

## DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'APPAREILLAGE ET LES RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION D'AMORCEURS RADICALAIRES EN SOLUTION

C. FILLIATRE, B. MAILLARD ET J. J. VILLENAVE

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 11 avril 1978)

### ABSTRACT

Kinetic parameters of decompositions of free-radical initiators can be determined by differential scanning microcalorimetry. A conduction microcalorimeter fitted with an inertia corrector can be used. A critical survey of the apparatus used and of the reactions studied has determined the working under which the measures must be carried out.

### RESUME

La détermination des paramètres cinétiques de décompositions d'amorceurs radicalaires peut être réalisée, par analyse thermique en programmation de température, au moyen d'un microcalorimètre à flux équipé d'un correcteur d'inertie. Un examen critique du matériel utilisé et des réactions étudiées conduit à préciser dans quelles conditions opératoires les mesures doivent être effectuées.

### INTRODUCTION

En 1957 Borchardt et Daniels<sup>1</sup> ont réalisé une étude cinétique, en phase homogène, de la décomposition thermique du chlorure de benzène diazonium dissous dans l'eau. Leurs travaux comportaient deux particularités; la première consistant à utiliser, comme instrument de mesure, un appareillage d'analyse thermique différentielle (ATD), la seconde, plus originale, consistant à opérer non en isotherme comme dans les techniques classiques mais, au contraire, en programmation de température.

L'interprétation théorique reposait sur l'hypothèse de la proportionnalité directe de la chaleur dégagée ou absorbée par la réaction ( $dH$ ), dans un petit intervalle de temps ( $dt$ ), au nombre de moles ( $dn$ ) qui réagissent pendant cet intervalle de temps. En dressant le bilan des échanges thermiques et en s'appuyant sur la définition de la vitesse d'une réaction monomoléculaire, Borchardt et Daniels<sup>1</sup> sont arrivés à une

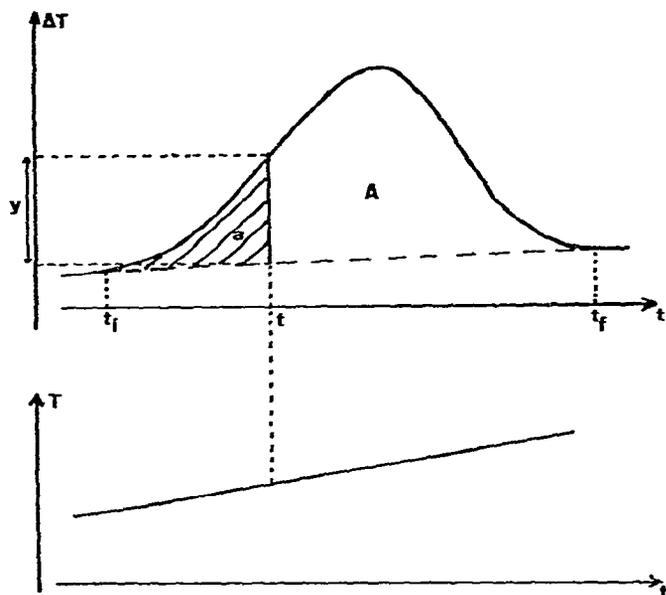


Fig. 1. Courbe d'ATD en programmation de température d'après les travaux de Borchardt et Daniels<sup>1</sup>.

équation permettant de déterminer les constantes de vitesse à partir de la courbe d'ATD en programmation de température (Fig. 1).

$$k_T = \left[ \frac{AV}{n_0} \right]^{x-1} \times \frac{y}{(A - a)^x}$$

A: surface délimitée par la courbe d'analyse thermique différentielle et la ligne de base, proportionnelle à la chaleur de réaction.

a: surface partielle, proportionnelle à la chaleur dégagée ou absorbée entre l'instant initial  $t_i$  et un instant quelconque de la réaction.

$n_0$ : nombre de moles de réactif présentes initialement dans le volume réactionnel  $V$ .

$x$ : ordre de la réaction.

$y$ : différence de température entre les cellules de mesure et de référence, ordonnée ou hauteur de la courbe à l'instant  $t$ .

