

A bnc. (unicat)

**ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE
FILIALE DE CLUJ-NAPOCA**

**MATHEMATICA — REVUE D'ANALYSE
NUMÉRIQUE ET DE THÉORIE
DE L'APPROXIMATION**

**L'ANALYSE NUMÉRIQUE
ET
LA THÉORIE DE
L'APPROXIMATION**

TOME 8

N° 1

1979

**CLUJ-NAPOCA
ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE**

L'ANALYSE NUMÉRIQUE
ET
LA THÉORIE DE
L'APPROXIMATION

Tome 8, N° 1

1979

COMITÉ DE RÉDACTION

Oleg Aramă (secrétaire de rédaction), Gheorghe Coman,
Sever Groze, Adolf Haimovici, Acad. Caius Iacob
(rédacteur en chef), Dumitru V. Ionescu, Carol Kalik,
Árpád Pál, Elena Popoviciu (rédacteur en chef
adjoint), Ioan A. Rus, Dimitrie Stancu, Acad. Nico-
lae Teodorescu.

SOMMAIRE

Oleg Aramă, Méthode numérique de calcul des paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique	5
M. Balázs and G. Goldner, On approximate solving by sequences the equations in Banach spaces	27
Ştefan N. Berţi , Méthodes de l'arithmétique des intervalles, appliquées au contrôle statistique de la qualité	33
A. K. Gupta, Some identities in G-functions	43
Olga Hadžić, A fixed point theorem for multivalued mappings in random normed spaces	49
J. Herzberger, Über einige intervallmässige Iterationsverfahren	53
Horst Kramer, Boundaries of smooth strictly convex plane sets	59
Titus Petriľă, Mouvement général d'un profil dans un fluide idéal en présence d'une paroi perméable illimitée. Cadre variationnel et approximation par une méthode d'éléments finis	67
Florian Alexandru Potra, On an iterative method for solving nonlinear equation in ordered Banach spaces	79
Ioan A. Rus, Approximations of common fixed point in a generalized metric space	83
Ervin Schechter, On the numerical solution of nonlinear parabolic equation	89
Gh. Toader, On the classification of dynamical systems	99

MÉTHODE NUMÉRIQUE DE CALCUL DES PARAMÈTRES
CINÉTIQUES DES RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION
THERMIQUE*

par

OLEG ARAMĂ
(Cluj-Napoca)

1. Introduction

Comme il résulte des recherches modernes de cinétique chimique, jouent dans l'étude de la stabilité thermique des substances chimiques en phase solide un rôle important, les méthodes basées sur l'analyse thermique: thermogravimétrique (TG), thermogravimétrique dérivée (DTG), thermodifférentielle (DTA) (À ce sujet, voir, par exemple, les travaux [13], [14], [21], [27], [28], [31], [35], [38], [41]).

Les analyses thermogravimétriques s'effectuent à l'aide des thermobalances spéciales, qui permettent une programmation convenable de l'évolution de la température du milieu de la réaction et l'enregistrement continu de la „perte en poids” subie par la preuve d'analyse, comme conséquence de sa décomposition thermique.

En représentant sur l'axe des abscisses, les valeurs de la variable temporelle et sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes de la perte en poids de la preuve considérée, on obtient un diagramme, désigné par (TG), qui donne une description quantitative globale de la manière dans laquelle se déroule le processus de décomposition thermique (fig. 1). Pour une interprétation approfondie de cet diagramme, il est souvent utile de considérer la „courbe dérivée” correspondante. Cette courbe,

* Ce travail a été communiqué à la XII-ème Session scientifique de l'Institut de Médecine et Pharmacie de Cluj-Napoca, le 5.XII.1974, et a été publié, en résumé, dans le volume contenant les travaux de la Session.

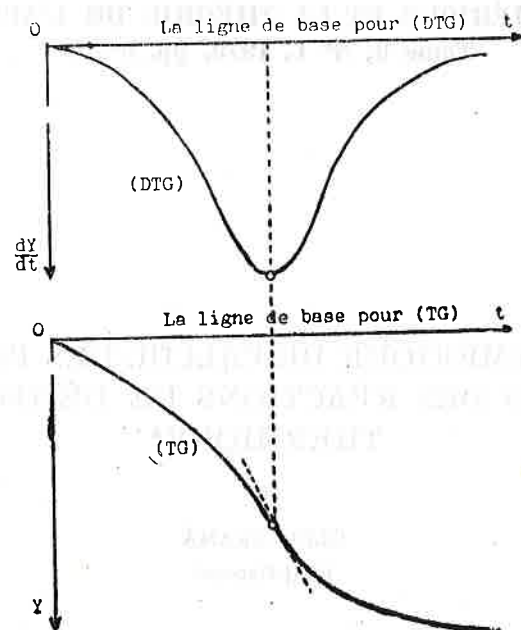


Fig. 1.

désignée habituellement par (DTG), peut être tracée automatiquement dans le plan du diagramme (TG), à l'aide d'un dérivatographe, connecté à la thermobalance (fig. 1).

En supposant, pour fixer les idées, que le processus de décomposition thermique ne comporte qu'une seule réaction, la courbe (DTG) aura dans ce cas un seul point de maximum. Ce point correspondra évidemment au moment, dans lequel la vitesse de la réaction devient maximale. Par contre, les points de la courbe (DTG), dont les ordonnées ont des valeurs relativement petites, en manifestant la tendance de s'annuler, correspondent aux moments dans lesquels la réaction stagne, à cause de l'épuisement de la quantité de réactant.

Dans le cas général, sur la courbe (DTG) peuvent intervenir plusieurs points de maximum-relatif et points de minimum-relatif (fig. 2), ce qui indique la présence de plusieurs réactions de décomposition thermique, qui se déroulent successivement („réactions consécutives”). Dans l'hypothèse que ces réactions ne s'interfèrent pas sensiblement, les points de minimum-relatif de la courbe (DTG), qui sont près de la „ligne de base pour (DTG)”, c'est-à-dire, dont les ordonnées ont des valeurs près de zéro, peuvent être interprétés comme points, qui marquent la fin d'une réaction et le début de la réaction suivante.

En supposant connus les points de minimum-relatif de la courbe (DTG), ainsi que les valeurs correspondantes de la perte en poids de la preuve

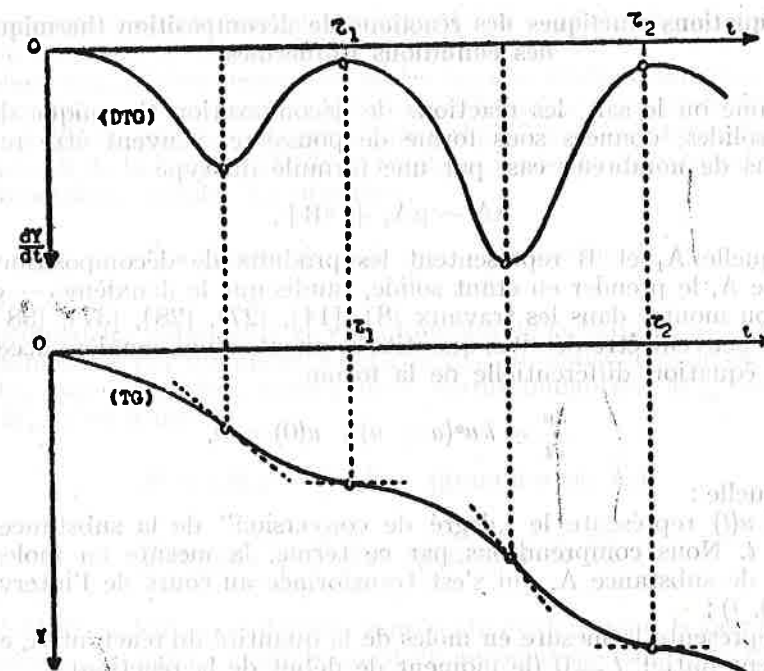


Fig. 2.

d'analyse, on peut déterminer, par les méthodes de calcul stoechiométrique, les formules de la structure chimique des substances qui se forment successivement au cours du processus thermique, ainsi que les formules des réactions que ce processus comporte.

