

ETUDE CINÉTIQUE NON ISOTHERME DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU COMPLEXE DIPYRIDINIQUE DE BROMURE DE CADMIUM

D. FĂTU et E. SEGAL

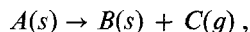
*Chaire de Théorie cinétique de la matière et de Cinétique chimique, Université de Bucarest,
Roumanie*

(Reçu Février 14, 1972)

Six nonisothermal thermogravimetric and DTA methods have been applied for determining the kinetic parameters of the decomposition of CdPy_2Br_2 . The values obtained are in satisfactory agreement.

Dans une série de notes [1, 2] antérieures, on a présenté les résultats obtenus pour la décomposition thermique de certains complexes de formule générale $\text{Me}^{\text{II}}\text{LeX}_2$, où L représente la pyridine ou un de ses dérivés monométhylés, avec $n = 4, 2, 1, 2/3$ et $1/2$, X un halogène.

De même, on a mis au point deux procédés de détermination des paramètres cinétiques pour les réactions de décomposition de type :



l'un par thermogravimétrie en régime hyperbolique de chauffage, l'autre par ATD en régime linéaire de chauffage.

Pour vérifier et comparer les performances des deux procédés mentionnés, on présente dans cette note les résultats obtenus pour la détermination des paramètres cinétiques correspondant à la décomposition du complexe dipyridinique de bromure de cadmium.

Partie expérimentale

Le complexe dipyridinique utilisé, CdPy_2Br_2 , a été synthétisé en suivant une méthode générale de précipitation par la pyridine introduite dans une solution aqueuse concentrée de bromure de cadmium. Après avoir passé la substance au mortier et l'avoir tamisée, on a retenu pour l'expérience seulement les grains de diamètre moyen 0.095 mm et 1.90 mm. Les courbes de chauffage (TG, TGD, ATD et T) ont été obtenues à l'aide d'une thermobalance "Ugine-Eyraud" type B 60, d'un micro analyseur thermique différentiel "Bureau de Liaison" M 3 et d'un "Dérivatograph" MOM Budapest type Paulik-Paulik et Erdey.*

* Les grains de poudre de diamètre moyen 0.095 mm ont été utilisés seulement pour l'étude à l'aide du "Derivatograph".

Tableau 1*
Paramètres cinétiques de la réaction I

Méthode de chauffage hyperbolique	Méthode de Coats et Redfern (TG)	Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (TG)	Méthode de Freeman et Carroll (TG et TGD)	Méthode de Kissinger (ATD)	Méthode de Fätu (ATD)
$m = 0.07940 \text{ g}$ $b = 3 \cdot 10^{-6} \cdot (\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$	$D = 0.06692 \text{ g}$ $\beta = 1.24 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$m = 0.07123 \text{ g}$ $m = 0.06992 \text{ g}$	$m = 0.00942 \text{ g}$ $\beta = 11.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$m = 0.00732 \text{ g}$ $m = 0.01020 \text{ g}$	$m = 0.00732 \text{ g}$ $\beta = 2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
$n = 0$ $E = 15.0 \text{ kcal/mol}$ $Z = 1.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $Z_w = 3.42 \cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$	$n = 0$ $E = 14.3 \text{ kcal/mol}$ $Z = 5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$m = 0.06831 \text{ g}$ $m = 0.07045 \text{ g}$ $\beta = 1.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $\beta = 3.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $\beta = 6.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $n = 0$ $E = 15.6 \text{ kcal/mol}$	$n = 0$ $E = 16.45 \text{ kcal/mol}$ $Z = 4.67 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $Z_w = 7.94 \cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$	$\beta = 2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $\beta = 12.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $n = 0.2$ $E = 15.2 \text{ kcal/mol}$ $Z = 5.11 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$n = 0.15$ $E = 13.8 \text{ kcal/mol}$ $Z = 2.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

* Signification des notations du tableau 1: n — ordre de réaction; E — énergie d'activation; Z — facteur préexponentiel; m — prise d'essai utilisée pour la décomposition; β — vitesse de chauffage; b — facteur constant de la loi hyperbolique de chauffage, $\frac{1}{T} = a - bt$

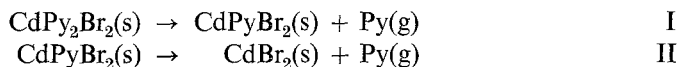
Z = représente le facteur préexponentiel de la constante cinétique définie par l'équation $\frac{dx}{dt} = k$, α étant le degré de transformation correspondant au moment.

Z_w = représente le facteur préexponentiel de la constante cinétique définie par l'équation $\frac{dm}{dt} = k_w$, m étant la masse du composant volatil éliminé au moment t .

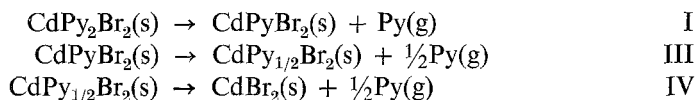
Résultats et discussions

L'étude de la décomposition du complexe dipyridinique de bromure de cadmium jusqu'à l'halogénure, montre que celle-ci comporte les étapes suivantes:

a) selon les données de la TG et de l'ATD simples, deux étapes:



b) selon des données du "Derivatograph", trois étapes:



Ces données sont illustrées par la fig. 1, où l'enregistrement fourni par le "Derivatograph" est représenté dans le cas d'une vitesse de chauffage de $2^\circ/\text{mn}$.

