

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. X. DECOMPOSITIONS SIMULTANÉES SPONTANÉE ET INDUITE DU PEROXYDE DE BENZOÏLE EN SOLUTION

J.P. BOP, 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 30 juillet 1980)

ABSTRACT

The kinetics of the thermal decomposition of benzoyl peroxide in dibutyl phthalate solvent were studied by differential scanning microcalorimetry. Mathematical treatment of the enthalpimetric curves obtained for several different initial concentrations led to

$$-dC/dt = k_a C + k_1 C^2$$

as an experimental rate law. From the kinetic studies and analysis of the products of some isothermal decompositions a reaction mechanism was proposed. Both spontaneous and radical induced decompositions were found to occur; their rate constants and activation parameters were easily computed from the results of the non-isothermal kinetic determinations.

RESUME

La cinétique de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans le phtalate de dibutyle a été étudiée par analyse microcalorimétrique différentielle. Le traitement mathématique des courbes d'analyse obtenues pour diverses concentrations initiales a permis de montrer que la loi de vitesse est de la forme

$$-dC/dt = k_a C + k_1 C^2$$

les différents paramètres cinétiques ont alors été calculés à partir des données expérimentales. Un mécanisme réactionnel faisant intervenir les décompositions du peroxyde à la fois spontanée et induite par les radicaux libres a été proposé d'après les résultats des études cinétiques et ceux des analyses des produits de thermolyses réalisées en isotherme.

INTRODUCTION

Les méthodes traditionnelles d'étude de la cinétique de réactions chimiques en solution demandent, en général, beaucoup de temps et donnent, souvent après des analyses chimiques ou spectroscopiques délicates, des résultats peu nombreux et d'une précision limitée. On comprend alors l'attrait que peuvent exercer les techniques faisant appel, comme l'analyse microcalorimétrique différentielle (AMD), à la programmation de température; celles-ci sont capables de fournir, à chaque étude, des séries de con-

stantes de vitesse donnant ainsi la possibilité de déterminer rapidement les paramètres d'activation des réactions envisagées.

Il faut cependant rester conscient que la mise en oeuvre des techniques non-isothermes pose de multiples problèmes. C'est ainsi que la théorie très complète formulée par Borchardt et Daniels [1] pour l'analyse thermique différentielle ou l'AMD n'est valable, en toute rigueur, que dans un nombre très limité de cas pour lesquels des conditions extrêmement strictes sont respectées [2].

Dans des mémoires préliminaires [3-5], nous avons proposé un certain nombre de solutions aux problèmes posés par les déterminations cinétiques sur la thermolyse des amorceurs de réactions radicalaires. Nous sommes arrivés à la conclusion, qu'en solution diluée, ce type de réaction est susceptible de remplir les conditions dans lesquelles la théorie de Borchardt et Daniels est applicable. Par la suite, nous avons effectué plusieurs séries de déterminations [6-10] en nous limitant à des solutions très diluées (concentrations inférieures à 0,1 M) pour lesquelles nous admettions que les processus suivaient des cinétiques simples (du premier ordre).

On sait toutefois que la thermolyse de certains amorceurs radicalaires peut être notablement accélérée, à des concentrations un peu plus élevées, par le phénomène de décomposition induite par les radicaux libres. Le processus global n'est alors plus du premier ordre et l'exploitation mathématique des données expérimentales devient difficile.

Dans ce mémoire, nous voulons montrer que l'AMD permet de déterminer la loi de vitesse ainsi que les paramètres cinétiques et d'activation dans le cas où les deux types de décomposition, spontanée et induite, de l'amorceur radicalaire interviennent parallèlement. Comme exemple, nous avons choisi la thermolyse du peroxyde de benzoyle 1 en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle (PDB).

DONNEES EXPERIMENTALES

Chaleur de réaction et nombre de moles décomposées dans l'unité de temps

Dans l'un de nos mémoires préliminaires [3], nous avons précisé que l'évolution des radicaux libres issus de la décomposition peut dépendre de la température. Le facteur de proportionnalité entre l'enthalpie instantanée de réaction (dH/dt) et le nombre de moles décomposées dans l'unité de temps (dn/dt) n'est alors pas constant tout au long de l'analyse calorimétrique et les relations déduites de la théorie de Borchardt et Daniels [1] ne sont pas directement applicables. On peut remarquer qu'un problème tout à fait comparable se pose quand la décomposition induite intervient car sa proportion, par rapport au processus spontané, varie avec la température.

