

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. III. PROBLÈME DE LA NON CORRESPONDANCE ENTRE TEMPÉRATURES MESURÉES ET CONSTANTES DE VITESSE

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

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

Rate constants of the free radical decomposition of AIBN have been determined in different solvents using a differential scanning microcalorimeter at several temperature programmes. They seem to depend on the heating rate; but this is explained by the existence of a difference in temperature between the studied solution and the position at which θ is measured. At low heating rate, there is agreement between real and measured temperatures and, thus, fair correspondence between rate constants and temperatures observed.

RESUME

Les constantes de vitesse de la décomposition de l'AIBN dans différents solvants ont été déterminées par microcalorimétrie différentielle à diverses programmations de température. Elles dépendent, en apparence, de la vitesse de chauffage; mais ceci est expliqué par l'existence d'une différence de température entre la solution étudiée et le point de mesure dans le bloc calorimétrique. On montre, qu'aux basses vitesses de programmation, il y a accord entre températures mesurées et températures réelles et, donc, correspondance entre constantes de vitesse et températures lues.

INTRODUCTION

Dans une publication antérieure¹, nous avons établi que l'ensemble microcalorimétrique "Thermanalyse" pouvait être utilisé, sous certaines conditions, pour déterminer, en programmation de température, les paramètres cinétiques des décompositions d'amorceurs radicalaires. Dans le mémoire précédent², nous avons indiqué comment les constantes de vitesse, calculées à partir des résultats expérimentaux, sont affectées par la variation de la sensibilité du calorimètre avec la température. Nous avons proposé une méthode de correction des courbes d'analyse microcalori-

métrique différentielle non isotherme (AED). Cette méthode a été appliquée à l'étude de la décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) dissous dans le phtalate de di-n-butyle. Dans le tableau des valeurs des constantes de vitesse, dressé pour étudier l'influence de la correction des courbes, nous avons déjà signalé une anomalie: la valeur trouvée pour la constante de vitesse, à une température donnée, semble dépendre de la programmation de température.

Il nous apparaît nécessaire d'analyser ces résultats puisque leur confirmation mettrait en cause la validité des études cinétiques en programmation de température.

Dans ce mémoire, nous proposerons une explication à l'apparente relation entre paramètres cinétiques et vitesse de chauffage. Comme conséquence de cette explication, nous tirerons une condition expérimentale qui devra être respectée lors des déterminations cinétiques en microcalorimétrie non isotherme.

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La technique expérimentale a été décrite dans le mémoire précédent². Avec une solution diluée (0,066 M) d'AIBN dans le phtalate de di-n-butyle, nous avons obtenu, à $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, 1° min^{-1} , $2,5^\circ \text{ min}^{-1}$ et 5° min^{-1} , les constantes de vitesse, corrigées, rassemblées dans le Tableau 1. Rappelons que nous avons pu estimer à $\pm 5\%$ au maximum l'incertitude sur les valeurs de k .

A partir des valeurs du Tableau 1, nous avons tracé les droites (Fig. 1) représentant les variations de $\ln k$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($T =$

TABLEAU 1

$k \times 10^4 \text{ (SEC}^{-1}\text{) CORRIGÉES POUR LA DECOMPOSITION DE L'AIBN DANS LE PHTALATE DE DI-N-BUTYLE (0,066 M)}$

Programme	$0,5^\circ \text{ min}^{-1}$	1° min^{-1}	$2,5^\circ \text{ min}^{-1}$	5° min^{-1}
$\theta \text{ lue } (^\circ\text{C})$				
80	1,0			
82,5	1,5			
85	2,0	1,8		
87,5	2,8	2,7		
90	4,0	4,0	2,9	
92,5	5,4	5,4	4,4	
95	7,4	7,1	5,9	
97,5	10	9,6	8,2	5,0
100	14	13	12	7,0
102,5		17	14	9,8
105		23	21	13
107,5			29	18
110			38	26
112,5				36
115				47

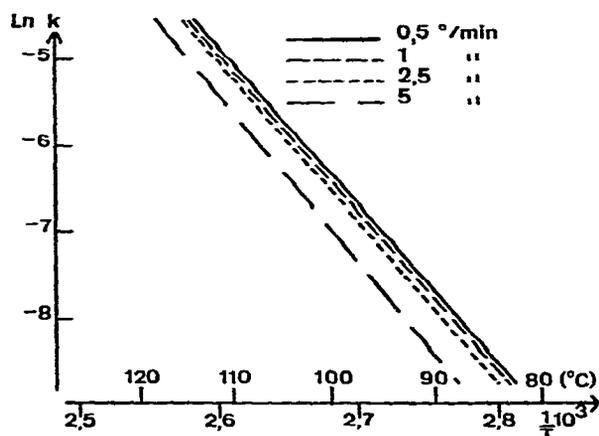


Fig. 1. $\ln k = f(1/T)$ pour AIBN/phtalate de di-n-butyle.

