

DETERMINATIONS CINETIQUES PAR ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE. XIII. DECOMPOSITION, CATALYSEE PAR L'ETHYL-2 HEXANOATE DE CUIVRE, DU PERBENZOATE DE *t*-BUTYLE EN SOLUTION

A. RAHARISOA, C. FILLIATRE et J.J. VILLENAVE*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 33405 Talence-Cédex (France)

(Reçu le 5 novembre 1981)

ABSTRACT

The kinetic study of the decomposition of *tert*-butyl peroxybenzoate in the presence of copper 2-ethyl hexanoate as a catalyst was performed using differential scanning microcalorimetry. The experimental data were obtained at several initial concentrations of peroxyester and their analysis led to the rate law of the slowest (governing) step of the whole process. The form of this rate law, which is of the Michaelis–Menten equation type often used in enzymology, leads to the conclusion that the decomposition proceeds via a peroxyester–metal salt intermediate complex. As for the peroxybenzoate stability, it is obvious that it is strongly lowered in the presence of the copper salt; the reaction half time at 125°C is lowered from 1 h to 1 s.

RESUME

La cinétique de décomposition du perbenzoate de *t*-butyle catalysée par l'éthyl-2 hexanoate de cuivre a été étudiée par analyse microcalorimétrique différentielle. L'analyse des données expérimentales obtenues en opérant à plusieurs concentrations initiales en perester a conduit à la loi de vitesse de la phase cinétiquement déterminante de l'ensemble du processus. La forme de cette loi, du type de l'équation de Michaelis–Menten rencontrée surtout en catalyse enzymatique, permet de conclure que la décomposition fait intervenir un complexe intermédiaire perester–sel métallique. En ce qui concerne la stabilité du perbenzoate, on se rend compte qu'elle est très fortement abaissée en présence du sel métallique; la durée de demi-décomposition à 125°C passe de 1 h à 1 s.

INTRODUCTION

A différentes reprises [1], nous avons eu l'occasion de préciser que, si les conditions dans lesquelles elle peut être mise en oeuvre sont remplies [2,3],

* Auteur à qui toute correspondance pourra être adressée.

l'analyse microcalorimétrique différentielle (AMD) constitue une technique particulièrement commode d'étude de la cinétique de réactions en solution. L'un de ses avantages est de fournir, en une seule expérience, une série de paramètres cinétiques correspondant à différentes températures donnant ainsi directement accès aux paramètres d'activation des processus envisagés.

Au cours d'une étude sur la thermolyse du peroxyde de benzoyle en solution [4], nous avons pu mettre en évidence une autre caractéristique de l'AMD: à chaque instant t_j , correspondant à une température θ_j bien déterminée, la vitesse de la réaction est donnée par le produit de la concentration instantanée C_j de la solution par un facteur z_j .

$$-(dC/dt)_j = r_j = C_j z_j \quad (1)$$

L'intérêt est que C_j et z_j peuvent être calculés, à chaque instant t_j , à partir des données expérimentales et de paramètres mesurés sur la courbe d'AMD obtenue [h_j , amplitude du signal à θ_j , correspondant à $(dH/dt)_j$, quantité de chaleur émise dans l'unité de temps; A , aire totale sous-tendue par la courbe d'AMD correspondant à la chaleur globale de réaction; a_j , aire partielle correspondant à la chaleur du processus jusqu'à t_j].

$$C_j = \frac{C_0}{1 + \gamma(\theta_j - \theta_0)} \cdot \frac{A - a_j}{A} \quad (2)$$

$$z_j = \frac{h_j}{A - a_j} \quad (3)$$

(C_0 , concentration initiale, et C_j en mole l^{-1} ; γ , coefficient de dilatation du solvant, en $^{\circ}C^{-1}$; θ_0 et θ_j , en $^{\circ}C$; h_j , en mm; A et a_j , en mm s; z_j , en s^{-1}).

