

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE  
DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. II.  
INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA SENSIBILITÉ DU CALORIMÈTRE  
AVEC LA TEMPÉRATURE SUR LES VALEURS TROUVÉES POUR LES  
CONSTANTES DE VITESSE ET LES ENTHALPIES DE RÉACTION

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

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

(Reçu le 11 avril 1978)

ABSTRACT

The variation with temperature of the sensitivity of a “Thermanalyse” microcalorimeter has been determined using the electrical calibration system of the apparatus. From the results, a method for the correction of the differential scanning microcalorimetric diagrams has been developed. The influence on the determination of the rate constants during kinetic studies of the decompositions of free radical initiators and on enthalpy measurements has been studied.

RESUME

Le dispositif d'étalonnage par effet Joule a été utilisé pour déterminer la variation, avec la température, de la sensibilité d'un ensemble microcalorimétrique “Thermanalyse”. Les résultats obtenus ont permis de proposer une méthode de correction des courbes d'analyse enthalpique différentielle en programmation de température. L'influence sur la détermination des constantes de vitesse lors des études cinétiques de décomposition d'amorceurs radicalaires et sur la mesure des enthalpies de réaction a été étudiée.

INTRODUCTION

Dans la publication précédente<sup>1</sup>, nous avons étudié, sur un plan théorique, l'utilisation d'un ensemble microcalorimétrique “Thermanalyse”. Nous avons montré que, si l'on opère avec des solutions diluées, il est possible de déterminer, par analyse enthalpique différentielle en programmation de température (AED), les paramètres cinétiques des décompositions d'amorceurs radicalaires.

Comme la sensibilité des calorimètres varie avec la température, on peut se

demander si l'erreur systématique, apportée par la variation de sensibilité, exerce une influence lors de la détermination des constantes de vitesse par AED.

Dans ce mémoire, nous décrirons tout d'abord la méthode que nous avons utilisée pour mesurer la variation de la sensibilité du calorimètre avec la température. Nous examinerons ensuite l'influence de cette variation sur la mesure des constantes de vitesse et des enthalpies de réaction.

#### VARIATION DE LA SENSIBILITE DU CALORIMETRE AVEC LA TEMPERATURE

L'ensemble microcalorimétrique "Thermanalyse" est pourvu d'un dispositif d'étalonnage en quantités de chaleur. Des résistances calibrées, placées sous les cellules de mesure et de référence, peuvent être alimentées, pendant un temps que l'on fixe, par un courant électrique d'intensité connue. Ainsi, au niveau de l'une ou l'autre des cellules, on libère, par effet Joule, une quantité d'énergie dont on a choisi la valeur.

L'enregistrement, en fonction du temps, du signal correspondant à la quantité de chaleur libérée dans l'unité de temps, c'est-à-dire à la puissance de l'effet thermique ( $RI^2$ ) sous une cellule, donne une courbe d'AED (Fig. 1). Grâce au correcteur d'inertie la constante de temps apparente du calorimètre est assez faible pour que le signal corresponde rapidement à la totalité de la puissance dissipée; ceci explique la forme de la courbe, le palier étant atteint en 300 secondes au plus. La surface définie par la courbe peut, en principe, être utilisée comme référence pour déterminer l'enthalpie de tout processus qui s'est déroulé dans l'une des cellules et dont on a enregistré l'effet thermique.

Quand les transformations sont étudiées en isotherme, l'étalonnage par effet Joule est une technique tout à fait rigoureuse. Il n'en est plus ainsi quand on opère en programmation de température puisque, la sensibilité du calorimètre variant avec la température, la même puissance, libérée sous la même cellule, donne deux signaux différents à deux températures distinctes.