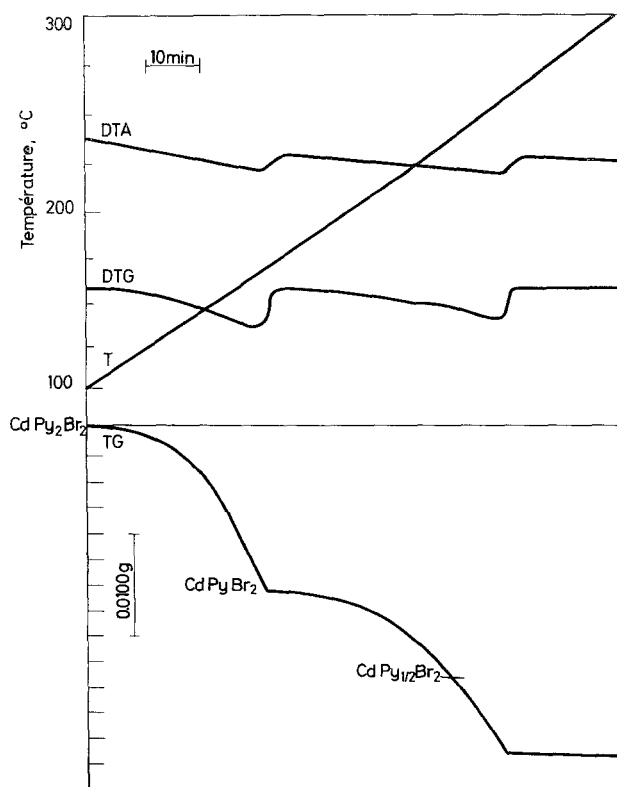


Fig. 1. Enregistrement de la décomposition du complexe CdPy_2Br_2 fourni par le "Derivatograph"

Le "Derivatograph" donne la possibilité de résoudre les processus III et IV du fait qu'il permet d'enregistrer simultanément les courbes thermogravimétriques et leurs dérivées.

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction I, on a appliqué:

- une méthode thermogravimétrique avec chauffage hyperbolique [3];
- trois méthodes thermogravimétriques avec chauffage linéaire, selon Coats et Redfern [4], Ozawa, Flynn et Wall [5, 6], ainsi que Freeman et Carroll [7]. La dernière de ces méthodes a pu être appliquée seulement pour les courbes enregistrées sur le "Derivatograph" qui permet de mesurer directement la vitesse de réaction, évitant ainsi les erreurs dues à la dérivation graphique.
- deux méthodes utilisant les courbes d'ATD, selon Kissinger [8] et Fătu [9].

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Pour calculer les paramètres cinétiques des réactions III et IV, on a utilisé seulement les données du Derivatograph enregistrées pour des vitesses de chauffage égales à $2^\circ/\text{min}$ et $0.6^\circ/\text{min}$. Il n'a pas été possible d'utiliser les données obtenues pour des valeurs supérieures de la vitesse de chauffage ni de traiter les données par des méthodes qui nécessitent un plus grand nombre de valeurs de la vitesse de chauffage, étant donné que le chauffage rapide détermine un recouvrement important des processus III et IV. Dans ces conditions, la détermination approximative des paramètres cinétiques a été effectuée par la méthode de Coats et Redfern. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 2 et 3.

En analysant les données du tableau 1, on observe que toutes les méthodes appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques conduisent à des résultats comparables, dans la limite des erreurs expérimentales, tant pour l'énergie d'acti-

Tableau 2

Paramètres cinétiques de la réaction III

$m = 0.1002 \text{ g}$	$m = 0.1000 \text{ g}$
$\beta = 0.6^\circ/\text{min}$	$\beta = 2^\circ/\text{min}$
$n = 1$	$n = 1$
$E = 36.0 \text{ Kcal/mol}$	$E = 32.9 \text{ Kcal/mol}$
$Z = 2.12 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$Z = 1.29 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Tableau 3

Paramètres cinétiques de la réaction IV

$m = 0.1002 \text{ g}$	$m = 1.000 \text{ g}$
$\beta = 0.6^\circ/\text{min}$	$\beta = 2^\circ/\text{min}$
$n = 1$	$n = 1$
$E = 68.6 \text{ Kcal/mol}$	$E = 73.20 \text{ Kcal/mol}$
$Z = 8.06 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1}$	$Z = 1 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$

vation que pour le facteur préexponentiel. Les valeurs de l'ordre de réaction déterminées d'après les courbes d'ATD sont pourtant un peu plus élevées que celles établies à l'aide des méthodes thermogravimétriques. Étant donné qu'en général les méthodes utilisant les données de l'ATD ont une précision plus réduite que les méthodes thermogravimétriques, on considère que la valeur correcte de l'ordre de réaction est égale à zéro.