En l'absence de la décomposition induite, c'est l'analyse des produits obtenus lors de décompositions effectuées en isotherme qui indique si la température est sans influence notable sur le comportement des radicaux et, donc, si l'étude cinétique peut être réalisée par AMD. Quand la décomposition induite intervient, une nouvelle condition s'ajoute; il est nécessaire que

TABLEAU 1

Produits de la décomposition du peroxyde 1 dans le PDB correspondant à l'évolution des radicaux benzoyloxy

Température (°C)	C ₀ (mole l ⁻¹)	Nombre de moles par mole de peroxyde 1 *			
		3	4	5	6
90	0,1	1,07 (73)	0,33 (23)	0,05 (3)	0,01 (1)
90	0,3	0,92 (66)	0,36 (26)	0,09 (6)	0,03 (2)
105	0,1	1,10 (72)	0,34 (22)	0,06 (4)	0,02 (2)
105	0,3	0,90 (65)	0,35 (25)	0,10 (7)	0,04 (3)
120	0,1	1,00 (69)	0,33 (23)	0,08 (6)	0,03 (2)
120	0,3	0,95 (65)	0,35 (24)	0,12 (8)	0,05 (3)

* Entre parenthèses: pourcentages relatifs de 3, 4, 5 et 6.

les processus faisant intervenir, d'une part la décomposition spontanée, d'autre part la décomposition induite, aient des enthalpies globales peu différentes.

Les résultats des analyses (acidimétrie et chromatographie en phase vapeur) des produits de décompositions du peroxyde 1 réalisées en isotherme sont consignés dans le Tableau 1. Les études ont été menées à trois températures correspondant au début, au milieu et à la fin des plages couvertes en AMD; deux concentrations initiales du peroxyde 1 dans le PDB ont été envisagées. Quelles que soient la température et la concentration, quatre produits principaux résultant de l'évolution des radicaux benzoyloxy 2 ont été identifiés: le benzène 3, l'acide benzoïque 4, le benzoate de phényle 5, et le biphényle 6. Comme leurs proportions relatives variaient peu, nous avons admis que les évolutions des radicaux benzoyloxy étaient pratiquement indépendantes de la température.

En ce qui concerne les enthalpies des décompositions spontanée et induite, une estimation a pu être effectuée en se basant sur les mécanismes réactionnels susceptibles de rendre compte des analyses des produits de réaction. En utilisant des valeurs habituellement acceptées pour les énergies de liaison [11], nous sommes arrivés à 70 kcal mole⁻¹ pour les deux processus. Notons que cette valeur est très proche de celles trouvées lors des études par AMD pour différentes concentrations initiales en peroxyde (Tableau 2).

TABLEAU 2

Chaleurs molaires de décomposition du peroxyde 1 dans le PDB

C ₀ (mole l ⁻¹)	0,010	0,025	0,050	0,100	0,195	0,251	0,295
ΔH ₀ * (kcal mole ⁻¹)	75 ± 6	72 ± 5	70 ± 3	70 ± 3	70 ± 4	67 ± 3	67 ± 3

* Les incertitudes sont estimées d'après la reproductibilité des résultats sur plusieurs analyses (au moins 3) réalisées dans les mêmes conditions.

Concentrations et paramètres cinétiques

La principale caractéristique des études cinétiques par AMD est la détermination simultanée, à chaque température que l'on a choisie, de la concentration en réactif et d'un paramètre caractéristique de la vitesse de réaction.

L'intégration de l'éqn. (1) qui traduit la proportionnalité entre dH/dt et dn/dt donne le nombre de moles de réactif n_j présentes à tout instant t_j (donc, à toute température T_j).

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{A}{n_0} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

$$n_j = n_0 \frac{A - a_j}{A} \quad (2)$$

n_0 = nombre de moles initialement présentes; A = aire sous-tendue par la courbe d'analyse enthalpique (proportionnelle à la chaleur totale de réaction); a_j = aire partielle jusqu'à t_j (proportionnelle à la chaleur de réaction jusqu'à t_j).

Le volume V_j (à T_j) est donné par la relation (3) dans laquelle V_0 est le volume initial (à la température ambiante T_0).

$$V_j = V_0(1 + \gamma \Delta T_j) \quad (3)$$

avec

$$\Delta T_j = T_j - T_0$$

(en accord avec les données de la littérature [12,13], nous avons adopté la valeur $\gamma = 9 \times 10^{-4}$ pour le coefficient de dilatation cubique des solutions dans le PDB).

A partir de n_j et V_j , on peut calculer la concentration C_j à toute température T_j où l'on choisit d'exploiter les courbes d'analyse enthalpique.

$$C_j = \frac{C_0}{1 + 9 \Delta T_j \times 10^{-4}} \frac{A - a_j}{A} \quad (4)$$

On peut reprendre maintenant la définition de la vitesse d'une réaction chimique; elle est donnée par l'éqn. (5) dans laquelle k_α est la constante de vitesse et α l'ordre de réaction par rapport au peroxyde.

$$-\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_\alpha \left(\frac{n}{V}\right)^\alpha = k_\alpha C^\alpha \quad (5)$$

En remplaçant dn/dt et n par leurs valeurs, on établit l'éqn. (6)

$$\frac{(dH/dt)_j}{A - a_j} = (k_\alpha) C_j^{\alpha-1} \quad (6)$$

$(dH/dt)_j$ = amplitude du signal au temps t_j .

On pose

$$\frac{(dH/dt)_j}{A - a_j} = z_j = (k_\alpha)_j C_j^{\alpha-1} \quad (6)$$

z_j est un paramètre expérimental dont la valeur, à chaque température T_j , peut être déterminée à partir de mesures faites directement sur la courbe d'analyse enthalpique.