De plus, en supposant données les courbes (TG) et (DTG) on peut déterminer les paramètres cinétiques des réactions mentionnées, en appliquant à cet effet, des méthodes mathématiques, propres au traitement des résultats des analyses thermogravimétriques. L'élaboration et l'étude de telles méthodes a constitué l'objet de plusieurs travaux intéressants, dont nous mentionnerons les suivants [1], [2], [4-8] [10], [11], [14], [16] - [19], [22] - [25], [29], [30], [32]-[34], [36].

En réconsiderant un modèle, proposé dans les travaux [18] et [34], dans le présent article on élabore, conformément à ce modèle, une méthode numérique de calcul des paramètres cinétiques, en utilisant à cet effet les résultats des analyses TG et DTG, relatifs à deux preuves identiques, assujetties à des traitements thermiques différents. La méthode a un caractère itératif et se remarque par un haut degré de précision.

2. Les équations cinétiques des réactions de décomposition thermique dans des conditions isothermes

Comme on le sait, les réactions de décomposition thermique des substances solides, données sous forme de poussière, peuvent être représentées, dans de nombreux cas, par une formule du type



dans laquelle A_1 et B représentent les produits de décomposition de la substance A , le premier en étant solide, tandis que le deuxième — gazeux. Comme on montre dans les travaux [8], [14], [27], [28], [37], [38], telles réactions peuvent être décrites quantitativement, d'une manière acceptable, par une équation différentielle de la forme

$$(2) \quad \frac{du}{dt} = k u^\alpha (a - u)^\beta, \quad u(0) = 0,$$

dans laquelle :

$u = u(t)$ représente le „degré de conversion” de la substance A , au moment t . Nous comprendrons par ce terme, la mesure en moles de la quantité de substance A , qui s'est transformée au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$;

a représente la mesure en moles de la quantité du réactant A , existant au moment initial, $t = 0$ (le moment de début de la réaction) ;

α, β représentent des exposants (constants), dénommés exposants d'homogénéisation ;

k représente un facteur de proportionnalité, dénommé „constante de vitesse”.

Comme il résulte des recherches de cinétique chimique (à cet égard voir, par exemple le travail [12]), la valeur de la „constante de vitesse” dépend de la température du milieu de la réaction, cette dépendance pouvant être modélée, dans la plupart des cas, par la bien connue équation de S. Arrhenius :

$$(3) \quad k = S(T) \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

dans laquelle :

T représente la température absolue du milieu de la réaction ;

E — l'énergie d'activation (constante) ;

R — la constante des gaz ;

S — un facteur de proportionnalité, qui dans certains cas peut être supposé constant.

L'équation (2) exprime le fait que la vitesse de la réaction de décomposition de la substance solide A , dépend non seulement de la quantité de la substance A , restée non décomposée, mais aussi de la quantité du produit de réaction, A_1 . Ce fait a conduit à l'interprétation des réactions de décomposition thermique des substances en phase solide, comme des réac-

tions à caractère autocatalitique (À l'égard de la théorie de telles réactions, voir, par exemple, le travail [12]).

Soient $x(t), y(t)$ les mesures en moles des quantités de substance (solide) A_1 , respectivement (gazeuse) B , qui se sont formées au cours de l'intervalle du temps $(0, t)$, par décomposition thermique de la substance initiale A . Compte tenu de la formule (1) de la réaction, il résulte, en vertu d'un calcul stoechiométrique simple, les formules :

$$(4) \quad x = \frac{\mu}{\lambda} u \text{ (moles de } A_1), \quad y = \frac{\nu}{\lambda} u \text{ (moles de } B),$$

qui expriment les variables x et y , en fonction de la variable u . Les mesures en grammes de ces quantités s'obtiennent, en multipliant leurs mesures en moles, par les masses moléculaires correspondantes, M_{A_1} , respectivement M_B , c'est-à-dire :

$$(5) \quad \begin{aligned} X &= x M_{A_1} = \frac{\mu}{\lambda} M_{A_1} u \text{ (grammes de } A_1), \\ Y &= y M_B = \frac{\nu}{\lambda} M_B u \text{ (grammes de } B). \end{aligned}$$

La variable $Y = Y(t)$ ainsi définie, représente évidemment, la perte en poids de la preuve, sa valeur étant enregistrée automatiquement par la thermobalance et représentée sur le diagramme (TG) par son point d'abscisse t (fig. 1).

3. Les équations cinétiques des réactions de décomposition thermique dans des conditions non-isothermes

Les recherches expérimentales du domaine de la cinétique chimique ont démontré que dans la plupart des cas, le processus de décomposition thermique d'une substance en phase solide comporte une succession de réactions chimiques, qui se déroulent aux températures différentes, dans des étapes différentes. Ce fait a déterminé le remplacement des méthodes d'analyse thermogravimétrique en conditions isothermes, par des méthodes en conditions non-isothermes, de telles méthodes en permettant l'identification rapide et opérative des diverses étapes du processus en question. Cette préférence s'explique autant par le développement et le perfectionnement impétueux de l'appareillage nécessaire aux analyses thermogravimétriques, que par le développement des méthodes mathématiques de traitement des résultats de telles analyses, afin de déterminer les paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique du processus en question.

Pour la clarté de l'exposé, nous supposerons d'abord que ce processus ne comporte qu'une seule réaction, définie par les formules (1) et (2). De même, nous supposerons que la température du milieu de réaction croît

uniformément par rapport au temps, avec une vitesse V , à partir de la valeur initiale T_0 :

$$(6) \quad T = Vt + T_0, \quad t \geq 0.$$

Compte tenu de cette formule, nous pourrions exprimer la variable temporelle t , en fonction du paramètre (variable) T , que nous interpréterons comme variable indépendante.

$$(7) \quad t = \frac{1}{V} (T - T_0).$$

En effectuant dans (2) le changement de variable $t \rightarrow T$, définie par (7), et en tenant compte de la formule (3), nous obtenons l'équation différentielle

$$(8) \quad \frac{du}{dT} = \frac{S}{V} e^{-\frac{E}{RT}} u^\alpha (a - u)^\beta, \quad u(T_0) = 0.$$

En séparant les variables et en intégrant les deux membres, entre les limites $u_0 = 0$ et u , respectivement entre T_0 et T , nous obtenons la relation suivante, qui constitue la forme intégrale de l'équation différentielle (8):

$$(9) \quad \int_0^u \frac{d\varphi}{\varphi^\alpha (a - \varphi)^\beta} = \frac{S}{V} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R\theta}} d\theta.$$

Cette équation définit la variable u , comme fonction implicite de la variable indépendant T et, en vertu de la relation (6), comme fonction implicite de la variable t .

Ainsi qu'il résulte de l'Analyse mathématique [15], l'intégrale binôme qui intervient dans le membre gauche de l'équation (9) ne peut pas être exprimée par une combinaison finie de fonctions élémentaires, que dans le cas où les exposants α et β ont de certaines valeurs particulières. Dans d'autres cas, le calcul de cette intégrale comporte la considération d'une fonction spéciale, dénommée „la fonction beta incomplète” et désignée par le symbole $B(\alpha, \beta; x)$. Dans le travail [26] on présente une méthode de calcul approximatif des valeurs de cette fonction.

L'intégrale qui intervient dans le deuxième membre de la formule (9), ne peut pas non plus être exprimée par des combinaisons finies de fonctions élémentaires. Le calcul de cette intégrale comporte la considération d'une autre fonction spéciale, dénommée „la fonction exponentielle-intégrale” et désignée par le symbole $Ei(x)$. On définit cette fonction par la formule:

$$(10) \quad Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^z}{z} dz, \quad x \in (-\infty, 0).$$

Dans le travail [9] on a élaboré des tables numériques et des nomogrammes, à l'aide desquelles on peut déterminer les valeurs de cette fonction, correspondantes aux valeurs données de l'argument x . Dans le même ordre d'idées, nous mentionnons le travail [41], dans lequel on utilise pour le calcul de l'intégrale qui intervient dans le deuxième membre de l'équation (9), une autre fonction spéciale, notamment la fonction

$$J(x) = \int_x^\infty \frac{e^z}{z^2} dz, \quad x \in (0, +\infty)$$

et on élabore des tables numériques, contenant les valeurs de cette fonction, pour diverses valeurs de l'argument x .