A partir de l'eqn. (1), des études cinétiques très complètes peuvent être menées avec, pour seule contrainte expérimentale, la nécessité d'effectuer des analyses à plusieurs concentrations initiales en réactif. C'est ainsi qu'en plus des constantes de vitesse à différentes températures, on peut obtenir l'ordre de réaction même si celui-ci n'a pas une valeur entière. Avec le peroxyde de benzoyle ou d'autres composés du même type [4,5], nous avons même pu déterminer les paramètres d'équations de vitesse complexes du type

$$(-dC/dt)_j = (k_d)_j \cdot C_j + (k_i)_j \cdot C_j^x \quad (4)$$

caractéristiques de la superposition de la décomposition spontanée (k_d et ordre 1) et de la décomposition induite par des radicaux libres (k_i et ordre x dépendant, en particulier, des radicaux impliqués).

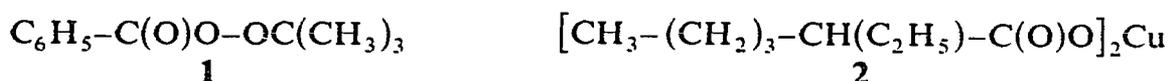
Les possibilités d'études cinétiques offertes par l'AMD nous ont amenés à envisager l'application de cette technique dans le domaine des processus catalytiques. Dans le cas de la décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de stéarate de cuivre [6], nous avons tiré des résultats expérimentaux aussi bien la loi de vitesse que les paramètres cinétiques et d'activation correspondants. Cherchant ensuite des conditions générales d'étude, nous

nous sommes intéressés au perbenzoate de *t*-butyle, **1**, peroxyde dont la décomposition catalysée par les sels de cuivre a fait l'objet de nombreuses recherches [7]. Comme catalyseur, nous avons choisi l'éthyl-2 hexanoate de cuivre, **2** (EtHex)₂Cu, qui présente une solubilité satisfaisante dans le phtalate de *n*-butyle (PDB), solvant très fréquemment utilisé en AMD.

Dans le présent mémoire, nous voulons montrer qu'une étude cinétique complète reste possible pour le système choisi et que, même, une extension des possibilités de l'AMD peut être envisagée. La loi de vitesse trouvée correspond, en effet, à l'équation proposée par Michaelis et Menten dans le cas des processus de catalyse enzymatique.

CARACTERISTIQUES "CHIMIQUES" DU PROCESSUS ETUDIE

En solution dans le PDB et en présence d'éthyl-2 hexanoate de cuivre, **2**, les principaux produits correspondant à la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle, **1**, sont, d'une part, le *t*-butanol et l'acétone provenant de l'évolution du radical *t*-butoxyle, et d'autre part, l'acide benzoïque et le benzène issus du groupe benzyloxy.



Pour des réactions étudiées en isotherme à différentes températures et avec diverses concentrations en perester ou en catalyseur, on se rend compte que les proportions relatives des produits de décomposition restent pratiquement constantes (*t*-butanol 35%; acétone 15%; acide benzoïque 45%; benzène 5%). Ceci permet de penser que les évolutions des fragments issus de la décomposition ne dépendent ni des concentrations ni de la température. Ainsi, les conditions nécessaires pour que les études cinétiques par AMD puissent avoir un sens sont remplies.

Une confirmation de l'indépendance du déroulement "chimique" du processus vis-à-vis des conditions opératoires est donnée par le fait que, sauf pour les solutions extrêmement diluées en catalyseur, nous avons trouvé la même enthalpie globale de réaction ($\Delta H = 55 \pm 3 \text{ kcal mole}^{-1}$) lors des diverses analyses réalisées. On doit d'ailleurs noter une différence avec la décomposition non catalysée du perbenzoate **1** dans le PDB pour laquelle ΔH est de l'ordre de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ [8].

DONNEES EXPERIMENTALES

Dans le Tableau 1, nous avons rassemblé les valeurs, à plusieurs températures, de M_j , C_j et z_j pour des analyses réalisées à différentes concentrations initiales C_0 en perbenzoate **1**.