$\theta + 273,15$). Les droites, aussi bien que le tableau, confirment l'observation que nous avons déjà effectuée. L'AIBN semble se décomposer plus ou moins vite, à une même température, suivant le programme de chauffage. Plus celui-ci est lent et plus la constante de vitesse trouvée, pour une température donnée, est élevée.

De par sa définition même, une constante de vitesse ne peut avoir qu'une seule valeur pour une température. Les résultats précédents pourraient donc nous amener à conclure que les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse dépendent de la programmation de température. Nous avons toutefois déjà évoqué¹ les arguments de Simmons et Wendlandt³ ou Garn⁴ qui permettent de penser, qu'au moins pour des solutions diluées, les paramètres cinétiques mesurés par microcalorimétrie en programmation de température sont acceptables quelle que soit cette programmation. Les paramètres cinétiques ne dépendent donc qu'en apparence de la vitesse de chauffage et il faut trouver une autre explication aux résultats observés.

Dans ce but, nous avons remis en question les données du Tableau 1, températures et constantes de vitesse. En fait, la remise en cause n'a porté que sur les constantes de vitesse puisque les températures sont mesurées, quelle que soit la programmation, avec une précision supérieure à 1/2 degré.

Discussion sur la validité des constantes de vitesse mesurées

Les constantes de vitesse reportées dans le Tableau 1 sont calculées à partir des courbes corrigées. Nous avons déjà estimé l'incertitude sur leurs valeurs à moins de $\pm 5\%$. Les différences entre valeurs de k , pour une même température, ne peuvent donc être attribuées à des erreurs expérimentales.

Le seul raisonnement qui pourrait nous amener à conclure que les constantes de vitesse calculées sont inexactes, a trait à la réaction étudiée. Nous avons déjà évoqué¹ la possibilité d'observer plusieurs évolutions, distinctes, des radicaux libres formés lors de la scission d'un amorceur radicalaire. Nous avons indiqué que, dans ce cas, la proportionnalité entre chaleur dégagée et nombre de moles qui réagissent dans l'unité de temps n'est respectée que si les différentes évolutions se font toutes à une

même vitesse, très supérieure à celle de scission de l'amorceur, ou si les enthalpies des différents processus sont voisines. Si l'une, au moins, de ces conditions n'est pas respectée, l'importance relative des diverses évolutions peut varier au cours même des analyses. Il n'est alors plus surprenant de trouver, à une température donnée, des constantes de vitesse différentes suivant la manière dont cette température a été atteinte.

Lorsque nous avons choisi d'étudier la décomposition de l'AIBN², nous nous sommes appuyés sur les travaux de Overberger et al.⁵ ou de Van Hook et Tobolsky⁶.

TABLEAU 2

$k \times 10^4$ (SEC⁻¹) CORRIGÉES POUR LA DÉCOMPOSITION DE L'AIBN DANS L'ADIPATE DE DI-N-OCTYLE (0,066 M)

Programme	0,5° min ⁻¹	1° min ⁻¹	2,5° min ⁻¹	5° min ⁻¹
θ lue (°C)				
80	0,80			
82,5	1,2			
85	1,7	1,6		
87,5	2,3	2,2		
90	3,4	2,9	2,2	
92,5	4,4	4,0	3,1	
95	5,9	5,4	4,3	
97,5	8,1	7,5	6,1	
100	12	11	8,4	
102,5	15	14	11	8,7
105		19	15	12
107,5			20	16
110			26	21
112,5				29
115				39
117,5				50