L'équation fait apparaître l'intérêt essentiel des études cinétiques réalisées en programmation de température. En effet, une seule manipulation et différentes mesures de surfaces et de hauteurs donnent les constantes de vitesse à tout instant, donc à toute température, que l'on choisit. On accède alors à tous les paramètres cinétiques de la réaction envisagée. En particulier, si l'on fait appel à la relation d'Arrhenius,  $k = Z \exp(-E_a/RT)$  le tracé, pour une réaction d'ordre 1, de la courbe  $\ln k = f(1/T)$  conduit à la valeur du facteur préexponentiel et à celle de l'énergie d'activation de la réaction.

Dans leur étude, Borchardt et Daniels<sup>1</sup> ont fait différentes hypothèses sur l'ordre de la réaction. Pour l'ordre 1 ils ont calculé plusieurs valeurs de  $k = y/(A - a)$  et vérifié la validité de leur hypothèse en constatant que la variation de  $\ln k$  en fonction

de  $1/T$  était linéaire (droite de pente  $-E_a/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln Z$ ). Notons que certaines méthodes de calcul, par exemple celle de Freeman et Carroll<sup>2</sup>, permettent de déterminer l'énergie d'activation mais aussi l'ordre de réaction.

Depuis les travaux de Borchardt et Daniels<sup>1</sup> de nombreux appareillages ont fait leur apparition, la modification essentielle étant la possibilité que présentent les appareils de mesurer les chaleurs de réaction au lieu des différences de température qui en résultent<sup>3-5</sup>. On parle alors d'analyse enthalpique ou calorimétrique différentielle (DSC).

Quel que soit le système utilisé, les différents fabricants proposent, parmi les possibilités de leurs appareils, la réalisation d'études cinétiques. Ils vont même jusqu'à fixer les conditions d'exploitation des résultats et à coupler les analyseurs avec des calculateurs programmés<sup>6</sup>. Il apparaît pourtant que toute généralisation dans le domaine des études cinétiques ne doit être effectuée qu'avec prudence et qu'une étude critique soit nécessaire, dans chaque cas, pour savoir si, avec un type d'appareil donné et, nous le verrons, pour une réaction donnée, la réalisation d'une étude cinétique en programmation de température a, ou non, une signification.

Sur le plan théorique lui-même, la cinétique en programmation de température pose des problèmes. En particulier, une discussion s'est élevée pour savoir s'il était possible de lui appliquer les équations de la cinétique isotherme. Simmons et Wendlandt<sup>7</sup> ont montré qu'on ne commet pas d'erreur en étendant les équations "classiques" à l'étude des processus non isothermes.

Plusieurs auteurs, d'autre part, ont fait observer que les équations donnant les vitesses de réaction doivent faire intervenir le régime de montée en température<sup>8, 9</sup>. Il nous apparaît cependant tout à fait possible, dans le domaine des études cinétiques, d'adopter la distinction proposée par Garn<sup>10</sup> entre processus en milieu hétérogène (phase solide surtout) où chaque cas nécessite une étude théorique détaillée<sup>11</sup> et processus en phase homogène où les équations de la cinétique isotherme sont applicables, sans faire intervenir de facteur correctif, aux études en programmation de température. Ces considérations impliquent que l'on ne puisse entreprendre d'études cinétiques générales que pour des réactions en solution. Dans ce cas, parmi les nombreuses méthodes proposées pour l'exploitation des résultats expérimentaux<sup>12, 13</sup> celles dérivées de l'interprétation de Borchardt et Daniels<sup>1</sup>, supportée par l'étude théorique de Reed et al.<sup>14</sup>, paraissent les plus commodes à utiliser. L'équation donnant la constante de vitesse est toujours

$$k = \left[ \frac{AV}{n_0} \right]^{x-1} \times \frac{y}{(A-a)^x}$$

$y$  représentant une différence de potentiel proportionnelle, soit à la différence de température entre les cellules, soit à l'énergie fournie pour la compenser, soit encore au flux de chaleur qui s'établit entre les cellules.

Souhaitant déterminer des cinétiques de réactions de décomposition en solution dans le but de "caractériser" la stabilité thermique d'amorceurs de réactions radicalaires, nous avons entrepris une étude systématique destinée à savoir si nous pouvions

faire appel à l'analyse enthalpique différentielle en programmation de température. Nous avons été amenés à tenter de répondre à deux types d'interrogations.