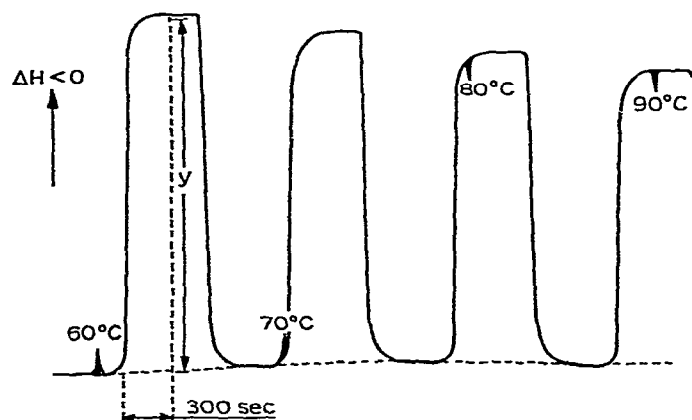


Fig. 1. Série de courbes d'analyse microcalorimétrique différentielle obtenue lors d'étalonnages par effet Joule en programmation de température à  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Nous nous sommes assurés que les sélecteurs qui permettent de choisir l'intensité et le temps de passage du courant indiquent les valeurs exactes de  $I$  et  $t$ . Nous avons également vérifié que la variation de la valeur de la résistance d'étalonnage avec la température est négligeable (moins de 1% pour 100°C). C'est donc bien la sensibilité du calorimètre (exprimée en nombre de  $\mu\text{V}$  mesurés par mW dissipé sous une cellule) qui varie avec la température.

### Etude expérimentale

Nous avons étudié la variation de la sensibilité en programmant le chauffage du calorimètre et en utilisant un accessoire qui permet de déclencher automatiquement des effets Joule à des intervalles de temps que l'on peut sélectionner.

Du point de vue pratique, nous avons opéré avec des cellules contenant les mêmes quantités de l'un des cinq solvants que nous serons amenés à utiliser lors des études cinétiques (phtalate de di-n-butyle, adipate de di-n-octyle, éther de diphényle, éther de dibenzyle, triisopropyl-1,3,5 benzène). Pour chacun des solvants, nous avons enregistré des effets Joule à plusieurs programmations de température ( $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $2,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ ).

Nous avons ainsi obtenu des séries de courbes d'AED (Fig. 1). Pour chaque courbe, nous avons mesuré la hauteur du signal ( $y$ ) lorsque le palier était atteint et déterminé la température correspondante (la température du bloc calorimétrique,  $\theta$ , est mesurée au moyen d'une sonde de platine placée entre les cellules; on la lit sur un voltmètre numérique et un marqueur d'événements inscrit, directement sur la courbe d'AED, des signaux correspondant à des valeurs remarquables de  $\theta$ ).

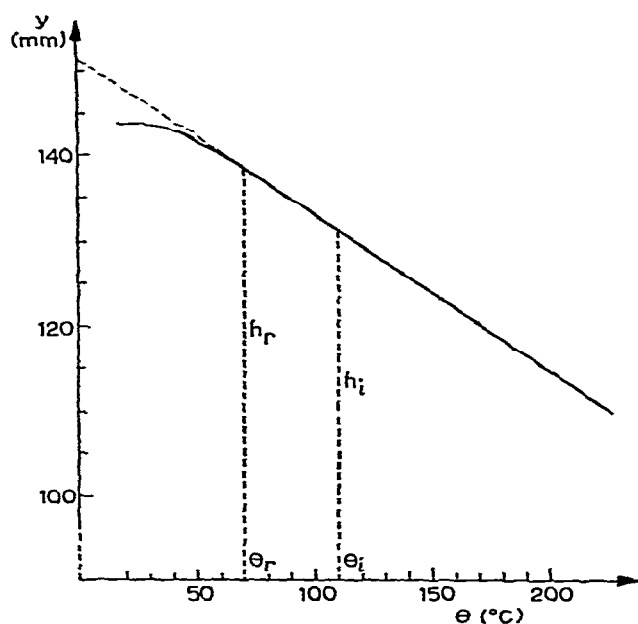


Fig. 2. Variation de la sensibilité du calorimètre avec la température ( $y$  en mm pour  $e = 10 \mu\text{V mm}^{-1}$  et  $I = 10 \text{ mA}$ ).

### Discussion des résultats

Nous avons représenté les variations de la sensibilité en fonction de la température (Fig. 2). Notons que la valeur absolue de la sensibilité ne peut être déterminée avec précision car le signal subit, avant d'être enregistré, un certain nombre d'amplifications dont les coefficients ne sont pas exactement connus. Pour cette raison, nous avons préféré adopter une échelle, commode, qui ne correspond pas à des valeurs de sensibilité: en ordonnées, nous portons la hauteur du signal ( $y$  en mm) pour une échelle d'enregistrement de  $10 \mu\text{V mm}^{-1}$  et une intensité de courant d'effet Joule de  $10 \text{ mA}$ .