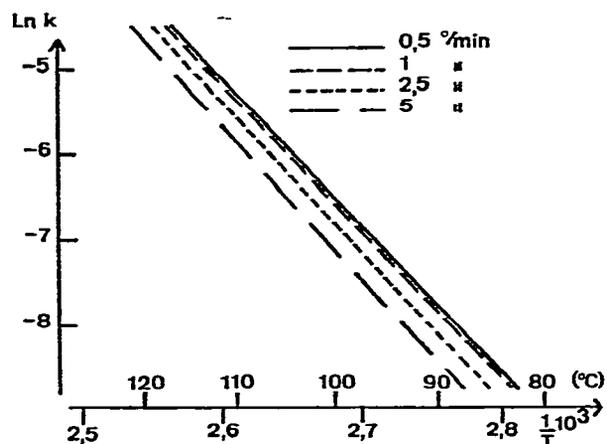
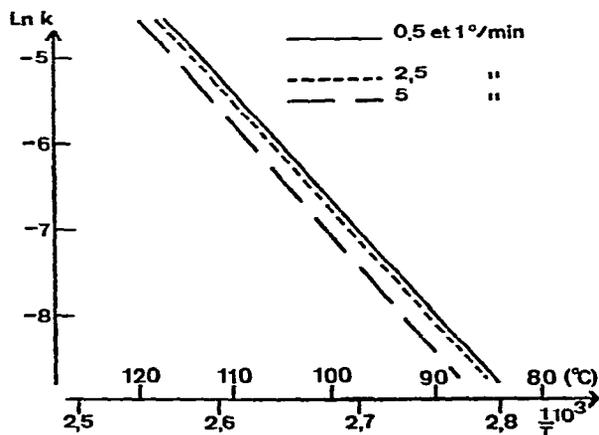


Fig. 2. $\ln k = f(1/T)$ pour AIBN/adipate de di-n-octyle.

TABLEAU 3

 $k \times 10^4$ (SEC⁻¹) CORRIGÉES POUR LA DÉCOMPOSITION DE L'AIBN DANS L'ÉTHÉR DE DIPHENYLE (0,066 M)

Programme	0,5 min ⁻¹	1° min ⁻¹	2,5° min ⁻¹	5° min ⁻¹
θ lue (°C)				
85	1,8			
87,5	2,6			
90	3,7	3,3		
92,5	5,0	4,8		
95	7,0	6,3	5,6	
97,5	9,7	8,9	7,6	
100	13	12	11	7,6
102,5	17	16	14	11
105		23	19	15
107,5			26	19
110			34	26
112,5				33
115				44
117,5				54
120				69

Fig. 3. $\ln k = f(1/T)$ pour AIBN/éther de diphenyle.

Ces auteurs indiquent que le processus est d'ordre 1 et que les radicaux libres subissent, quel que soit le solvant, essentiellement une réaction de couplage en tétraméthylsuccinonitrile. Dans la mesure, toutefois, où ils n'ont pas utilisé le phtalate de di-n-butyle, on peut se demander si, dans ce cas, la réaction de couplage n'est pas concurrencée par diverses interactions entre radicaux libres et solvant.

Faute de pouvoir apporter des preuves de l'existence ou de l'absence de ces interactions, nous avons décidé d'étudier la décomposition de l'AIBN dans différents solvants. Ceux-ci ont été choisis tels que, si des interactions existent, elles soient différentes dans chaque cas. Les molécules comportent ou non des noyaux aromatiques et contiennent ou non des atomes d'hydrogène labiles.

TABLEAU 4

$k \times 10^4$ (SEC⁻¹) CORRIGÉES POUR LA DECOMPOSITION DE L'AIBN DANS L'ETHER DE DIBENZYLE (0,066 M)

Programme	0,5° min ⁻¹	1° min ⁻¹	2,5° min ⁻¹	5° min ⁻¹
θ lue (°C)				
77,5	0,95	1,0		
80	1,3	1,3		
82,5	1,8	1,8		
85	2,5	2,5	2,2	
87,5	3,3	3,4	2,9	
90	4,4	4,3	3,9	
92,5	5,7	5,8	5,2	
95	8,0	8,0	6,8	
97,5		10	9,1	
100		13	13	9,8
102,5		18	17	13
105			23	16
107,5			29	21
110			37	27
112,5			47	34
115				45
117,5				57
120				74
122,5				91
125				115

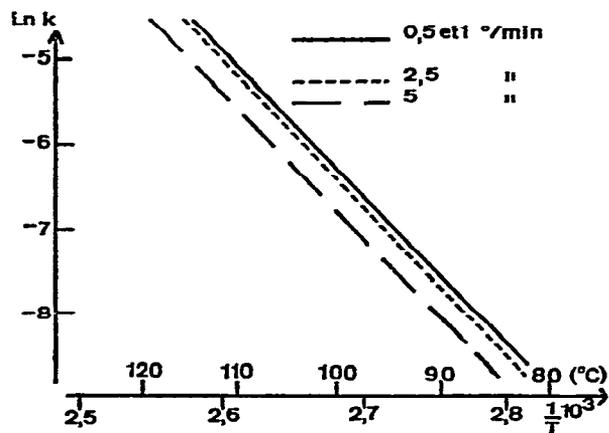


Fig. 4. $\ln k = f(1/T)$ pour AIBN/éther de dibenzyle.