L'appareil que nous utilisons apporte-t-il des données utilisables en cinétique?

La réaction étudiée se prête-t-elle à une cinétique basée sur des mesures calorimétriques?

Les réponses à ces questions nous ont conduits à préciser dans quelles conditions opératoires il était possible de réaliser les déterminations projetées.

#### PROBLEMES POSES PAR L'APPAREILLAGE

Le microcalorimètre à conduction Thermanalyse<sup>\*</sup>, modèle Triflux, comporte trois piles thermiques placées entre la cellule de mesure et la cellule de référence. Les thermopiles donnent un signal électrique proportionnel au flux thermique  $dq/dt$  qui tend à rétablir l'équilibre thermique entre les deux cellules dès que celui-ci est détruit. Comme le déséquilibre est créé par l'absorption ou le dégagement de chaleur dans l'unité de temps ( $dh/dt$ ), caractéristique de la réaction étudiée, il est clair qu'il y a correspondance entre le flux thermique et la chaleur absorbée ou libérée par la réaction pendant l'unité de temps.

Il faut remarquer toutefois que, lors du calcul des constantes de vitesse à partir de la courbe d'analyse enthalpique différentielle, on considère que la chaleur mesurée est égale à la chaleur de réaction. Comme les effets thermiques se développent au sein de milieux qui possèdent des capacités thermiques plus ou moins importantes ( $C_S$  et  $C_R$  respectivement pour les cellules de mesure et de référence) et que la chaleur est transmise au travers d'un appareillage qui oppose à son passage une certaine résistance ( $R$ ), il est nécessaire de vérifier que l'on est en droit de négliger les différences entre  $dq/dt$  et  $dh/dt$ .

En dressant le bilan des échanges thermiques dans un calorimètre où la chaleur est transmise par conduction entre les deux cellules, Gray<sup>15</sup> a établi une relation entre chaleur du processus dans l'unité de temps et flux thermique mesuré. Pour un calorimètre à flux on peut écrire

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_S - C_R) \frac{dT_p}{dt} - RC_S \frac{d^2q}{dt^2}$$

(Tous les termes ont déjà été définis sauf  $dT_p/dt$ , variation dans le temps de la température du bloc calorimétrique).

Dans le cas de l'ATD, Gray<sup>15</sup> a établi une relation analogue, ce qui indique que, pour n'importe quel type d'appareillage, les déterminations faisant appel à la valeur de  $dh/dt$  n'ont une signification que si les termes  $(C_S - C_R) dT_p/dt$  et  $RC_S d^2q/dt^2$  sont négligeables.

\* 49, rue de la République 38430 Moirans, France.

### *Terme $RC_S(d^2q/dt^2)$*

Il fait apparaître l'accélération de l'échauffement dans la cellule de mesure (ou du refroidissement pour un processus endothermique). On conçoit que  $d^2q/dt^2$  puisse avoir une valeur importante pour des réactions exothermiques autoaccélérées (explosions). Pour les réactions que nous souhaitons étudier la thermicité est assez faible et l'accélération n'est probablement pas considérable. De toute manière on peut systématiquement la rendre négligeable en opérant avec des solutions diluées.

La résistance au transfert de la chaleur ( $R$ ) pose, avec un calorimètre à flux, un problème plus difficile. Les appareillages d'ATD quantitative ou de DSC font appel à des cellules ne contenant que quelques milligrammes d'échantillon placées dans des enceintes très légères et conductrices; le produit  $RC_S$  est petit et il apparaît souvent légitime de négliger le terme  $RC_S(d^2q/dt^2)$  comme le font systématiquement beaucoup de constructeurs. Dans l'appareil que nous utilisons, les cellules, en acier, contiennent des volumes de solution de l'ordre de 1 ml; elles sont placées dans un bloc calorimétrique assez lourd (de l'ordre de 50 g), fait de parties métalliques et de ciments, au sein duquel les thermopiles elles-mêmes assurent le transfert de la chaleur par conduction. Le produit  $RC_S$  est grand ce qui se traduit par l'existence d'une constante de temps élevée pour l'appareil. Une quantité de chaleur donnée n'est transmise qu'après 30 secondes environ<sup>16</sup>.