TABLEAU I

Données cinétiques expérimentales de la décomposition de **1** catalysée par (EtHex)₂Cu

θ (°C)	M^a	M_0^a																
115	40,8	44,3	C ^b ₀	0,050	0,104	0,147	0,21	0,25	0,30	0,35								
			C ^b	0,039	0,078	0,115	0,162	0,20	0,24	0,28								
			z ^c	2,8	2,8	2,8	2,6	2,5	2,4	2,4								
117,5	40,7		C ^b	0,037	0,073	0,108	0,152	0,194	0,22	0,26								
			z ^c	3,9	3,9	3,7	3,5	3,3	3,2	3,1								
120	40,6		C ^b	0,034	0,067	0,099	0,140	0,181	0,21	0,25								
			z ^c	5,6	5,4	5,0	4,8	4,5	4,3	4,2								
122,5	40,6		C ^b	0,030	0,059	0,089	0,127	0,164	0,191	0,23								
			z ^c	7,8	7,5	6,7	6,3	5,8	5,7	5,5								
125	40,5		C ^b	0,025	0,051	0,078	0,110	0,144	0,170	0,20								
			z ^c	10,9	10,1	8,8	8,5	8,0	7,6	7,4								
127,5	40,4		C ^b	0,020	0,040	0,064	0,092	0,122	0,144	0,171								
			z ^c	15,3	14,1	12,0	11,5	10,7	10,2	9,9								
130	40,3		C ^b	0,014	0,030	0,058	0,072	0,097	0,116	0,135								
			z ^c	22	19,4	16,9	15,9	14,7	14,1	13,9								
132,5	40,2		C ^b	0,009	0,019	0,033	0,050	0,071	0,084	0,100								
			z ^c	32	27	24	22	20	19,7	19								

^a M_0 et M en 10^{-5} mole l^{-1} .^b C_0 et C en mole l^{-1} .^c z en 10^{-4} s⁻¹.

M_j (mole l^{-1}) est la concentration en sel métallique à t_j et, donc, à θ_j . Bien que la concentration en catalyseur soit constante par hypothèse, M_j dépend de la concentration initiale M_0 mais aussi de la température en raison de la dilatation du solvant.

$$M_j = \frac{M_0}{1 + \gamma(\theta_j - \theta_0)} \quad (5)$$

Nous avons retenu les valeurs correspondant à des concentrations initiales en perester C_0 comprises entre 0,05 et 0,35 mole l^{-1} . Pour des concentrations inférieures, les courbes d'AMD obtenues sont difficilement exploitables alors qu'au-dessus de 0,35 M, les processus sont exagérément accélérés par suite de l'intervention de phénomènes secondaires tels que la décomposition induite du perester par des radicaux libres.

En ce qui concerne le sel métallique, nous avons retenu les valeurs correspondant à une teneur initiale de l'ordre de 5×10^{-4} mole l^{-1} . Nous avons en effet noté que, pour une concentration inférieure à 10^{-4} mole l^{-1} , la part de décomposition thermique spontanée du perester n'est pas négligeable et que, dès que M_0 atteint 10^{-3} mole l^{-1} , les proportions relatives de perbenzoate et de sel de cuivre ne sont plus, surtout pour les C_j les plus basses, compatibles avec des systèmes catalytiques.

La première constatation que l'on peut faire en examinant le Tableau I est qu'à chaque température, z_j dépend de C_0 . Ceci signifie que la loi de vitesse n'a pas une expression simple et qu'en particulier, la cinétique n'est pas du premier ordre en perbenzoate (dans ce cas, z_j serait une véritable constante de vitesse et ne dépendrait pas de C_0).

Une autre constatation, plus inhabituelle, est que z_j diminue quand C_0 augmente. Nous allons voir que ce phénomène est la simple traduction d'un ordre de réaction en perester inférieur à 1. Il n'en reste pas moins que nous ne l'avons jamais constaté jusqu'ici, l'augmentation de z_j avec C_0 étant beaucoup plus fréquente lors de la thermolyse des composés peroxydiques en solution.