Nous avons effectué des analyses avec l'adipate de di-n-octyle (Tableau 2, Fig. 2), l'éther de diphényle (Tableau 3, Fig. 3), l'éther de dibenzyle (Tableau 4, Fig. 4) et le triisopropylbenzène (Tableau 5, Fig. 5).

L'examen des différents tableaux et figures fait apparaître la même dépendance apparente des constantes de vitesse par rapport à la programmation de température

TABLEAU 5

$k \times 10^4$ (SEC⁻¹) CORRIGÉES POUR LA DECOMPOSITION DE L'AIBN DANS LE TRI-ISOPROPYL-1,3,5-BENZENE (0,066 M)

Programme	0,5° min ⁻¹	1° min ⁻¹	2,5° min ⁻¹	5° min ⁻¹
θ lue (°C)				
80	0,85			
82,5	1,2			
85	1,6	1,5		
87,5	2,3	2,1		
90	3,1	2,9	2,7	
92,5	4,1	4,0	3,7	
95	5,5	5,3	4,8	
97,5	7,2	7,2	6,4	
100	9,5	10	8,7	7,0
102,5	13	14	12	9,1
105		18	16	12
107,5		23	21	15
110			28	20
112,5			37	27
115			47	38
117,5			57	53
120				68

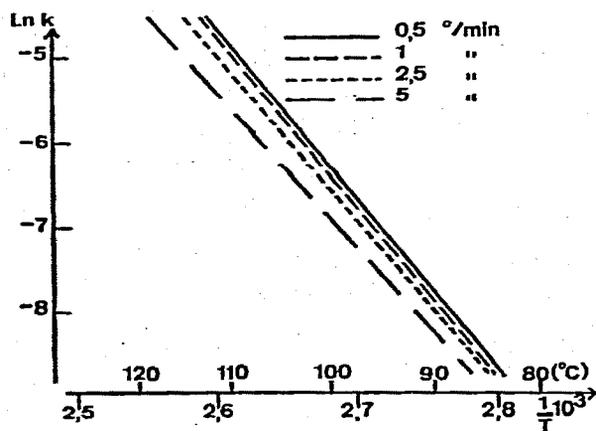


Fig. 5. $\ln k = f(1/T)$ pour AIBN/triisopropyl-1,3,5.

qu'avec le phtalate de di-n-butyle. Les résultats observés ne semblent donc pas être causés par des évolutions inattendues des radicaux libres.

Explication proposée aux résultats observés

Nous sommes arrivés à la conclusion que T et k sont séparément exactes. La seule explication que l'on peut donner à l'inégalité des valeurs trouvées pour k à une même température est alors que l'on n'associe pas chaque valeur de k à la température

qui lui correspond réellement. Ceci revient à dire que la température lue à un instant donné diffère plus ou moins, suivant le programme de chauffage, de la température réelle dans la cellule de mesure à cet instant.

L'existence d'un écart entre les températures de la cellule de mesure et du bloc calorimétrique est, en fait, très légitime si l'on considère la masse importante de l'ensemble et la présence de quantités non négligeables de solvant assez peu conducteur de la chaleur. Une différence de température du même type a d'ailleurs été signalée lors d'études d'analyse enthalpique différentielle portant sur des produits solides pulvérulents^{4, 7}. L'écart ("thermal lag") est expliqué par l'existence de gradients thermiques dans la masse solide.

ESSAI DE JUSTIFICATION DE L'ECART DE TEMPERATURE

L'examen des tableaux ou des groupes de droites ne permet pas a priori de savoir si la température dans la cellule de mesure est supérieure ou inférieure à la température lue. On constate seulement, pour tous les solvants, que les valeurs de k , pour une même température lue, sont plus élevées quand on opère à basse vitesse de chauffage. L'examen des Figs. 1 à 5 montre également que les écarts entre les valeurs de k tendent à diminuer quand on va vers ces basses vitesses de chauffage (les écarts entre les droites donnant $\ln k$ sont de plus en plus petits).

La dernière constatation est importante puisqu'elle nous entraîne à formuler l'hypothèse que les valeurs de k à $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ou 1° min^{-1} , identiques, aux incertitudes près, sont des valeurs limites.