Dans l'élaboration de la méthode qui constitue l'objet de ce travail, nous utiliserons la fonction Ei , ayant en vue le fait que pour le calcul des valeurs de cette fonction, il existe de tables détaillées, ainsi que des nomogrammes, qui font possible la mise en pratique de la méthode proposée.

4. Le calcul de l'intégrale $I = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right) d\theta$

En effectuant le changement de variable

$$(11) \quad -\frac{E}{R\theta} = \zeta,$$

on obtient pour l'intégrale I , l'expression

$$(12) \quad I = \frac{E}{R} \int_{z_0}^z \frac{e^\zeta}{\zeta^2} d\zeta,$$

dans laquelle les limites d'intégration z_0 et z ont respectivement les valeurs

$$(13) \quad z_0 = -\frac{E}{RT_0}, \quad z = -\frac{E}{RT}.$$

Pour le calcul de l'intégrale (12), nous appliquons la formule d'intégration par parties. Nous obtenons ainsi:

$$(14) \quad I = \frac{E}{R} \left(\frac{e^z}{z} - \frac{e^{z_0}}{z_0} + \int_{z_0}^z \frac{e^\zeta}{\zeta} d\zeta \right).$$

Compte tenu de l'égalité évidente

$$\int_{z_0}^z \frac{e^\zeta}{\zeta} d\zeta = \int_{-\infty}^z \frac{e^\zeta}{\zeta} d\zeta - \int_{-\infty}^{z_0} \frac{e^\zeta}{\zeta} d\zeta,$$

ainsi que de la formule (10), il résulte de (14) :

$$I = \frac{E}{R} \left[\frac{e^{z_0}}{z_0} - \frac{e^z}{z} + \text{Ei}(z) - \text{Ei}(z_0) \right].$$

Enfin, en substituant z_0 et z par leurs expressions (13), on obtient la formule

$$(15) \quad I = T e^{-\frac{E}{RT}} - T_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} + \frac{E}{R} \left[\text{Ei} \left(-\frac{E}{RT} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{E}{RT_0} \right) \right].$$

Dans le présent exposé interviendra aussi, la dérivée partielle de l'intégrale I , par rapport au paramètre E .

En dérivant sous le signe intégral,

$$\frac{\partial I}{\partial E} = - \int_{T_0}^T \frac{1}{R\theta} e^{-\frac{E}{R\theta}} d\theta = - \frac{1}{E} \int_{T_0}^T \frac{E}{R\theta} e^{-\frac{E}{R\theta}} d\theta,$$

et en effectuant le changement de variable (11), on obtient, compte tenu des égalités (13) :

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{1}{E} \int_{z_0}^z \zeta e^\zeta \frac{E}{R\zeta^2} d\zeta = \frac{1}{R} \int_{z_0}^z \frac{e^\zeta}{\zeta} d\zeta = \frac{1}{R} [\text{Ei}(z) - \text{Ei}(z_0)].$$

En conclusion :

$$(16) \quad \frac{\partial I}{\partial E} = \frac{1}{R} \left[\text{Ei} \left(-\frac{E}{RT} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{E}{RT_0} \right) \right].$$

5. La détermination de l'énergie d'activation d'une réaction de décomposition thermique, dans le cas où le processus ne comporte qu'une seule réaction de ce type

En nous rapportant à l'équation (9), la détermination des paramètres cinétiques E , S , α , β , qui interviennent dans cette équation, comporte, en principe, la connaissance de quatre paires des valeurs correspondantes (T, u) , au moins. On peut obtenir de telles paires, du diagramme (TG), concernant une seule preuve. En substituant les valeurs correspondantes (T, u) dans la formule (9), on obtient un système de quatre équations non-linéaires, aux inconnues E , S , α , β . La résolution numérique de ce système est difficile à cause de son caractère non-linéaire. On a élaboré

plusieurs méthodes, qui essaient d'éviter les difficultés. Ces méthodes se classifient en deux groupes, selon la forme adoptée pour la représentation de l'équation cinétique de la réaction en question : forme différentielle, ou forme intégrale. Une présentation systématique et une analyse approfondie de telles méthodes peut être trouvée, par exemple, dans le travail [37] (Voir aussi les travaux [8] et [14]).

Les difficultés signalées peuvent être évitées partiellement, en employant un ingénieux artifice, proposé dans les travaux [18] et [34]. L'artifice consiste dans l'utilisation de plusieurs vitesses d'échauffement pour des preuves identiques et dans l'application de certaines relations (approximatives), déduites de l'équation (9), pour des degrés de conversions, u , identiques.

Une idée similaire est à la base de la méthode proposée dans le travail [40], pour l'étude de la stabilité des solutions médicamenteuses.

Dans le présent travail, en utilisant le même artifice, on élabore une méthode, qui dans certaines conditions permet une détermination plus précise de l'énergie d'activation, à base des digrammes (TG), correspondants à deux preuves identiques, soumises à des traitements thermiques à des vitesses d'accroissement de la température, différentes.

Nous tenons à préciser dès le début, que la méthode en question s'applique seulement dans les cas, pour lesquels est valable l'hypothèse :

L'énergie d'activation E de la réaction de décomposition thermique (1), dans des conditions non-isothermiques (6) ne dépend pas sensiblement de la vitesse d'accroissement de la température et du degré de conversion du réactant (À cet égard, voir les travaux [37] — [39]).

Dans cette hypothèse, soient V et V^* , deux vitesses différentes d'accroissement de la température et soient (TG), respectivement (TG)* les diagrammes thermogravimétriques correspondants, représentés dans un même système de coordonnées. Supposons pour fixer les idées, que $V < V^*$.

Soient t_1, t_2 ($t_1 < t_2$) deux valeurs distinctes de la variable t , choisies arbitrairement de l'intervalle de temps dans lequel se déroule la réaction en question. Soient $Y(t_1), Y(t_2)$ les ordonnées des points correspondants du diagramme (TG) (fig. 3). Traçons par ces points des parallèles à l'axe \vec{Ot} et considérons les points d'intersection de ces parallèles avec le diagramme (TG)*. Soient t_1^* , respectivement t_2^* , les abscisses, et $Y^*(t_1^*)$, respectivement $Y^*(t_2^*)$ les ordonnées de ces points. Ont lieu, évidemment, les égalités

$$(*) \quad Y(t_1) = Y^*(t_1^*), \quad Y(t_2) = Y^*(t_2^*).$$

Soient u_1, u_2 les degrés de conversion de la substance A, aux moments t_1 , respectivement t_2 , dans le cas où la température du milieu de réaction croît à la vitesse V . Conformément à la terminologie adoptée, les valeurs u_1 et u_2 représentent les mesures en moles des quantités de substance A de la première preuve, qui s'est transformée au cours de l'intervalle du temps $(0, t_1)$, respectivement $(0, t_2)$.

