du flux de chaleur sont affines et réciproquement. Si deux vitesses ne sont pas affines, on est en régime mixte gouverné par des étapes placées entre celles dont on mesure la vitesse.

Application à des réactions hétérogènes

Pour les réactions gaz-solide, on choisit de mesurer la masse de solide; $\frac{d\Delta m}{dt}$ représente alors la vitesse de l'étape adsorption-désorption.

Pour mesurer le flux de chaleur, nous avons utilisé un microcalorimètre Tian-Calvet équipé pour travailler sous atmosphère contrôlée (20) et muni d'un étage analogique de correction du signal qui permet de tenir compte de la première constante de temps,

a) Oxydation du niobium

Au-dessus de 400 °C, si on examine les courbes $\Delta m(t)$ et $Q(t)$ représentées par la figure 2, à 408 °C, on constate que ces courbes ne sont pas affines pendant les quatre premières heures, nous en déduisons que nous avons affaire à un régime mixte. Celui-ci devient

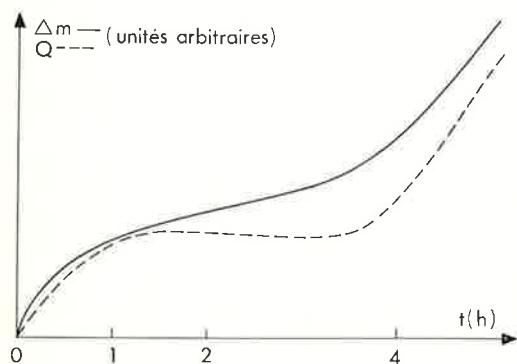


Figure 2.

Conclusion

Nous avons vu qu'il est très intéressant d'utiliser le couplage de méthodes thermiques en cinétique hétérogène. Mais ne demandons pas à un couplage plus qu'il ne peut fournir.

Le plus important est de détecter si le couplage envisagé est de nature homogène ou hétérogène. Un couplage ne sera homogène que si

Bibliographie

- (1) P. Vallet, Thermogravimétrie, Gauthier-Villars, Paris, 1972, p. 28-33.
- (2) T. Szekely, G. Varhegyi et F. Till, *J. Thermal Anal.*, 1973, 5 (2-3) 227.
- (3) N. Gerard, *J. Phys. E*, 1972, 5 (6), 524.
- (4) M. Duclot et Ch. Deportes, *J. Thermal Anal.*, 1969, 1, 329.
- (5) N. Juranic, D. Karalic et D. Vucelic, *J. Thermal Anal.*, 1975, 7 (1), 119.
- (6) M. Soustelle, R. Lalauze et A. Souchon, 25^e Réunion de la Société de Chimie Physique, Dijon, Juillet 1974.
- (7) R. Lalauze, A. Souchon et M. Soustelle, Oxidation of metals (sous presse).
- (8) F. Paulik, J. Paulik et L. Erdey, *Z. Anal. Chem.*, 1958, 160, 241.
- (9) E. S. Freeman et B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 394.
- (10) A. W. Coats et J. P. Redfern, *Nature*, 1964, 201 (jan, 4), 68.
- (11) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702.

quasi-stationnaire ensuite, les deux parties linéaires étant parallèles. De plus, pendant le régime mixte, on constate un changement de signe dans le flux de chaleur, c'est donc qu'il intervient au moins une étape endothermique. Une étude approfondie montre qu'il s'agit vraisemblablement de la dissolution de l'oxygène dans le niobium (20).

b. Décomposition du carbonate d'argent

La figure 3 montre l'excellente affinité qui existe entre $\frac{d\Delta m}{dt}$ et le flux de chaleur. Donc, à 169 °C, sous une pression de 50 torrs de CO₂ pur, le régime est pur (21). Le résultat a été interprété par l'intervention d'un mécanisme à deux branches parallèles.

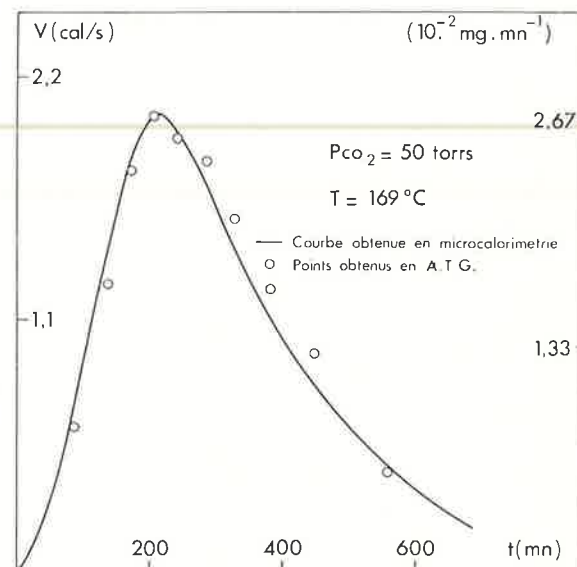


Figure 3.

En définitive, la microcalorimétrie apporte des renseignements importants sur la nature du régime dans l'évolution d'un système hétérogène. La comparaison de la courbe de thermogénèse et de la courbe thermogravimétrique permet de distinguer les régimes purs des régimes mixtes.

Ce résultat s'étend à tous les types de réactions.

les deux grandeurs sont utilisables séparément pour obtenir des courbes d'évolution du système. Tout couplage dont l'emploi nécessite que l'on impose des relations supplémentaires entre les variables cinétiques est à proscrire. L'essentiel en cinétique hétérogène est quand même d'obtenir des informations tout en contrôlant le maximum de variables.

- (12) G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov et O. S. Novikova, *Nature*, 1966, 212 (déc. 10), 1229.
- (13) G. Thomas et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 1972, 69 (7-8), 1154.
- (14) G. Garnaud, *J. Thermal Anal.*, 1975, 8 (2), 279.
- (15) K. Traore, *J. Thermal Anal.*, 1972, 4 (1), 19.
- (16) K. Traore, *J. Thermal Anal.*, 1972, 4 (2), 123.
- (17) K. Traore, *J. Thermal Anal.*, 1972, 4 (2), 135.
- (18) J. Rouquerol, *J. Thermal Anal.*, 1970, 2, 123.
- (19) J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 1966, 63, 1049.
- (20) A. Souchon, Application de la microcalorimétrie à l'étude des réactions d'oxydation des métaux, Thèse de Doctorat de spécialité, Grenoble, 1973.
- (21) R. Bardel, Influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de décomposition d'un solide, Application au carbonate d'argent. Thèse de Doctorat de spécialité, Grenoble, 1973.