Quand l'ordre de réaction est égal à 1, z_j ne dépend pas de la concentration et équivaut à une constante de vitesse. Pour des ordres différents de 1, les valeurs de z_j varient, pour chaque température, suivant les concentrations initiales en réactif. On peut remarquer que la loi de vitesse de la réaction peut être exprimée en faisant intervenir z_j ; en effet, de la même manière que l'éqn. (6), on établit la relation (7).

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_j = (k_\alpha)_j C_j^\alpha = z_j C_j \quad (7)$$

A partir des données expérimentales z_j et C_j , la loi de vitesse ainsi que les paramètres cinétiques et d'activation du processus étudié peuvent être déterminés. Du point de vue expérimental, la méthode suppose que l'on effectue des mesures par AMD à plusieurs concentrations initiales en peroxyde 1 dans le PDB *

TABLEAU 3

C (mole l⁻¹) et z (10⁻⁴ s⁻¹) à différentes températures (°C) pour la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB *

T		C ₀						
		0,010	0,025	0,050	0,100	0,195	0,251	0,295
92,5	C	0,008	0,021	0,043	0,085	0,164	0,210	0,243
	z	1,54	1,45	1,48	1,63	1,82	1,93	2,02
95	C	0,008	0,020	0,041	0,082	0,157	0,200	0,233
	z	1,93	1,93	1,94	2,17	2,43	2,58	2,65
97,5	C	0,007	0,019	0,040	0,078	0,150	0,190	0,219
	z	2,50	2,53	2,57	2,83	3,14	3,40	3,49
100	C	0,007	0,018	0,037	0,073	0,138	0,174	0,202
	z	3,22	3,35	3,43	3,67	4,08	4,36	4,51
102,5	C	0,007	0,017	0,035	0,068	0,127	0,159	0,182
	z	4,28	4,34	4,48	4,90	5,4	5,8	6,0
105	C	0,006	0,015	0,031	0,061	0,112	0,140	0,164
	z	5,5	5,6	5,8	6,3	7,2	7,6	7,7
107,5	C	0,005	0,013	0,027	0,053	0,097	0,119	0,138
	z	7,1	7,3	7,6	8,3	9,1	9,8	10,0
110	C	0,005	0,011	0,023	0,044	0,078	0,096	0,111
	z	9,3	9,6	9,9	10,7	11,9	12,7	12,9
112,5	C	0,004	0,009	0,019	0,036	0,062	0,073	0,084
	z	12,1	12,3	12,5	14,0	15,2	16,3	16,4
115	C	0,003	0,007	0,014	0,026	0,045	0,052	0,060
	z	15,9	15,8	16,4	17,7	19,4	20,5	20,6

* Chaque donnée est la moyenne des résultats de trois analyses. Les différences entre valeurs extrêmes sont toujours inférieures à 10%.

de manière à établir des listes de valeurs de C_j et z_j . Pour le peroxyde 1 en solution dans le PDB, ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3.

EXPLOITATION MATHEMATIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ordre global de réaction

En écrivant l'éqn. (6) sous la forme (8), on se rend compte que l'étude des variations de $\ln z$ en fonction de $\ln C$ est susceptible de conduire à trois types de conclusions

$$\ln z_j = (\alpha - 1) \ln C_j + \ln(k_\alpha)_j \quad (8)$$

si $\ln z_j$ ne dépend pas de $\ln C_j$, on retrouve un processus d'ordre 1;

si les variations sont représentées par une droite, on a affaire à un processus d'ordre global α ;

si les variations sont représentées par une courbe, on peut penser que plusieurs réactions se produisent simultanément donnant un ordre de réaction apparent qui dépend de la concentration en réactif.

Les résultats de nos études cinétiques sur la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans le phtalate de di-butyle (Tableau 3) montrent que z varie avec C_0 et, donc, que le processus n'est pas du premier ordre. Les

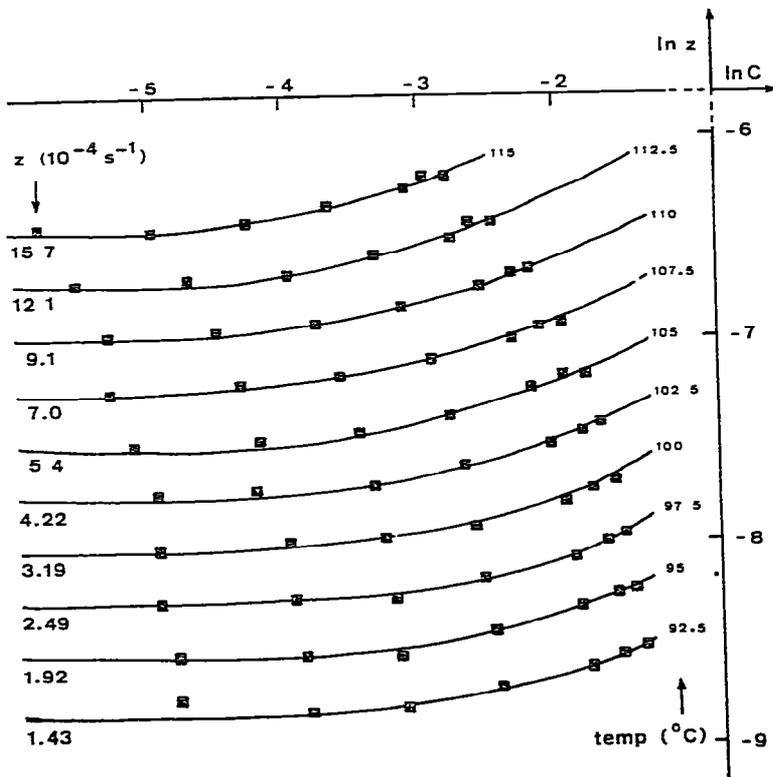


Fig. 1. $\ln z = f(\ln C)$ pour la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB.