Analogiquement, soient u_1^*, u_2^* les degrés de conversion de la même substance A, aux moments t_1^* , respectivement t_2^* , dans le cas où la tempéra-

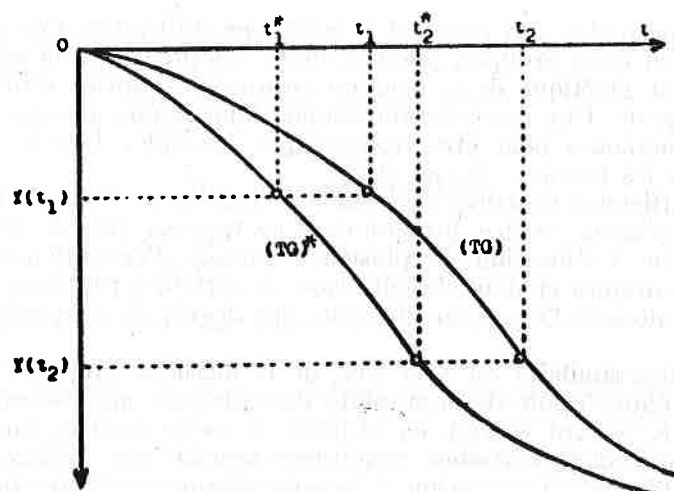


Fig. 3.

ture croît à la vitesse V^* . Les valeurs u_1 , u_2 , u_1^* , u_2^* s'obtiennent à l'aide de la deuxième formule de (5), comme suit :

$$u_1 = \frac{\lambda}{\nu M_B} Y(t_1), \quad u_2 = \frac{\lambda}{\nu M_B} Y(t_2); \quad u_1^* = \frac{\lambda}{\nu M_B} Y^*(t_1^*), \quad u_2^* = \frac{\lambda}{\nu M_B} Y^*(t_1^*).$$

En comparant les valeurs u_1 , u_1^* , respectivement u_2 , u_2^* , on constate que, en vertu des égalités (*), ces valeurs sont égales, deux à deux comme suit :

$$u_1 = u_1^*, \quad u_2 = u_2^*.$$

Enfin, soient T_1 , T_2 , les valeurs de la température T , aux moments t_1 , respectivement t_2 , dans les conditions du test TG, et T_1^* , T_2^* , les valeurs de la température T , aux moments t_1^* , respectivement t_2^* , dans les conditions du test (TG)*. Conformément à la formule (6), auront lieu les égalités :

$$T_j = V t_j + T_0, \quad T_j^* = V^* t_j^* + T_0 \quad (j = 1, 2).$$

Pour établir l'équation qui définit la valeur de l'énergie d'activation, nous tiendrons compte du fait que en cas du processus de décomposition thermique, qui a lieu dans les conditions du test TG (processus décrit par l'équation (8)), les valeurs T_1 et u_1 correspondent l'une à l'autre (parce que chacune de ces valeurs correspond à une même valeur de la variable indépendante t , notamment à la valeur $t = t_1$). De même, les valeurs T_2 et u_2 correspondent l'une à l'autre.

En séparant les variables dans l'équation (8) et en intégrant le premier membre entre les limites u_1 , u_2 , et le deuxième membre entre les limites T_1 , T_2 , on obtient la relation :

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{u^\alpha (a-u)^\beta} = \frac{S}{V} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT.$$

Une relation analogue est valable relativement au test (TG)*, le processus correspondant étant caractérisé par une équation de type (8), dans laquelle on doit considérer pour la vitesse d'accroissement de la température, la valeur V^* :

$$\int_{u_1^*}^{u_2^*} \frac{du}{u^\alpha (a-u)^\beta} = \frac{S}{V^*} \int_{T_1^*}^{T_2^*} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT.$$

En effectuant la subtraction, membre à membre, des relations précédentes et en tenant compte des égalités $u_1 = u_1^*$, $u_2 = u_2^*$, établies antérieurement, on obtient enfin la relation

$$(17) \quad f(E) = \frac{1}{V} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT - \frac{1}{V^*} \int_{T_1^*}^{T_2^*} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = 0.$$

Cette relation constitue une équation (transcendante) en l'inconnue E . Afin d'obtenir une solution approximative, nous appliquerons la méthode de Newton (la méthode de la tangente) [3].

Soit $E^{(0)}$ une approximation initiale de la valeur inconnue, E . À l'aide de cette valeur, on calcule l'approximation du premier ordre, $E^{(1)}$, en appliquant la formule :

$$(18) \quad E^{(1)} = E^{(0)} - \frac{f(E^{(0)})}{f'(E^{(0)})}.$$

En tenant compte de l'expression de la fonction f , ainsi que des formules (15) et (16), on obtient de (18), la formule :

$$(19) \quad E^{(1)} = -R \frac{V^* \Phi(E^{(0)}; T_1, T_2) - V \Phi(E^{(0)}; T_1^*, T_2^*)}{V^* \Psi(E^{(0)}; T_1, T_2) - V \Psi(E^{(0)}; T_1^*, T_2^*)},$$

dans laquelle

$$(20) \quad \Phi(E; T_1, T_2) = T_2 e^{-\frac{E}{RT_2}} - T_1 e^{-\frac{E}{RT_1}},$$

$$(21) \quad \Psi(E; T_1, T_2) = \text{Ei}\left(-\frac{E}{RT_2}\right) - \text{Ei}\left(-\frac{E}{RT_1}\right).$$

Ensuite, en supposant déterminée la valeur $E^{(1)}$, on peut calculer l'approximation du deuxième ordre, $E^{(2)}$, à l'aide d'une formule analogue à la formule (18). On obtient ainsi la formule:

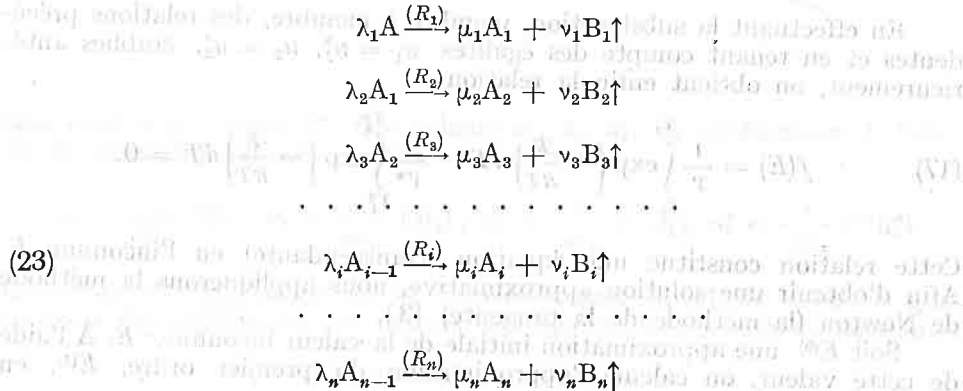
$$(22) \quad E^{(2)} = -R \frac{V^* \Phi(E^{(1)}; T_1, T_2) - V \Phi(E^{(1)}; T_1^*, T_2^*)}{V^* \psi(E^{(1)}; T_1, T_2) - V \psi(E^{(1)}; T_1^*, T_2^*)}$$

Φ et Ψ étant les fonctions définies par (20) et (21).

Pour déterminer les autres paramètres, S , α , β , de la relation en question, on peut appliquer la méthode des moindres carrés ([3], [20]).

6. Modèle mathématique d'un processus de décomposition thermique, qui comporte une suite de réactions „consécutives”

Dans la plupart des cas, a lieu au cours du traitement thermique de la substance A, une suite de réactions de décomposition thermique „consecutives”, qui se déroulent conformément au schéma:



Chaque réaction (R_i) vise le produit A_{i-1} de la réaction précédente, (R_{i-1}) , les produits de réaction étant: une substance solide, A_i et une substance gazeuse, B_i . Du point de vue cinétique, la réaction (R_i) peut être décrite par une équation différentielle de la forme:

$$(24) \quad \frac{du_i}{dt} = k_i u_i^{\alpha_i} (x_i - u_i)^{\beta_i}, \quad u_i(0) = 0,$$

dans laquelle:

$u_i = u_i(t)$ représente le degré de conversion de la substance A_{i-1} au moment t . Conformément à la terminologie adoptée, u_i représente la mesure en moles de la quantité de substance A_{i-1} , qui s'est transformée (en la substance solide A_i et le gaz B_i) au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$;

$x_{i-1} = x_{i-1}(t)$ représente la mesure en moles de la quantité totale de substance A_{i-1} , qui s'est formée (de la substance A_{i-2}) au cours du

même intervalle de temps, $(0, t)$. La valeur x_0 , qui intervient dans l'équation correspondante au rang $i = 1$, doit être interprétée comme égale à la constante a ;

k_i représente „la constante de vitesse” de la réaction (R_i) . Conformément à la formule de Arrhenius, l'expression analytique de ce paramètre est:

$$(25) \quad k_i = S_i(T) \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right),$$

E_i en représentant l'énergie d'activation de la réaction (R_i) .