Quels que soient le solvant et le programme de température, on obtient la même courbe. Dans un intervalle de température assez large, on peut considérer que la sensibilité diminue linéairement quand la température augmente. On trouve, comme équation de la droite, entre  $50$  et  $200^\circ\text{C}$

$$y = -0,18 \theta + 151$$

avec  $\theta$  en  $^\circ\text{C}$  et  $y$  en mm.

### INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA SENSIBILITE SUR LA MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE

#### Technique d'exploitation des courbes d'AED

Dans la Fig. 3, nous avons représenté le type de courbe d'analyse microcalorimétrique différentielle obtenue quand on étudie, en programmation de température, la décomposition d'un amorceur de réactions radicalaires en solution diluée.

Pour exploiter ces courbes, on trace tout d'abord la ligne de base. On découpe

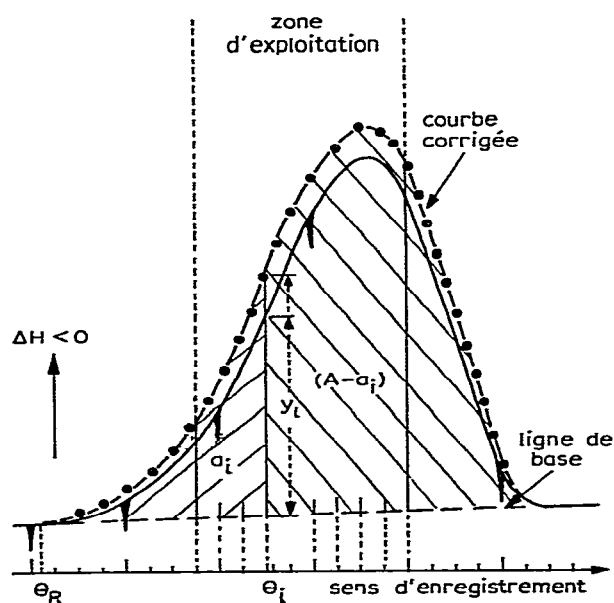


Fig. 3. Courbe d'AED pour la décomposition d'un amorceur radicalaire en solution diluée.

ensuite la surface par des perpendiculaires à l'axe des temps en des points choisis, correspondant à des températures bien définies. Pratiquement, nous avons effectué le découpage tous les 2,5 degrés. La technique que nous avons adoptée est comparable à celle de Borchardt et Daniels<sup>2</sup>; comme eux, nous avons constaté que la zone d'exploitation de la courbe doit être limitée à la partie comprise entre les ordonnées représentant 20% (avant le maximum) et 80 à 90% (après le maximum) de la hauteur totale.

L'exploitation des courbes se poursuit par la mesure, pour chaque température ( $\theta_i$ ), de l'ordonnée  $y_i$  et par la détermination de la surface totale  $A$  sous la courbe et de la surface partielle  $a_i$  jusqu'à la section considérée. Les constantes de vitesse sont calculées à partir de ces valeurs.

### *Correction des courbes enregistrées en AED*

La variation de la sensibilité du calorimètre avec la température peut avoir une incidence sur la détermination des constantes de vitesse. Pour en tenir compte, il faut apporter une modification à la technique d'exploitation des courbes d'AED.

Avant de mesurer les  $y_i$ ,  $A$  et  $a_i$ , la courbe d'AED doit être corrigée, point par point, de manière à obtenir la courbe qui serait enregistrée si la sensibilité ne variait pas.

Il faut, pour chaque courbe d'AED, définir une température de référence ( $\theta_R$ ), pour laquelle on décide que le coefficient de sensibilité ( $c_i$ ) est égal à 1. A une température  $\theta_i$ ,  $c_i$  est le rapport des hauteurs, mesurées sur le diagramme de variation de la sensibilité (Fig. 2), pour  $\theta_R$  et  $\theta_i$  ( $c_i = h_R/h_i$ ). Nous avons décidé de choisir, comme température de référence, celle qui correspond au début de la réaction étudiée. La correction est effectuée point par point en multipliant la hauteur mesurée, pour chaque température, par le coefficient de sensibilité correspondant et en portant la nouvelle hauteur, corrigée, sur le graphique (Fig. 3).