variations de $\ln z$ en fonction de $\ln C$ (Fig. 1) permettent de conclure que la loi de vitesse n'est pas simple.

Intervention de la décomposition induite dans la loi de vitesse

Quand l'ordre global de réaction varie avec la concentration, il faut essayer de voir si les résultats expérimentaux sont en accord avec une loi de vitesse plus complexe. Pour la décomposition des amorceurs radicalaires, les lois de vitesse proposées sont souvent de la forme représentée par l'éqn. (9) [14]

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C + k_i C^x \quad (9)$$

De telles relations correspondent à l'intervention simultanée [15] de deux processus:

la décomposition spontanée: constante de vitesse $(k_d)_j$ à T_j , ordre 1 par rapport au réactif;

la décomposition induite par des radicaux libres: constante de vitesse $(k_i)_j$ à T_j , ordre x par rapport à l'amorceur.

Les études par AMD permettent de vérifier que la loi de vitesse est du type ci-dessus. En effet, la courbe représentant les variations de $\ln z_j$ en fonction de $\ln C_j$ [éqn. (8)] tend, quand C_0 diminue, vers une droite horizontale (processus apparemment du premier ordre); la valeur limite de $\ln z_j$ donne z'_j qui peut être assimilé à $(k_d)_j$. De plus, la courbe montre que le second processus ne devient important qu'aux concentrations en peroxyde élevées; ceci est caractéristique des décompositions induites [14].

Détermination de x , k_d et k_i

En rapprochant les éqns. (7) et (9) et en assimilant les z'_j aux $(k_d)_j$, on établit les relations (10)–(12).

$$z_j = (k_d)_j + (k_i)_j C_j^{x-1} \quad (10)$$

$$z_j - z'_j = (k_i)_j C_j^{x-1} \quad (11)$$

$$\ln(z_j - z'_j) = (x - 1) \ln C_j + \ln(k_i)_j \quad (12)$$

En étudiant les variations, à chaque température T_j , de $\ln(z - z')$ en fonction de $\ln C$, deux possibilités peuvent se présenter:

si la relation n'est pas linéaire, les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec une loi de vitesse du type (9) (ce cas ne sera pas envisagé ici);

si la courbe représentative est une droite, sa pente donne l'ordre de la décomposition induite; pour les peroxydes, x est égal à 0,5 ou, plus souvent, 1,5 ou 2 [16].

Les droites de la Fig. 2 ont été tracées pour des concentrations initiales en peroxyde où la décomposition induite se manifestait nettement ($C_0 \geq 0.1$ M). A toutes les températures, nous avons obtenu des ordres expérimentaux proches de 2. On peut noter que, pour le peroxyde de benzoyle, cet ordre de décomposition induite a été signalé dans quelques cas [17,18] mais que la valeur la plus fréquemment observée avec les solvants aromatiques est $x = 3/2$ [15].