En supposant, pour l'instant, connue la valeur u_i , on peut déterminer, par calcul stoechiométrique la quantité de substance solide A_i et celle de gaz B_i , qui se sont formées (par décomposition de la substance A_{i-1}) au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$. Compte tenu de la formule (23) de la réaction en question et en appliquant la formule (4), on obtient:

$$(26) \quad x_i = \frac{\mu_i}{\lambda_i} u_i \text{ (moles de } A_i); \quad y_i = \frac{\nu_i}{\lambda_i} u_i \text{ (moles de } B_i).$$

Les mesures en grammes de ces quantités sont respectivement:

$$(27) \quad X_i = x_i M_{A_i} = \frac{\mu_i}{\lambda_i} M_{A_i} u_i \text{ (grammes de } A_i),$$

$$(28) \quad Y_i = y_i M_{B_i} = \frac{\nu_i}{\lambda_i} M_{B_i} u_i \text{ (grammes de } B_i).$$

En substituant dans l'équation (24), x_{i-1} , par son expression en fonction de u_{i-1} , donnée par la relation correspondante (26), on obtient l'équation équivalente

$$(29) \quad \frac{du_i}{dt} = k_i u_i^{\alpha_i} \left(\frac{\mu_{i-1}}{\lambda_{i-1}} u_{i-1} - u_i \right)^{\beta_i}, \quad u_i(0) = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, n).$$

Pour $i = 1$, la valeur u_{i-1} doit être interprétée comme une constante égale à a , l'équation correspondante étant:

$$(30) \quad \frac{du_1}{dt} = k_1 u_1^{\alpha_1} (a - u_1)^{\beta_1}, \quad u_1(0) = 0.$$

Si la température croît linéairement au cours du traitement thermique, conformément à la relation (6), alors, en effectuant le changement de variable $t \rightarrow T$, défini par la relation (7), et en tenant compte des expressions (25) des coefficients k_i , le système d'équations (29), (30) devient:

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{du_i}{dT} = \frac{S_i}{V} e^{-\frac{E_i}{RT}} u_i^{\alpha_i} \left(\frac{\mu_{i-1}}{\lambda_{i-1}} u_{i-1} - u_i \right)^{\beta_i}, & u_i(T_0) = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, n). \\ \frac{du_1}{dT} = \frac{S_1}{V} e^{-\frac{E_1}{RT}} u_1^{\alpha_1} (a - u_1)^{\beta_1}, & u_1(T_0) = 0. \end{cases}$$

Ce système définit u_i ($i = 1, 2, \dots, n$) comme des fonctions explicites de la variable T , et compte tenu de la relation (6), comme des fonctions implicites de la variable t .

En supposant, pour l'instant, connues les fonctions u_i ($i = 1, 2, \dots, n$), on peut calculer la mesure en grammes de la quantité totale de gaz (mélange de gaz B_1, B_2, \dots, B_n), qui s'est formée au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$. Le calcul s'effectue, en additionnant les valeurs Y_i , définies par les formules (28). On obtient ainsi la valeur

$$(32) \quad Y = \sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{\lambda_i} M_{B_i} u_i \quad (\text{grammes de mélange gazeux}).$$

Cette valeur représente la „perte en poids”, subie par la preuve d'analyse, au cours de l'intervalle du temps $(0, t)$ et doit coïncider, en principe, avec l'ordonnée Y du point correspondant du diagramme (TG).

Le problème qui se pose à cet égard, peut être formulé de la manière suivante :

En supposant connue la fonction $Y = Y(t)$, par son diagramme (TG), on demande de déterminer les énergies d'activation, E_1, E_2, \dots, E_n des réactions de décomposition thermique $(R_1), (R_2), \dots, (R_n)$, sur la base du système d'équations (31), (32).

La résolution de ce problème comporte des difficultés, à cause du caractère non-linéaire du système en question. Comme on montrera dans le paragraphe suivant, cette difficulté peut être évitée dans le cas où devient possible la localisation et la séparation des réactions (R_i) ($i = 1, 2, \dots, n$) dans des intervalles de temps disjoints. Avant d'aborder ce sujet, nous établirons quelques relations auxiliaires, concernant les solutions du système d'équations (31), (32). Notamment, nous donnerons des estimations aprioriques pour les quantités maxima de substances A_i et B_i , qui peuvent se former par suite des réactions $(R_1), (R_2), \dots, (R_n)$. Soient a_i , respectivement b_i , les mesures en moles de ces quantités. Compte tenu de la formule (23) de la réaction (R_i) , on observe que la valeur maxima du degré de conversion, u_i , de la substance A_{i-1} , est égale à la quantité totale maximale de la substance A_{i-1} , qui peut se former au cours du processus thermique, c'est-à-dire, à a_{i-1} . En conséquence,

$$\max_{0 \leq t < \infty} u_i = a_{i-1} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

La valeur a_0 , qui intervient dans cette formule, dans le cas où $i = 1$, doit être interprétée comme égale à a , c'est-à-dire, $a_0 = a$.

En substituant dans la formule (26), u_i , par sa valeur maximale a_{i-1} , on obtient le système de relations récurrentes :

$$\begin{cases} a_0 = a \\ a_i = \frac{\mu_i}{\lambda_i} a_{i-1}, \quad b_i = \frac{v_i}{\lambda_i} a_{i-1} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \end{cases}$$

par la résolution duquel il résulte :

$$(33) \quad \begin{aligned} a_i &= \frac{\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_{i-1} \mu_i}{\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1} \lambda_i} a \quad (\text{moles de } A_i) \\ b_i &= \frac{\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_{i-1}}{\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1}} \cdot \frac{v_i}{\lambda_i} a \quad (\text{moles de } B_i) \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Les mesures en grammes de ces quantités sont :

$$(34) \quad \bar{a} = a_i M_{A_i} \quad (\text{grammes de } A_i); \quad \bar{b}_i = b_i M_{B_i} \quad (\text{grammes de } B_i).$$

La quantité totale de gaz (mélange de gaz B_1, B_2, \dots, B_n) qui peut se former par suite des réactions consécutives $(R_1), (R_2), \dots, (R_n)$, est :

$$(35) \quad \bar{b} = \sum_{i=1}^n \bar{b}_i = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_{i-1}}{\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1}} \cdot \frac{v_i}{\lambda_i} a M_{B_i} \quad (\text{grammes de mélange}).$$

Cette valeur doit coïncider, évidemment, avec la limite de la fonction $Y = Y(t)$, lorsque $t \rightarrow \infty$, et implicitement, lorsque $T \rightarrow \infty$:

$$(36) \quad \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ (T \rightarrow \infty)}} Y(t) = \bar{b}.$$

Les égalités aux limites :

$$(37) \quad \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ (T \rightarrow \infty)}} u_i(t) = a_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

doivent également être vérifiées. Dans ces égalités, a_i représentent les valeurs définies par les égalités (33).

Remarque. Le caractère autocatalytique de la réaction (R_i) est exprimé dans l'équation cinétique correspondante (24), par le facteur $u_i^{\alpha_i}$, u_i représentant, abstraction faite d'un coefficient constant, la mesure en moles de la quantité totale du produit de réaction, A_i , qui s'est formé au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$.