ANALYSE DES DONNEES

Loi de vitesse générale

Pour une réaction faisant intervenir deux partenaires (perbenzoate et sel métallique), on peut a priori penser que la loi de vitesse est de la forme

$$-dC/dt = k_m C^c M^m \quad (6)$$

En reprenant l'éqn. (1), caractéristique de l'AMD, on a, à chaque température

$$z_j C_j = (k_m)_j C_j^c M_j^m \quad (7)$$

ou

$$\ln z_j = (c - 1) \ln C_j + m \ln M_j + \ln(k_m)_j \quad (8)$$

Pour une concentration initiale en catalyseur constante, l'étude des variations de $\ln z_j$ en fonction de $\ln C_j$ permet d'obtenir l'ordre (en fait $c - 1$) par rapport au perbenzoate: l'éqn. (8) est, en effet, de la forme

$$\ln z_j = (c - 1) \ln C_j + \text{cte} \quad (9)$$

Si l'on considère l'éqn. (9), on se rend compte qu'il suffit que c soit inférieur à 1 pour que la pente de la droite soit négative c'est-à-dire pour que $\ln z_j$ et, donc, z_j diminue quand $\ln C_j$ et, donc, C_0 augmente.

A partir des résultats du Tableau 1, nous avons trouvé $c = 0,80 \pm 0,05$ à toutes les températures envisagées. Une telle valeur confirme que, lors de la décomposition catalysée du perbenzoate 1, il n'y a pas superposition d'un processus thermique spontané (d'ordre 1); comme dans le cas des décompositions à la fois spontanée et induite [4.5], l'ordre serait alors supérieur à 1.

Pour poursuivre l'analyse cinétique, il faudrait disposer de résultats expérimentaux à C_0 constante et M_0 variable. En fait, indépendamment des limites assez étroites entre lesquelles on est obligé de maintenir M_0 , limites que nous avons déjà évoquées, on se heurte à une difficulté supplémentaire constituée par le fait que, C_j dépendant de M_j , on n'a pas exactement une relation linéaire entre $\ln z_j$ et $\ln M_j$. Un calcul par approximations nous a cependant donné, pour toutes les températures envisagées $m = 0,7 \pm 0,1$.

Ainsi, la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle en présence d'éthyl-2 hexanoate de cuivre peut être décrite par la loi de vitesse générale

$$-dC/dt = k_m C^{0.8} M^{0.7}$$

Nous n'avons pas déterminé les constantes $(k_m)_j$ car les ordres de réaction non-entiers en perester ou en sel métallique indiquent que la loi de vitesse trouvée traduit un processus global et pas une étape élémentaire; dans ces conditions, la valeur de la constante de vitesse n'a pas grande signification. Du reste, nous nous sommes d'autant moins préoccupés de la loi de vitesse générale qu'une autre approche mathématique nous a conduit à des résultats plus intéressants.

Mécanisme séquentiel de décomposition du perester

Pour déterminer la loi de vitesse dans le cas des décompositions spontanée et induite de peroxydes, la méthode que nous avons utilisée [4] consistait à formuler des hypothèses sur le mécanisme réactionnel (à partir des données de l'analyse "chimique"), à déduire les lois de vitesse "théoriques" correspondant aux mécanismes possibles et à rechercher la loi "théorique" en accord avec celle "expérimentale" obtenue en analysant les courbes d'AMD. Nous avons décidé d'adopter une démarche analogue dans le cas de la décomposition catalysée du perbenzoate de *t*-butyle.