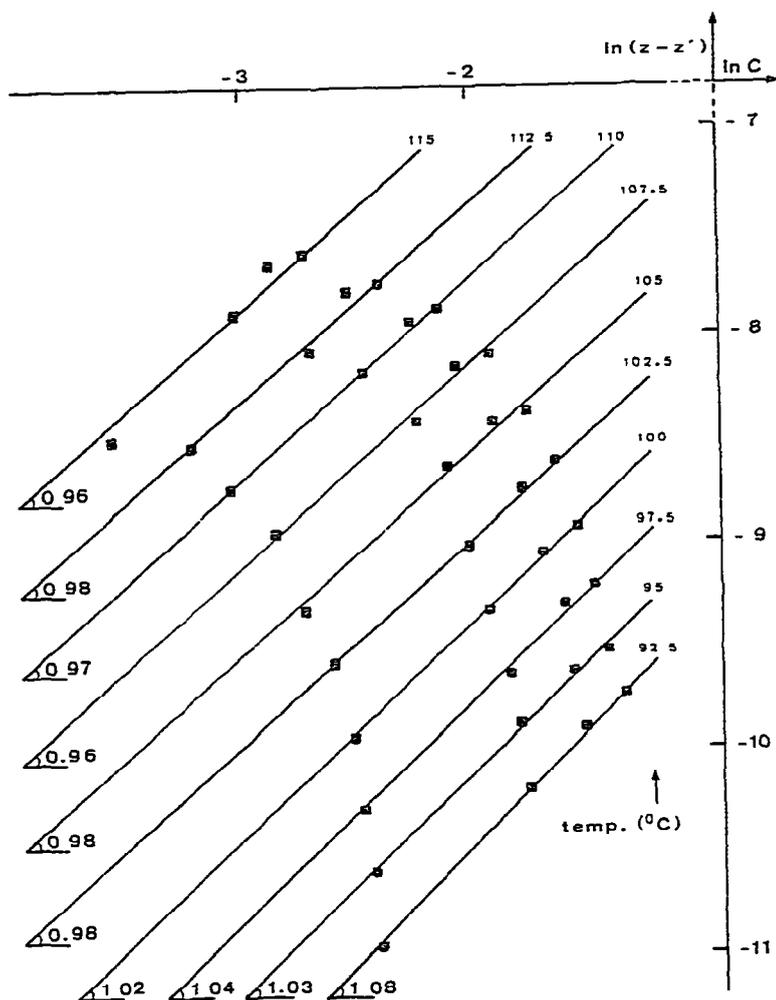


Fig. 2. $\ln(z - z') = f(\ln C)$ pour la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB.

A partir de la loi de vitesse que nous avons trouvée pour la décomposition du peroxyde 1 dans le PDB

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C + k_1 C^2$$

les valeurs de k_d et k_1 aux différentes températures ont été déterminées en utilisant l'éqn. (10), qui s'écrit, dans ce cas, sous la forme

$$z_j = (k_d)_j + (k_1)_j C_j$$

Nous avons obtenu les coefficients directeurs (pente k_1 et ordonnée à l'origine k_d) de la droite ci-dessus par régression linéaire (méthode des moindres carrés) des valeurs de z_j par rapport à celles de C_j . Les k_d et k_1 ainsi que les écarts-types correspondants (σ_{k_d} et σ_{k_1}) sont rassemblés dans le Tableau 4.

Les données du Tableau 4 montrent que les valeurs de k_d sont très proches de celles de z' . En outre, ces constantes de vitesse de la décomposition spontanée sont en accord avec celles indiquées dans la littérature pour des solvants voisins du PDB [19,20].

TABLEAU 4

Constantes de vitesse des décompositions spontanée et induite du peroxyde 1 dans le PDB

Température (°C)	k_d (10^{-4} s^{-1})	σ_{k_d} (10^{-4} s^{-1})	k_i σ_{k_i} ($10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	
92,5	1,45	0,03	2,25	0,2
95	1,88	0,03	3,3	0,2
97,5	2,43	0,03	4,9	0,2
100	3,19	0,03	7,3	0,2
102,5	4,16	0,04	10,2	0,4
105	5,4	0,06	14,8	0,6
107,5	7,0	0,05	22,7	0,6
110	9,2	0,08	35	1
112,5	11,7	0,2	58	3
115	15,3	0,2	91	5

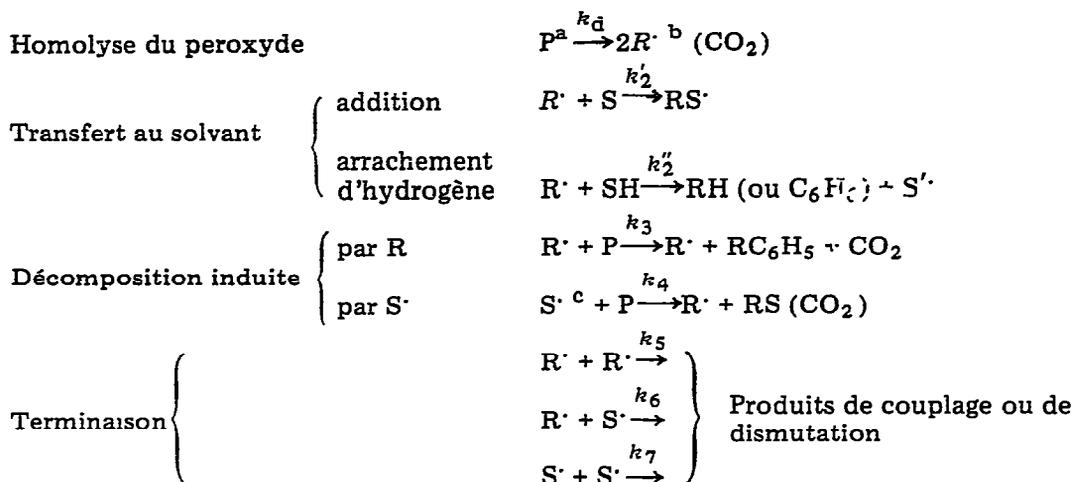
On peut noter que l'établissement de diagrammes d'Arrhénius peut constituer une vérification des résultats obtenus dans la mesure où il est peu vraisemblable qu'une bonne corrélation puisse être observée avec des données inexactes. Nous avons trouvé, pour la régression linéaire de $\ln k_d$ et $\ln k_i$ par rapport à $1/T$, des coefficients de corrélation respectivement égaux à 0,9999 et 0,996. Comme on admet souvent qu'une valeur de 0,95 indique une corrélation convenable [21], nous pensons que les paramètres cinétiques que nous avons déterminés peuvent être considérés comme acceptables.