Dans une note antérieure [10], on a établi la signification du facteur préexponentiel des réactions de décomposition dans les systèmes solide-gaz, correspondant à l'ordre de réaction zéro, en considérant comme étape limitante la diffusion du composant volatil à travers la couche de la substance décomposée. Dans ces conditions, le facteur préexponentiel peut être calculé à l'aide de la formule,

$$Z = \frac{1}{\gamma} \nu^2 \frac{9w_c}{r^2} \quad (1)$$

où γ représente le rapport entre la quantité du composant volatil qui peut être éliminé pendant la réaction et la masse de la prise d'essai, la valeur moyenne approchée de la constante réticulaire (10 \AA), ν — la fréquence de vibration des molécules du composant volatil du réseau, couramment évaluée à $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, r — le rayon moyen des grains cristallins et w_c — la quantité du composant volatil qui peut être éliminée pendant la réaction.

Avec la quantité de substance utilisée pour l'application de la méthode hyperbolique, la formule (1) avec $r_{\text{apparent}} = 0.095 \text{ mm}$, conduit à la valeur:

$$(Z_{\text{calculé}})_1 = 4.7 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

En examinant la poudre à l'aide d'un microscope optique, on a constaté que les grains cristallins sont des agglomérats de particules de dimensions plus réduites, de rayon moyen 0.025 mm . L'introduction de cette valeur dans la formule (1), conduit à

$$(Z_{\text{calculé}})_2 = 6.8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1},$$

valeur qui est plus proche du résultat expérimental.

Pour la quantité de substance utilisée lors de l'application de la méthode de Freeman et Carrol, la formule (1) conduit, pour $r_{\text{apparent}} = 0.048 \text{ mm}$, à

$$(Z_{\text{calculé}})_1 = 2.75 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1},$$

valeur qui est en bon accord avec le résultat expérimental.

Les processus III et IV sont caractérisés par la même valeur de l'ordre de réaction, égal à l'unité. Les paramètres cinétiques obtenus pour deux valeurs de la vitesse de chauffage ont des valeurs concordantes, dans la limite des erreurs expérimentales.

Dans le cas de la réaction III, la valeur du facteur préexponentiel correspond à celle calculée en appliquant la théorie des états de transition [11]. On est surpris par les valeurs excessives de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel dans le cas du processus IV. Celles-ci restent approximatives car les processus III

et IV se recouvrent partiellement. On pourrait améliorer la résolution des phénomènes et les résultats en opérant sous une atmosphère de pyridine rigoureusement contrôlée.

Conclusions

1. La décomposition thermique de la combinaison complexe CdPy_2Br_2 jusqu'à l'halogénure a lieu en trois étapes.

2. Les valeurs des paramètres cinétiques du processus I déterminées à l'aide de procédés nonisothermes sont en bon accord dans la limite des erreurs expérimentales.

3. La valeur du facteur préexponentiel de la réaction I, calculée en considérant comme étape limitante la diffusion du composant volatil à travers la couche de substance décomposée, est en accord satisfaisant avec celle établie expérimentalement.

4. Les réactions III et IV sont caractérisées par la valeur égale à l'unité de l'ordre de réaction.

Bibliographie

1. D. FĂTU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 14, (1969) 709.
D. FĂTU, SANDA FĂTU et E. SEGAL, *ibidem*, 14, (1969) 1107.
D. FĂTU, SANDA FĂTU, ANCA TEODORESCU et E. SEGAL, *ibidem*, 15, (1970) 855.
2. I. G. MURGULESCU, E. SEGAL et D. FĂTU, *J. Thermal Anal.*, 1, (1969) 97.
3. D. FĂTU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 16, (1971) 343.
4. A. W. COATS et P. J. REDFERN, *Nature*, 21, (1964) 68.
5. T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, (1965) 1881.
6. J. H. FLYNN et L. A. WALL, *Polymer Letters*, 4, (1966) 323.
7. E. S. FREEMAN et B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62, (1958) 394.
8. H. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29, (1957) 1702.
9. D. FĂTU, *J. Thermal Anal.*, 1, (1969) 285.
10. I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, 10, (1965) 307.
11. S. GLASSTONE, K. Y. LAIDLER et H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*. Mc. Graw-Hill, 1941, p. 296.

RÉSUMÉ — Les paramètres cinétiques de la décomposition du complexe CdPy_2Br_2 ont été déterminés à l'aide de plusieurs méthodes nonisothermes à l'aide des données fournies par la thermogravimétrie et l'ATD. Les valeurs obtenues concordent de façon satisfaisante.

ZUSAMMENFASSUNG — Die kinetischen Parameter der Zersetzung des Komplexes CdPy_2Br_2 wurden durch verschiedene nicht-isotherme Methoden, durch Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse bestimmt. Die Resultate stimmten gut überein.

Резюме. — Описано использование 6 неизотермических термогравиметрических и термодифференциальных методов для определения кинетических параметров распада комплексного соединения CdPy_2Br_2 . Полученные величины находятся в удовлетворительном соответствии.