Un schéma réactionnel souvent admis [9] fait intervenir des séquences de trois phases de réaction:

réduction du perester par le sel métallique au degré d'oxydation $(n - 1)$ avec scission de la liaison peroxydique donnant un composé du métal au degré d'oxydation n et des radicaux libres;

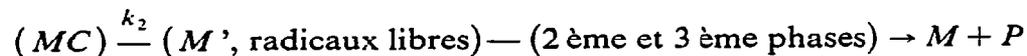
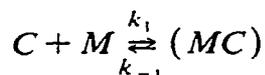
réaction de ces radicaux libres, par exemple avec le solvant, conduisant à d'autres radicaux;

oxydation de ces derniers avec formation des produits et régénération du sel métallique au degré d'oxydation $(n - 1)$.

Quand on opère, comme nous le faisons, avec un sel cuivrique, on constate qu'il est nécessaire d'attendre la formation de radicaux, par exemple à la suite de la décomposition thermique d'une faible partie du perester, pour que le processus séquentiel puisse s'établir. Ceci peut expliquer l'existence d'une période d'induction, signalée par de nombreux auteurs [9], lors des décompositions de composés peroxydiques catalysées par des sels métalliques. Quoiqu'il en soit, on peut considérer que, dans le mécanisme précédent, les deux dernières phases qui font intervenir des radicaux libres sont des processus rapides et que l'étape cinétiquement déterminante est la réduction, suivie de la décomposition, du perester. C'est à elle que nous nous sommes intéressés.

Pour définir l'interaction perester-sel métallique, on peut admettre une analogie avec la décomposition catalysée d'hydroperoxydes [10]. Dans ce cas, il y a formation, dans un premier temps, d'un complexe "peroxyde-sel métallique" puis évolution de ce complexe, soit pour redonner les réactifs initiaux, soit pour former les produits (avec les peresters, ces "produits" seraient le sel métallique au degré d'oxydation n et des radicaux libres mais, comme on admet que les phases de réaction auxquelles participent ces derniers sont très rapides, ce sont, en fait les produits finals et le catalyseur régénéré).

En désignant par C , M , (MC) et P aussi bien les concentrations respectives en perbenzoate, sel métallique, complexe intermédiaire et produits que les composés eux-mêmes, on peut écrire le mécanisme sous la forme



La vitesse d'apparition des produits et, donc, la vitesse de réaction est donnée par

$$r = k_2(MC) \tag{10}$$

Comme il n'y a pas accumulation de l'intermédiaire (MC) , on se trouve dans l'hypothèse d'une concentration quasi-stationnaire en celui-ci; on peut alors exprimer l'égalité des vitesses de formation et disparition de (MC)

$$k_1 MC = (k_{-1} + k_2)(MC) \quad (11)$$

Si M_0 est la concentration initiale en sel métallique, le bilan massique en catalyseur s'écrit, à chaque instant

$$M + (MC) = M_0 \quad (12)$$

Dans ces conditions, l'éqn. (11) devient

$$k_1 M_0 C - k_1 (MC) C = (k_2 + k_{-1})(MC) \quad (13)$$

soit

$$(MC) = \frac{k_1 M_0 C}{k_2 + k_{-1} + k_1 C} = \frac{M_0}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 C} + 1} = \frac{M_0}{1 + K_M/C}$$

en posant $(k_2 + k_{-1})/k_1 = K_M$

L'expression de la vitesse de réaction est alors

$$r = \frac{k_2 M_0}{1 + K_M/C} \quad (14)$$

Cette expression est analogue à l'équation proposée par Michaelis et Menten [11] pour les processus de catalyse enzymatique qui font, eux-aussi intervenir, la formation de complexes intermédiaires.

Si l'on reprend maintenant l'éqn. (1), donnant l'expression de la vitesse en AMD, on va écrire, à chaque température θ_j ,

$$r_j = C_j z_j = \frac{(k_2)_j M_0}{1 + (K_M)_j / C_j} \quad (15)$$

soit

$$C_j = [(k_2)_j M_0] \frac{1}{z_j} - (K_M)_j \quad (16)$$

Suivant l'éqn. (16), on se rend compte que, si l'hypothèse sur le mécanisme réactionnel est vérifiée, les variations de C_j en fonction de $1/z_j$ doivent donner, à chaque température, une droite de pente égale à $(k_2)_j M_0$ et d'ordonnée à l'origine égale à la constante de Michaelis $(K_M)_j$.