ANALYSES CINÉTIQUES ET CHIMIQUES ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Les résultats des travaux sur la décomposition du peroxyde de benzoyle en solution [16] ont conduit à proposer un mécanisme réactionnel général qui est représenté dans le Schéma 1.

Ce schéma fait apparaître deux possibilités de décomposition induite: par les radicaux R^* issus de la scission de la liaison peroxydique ou par les radicaux S^* formés lors de réactions éventuelles des radicaux R^* avec le solvant. Il prévoit également trois possibilités de réactions de terminaison: par couplage ou dismutation soit entre radicaux du même type $R^* + R^*$ ou $S^* + S^*$, soit entre radicaux différents $R^* + S^*$.

Dans de nombreux cas, la formation des produits de réaction peut être expliquée par l'un ou l'autre des modes de décomposition induite ou de terminaison. L'analyse chimique ne peut donc, à elle seule, conduire au mécanisme réactionnel. L'étude cinétique par AMD donne des renseignements supplémentaires et nous allons voir qu'elle permet de lever toute ambiguïté chaque fois que le processus étudié est tel qu'un seul type, d'une part de décomposition induite, d'autre part de terminaison, sont nettement prépondérants.



^a P = [C₆H₅C(O)O]₂

^b R = C₆H₅C(O)O ou C₆H₅

^c S = S'· ou RS

Schéma 1. Mécanisme de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle en solution [16].

Lois de vitesse et mécanismes réactionnels

Dans le Schéma 1, chaque étape élémentaire, à l'exception de l'homolyse de la liaison peroxydique fait intervenir des radicaux libres. Comme les réactions radicalaires sont, généralement, très rapides, on peut considérer que les concentrations des divers radicaux restent pratiquement constantes pendant le déroulement de la réaction [22]; ces concentrations "quasi-stationnaires" peuvent être évaluées en fonction de celle en peroxyde.

Connaissant les concentrations en radicaux, il est possible d'établir, pour un type donné de décomposition induite et de terminaison, la loi de vitesse théorique de la disparition du peroxyde. C'est ainsi qu'à partir du Schéma 1, les lois de vitesse auxquelles on arrive, pour la thermolyse du peroxyde de benzoyle, correspondent toutes à l'éqn. (9) ($-dC/dt = k_d C + k_1 C^x$). Les ordres x qui peuvent être trouvés en suivant les différentes hypothèses sont donnés dans le Tableau 5 [23].

Quand on dispose de la loi de vitesse expérimentale, la démarche suivante peut être adoptée pour préciser le mécanisme réactionnel.

TABLEAU 5

Ordres des décompositions induites du peroxyde de benzoyle d'après la réf. 16

Mode de terminaison	Mode de décomposition induite	
	R· + P	S'· + P
R· + R·	1,5	0,5
R· + S·	2,0	1,0
S· + S·	2,0	1,5

Dans un premier temps, on propose une suite d'étapes élémentaires en accord avec la nature et les proportions des divers produits de la réaction.

Dans un second temps, on déduit la loi de vitesse théorique correspondant à ce mécanisme.

On compare, enfin, les deux lois de vitesse expérimentale et théorique. Si elles sont différentes, d'autres étapes élémentaires doivent être proposées; si elles coïncident, on peut penser que le mécanisme proposé est plausible.

Mécanisme de la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB

Les données de l'analyse chimique (Tableau 1) ne permettent pas de proposer un mécanisme. En effet, l'acide benzoïque et le benzène peuvent venir aussi bien d'un transfert d'hydrogène du solvant à un radical R' que de la dismutation de deux radicaux différents (R' + S'). De même, le benzoate de phényle et le biphenyle peuvent se former, soit lors de la décomposition du peroxyde induite par des radicaux R', soit lors du couplage de deux radicaux R'. Enfin, l'hypothèse d'une décomposition induite par les radicaux S' ne peut être totalement écartée dans la mesure où elle donnerait des produits lourds difficiles à identifier et où les bilans en radicaux ne sont pas égaux à 100%.

La loi de vitesse expérimentale permet de résoudre le problème. En effet, l'ordre 2 pour la décomposition induite permet d'exclure tout mécanisme faisant intervenir la décomposition induite par S' ou la terminaison R' + R'. Comme cela a déjà été précisé lors d'études sur le peroxyde de benzoyle [24], le processus fait donc intervenir une décomposition induite par des radicaux R'.

Pour préciser le mode de terminaison (S' + S' ou S' + R'), nous avons étudié les résidus de distillation des produits de réaction par spectrométrie de masse et spectrométrie de RMN (¹H). Nous avons identifié un déhydrodimère du phtalate de dibutyle **7** (Fig. 3) dans lequel deux groupes butyle sont liés au niveau des C en position 2:

en spectrométrie de masse par ionisation chimique avec NH₃, le pic de base (et de masse) correspond à M = 554. En spectrométrie de RMN (¹H)