Dans ces conditions le microcalorimètre seul ne peut être utilisé en cinétique non isotherme que pour des réactions lentes. Toutefois, son domaine d'application est considérablement élargi par l'adjonction d'un correcteur d'inertie<sup>17</sup>, système permettant de corriger le signal donné par le calorimètre pour le rapprocher de la valeur qu'il aurait si la transmission de la chaleur était instantée. Avec le correcteur d'inertie, la constante de temps du microcalorimètre est de l'ordre de grandeur de la seconde ce qui est suffisant, comme l'ont indiqué Brennan et al.<sup>18</sup>, pour étudier un grand nombre de processus.

### *Terme $(C_S - C_R)(dT_p/dt)$*

Comme l'élévation dans le temps de la température du bloc calorimétrique est plus ou moins directement liée à la programmation du chauffage, ce terme justifie la préoccupation qu'ont de nombreux auteurs de faire intervenir la "vitesse" de chauffage de l'appareil dans les équations cinétiques des réactions étudiées en analyse thermique ou enthalpique différentielle. En général l'intervention du régime de montée en température est difficile à déterminer. On préfère alors, dans certains cas, éluder le problème en adoptant des programmations de chauffage peu rapides.

Il convient de noter, aussi, qu'indépendamment de  $dT_p/dt$ , le terme  $(C_S - C_R)(dT_p/dt)$  peut être négligé si les capacités calorifiques des cellules de mesure et de référence sont voisines. Cette condition est réalisée tant que les deux cellules, fabriquées les plus identiques possible, contiennent des quantités égales de solvant et de solution diluée du composé étudié.

Dans le cas des appareils utilisant des microcapsules, les liquides, en couches minces, subissent facilement un entraînement par les produits de décomposition

gazeux ou volatils. Le terme ( $C_S - C_R$ ) peut devenir non négligeable, la conséquence en étant l'inexactitude de l'assimilation de  $dh/dt$  à  $dq/dt$ .

Dans le cas du microcalorimètre que nous utilisons, la forme (cylindre haut) et le volume des cellules (1,5 ml) font que les pertes de solvant sont très faibles surtout si celui-ci a une tension de vapeur faible même à température élevée. On diminue encore les pertes de liquide en fermant les cellules par un septum de caoutchouc traversé par un tube capillaire.

Il faut signaler que, pour éviter les problèmes liés à l'entraînement du solvant par les produits de décomposition légers, certains fabricants proposent des cellules fermées supportant des pressions internes élevées. Nous pensons que cette technique doit être accueillie avec quelques réserves. En effet, beaucoup d'études, en particulier les études de cinétique, sont basées sur des déterminations d'enthalpie de réaction à des intervalles de temps donnés et les mesures successives n'ont plus de rapport les unes avec les autres dès que la pression est susceptible de varier au cours du temps. La variation de pression peut être d'ailleurs très forte si, à l'effet lié à l'élévation de température, vient s'ajouter celui apporté par un éventuel dégagement gazeux.

On peut observer aussi qu'à volume constant et pression variable, il faudrait plutôt raisonner avec les variations d'énergie interne qu'avec celles d'enthalpie.

#### CONCLUSION

En conclusion de cet examen des principes de base concernant l'appareillage nous pensons, qu'en utilisant le microcalorimètre à flux et le correcteur d'inertie, nous pouvons réaliser, en programmation de température, des études cinétiques de réactions en solution. Toutefois, pour que l'assimilation, que l'on est amené à faire, de la chaleur de réaction avec la quantité de chaleur mesurée soit acceptable, il convient d'opérer avec des solutions diluées (concentrations  $\simeq 0,1$  M) dans des solvants peu volatils. En effet, dans ces conditions on évite au mieux les problèmes liés à des échauffements excessifs ou à l'inégalité des capacités calorifiques dans les deux cellules.

#### PROBLEMES POSES PAR LA REACTION CHIMIQUE ETUDIEE

L'hypothèse fondamentale de toutes les études cinétiques non isothermes est l'existence d'une proportionnalité directe entre la chaleur de réaction dans l'unité de temps ( $dh/dt$ ) et le nombre de moles qui réagissent pendant cette unité de temps ( $dn/dt$ ). Or, si l'on envisage le déroulement des processus chimiques, la proportionnalité n'est pas toujours bien évidente.