### *Influence de la correction des courbes sur les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse de la décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile*

Notre but étant l'utilisation de l'ensemble microcalorimétrique "Thermanalyse" pour déterminer, en programmation de température, les paramètres cinétiques des décompositions d'amorceurs radicalaires en solutions diluées, il nous fallait mettre au point les conditions opératoires. Pour cela, nous avons choisi, comme modèle, l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Nous avons indiqué, dans la publication précédente<sup>1</sup>, que l'interprétation des résultats des études cinétiques de décomposition des amorceurs radicalaires est souvent délicate car les radicaux libres, issus de la décomposition, peuvent évoluer de différentes manières. En principe, avec l'AIBN le problème des réactions multiples des radicaux ne se pose pas. En effet, son comportement chimique, décrit dans les travaux de Overberger et al.<sup>3</sup> ou ceux de Van Hook et Tobolsky<sup>4</sup>, fait essentiellement intervenir, comme évolution des radicaux libres, leur dimérisation en tétraméthylsuccinonitrile.



Pour chaque vitesse de chauffage, nous avons calculé les constantes de vitesse à différentes températures. Chaque détermination a été effectuée en exploitant les courbes d'AED directement enregistrée et corrigée. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus pour l'une des opérations effectuées à chaque programmation de température.

Son analyse nous amène à formuler plusieurs remarques.

L'AIBN semble se décomposer plus ou moins vite, à une même température, suivant le programme de chauffage. Un tel résultat est difficilement acceptable et dans la publication suivante nous serons amenés à étudier le problème de manière détaillée.

Lorsque nous avons choisi la température de référence permettant de calculer les coefficients de sensibilité servant à corriger les courbes d'AED, nous avons agi de manière totalement arbitraire. Il est évident que, suivant la température choisie comme référence, on obtient des tracés corrigés différents. Il est tout aussi évident, en fonction de la formule utilisée pour calculer les constantes de vitesse, que les valeurs corrigées de ces constantes sont identiques, à une même température, quel que soit le tracé corrigé que l'on utilise.

La différence entre les valeurs de  $k$  corrigées et non corrigées est faible aux petites vitesses de chauffage ( $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  ou  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ ). Elle augmente ensuite et peut être de l'ordre de 10% à  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

On peut comparer les différences observées entre les valeurs de  $k$  corrigées ou non à la précision des mesures effectuées. Comme on ne connaît pas les erreurs de mesure ou d'exploitation des courbes, on considère que l'incertitude sur une constante de vitesse est l'écart maximal observé entre les valeurs obtenues pour cette constante de vitesse lors d'une série d'études de décomposition menées dans des conditions identiques. En effectuant plusieurs fois chaque étude, nous avons observé que les écarts les plus grands ne dépassaient pas 10% de la valeur des  $k$ . Nous pouvons estimer ainsi l'incertitude sur  $k$  à  $\pm 5\%$  au maximum.

La conséquence de cette évaluation de l'incertitude sur les constantes de vitesse est que, dans le cas de la décomposition de l'AIBN, il n'est pas absolument indispensable de corriger les courbes enregistrées pour des programmations de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  ou  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Par contre, la correction nous semble nécessaire dès qu'elle apporte des modifications du même ordre de grandeur que l'incertitude. C'est le cas, avec le microcalorimètre "Thermanalyse" pour des études effectuées à des vitesses de chauffage supérieures à  $2,5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

#### INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA SENSIBILITE SUR LA MESURE DES CHALEURS DE REACTION

Nous avons indiqué, au début de ce mémoire, que la surface d'une courbe d'AED, obtenue par un effet Joule connu, pouvait en principe être utilisée comme référence pour déterminer les enthalpies des processus se déroulant dans les cellules du calorimètre. En fait, les courbes d'AED de ces processus ne peuvent être prises en considération puisque, pendant leur enregistrement, la sensibilité du calorimètre varie.