On doit tenir compte du fait qu'une partie de ce produit se transforme à son tour, au cours du même intervalle de temps, dans le produit de réaction suivant, A_{i+1} , et en conséquence, la quantité de produit A_i qui existe effectivement au moment t , et qui exerce effectivement une action catalytique sur la réaction (R_i) est sensiblement inférieure à u_i (moles). Pour cette raison, il est plus propre de considérer dans l'équation (24), au lieu du facteur $u_i^{\alpha_i}$, le facteur $[A_i]^{\alpha_i}$, le symbole $[A_i]$ représentant, conformément aux notations usuelles, la mesure en moles de la quantité de substance A_i , qui existe effectivement au moment t . Ce desideratum nous conduit à la variante suivante du modèle mathématique considéré antérieurement :

$$(38) \quad \frac{du_i}{dt} = k_i [A_i]^{\alpha_i} [A_{i-1}]^{\beta_i}, \quad u_i(0) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

En tenant compte des significations des symboles u_i et x_i , on constate que

$$(39) \quad [A_i] = x_i - u_{i+1} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1),$$

et en conséquence, l'équation différentielle (38) devient :

$$\frac{du_i}{dt} = k_i(x_i - u_{i+1})^{\alpha_i}(x_{i-1} - u_i)^{\beta_i}, \quad u_i(0) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

La valeur u_{n+1} , qui intervient dans l'équation qui correspond au rang $i = n$, doit être interprétée comme égale à zéro, parce que la substance A_n est par hypothèse, stable.

Enfin, en substituant dans l'équation précédente, x_i et x_{i-1} par leurs expressions en fonction de u_i , respectivement u_{i-1} (voir les relations (26)), on obtient l'équation :

$$(40) \quad \frac{du_i}{dt} = k_i \left(\frac{\mu_i}{\lambda_i} u_i - u_{i+1} \right)^{\alpha_i} \left(\frac{\mu_{i-1}}{\lambda_{i-1}} u_{i-1} - u_i \right)^{\beta_i}, \quad u_i(0) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

analogue à l'équation (29).

7. La détermination des énergies d'activation de réactions de décomposition thermique consécutives, dans le cas où celles-ci ne s'interfèrent pas sensiblement

Supposons que les réactions consécutives $(R_1), (R_2), \dots, (R_n)$, que le processus étudié comporte, peuvent être localisées et séparées dans des intervalles de temps, disjoints :

$$(41) \quad (\tau_0 = 0, \tau_1), (\tau_1, \tau_2), \dots, (\tau_{i-1}, \tau_i), \dots, (\tau_{n-1}, \tau_n); \\ \tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_{i-1} < \tau_i < \dots < \tau_{n-1} < \tau_n,$$

chaque réaction (R_i) se déroulant au cours de l'intervalle correspondant, (τ_{i-1}, τ_i) . L'extrémité gauche τ_{i-1} de cet intervalle représente le moment de début de la réaction (R_i) . En nous rapportant au diagramme (DTG), les valeurs τ_{i-1}, τ_i doivent coïncider, en principe, avec des abscisses de deux points consécutifs de minimum-relatif, parce que pour de telles abscisses, la variable Y , représentant la perte en poids de la preuve d'analyse, présente la tendance de se maintenir à un niveau constant (fig. 2). Sur cette observation s'appuie la méthode courante de localisation et séparation en temps, des réactions consécutives d'un processus de décomposition thermique, de type (23).

En supposant réalisée la séparation, soit (R_i) , l'une des ces réactions, et (τ_{i-1}, τ_i) , l'intervalle de temps, dans lequel se déroule totalement et exclusivement la réaction (R_i) (τ_{i-1} représente le moment de début de la

réaction). Dans ces conditions, ont lieu pour chaque moment t de l'intervalle $[\tau_{i-1}, \tau_i]$ dans lequel se déroule la réaction (R_i) , les identités :

$$(42) \quad \begin{cases} u_1(t) \equiv a_0 = a \\ x_1(t) \equiv a_1 \end{cases} \quad \begin{cases} u_2(t) \equiv a_1 \\ x_2(t) \equiv a_2 \end{cases} \quad \dots \quad \begin{cases} u_{i-1}(t) \equiv a_{i-2} \\ x_{i-1}(t) \equiv a_{i-1} \end{cases} \quad t \in [\tau_{i-1}, \tau_i],$$

parce que toutes les réactions $(R_1), (R_2), \dots, (R_{i-1})$, qui précèdent la réaction (R_i) , se déroulent complètement dans des intervalles de temps antérieurs à l'intervalle $[\tau_{i-1}, \tau_i]$.

De même, ont lieu les relations :

$$(43) \quad \begin{cases} u_{i+1} \equiv 0 \\ x_{i+1} \equiv 0 \end{cases} \quad \begin{cases} u_{i+2} \equiv 0 \\ x_{i+2} \equiv 0 \end{cases} \quad \dots \quad \begin{cases} u_n \equiv 0 \\ x_n \equiv 0 \end{cases} \quad t \in [\tau_{i-1}, \tau_i],$$

parce que, en conformité avec les hypothèses adoptées, les intervalles de temps dans lesquels se déroulent effectivement les réactions $(R_{i+1}), \dots, (R_n)$, qui succèdent à la réaction (R_i) sont tous postérieurs à l'intervalle $[\tau_{i-1}, \tau_i]$.

Compte tenu de la dernière égalité de (42), ainsi que du fait que le moment de début de la réaction (R_i) peut être considéré égal à τ_{i-1} , l'équation différentielle (24), qui décrit le déroulement en temps de la réaction (R_i) , devient :

$$(44) \quad \frac{du_i}{dt} = k_i u_i^{\alpha_i} (a_{i-1} - u_i)^{\beta_i}, \quad u_i(\tau_{i-1}) = 0.$$

Bien sûr, cette équation n'est valable que dans l'intervalle $\tau_{i-1} \leq t \leq \tau_i$.

Une équation semblable s'obtient de (40), compte tenu de la première des égalités (43).

Supposons que la température T croît linéairement, conformément à la relation (6). En effectuant dans l'équation différentielle (44) le changement de variable $t \rightarrow T$, défini par la relation (6), on obtient pour cette équation, la forme équivalente

$$(45) \quad \frac{du_i}{dT} = \frac{S_i}{V} e^{-\frac{E}{RT}} u_i^{\alpha_i} (a_{i-1} - u_i)^{\beta_i}, \quad u_i(T_{i0}) = 0,$$

dans laquelle $T_{i0} = V\tau_{i-1} + T_0$.

À l'élaboration de la méthode qui fait l'objet de ce paragraphe, nous utiliserons la forme (44), aussi bien que la forme (45).

Afin de déterminer les énergies d'activation E_i des réactions (R_i) , nous procéderons comme dans le cas $n = 1$ (§5), en considérant les diagrammes (TG) et (TG), concernant deux preuves identiques, assujetties à des traitements thermiques différents (fig. 4). Soient V , respectivement V^* ($V < V^*$) les vitesses d'accroissement (linéaire) de la température, au cas des traitements mentionnés. Soient (41) les intervalles de localisation et

séparation des réactions $(R_1), (R_2), \dots, (R_i), \dots, (R_n)$, dans les conditions du test TG, concernant la première preuve et soient :

$$(46) \quad (\tau_0^* = 0, \tau_1^*), (\tau_1^*, \tau_2^*), \dots, (\tau_{i-1}^*, \tau_i^*), \dots, (\tau_{n-1}^*, \tau_n^*)$$

les intervalles analogues, dans les conditions du test (TG)*, concernant la deuxième preuve.