Nous nous limiterons à la décomposition thermique des amorceurs radicalaires dont certains (azo-bis-isobutyronitrile, peroxyde de benzoyle . . .) ont déjà fait l'objet d'études en DSC<sup>19-21</sup>. Du point de vue chimique la décomposition est un processus monomoléculaire et on pourrait penser a priori que son étude cinétique ne présente aucune difficulté.

Quelques auteurs, en particulier Barrett<sup>21</sup> et Garn<sup>10</sup>, ont évoqué les problèmes que pouvaient poser les réactions induites par les radicaux libres formés. Aucun toutefois, à notre connaissance n'a abordé le problème essentiel qui peut être résumé dans le fait que l'effet thermique que l'on mesure ne correspond pas à la réaction dont on détermine la vitesse.

En effet, la décomposition d'un amorceur radicalaire peut être décrite comme la rupture homolytique d'une ou plusieurs liaisons conduisant à des radicaux libres. Cette scission est le type même d'un processus endothermique alors que le phénomène enregistré est globalement exothermique. L'explication réside dans le fait que les radicaux libres, espèces très réactives, évoluent pour donner des molécules stables. C'est l'ensemble scission homolytique - évolution des radicaux qui est globalement exothermique.

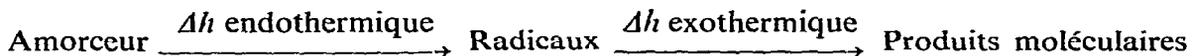
#### *Influence sur l'étude cinétique*

Le déroulement du processus en plusieurs étapes peut ne pas constituer une gêne pour l'étude cinétique. Les réactions des radicaux sont, en effet, généralement beaucoup plus rapides que leur formation à partir de l'amorceur. Cette dernière constitue la phase cinétiquement déterminante et sa vitesse peut être confondue avec celle du processus global.

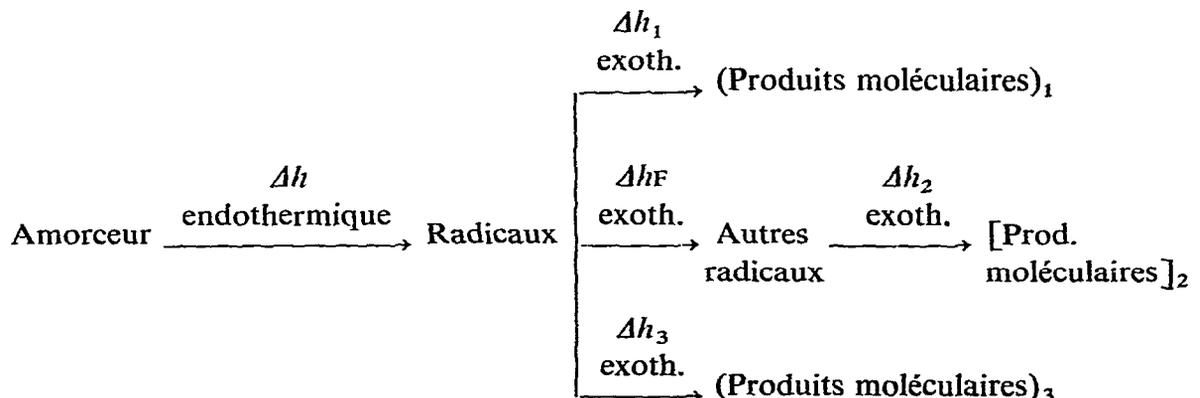
Toutefois, il faut penser que, lorsque les vitesses des différentes étapes sont du même ordre de grandeur ou lorsque la rupture homolytique n'est pas l'étape la plus lente, l'analyse thermique ne peut en aucun cas conduire aux constantes de vitesse de la décomposition de l'amorceur.

#### *Influence sur la proportionnalité entre dh/dt et dn/dt*

Une analyse un peu détaillée est nécessaire car le problème se trouve compliqué par la tendance des radicaux libres à subir plusieurs types d'évolutions. Au lieu d'avoir un schéma réactionnel global simple



on peut avoir par exemple



La proportionnalité entre nombre de moles qui se décomposent et chaleur de réaction correspondante existe si les radicaux subissent un seul type d'évolution ou si les différentes évolutions se font dans des proportions relatives constantes au cours de l'étude en programmation de température. En chimie radicalaire il est bien connu que, souvent, ces conditions ne sont pas réalisées et la proportionnalité ne peut alors exister que si les chaleurs dégagées au cours des différents processus de disparition des radicaux libres sont voisines.