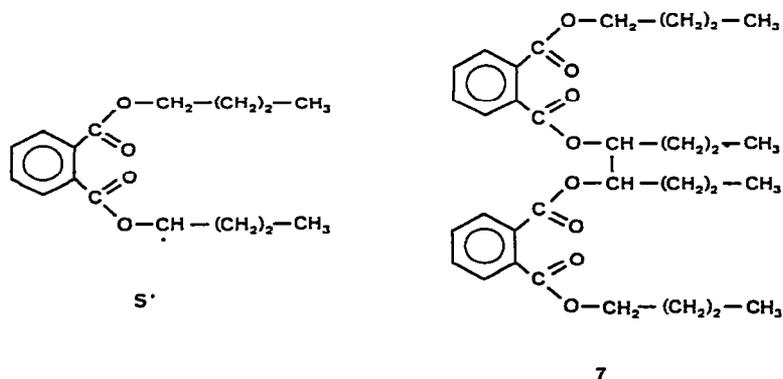
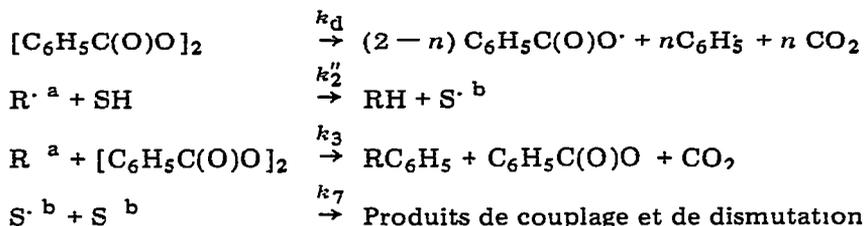


Fig. 3. Radical S' et produit de couplage dans la thermolyse du peroxyde 1 en solution dans le PDB.



^a R = C₆H₅C(O)O ou C₆H₅

^b S· formule Fig. 3.

Schéma 2. Mécanisme de la thermolyse du peroxyde de benzoyle en solution dans le phtalate de di-butyle.

(solvant CCl₄), on observe les résultats suivants (déplacements chimiques δ en ppm): δ = 1,00 (12 H): CH₃; δ = 1,60 (8 H): C—CH₂—; δ = 4,25 (6 H): O—CH— et O—CH₂—; δ = 7,50 (8 H): cycles aromatiques.

L'identification du déhydrodimère 7 montre que la terminaison principale est le couplage des radicaux S·. Avec cette dernière précision, il est possible de donner le mécanisme de la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB (Schéma 2).

INTERPRETATION DES DONNEES CINETIQUES

A côté de la possibilité d'établir le mécanisme réactionnel, les études cinétiques effectuées sur le peroxyde de benzoyle offrent tous les avantages de l'AMD. En particulier, elles permettent de déterminer, facilement et, surtout, beaucoup plus rapidement que par les techniques en isotherme, les paramètres caractéristiques de la décomposition.

Du point de vue pratique, on peut évaluer, à toute température, le temps nécessaire pour atteindre un degré de décomposition donné. Ce paramètre est important pour résoudre les problèmes liés au stockage ou à l'utilisation des amorceurs radicalaires (on peut, par exemple, déterminer les conditions d'initiation de polymérisations radicalaires). Le calcul est effectué par intégration de l'éqn. (7) ($-dC/dt = zC$) en assimilant z à une véritable constante de vitesse; on obtient des relations du type $t_{1/2} = \ln 2/z$ ou $t_{99/100} = \ln 100/z$.

Du point de vue théorique, les valeurs de k_d à différentes températures constituent la mesure de la stabilité thermique du peroxyde; nous avons déjà signalé la coïncidence des valeurs trouvées avec celles rapportées dans la littérature pour d'autres solvants [19,20]. Dans des mémoires antérieurs [6-10], nous avons signalé que l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^\ddagger = RT \ln(kT/hk_d)$ constitue souvent une caractéristique intrinsèque des amorceurs radicalaires. En particulier, elle peut être utilisée pour comparer entre eux des amorceurs de structure ou même de nature différentes.

Nous avons calculé ΔG^\ddagger pour la décomposition spontanée du peroxyde de benzoyle en solution à partir des données du Tableau 4: $\Delta G^\ddagger = 28,0 \pm 0,1$ kcal mole⁻¹ entre 80 et 120°C.

TABLEAU 6

Paramètres d'activation de la décomposition thermique spontanée du peroxyde 1 dans le PDB

E_a *	$\ln Z$	Entre 80 et 120°C	
		ΔH^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mole ⁻¹ K ⁻¹)
29,6 ± 0,5	31,8 ± 0,7	28,9 ± 0,5	+2,2 ± 1,4

* E_a (kcal mole⁻¹) dans le benzène: 29,9; dans le *t*-butyl benzène: 30,4; dans le *n*-hexane: 28,2; dans l'acétophénone: 30,2, d'après la réf. 27.

Il faut ajouter que l'énergie d'activation (E_a) et le facteur préexponentiel (Z) du processus spontané peuvent être déterminés en établissant un diagramme d'Arrhénius de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$. A partir de E_a et $\ln Z$, l'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'entropie (ΔS^\ddagger) d'activation (théorie de l'état de transition) peuvent être évaluées. Les calculs ont été effectués, d'après les données du Tableau 4, suivant des méthodes statistiques que nous avons précédemment décrites [25,26]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

A plusieurs reprises [6–10], nous avons observé que les paramètres d'activation dépendent du couple peroxyde—solvant. Nous devons, cependant, noter ici que les valeurs de E_a sont en accord avec celles de la littérature [27] pour des thermolyses dans des milieux proches du phtalate de butyle.