Avec les résultats consignés dans le Tableau I, nous avons trouvé des variations linéaires de C_j en $f(1/z_j)$. Ceci nous autorise à penser que la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle en présence d'éthyl-2 hexanoate de cuivre pourrait faire intervenir, dans la phase cinétiquement déterminante du mécanisme séquentiel de réaction, la formation d'un complexe intermédiaire "perester-sel métallique".

Signification des résultats obtenus

Les coefficients directeurs des droites $C_j = f(1/z_j)$ nous ont donné les constantes de vitesse k_2 et les constantes de Michaelis rapportées dans le

TABLEAU 2

Paramètres "cinétiques" de la décomposition du complexe perester-sel métallique pour $M_0 = 44 \times 10^{-5}$ M et C_0 de 0,050 à 0,35 M

θ (°C)	115	117,5	120	122,5	125	127,5	130
k_2^a	0,73	0,76	0,80	0,85	0,97	1	1,08
K_M	0,97	0,73	0,55	0,41	0,34	0,25	0,19

^a k_2 en s^{-1} .

Tableau 2. Par régression linéaire des valeurs de $\ln k_2$ par rapport à celles de l'inverse de la température absolue $1/T$ [12], nous avons d'autre part obtenu les paramètres d'activation de la phase d'évolution du complexe perester-sel métallique. Ces paramètres sont consignés dans le Tableau 3.

Dans le Tableau 2, nous n'avons pas fait figurer les valeurs de $k_2 M_0$ qui correspondraient à la vitesse maximale atteinte, selon l'éqn. (15), pour une concentration infinie en substrat. Cette donnée, utilisée en enzymologie [13], n'aurait que peu d'intérêt dans le cas des amorceurs radicalaires où des phénomènes autres que la décomposition catalysée interviennent dès que les concentrations dépassent 0,5 à 1 mole l^{-1} .

Il nous est apparu, par contre, que les constantes de vitesse k_2 de la décomposition du complexe perester-sel métallique pouvaient être utilisées pour caractériser l'ensemble du processus catalytique. En effet, nous avons déjà souligné que cette décomposition est la phase cinétiquement déterminante de l'ensemble des processus conduisant du complexe aux produits de réaction. De plus, les valeurs de K_M [$K_M = (k_2 + k_{-1})/k_1$] inférieures à 1

TABLEAU 3

Paramètres d'activation de la décomposition du complexe perester-sel métallique

	θ (°C)				
	100	110	120	130	140
ΔH^\ddagger^a	6,9 ± 0,6	6,9 ± 0,6	6,9 ± 0,6	6,8 ± 0,6	6,8 ± 0,6
ΔS^\ddagger^b	-42 ± 1,5	-42 ± 1,5	-42,1 ± 1,5	-42,1 ± 1,5	-42,2 ± 1,5
ΔG^\ddagger^a	22,6	23,0	23,4	23,8	24,2
E_a^a	7,6 ± 0,6 kcal mole ⁻¹				
$\ln Z$	9,6 ± 0,7				

^a ΔH^\ddagger et ΔG^\ddagger en kcal mole⁻¹.

^b ΔS^\ddagger en cal mole⁻¹ K⁻¹.

indiquent que k_2 est inférieure à k_1 et, donc, que c'est bien la dissociation du complexe qui gouverne l'ensemble de la réaction.

En ce qui concerne la constante de Michaelis, on peut préciser qu'en catalyse enzymatique, on considère que la valeur de $1/K_M$ traduit l'affinité de l'enzyme pour le substrat. Dans le cas des peresters, les valeurs de K_M sont faibles à basse température et augmentent, quand celle-ci s'élève; nous n'en déduirons cependant pas que l'éthyl-2 hexanoate de cuivre a une faible affinité pour le perester, les chiffres obtenus ne pouvant, à notre sens, prendre une signification plus précise que lorsque nous disposerons du même type de données pour différents systèmes perester-sel métallique.