Remarquons que les résultats expérimentaux décrits dans la littérature<sup>19-21</sup> pour des amorceurs dont le schéma de décomposition avait été, avant la cinétique, étudié en grand détail, semblent satisfaire à, au moins, l'une des trois conditions nécessaires pour que la proportionnalité directe entre  $dh/dt$  et  $dn/dt$  soit respectée.

### *Influence sur la mesure de la chaleur de réaction*

Sur une courbe d'analyse enthalpique différentielle (Fig. 1), la surface totale  $A$  est proportionnelle à la chaleur totale libérée au cours du processus. Partant de cette constatation plusieurs auteurs ont, lors de leurs études cinétiques, indiqué, en plus des paramètres d'activation, l'enthalpie des réactions étudiées.

En fonction du schéma de décomposition des amorceurs radicalaires il apparaît que l'enthalpie mesurée ne correspond pas en général à une seule réaction. Elle ne peut, par conséquent, être considérée comme une caractéristique du composé étudié.

Ainsi, il nous apparaît que, même dans le cas en apparence simple de la décomposition des amorceurs radicalaires, l'interprétation des études cinétiques en programmation de température doit être effectuée avec prudence. La réalisation, parallèlement à la cinétique, d'une analyse détaillée des produits de réaction nous semble nécessaire pour réduire au mieux les risques de tirer des conclusions dépourvues de toute signification.

### CONCLUSIONS

Cet examen critique de l'utilisation d'un appareillage d'analyse enthalpique différentielle nous amène à conclure que l'ensemble microcalorimétrique "Therm-analyse" (microcalorimètre Triflux-correcteur d'inertie CID) peut être utilisé pour effectuer des études cinétiques de décomposition d'amorceurs radicalaires en programmation de température.

Un certain nombre d'impératifs doivent cependant être respectés; en particulier, il faut opérer avec des solutions diluées.

Au niveau de la réaction étudiée d'autres contraintes se présentent. L'analyse enthalpique différentielle non isotherme ne conduit à des paramètres cinétiques acceptables que si le processus réactionnel reste le même dans tout le domaine de température envisagé. Dans le cas des amorceurs radicalaires il importe d'autre part que la décomposition soit la phase cinétiquement déterminante. Pour ces raisons, chaque fois que nous souhaiterons déterminer des paramètres cinétiques en program-

mation de température une étude approfondie des processus réactionnels devra être effectuée.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement Monsieur le Professeur R. Lalande, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 2 E. S. Freeman et B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 3 W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 202.
- 4 R. A. Baxter, *Thermal Analysis*, Academic Press, New York, 1969, p. 65.
- 5 E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin et N. Brenner, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1233.
- 6 V. Schlichenmaier et G. Widmann, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 39.
- 7 E. L. Simmons et W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 498.
- 8 C. Comel, A. Fevre et M. Murat, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 281 (1975) 845.
- 9 K. Traore, *J. Therm. Anal.*, 4 (1972) 19 et 123.
- 10 P. D. Garn, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3 (1972) 65.
- 11 A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, A. S. Shteinberg et V. T. Gontkovskaya, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 301.
- 12 R. T. Yang et M. Steinberg, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 998.
- 13 H. Anderson, W. Besch et D. Haberland, dans E. Buzas (Ed.), *Therm. Anal., Proc. 4th ICTA, Budapest 1974*, Vol. 1, Heyden, London, 1975, p. 215.
- 14 R. L. Reed, L. Weber et B. S. Gottfried, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 4 (1965) 38.
- 15 A. P. Gray, dans R. S. Porter et J. F. Johnson (Ed.), *Analytical Calorimetry*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 2nd ed., 1970, p. 209.
- 16 R. Joly et F. Leblond, *J. Calorim. Anal. Therm.*, 8 (1977) 57.
- 17 J. P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.
- 18 W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitnell, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 354.
- 19 M. Lazar, P. Ambrovič et E. Borsig, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 55.
- 20 A. Moze, T. Malavašič, I. Visovišek et S. Lapanje, *Angew. Makromol. Chem.*, 46 (1975) 89.
- 21 K. E. J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 1617.