En ce qui concerne k_1 , la signification physique ne peut pas être claire dans la mesure où la loi de vitesse théorique, tirée du Schéma 2, conduit à

$$k_1 = k_d \frac{k_3}{k_2} \quad \text{avec } k_2 = k_2'[\text{SH}] \quad ([\text{SH}] = \text{cte})$$

Comme nous ne mesurons pas k_2 , nous n'avons pas accès à k_3 qui serait la constante de vitesse du processus élémentaire de décomposition induite.

Proportions relatives des décompositions spontanée et induite

Elles peuvent être calculées, pour différentes températures et concentrations initiales en peroxyde, quand on connaît k_d et k_1 . Le taux de décomposition spontanée f est donné par l'éqn. (14)

$$f = \frac{1}{C_0} \int_0^\infty k_d C \, dt \quad (13)$$

avec

$$dt = \frac{-dC}{k_d C + k_1 C^2}$$

En intégrant

$$f = B^{-1} \ln(1 + B) \quad (14)$$

avec

$$B = \frac{k_1}{k_d} C_0$$

Le taux de décomposition induite g est égal à $1 - f$.

Suivant les valeurs du Tableau 4, on trouve $g = 11\%$ et $g = 26\%$ pour des décompositions à 105°C avec des concentrations initiales en peroxyde égales à 0,1 et 0,3 M. Si l'on compare ces résultats aux données expérimentales (Tableau 1), on constate que la corrélation n'est pas bonne probablement en raison des incertitudes élevées qui affectent les dosages chromatographiques (solutions très diluées dans des solvants lourds).

CONCLUSIONS

L'étude cinétique par AMD de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans le phtalate de di-butyle nous a permis de mettre en évidence, une nouvelle fois, les avantages des techniques non-isothermes par rapport aux méthodes classiques. Ces avantages sont le gain de temps qui donne la possibilité de multiplier les essais et, ainsi, d'améliorer la précision et, surtout, le fait d'obtenir, à chaque analyse, plusieurs couples "constante de vitesse—température".

En outre, l'étude du peroxyde de benzoyle nous a donné l'occasion de montrer que l'AMD permet de réaliser des recherches complètes allant jusqu'à la détermination de la loi de vitesse même lorsque celle-ci est complexe. Les paramètres cinétiques caractéristiques des deux processus parallèles de décomposition ont été évalués. Si, pour la décomposition spontanée, seule une vérification de résultats connus a été effectuée, en ce qui concerne la décomposition induite, ce sont des données nouvelles qui ont été trouvées; en effet, les valeurs numériques relatives à ce processus sont extrêmement rares.

On peut remarquer que les lois de vitesse que suivent les thermolyses des amorceurs radicalaires en solution sont souvent du même type que celle à laquelle obéit la décomposition du peroxyde de benzoyle. Il semble donc que nous disposions, avec l'AMD, d'un outil précieux pour l'interprétation théorique de certaines réactions complexes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 2 P.C. Gravelle, Conférence, XIème Journées de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Barcelone, Espagne, 5 juin 1980.
- 3 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 4 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 93.
- 5 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M.J. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 103.
- 6 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 99.
- 7 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 107.
- 8 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 195.

- 9 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 205.
- 10 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 215.
- 11 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1976, 2ème edn., p. 309.
- 12 A.I. Kemppinen et N.A. Gokcen, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 126.
- 13 *Lange's Handbook of Chemistry*, J.A. Dean (Ed.), MacGraw Hill, New York, 1976, 11ème edn., pp. 10–296.
- 14 D. Margerison, dans C.H. Bamford et C.F.H. Tipper (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1975, 2ème edn., pp. 344, 348.
- 15 W.H. Richardson et H.E. O'Neal, dans C.H. Bamford et C.F.H. Tipper (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol 5, Elsevier, Amsterdam, 1972, p. 492.
- 16 A.V. Tobolski et R.B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Interscience, New York, 1954, p. 83.
- 17 D.J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2657.
- 18 C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, 1957, p. 477 et réfs. citées.
- 19 B. Barnett et W.E. Vaughan, *J. Phys. Chem.*, 51 (1947) 942.
- 20 W.A. Pryor et H.T. Bickley, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2885.
- 21 J. Shorter, dans P.W. Atkins, J.S.E. Holker et A.K. Holliday (Eds.), *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973, p. 105.
- 22 N. Émanuel et D. Knorre, *Cinétique Chimique*, Trad. Française, Editions Mir, Moscou, 1975, p. 247.
- 23 C.G. Swain, W.H. Stockmayer et J.T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5426.
- 24 Kh.S. Bagdasar'yan et R.I. Milyutinskaya, *Zh. Fiz. Khim.*, 27 (1953) 420.
- 25 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Comp. Chem.*, 3 (1979) 101.
- 26 J.J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim Acta*, 33 (1979) 363.
- 27 R. Hiatt, dans D Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 824.