Nous avons comparé celles-ci aux constantes de vitesse à différentes températures, déterminées au cours d'études cinétiques en isotherme. Pour réaliser ces études, nous avons adopté, comme technique, la mesure des volumes d'azote dégagés lors de la décomposition de solutions d'AIBN dans le phtalate de di-*n*-butyle. Les résultats obtenus, consignés dans le Tableau 6, indiquent que les valeurs de k , déterminées à $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ou 1° min^{-1} coïncident avec celles obtenues lors d'études cinétiques "classiques". En conséquence, on peut penser, qu'à $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ou 1° min^{-1} , la température lue coïncide, à chaque instant, avec la température réelle, dans la cellule de mesure.

TABLEAU 6

$k \times 10^4$ (SEC⁻¹) POUR LA DECOMPOSITION DE L'AIBN DANS LE PHTALATE DE DI-*n*-BUTYLE (0,066 M)

Températures (°C)	81	88	96	102	109
Cinétiques en isotherme	0,99	3,8	7,0	18	34
Valeurs déduites de la courbe $\ln k = f(1/T)$ pour 1° min^{-1}	1,10	3,6	7,4	17	38

Comme, d'après les Figs. 1 à 5, les droites à $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ou 1° min^{-1} correspondent aux k les plus grandes, nous sommes amenés à conclure que, pour l'appareil que nous avons utilisé, à un instant donné, la température réelle, dans la cellule de mesure, est égale ou inférieure à la température mesurée. Le retard de la température réelle sur celle mesurée est d'autant plus grand que la programmation est plus rapide.

La résistance du solvant au transfert de la chaleur peut rendre compte de l'existence et du sens de l'écart de température. En raison de cette résistance, le milieu réactionnel met plus longtemps à s'échauffer que les parties métalliques du calorimètre ou que l'air qui entoure les cellules et la sonde de température. Il y a un certain retard de la température au sein de la solution par rapport à la température du calorimètre.

A ce phénomène vient s'ajouter l'influence du gradient de température qui existe à l'intérieur des cellules contenant les solutions. La température est plus élevée au niveau des parois que vers l'axe ce qui implique, qu'à un instant donné, les molécules d'AIBN ne réagissent pas toutes à la même vitesse. Tout se passe comme si la cellule avait à évacuer, à un instant donné, une chaleur de réaction moyenne, inférieure à la chaleur qu'elle aurait à céder si l'ensemble de la solution se trouvait à la même température que la paroi. La constante de vitesse, déterminée à partir de la mesure du flux thermique, a alors une valeur inférieure à celle correspondant à la température lue (plus proche de la température de la paroi de la cellule de mesure).

Notre explication permet de justifier la diminution du retard apparent de la température réelle sur la température lue quand on passe des grandes vitesses de chauffage aux plus petites. Elle justifie aussi l'identité des valeurs de k obtenues en isotherme et à des programmes lents. En effet, c'est surtout aux grandes vitesses de programmation, quand les quantités de chaleur à emmagasiner dans l'unité de temps sont élevées, que des gradients de température importants s'établissent au sein des solutions. La forme et les dimensions des cellules (cylindres de 7 mm de diamètre, 30 mm de hauteur, remplis à moitié) sont telles que, malgré l'absence d'agitation, on peut considérer, pour des programmes de chauffage de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ou 1° min^{-1} , que la température dans les cellules est homogène, à chaque instant. En fait, à ces programmations, on constate que le gradient de température, s'il existe, a une influence inférieure à l'incertitude de détermination sur k .

CONDITION OPERATOIRE SUPPLEMENTAIRE EN CINETIQUE NON ISOTHERME

Quand on constate que les paramètres cinétiques semblent dépendre de la vitesse de chauffage du calorimètre, on peut être tenté de faire intervenir la programmation de température dans les équations donnant les constantes de vitesse.