Seules, les courbes corrigées, correspondant à une sensibilité constante (celle de

la température choisie en référence), peuvent être utilisées pour évaluer les chaleurs de réaction.

C'est la surface sous la courbe corrigée ( $S_c$  en  $\text{mm}^2$ ) qui doit être comparée à la surface de référence.

#### *Valeur de la surface de référence et effet Joule correspondant*

Pour la température de référence choisie, la droite exprimant les variations de la sensibilité avec la température (Fig. 2), donne la hauteur ( $y$  en mm) du signal pour une échelle d'enregistrement de  $10 \mu\text{V mm}^{-1}$  et un effet Joule d'intensité égale à 10 mA.

Si la courbe d'AED étudiée a été tracée avec une échelle d'enregistrement  $e$  (en  $\mu\text{V mm}^{-1}$ ), la hauteur de référence du signal est

$$y_R = y \frac{10}{e} \text{ (en mm)}$$

En prenant une élongation de 1 mm en abscisse, on détermine la surface de référence

$$S_R = y \frac{10}{e} \text{ (en mm}^2\text{)}$$

La valeur des résistances d'étalonnage, indiquée par le constructeur du calorimètre, est  $120 \Omega$  à  $25^\circ\text{C}$ , avec un coefficient de variation avec la température négligeable ( $1,1 \Omega$  pour  $100^\circ$ ). En enregistrant les courbes d'AED lors de la fusion de masses connues de produits dont on connaît l'enthalpie de fusion (acide benzoïque, acide stéarique · · ·) et en comparant les surfaces à celles définies par des courbes correspondant à des effets Joule, nous avons pu vérifier la valeur indiquée. La puissance de l'effet Joule de référence est, dans ces conditions:  $120 \cdot 10^{-4}$  (en W).

Si la vitesse du système enregistreur des courbes est  $r$  (en  $\text{mm sec}^{-1}$ ), l'élongation de 1 mm en abscisse, choisie pour déterminer  $S_R$ , correspond à un temps  $1/r$  (en sec).

La valeur de l'effet Joule de référence est alors

$$\Delta Q_R = \frac{120 \times 10^{-4}}{r} \text{ (en J) soit } \Delta Q_R = \frac{120 \times 10^{-4}}{4,18 r} \text{ (en cal.)}$$

#### *Enthalpie des processus*

La chaleur totale de la réaction étudiée est donnée par

$$\Delta Q = \Delta Q_R \frac{S_c}{S_R} \text{ (en cal.)}$$

Connaissant la concentration molaire ( $C$ ) de la solution étudiée et le volume introduit dans la cellule de mesure ( $v$  en ml), on passe de  $\Delta Q$  à une valeur de l'enthalpie molaire de réaction.



$$\Delta H^0 = \frac{\Delta Q}{Cv} \text{ (en kcal mole}^{-1}\text{)}$$

Il est évident que la remarque que nous avons faite, lors de l'évaluation de la précision sur les constantes de vitesse, s'applique aux chaleurs de réaction. La reproductibilité, entre plusieurs opérations identiques, est de l'ordre de 10% ce qui nous amène à estimer à 10% l'incertitude sur les chaleurs de réaction.

#### CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons pu déterminer la variation de la sensibilité d'un ensemble microcalorimétrique "Thermanalyse" avec la température.

Nous avons montré comment on peut corriger les courbes d'analyse microcalorimétrique différentielle en programmation de température si l'on veut tenir compte de la variation de la sensibilité. La correction des courbes influe souvent de façon notable sur les valeurs calculées pour les constantes de vitesse des réactions étudiées.

Nous avons enfin proposée une méthode de détermination des enthalpies des processus étudiés en programmation de température. Cette méthode, conséquence de celle de correction des courbes d'analyse calorimétrique, repose sur la mesure du coefficient de variation de sensibilité de l'appareil avec la température. C'est cette mesure qui, à notre sens, doit constituer l'étalonnage préalable des calorimètres.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Thermochim Acta*, 30 (1979) 83.
- 2 H. J. Borhardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 3 C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy et H. Shalit, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1661.
- 4 J. P. Van Hook et A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 779.
- 5 K. E. J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 1617.