Paramètres d'activation de la décomposition

L'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger calculée, à chaque température, directement à partir de k_2 constitue une bonne évaluation de la "facilité" de la décomposition et, donc, de la stabilité du perester dans les conditions où nous l'avons placé.

Une première constatation qui doit être faite est qu'une valeur de ΔG^\ddagger égale à 23,6 kcal mole⁻¹ à 125°C est bien caractéristique d'un processus catalytique. A titre de comparaison, ΔG_{125}^\ddagger dans le cas de la décomposition thermique du perbenzoate de *t*-butyle est égale à 30,5 kcal mole⁻¹ [8] ce qui correspond à une durée de demi-réaction de 1 h à 125°C (en présence d'éthyl-2 hexanoate de cuivre, $t_{1/2} = 1$ s).

Une seconde constatation est que contrairement à ce que nous avons fréquemment observé, ΔG^\ddagger varie beaucoup avec la température. Il n'est pas possible de caractériser la décomposition catalysée par une valeur de ΔG^\ddagger valable, à 0,1 ou 0,2 kcal mole⁻¹ près, dans un domaine de température de quelques dizaines de degrés.

Pour ce qui est de l'énergie d'activation (E_a), nous pouvons constater qu'elle est très faible mais nous ne proposerons aucune interprétation pas plus qu'à la valeur négative élevée de l'entropie d'activation (ΔS^\ddagger). Ici aussi, nous pensons que ces données trouveront leur utilité lorsque nous aurons divers systèmes catalytiques à comparer entre eux.

CONCLUSIONS

A travers l'étude de la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle catalysée par l'éthyl-2 hexanoate de cuivre, nous avons pu mettre en évidence une nouvelle voie d'application de l'AMD dans les études de cinétique de réactions en phase homogène. L'analyse mathématique des données expérimentales nous a en effet amenés à conclure que celles-ci sont en accord avec une loi de vitesse du type Michaelis-Menten, analogue à celle invoquée en enzymologie; en faisant appel aux particularités "habituelles" de l'AMD, les

paramètres cinétiques et la constante de Michaelis qui interviennent dans la loi de vitesse ont été déterminés à plusieurs températures ce qui a permis d'accéder aux paramètres d'activation caractéristiques du processus réactionnel.

L'application de l'AMD aux décompositions catalysées de peroxydes paraît ouvrir une voie intéressante puisque la possibilité d'obtenir dans de bonnes conditions de rapidité mais aussi de reproductibilité, un grand nombre d'informations cinétiques permet d'envisager la mise en place d'une méthodologie non-empirique de comparaison de l'efficacité des catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.P. Tarassova, J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, Bull. Soc. Chim. Fr., Part II (1981) 261.
- 2 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, Thermochem. Acta, 30 (1979) 83.
- 3 P.C. Gravelle, Conférence, XIème Journées de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Barcelone, Espagne, 5 juin 1980.
- 4 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, Thermochem. Acta, 43 (1981) 339.
- 5 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et N.P. Tarassova, Bull. Soc. Chim. Fr., Part II (1981) 268.
- 6 J.J. Villenave, J.P. Bop, C. Filliatre et B. Maillard, Revue Journées Cal. Anal. Therm., XII (1981) AC 81.
- 7 L.A. Singer, in D. Swern (Ed.), Organic Peroxides, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1970, p.299 et références citées.
- 8 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, Thermochem. Acta, 39 (1980) 215.
- 9 J.K. Kochi, Tetrahedron, 18 (1962) 483.
- 10 N. Émanuel et D. Knorre, Cinétique Chimique, Mir, Moscou, 1975, p. 299 et références citées.
- 11 L. Michaelis et M.L. Menten, Biochem. Z., 49 (1913) 333.
- 12 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, Comput. Chem., 3 (1979) 101.
- 13 G. Gachelin, dans Encyclopedia Universalis, France, Vol. 6, 2nd edn., 1976, p. 316.