Dès que l'on explique les résultats observés par un phénomène d'hétérogénéité thermique au sein des solutions étudiées, la validité d'une correction de ce genre devient contestable. En effet, le retard apparent de la température réelle ne dépend qu'indirectement du programme de chauffage; il est lié surtout à la résistance du solvant au transfert de la chaleur et, aussi, à la quantité de chaleur libérée, à chaque

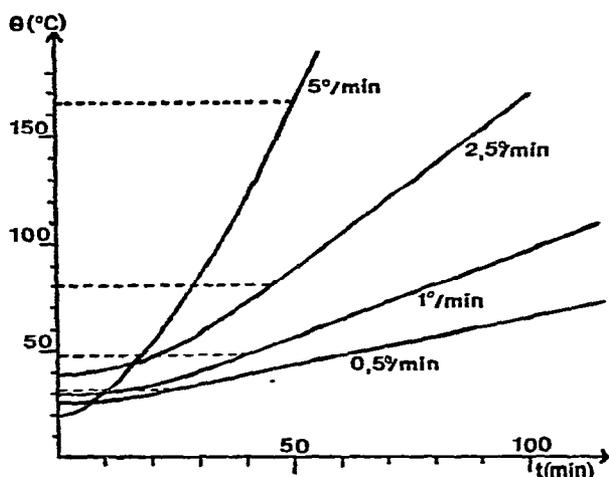


Fig. 6. $\theta = f(t)$ à différents programmes de chauffage.

instant, par la réaction. Ce retard peut donc être différent pour chaque solvant et, avec un solvant donné, pour chaque réaction étudiée. Dans ces conditions, il est impossible de proposer un facteur correctif applicable de façon générale.

L'examen des Figs. 1 à 5 montre que le programme limite, assurant l'homogénéité thermique, est une caractéristique, dans le cas de l'AIBN, du solvant utilisé. Toutefois, en reprenant les tableaux de valeurs de k , on constate que, dans tous les cas, les constantes de vitesse déterminées pour une programmation de 1°min^{-1} correspondent bien aux températures mesurées.

Comme nous nous proposons d'étudier des décompositions d'amorceurs radicalaires, processus dont les enthalpies sont toutes du même ordre de grandeur, nous pensons que nous pouvons adopter une technique expérimentale conduisant, quel que soit le solvant utilisé, à des valeurs correctes des constantes de vitesse à différentes températures. Systématiquement, les analyses seront effectuées à une programmation de température inférieure ou égale à 1°min^{-1} .

Une autre argument justifie d'ailleurs l'adoption d'un programme de température lent dans le cas d'un microcalorimètre à flux tel que l'ensemble "Thermanalyse"; il est lié à la grande inertie du bloc calorimétrique. Comme le calorimètre met du temps à s'échauffer, il existe un écart important entre les températures au niveau des résistances de chauffage et dans la cellule de mesure. Cet écart est d'autant plus grand que la vitesse d'échauffement choisie est plus élevée. En pratique, la montée en température ne devient linéaire qu'au bout d'un temps plus ou moins long suivant le programme de chauffage.

A différentes vitesses de programmation, nous avons enregistré les variations, dans le temps, de la température du bloc calorimétrique. Les résultats, consignés dans la Fig. 6, montrent bien que la montée n'est linéaire dès les basses températures que pour les petites vitesses de programmation (on note d'ailleurs que les montées réelles en température sont un peu plus lentes que celles affichées sur le programmeur de température de l'appareil).

CONCLUSIONS

Lors de l'étude cinétique par microcalorimétrie différentielle non isotherme de la décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile dissous dans différents solvants, nous avons constaté que les constantes de vitesse trouvées pour chaque température semblent dépendre du programme de chauffage.

En fait, la dépendance n'est qu'apparente et nous avons montré que les résultats observés sont liés au fait, qu'aux programmes rapides, on est amené à associer à chaque constante de vitesse évaluée une température trop forte. C'est à cause de l'inertie thermique que la température dans la cellule de mesure est inférieure, à chaque instant, à la température donnée par la sonde de mesure.

Dans la mesure où les écarts entre valeurs de k à une même température sont liés au solvant ou à la réaction étudiée, il ne semble pas possible de trouver une technique de correction faisant intervenir la programmation de température. Par contre, nous avons constaté que les constantes de vitesse déterminées à des programmes inférieurs ou égaux à 1° min^{-1} sont les mêmes que celles mesurées en cinétique isotherme. Ceci nous a amenés à définir une condition expérimentale qui vient s'ajouter à la nécessité d'opérer en solution diluée pour mesurer les paramètres cinétiques de décomposition d'initiateurs radicalaires. Avec le microcalorimètre "Thermanalyse", pour les solvants mentionnés, la vitesse de programmation ne doit pas dépasser 1° min^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 2 B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 93.
- 3 E. L. Simmons et W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 498.
- 4 P. D. Garn, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3 (1972) 65.
- 5 C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy et H. Shalit, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2661.
- 6 J. P. Van Hook et A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 779.
- 7 W. E. Garner (Ed.), *Chemistry of the Solid State*, Academic Press, New York, 1955.