Pour fixer les idées, considérons la réaction (R_i) . Dans les conditions du test TG, cette réaction commence au moment τ_{i-1} et devient totale au moment τ_i . Par conséquent, a lieu l'égalité $u_i(\tau_{i-1}) = 0$, $u_i(t)$ représentant le degré de conversion de la substance A_{i-1} de la première preuve, au moment t , c'est-à-dire, la mesure en moles de la quantité de substance A_{i-1} de la première preuve, qui s'est transformée au cours de l'intervalle de temps $(0, t)$, dans les conditions du test TG. L'équation différentielle qui définit la grandeur u comme fonction de temps t , est l'équation (44), dans laquelle la „constante de vitesse” k_i doit être interprétée comme une fonction de la variable indépendante t , notamment :

$$k_i = k_i(t) = S_i \exp\left(-\frac{E_i}{R(Vt + T_0)}\right).$$

Analogiquement, dans les conditions du test (TG)*, la même réaction (R_i) commence au moment τ_{i-1}^* et devient totale, ou presque totale, au moment τ_i^* . Par conséquent, a lieu l'égalité $u_i^*(\tau_{i-1}^*) = 0$, $u_i^*(t)$ représentant le degré de conversion de la substance A_{i-1} de la deuxième preuve, au moment t , dans les conditions du test (TG)*. La fonction $u_i^*(t)$ est définie par une équation différentielle du type (44), qui diffère de l'équation différentielle de la fonction $u_i(t)$, seulement par l'expression de la „constante de vitesse” :

$$k_i^* = k_i^*(t) = S_i \exp\left(-\frac{E_i}{R(V^*t + T_0)}\right).$$

Soient t_{i1}, t_{i2} ($t_{i1} < t_{i2}$) deux valeurs distinctes de la variable t , choisies arbitrairement dans l'intervalle de temps (τ_{i-1}, τ_i) et soient $Y(t_{i1}), Y(t_{i2})$ les ordonnées des points correspondants du diagramme (TG) (fig. 4). Traçons par ces points des parallèles à l'axe \vec{Ot} et considérons les points d'intersection de ces parallèles avec le diagramme (TG)*. Soient t_{i1}^* , respectivement t_{i2}^* , les abscisses, et $Y^*(t_{i1}^*)$, respectivement $Y^*(t_{i2}^*)$, les ordonnées de ces points. Ont lieu, évidemment, les égalités :

$$(47) \quad Y(t_{i1}) = Y^*(t_{i1}^*), \quad Y(t_{i2}) = Y^*(t_{i2}^*).$$

Considérons les degrés de conversion $u_{i1} = u_i(t_{i1})$, $u_{i2} = u_i(t_{i2})$ de la substance A_{i-1} , aux moments t_{i1} , respectivement t_{i2} , dans les conditions du test TG. Considérons aussi les degrés de conversion $u_{i1}^* = u_i^*(t_{i1}^*)$, $u_{i2}^* = u_i^*(t_{i2}^*)$ de la même substance A_{i-1} , aux moments t_{i1}^* , respectivement t_{i2}^* , dans les conditions du test (TG)*.

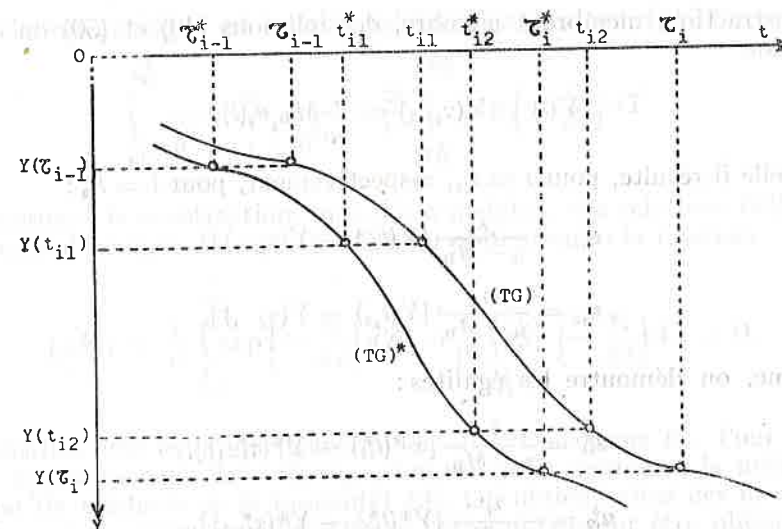


Fig. 4.

Nous démontrons d'abord qu'ont lieu les égalités :

$$(48) \quad u_{i1} = u_{i1}^*, \quad u_{i2} = u_{i2}^*.$$

À cet effet, nous exprimerons les valeurs $u_{i1}, u_{i2}; u_{i1}^*, u_{i2}^*$, respectivement, en fonction des valeurs $Y(t_{i1}), Y(t_{i2}); Y^*(t_{i1}^*), Y^*(t_{i2}^*)$, qui interviennent dans les relations (47).

Conformément à la formule (32), a lieu l'égalité

$$Y(t) = \sum_{j=1}^n Y_j(t) = \sum_{j=1}^n \frac{v_j}{\lambda_j} M_{B_j} u_j(t) = \sum_{j=1}^{i-1} + \sum_{j=i+1}^n + \frac{v_i}{\lambda_i} M_{B_i} u_i(t).$$

Si $t \in [\tau_{i-1}, \tau_i]$, alors ont lieu les égalités (42) et (43), et en conséquence, l'expression de $Y(t)$ devient :

$$(49) \quad Y(t) = \left(\sum_{j=1}^{i-1} \frac{v_j}{\lambda_j} M_{B_j} a_j \right) + \frac{v_i}{\lambda_i} M_{B_i} u_i(t).$$

Ici, a_j ($j = 1, 2, \dots, i-1$) représentent les valeurs définies par la formule (33).

Dans le cas spécial où t coïncide avec l'extrémité gauche de l'intervalle $[\tau_{i-1}, \tau_i]$, c'est-à-dire, dans le cas où $t = \tau_{i-1}$, aura lieu, de plus, l'égalité $u_i = 0$ (conformément aux égalités de type (43), concernant l'intervalle $[\tau_{i-2}, \tau_{i-1}]$). Compte tenu de cette égalité, il résulte de (49) :

$$(50) \quad Y(\tau_{i-1}) = \sum_{j=1}^{i-1} \frac{v_j}{\lambda_j} M_{B_j} a_j.$$

Par soustraction, membre à membre, des relations (49) et (50) on obtient la relation

$$Y(t) - Y(\tau_{i-1}) = \frac{v_i}{\lambda_i} M_{B_i} u_i(t),$$

de laquelle il résulte, pour $t = t_{i1}$, respectivement, pour $t = t_{i2}$:

$$u_{i1} = \frac{\lambda_i}{v_i - M_{B_i}} [Y(t_{i1}) - Y(\tau_{i-1})], \quad (51)$$

$$u_{i2} = \frac{\lambda_i}{v_i - M_{B_i}} [Y(t_{i2}) - Y(\tau_{i-1})].$$

De même, on démontre les égalités:

$$u_{i1}^* = \frac{\lambda_i}{v_i - M_{B_i}} [Y^*(t_{i1}^*) - Y^*(\tau_{i-1}^*)], \quad (52)$$

$$u_{i2}^* = \frac{\lambda_i}{v_i - M_{B_i}} [Y^*(t_{i2}^*) - Y^*(\tau_{i-1}^*)].$$

Par comparaison des valeurs u_{i1} et u_{i1}^* , respectivement, u_{i2} et u_{i2}^* , il résulte, en vertu des égalités (47) et de l'égalité évidente $Y(\tau_{i-1}) = Y^*(\tau_{i-1}^*)$, les égalités (48).

En revenant au problème qui fait l'objet de ce paragraphe, c'est-à-dire au problème de la détermination de l'énergie d'activation, E_i , sur la base des diagrammes (TG) et (TG)*, soient T_{i1} , T_{i2} les valeurs de la température T aux moments t_{i1} , respectivement, t_{i2} , dans les conditions du test TG, et T_{i1}^* , T_{i2}^* — les valeurs de la température T , au moments t_{i1}^* , respectivement, t_{i2}^* , dans les conditions du test (TG)*. Conformément à la formule (6), ont lieu les égalités:

$$T_{ij} = V t_{ij} + T_0; \quad T_{ij}^* = V t_{ij}^* + T_0 \quad (j = 1, 2).$$

Pour déterminer l'énergie d'activation E_i de la réaction (R_i), nous procéderons comme dans le cas $n = 1$ (voir le § 5). Nous partirons de l'observation que dans les conditions du test TG, les valeurs T_{i1} , u_{i1} correspondent l'une à l'autre (parce que chacune de ces valeurs correspond à une même valeur de la variable indépendante, t , notamment à la valeur $t = t_{i1}$). De même correspondent l'une à l'autre les valeurs T_{i2} et u_{i2} . En tenant compte de ces faits, considérons l'équation différentielle (45), qui définit la grandeur u_i , comme fonction de la variable T . En séparant les variables et en intégrant le premier membre entre les limites u_{i1} , u_{i2} , et le deuxième membre entre les limites T_{i1} , T_{i2} , on obtient la relation

$$(53) \quad \int_{u_{i1}}^{u_{i2}} \frac{du}{u^{\alpha_i}(a_{i-1} - u)^{\beta_i}} = \frac{S_i}{V} \int_{T_{i1}}^{T_{i2}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT.$$

Une relation analogue est valable relativement au test (TG)*:

$$(54) \quad \int_{u_{i1}^*}^{u_{i2}^*} \frac{du}{u^{\alpha_i}(a_{i-1} - u)^{\beta_i}} = \frac{S_i}{V^*} \int_{T_{i1}^*}^{T_{i2}^*} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT.$$

En effectuant la soustraction, membre à membre, des relations (53) et (54) et en tenant compte des égalités (48), on obtient enfin la relation

$$(55) \quad f_i(E_i) = \frac{1}{V} \int_{T_{i1}}^{T_{i2}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT - \frac{1}{V^*} \int_{T_{i1}^*}^{T_{i2}^*} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT = 0,$$

qui constitue une équation (transcendente) en l'inconnue E_i . Pour la résolution approximative de cette équation, on peut appliquer la méthode de Newton (la méthode de la tangente) [3]. On obtient ainsi des formules de calcul, analogues aux formules (19) — (22), qui peuvent être obtenues, formellement, de celles-ci, en remplaçant $E^{(0)}$, $E^{(1)}$, $E^{(2)}$, respectivement par $E_i^{(0)}$, $E_i^{(1)}$, $E_i^{(2)}$, et T_1 , T_2 , T_1^* , T_2^* respectivement par T_{i1} , T_{i2} , T_{i1}^* , T_{i2}^* .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Andersen, H. C., J. Polymer Sci., **57**, **66**, 175 (1964); **B 2**, 115 (1964).
- [2] Behnisch, J., Schaaf, E., Zimmermann, H., *Formalkinetische Behandlung des Masseverlustes bei thermischen Abbauprozessen von Polymeren unter nichtisothermen Bedingungen*. Journal of Thermal Analysis, **13**, 117—129 (1978); **13**, 129—140 (1978).
- [3] Безикович, Я. С., *Приближенные вычисления*. Гостехиздат, Москва, 1949.
- [4] Carroll, B., Manche, E. P., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1895 (1965).
- [5] Coats, A. W., Redfern, J. P., Nature (London), **201**, 68 (1964).
- [6] Chatterjee, G. K., J. Polymer Sci., **A 3**, 4253 (1965).
- [7] Criado, J. M., Morales, J., Rives, V., *Computer Kinetic Analysis of Simultaneously obtained TG and DTG Curves*. Journal of Thermal Analysis, **14**, 221—228 (1978).
- [8] Croissant, M. J., Garnaud, G., *Détermination thermogravimétrique des énergies d'activation (I)*. Journal of Thermal Analysis, **5**, 577—597 (1973).
- [9] Диткин, В. А. (ответств. редактор), *Таблицы интегральной показательной функции*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1954.
- [10] Doyle, Ch. D., Nature (London), **207**, 102 (1963).
- [11] — Makromolek. Chemie, **93**, 220 (1964).
- [12] Emanuel, N., Knorre, D., *Cinétique chimique*. Éditions MIR, Moscou, 1975.
- [13] Erdelyi, I., *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*. Akadémiai kiadó, Budapest, 1964.
- [14] Fătu, D., *Calculul parametrilor cinetici din datele analizei termice diferențiale*. Studii și cercet. de chimie (Acad. R. S. România), **20**, **2**, 141—165 (1972).
- [15] Фихтенгольц, Г. М., *Курс дифференциального и интегрального исчисления*, том 2, глава VIII, § 3, № 279—280, стр. 51—56. Изд. Наука, Москва, 1969.
- [16] Flynn, J. H., „Thermal Analysis”, Vol. II, 1111, Academic Press, New York, 1969.

- [17] Flynn, J. H., Wall, L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., **70** A, 487 (1966).
- [18] — *A Quick Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data.* Polymer Letters, **4**, 323—328 (1966).
- [19] Freeman, E. S., Carroll, B., *The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics.* The Journal of Physical Chemistry, **62**, 4, 394—397 (1958).
- [20] Гагарин, С. Г., Колбаноевский, Ю. А., Полак, Г. С., *Определение значений констант скоростей элементарных стадий и выбор наиболее вероятного механизма сложных химических реакций.* В сборнике „Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике“, стр. 82—178, Изд. Наука, Москва, 1969.
- [21] Garrett, E. R., *Prediction of Stability of Drugs and Pharmaceutical Preparations.* Journal of Pharmaceutical Sciences, **51**, 9, 811—833 (1962).
- [22] Horowitz, H. H., Metzger, G., *A New Analysis of Thermogravimetric Trace.* Analytical Chemistry, **35**, 1464—1468 (1963).
- [23] Kissinger, H., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis.* Analytical Chemistry, **29**, 1702—1706 (1957).
- [24] Krevelen, D. W. (van), Heerden, C. (van), Huntjens, F. J., Fuel, **30**, 253 (1951).
- [25] Lengyel, B., Székely, T., *Beiträge zur kinetischen Behandlung von anisothermen Zersetzungsreaktionen.* Monatshefte für Chemie, **103**, 24—41 (1972).
- [26] Luke, Y. L., *The Special Functions and Their Approximations*, Vol. II. § 13.6: *The incomplete Beta Function*, 178. Acad. Press, New York—London, 1969.
- [27] Murgulescu, I. G., Segal, E., *Studiul cinetic al reacțiilor eterogene cu ajutorul datelor termogravimetrice.* Studii și cercet. de chimie (București), **15**, 261—279 (1967).
- [28] — *Cinétique de la déshydratation des cristaux hydratés.* Revue Roumaine de Chimie, **10**, 393—397 (1965).
- [29] Murray, P., White, I., Trans. Brit. Ceram., **54**, 204 (1955).
- [30] Pankov, V. S., Slonimski, G. L., Vysokomol. Soed., **8**, 80 (1966).
- [31] Paulik, F., Paulik, J., *Termoanalisis.* Müszaki könyvkiadó, Budapest, 1963.
- [32] Reuch, L., *A Rapid Estimation of Activation Energy from Thermogravimetric Traces.* Polymer Letters, **2**, 621—623 (1964).
- [33] Reich, L., Lee, H. T., Levi, D. W., J. Polymer Sci., B **1**, 535 (1963).
- [34] Reich, L., Levi, D. W., Makromolek. Chemie, **68**, 102 (1963).
- [35] Rizescu, I., Sterescu, M., *Un nou aparat pentru studiul stabilității medicamentelor în condiții neizoterme.* Revista de Chimie (R.S. România), **19**, 12, 733 (1968).
- [36] Saint-Georges, J., Garnaud, G., *Détermination thermogravimétrique des énergies d'activation (II).* Journal of Thermal Analysis, **5**, 599—623 (1973).
- [37] Schneider, I. A., *Cinetica chimică.* Cap. VIII: *Cinetica reacțiilor în faza solidă* (Descompunerea substanțelor solide). Ed. Didact. și Pedagog., București, 1974.
- [38] — *Über die dynamische Thermogravimetrie bei Komplexen Abbauprozessen.* Revue Roumaine de Chimie, **17**, 1, 2, 291—301 (1972).
- [39] Schneider, I. A., colab., Makromolek. Chemie, **108**, 182 (1967); **117**, 41 (1968).
- [40] Sterescu, M., *Metoda îmbătrînirii artificiale, folosită în studiul stabilității soluțiilor medicamentoase.* Actualitatea farmaceutică (București), vol. **3**, 3—10 (1970).
- [41] Vallet, P., *Thermogravimétrie.* Paris, Gauthier-Villars, 1972.

Reçu le 23.XII.1978.

Institut de Médecine et Pharmacie de
Cluj-Napoca
Faculté de Pharmacie