

ETUDE DE LA RÉACTION DE TÉLOMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE ET DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE INITIÉE PAR RAYONNEMENT GAMMA

C. DAVID et P. A. GOSSELAIN*
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire Mol—Belgique

(Received 20 July 1961; in revised form 13 November 1961)

1. Introduction

Nous avons étudié la réaction de télomérisation de l'éthylène et du tétrachlorure de carbone initiée par radiation gamma.

Notre but était de confirmer l'analogie entre les radiations ionisantes et les autres procédés d'induction (U.V., peroxydes) et de préciser certaines grandeurs cinétiques importantes, en particulier, le coefficient-température des réactions de formation des différents télomères. L'initiation gamma est indépendante de la température, ce qui n'est pas le cas de l'initiation par peroxydes. Elle permet une étude cinétique dans des conditions particulièrement bien définies. A notre connaissance, aucune détermination du coefficient de température n'a été faite à ce jour.

Quelques données à caractère préparatif seulement existent dans la littérature récente.¹

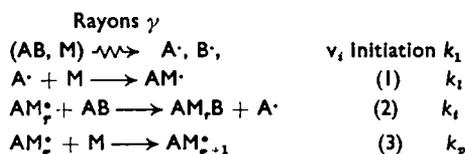
2. Rappel de quelques notions cinétiques appliquées à la réaction de télomérisation

Les considérations qui suivent sont applicables à toutes les télomérisations suivant un mécanisme radicalaire. D'autres mécanismes pourraient intervenir; nous ne les discuterons pas car, ainsi qu'on le verra, nos résultats justifient l'adoption du schéma radicalaire habituel.²

2.1. Choix du schéma cinétique.

Soient AB le télogène, M le taxogène (monomère), A, B et AM_x les radicaux formés.

Le schéma cinétique est le suivant:



Les réactions de rupture de chaîne sont dues aux différentes possibilités de recombinaison bimoléculaire des radicaux $A\cdot$ et $AM_p\cdot$.

* Chef de Service à la Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly.

¹ S. S. Medvedev, *International Conference on Radioisotopes in Scientific Research UNESCO/NS/RIC/22*. Paris (1957).

² J. C. Robb et D. Vofsi, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 558 (1959).

Les réactions (2) et (3) sont les réactions de transfert de chaîne (k_t) et de polymérisation (k_p).

Dans le cas de la télomérisation de l'éthylène et du tétrachlorure de carbone, le porteur de chaîne issu du télogène est le radical CCl_3 et non l'atome de chlore car la réaction (a) est beaucoup plus rapide que la réaction (b) qui correspond à une inversion de Walden.³



On peut négliger dans un tel schéma les réactions 1' et 3' inverses de 1 et 3. En effet, on a $v_{1'}/v_1 \approx v_{3'}/v_3 = (A_{3'}/A_3) \cdot \exp -\Delta H/RT$ $1/[M]$ où A , ΔH et $[M]$ représentent respectivement un facteur préexponentiel, l'endothermicité de la réaction et la concentration en monomère. On a ici $A_{3'} \approx 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ (facteur de fréquence d'une réaction monomoléculaire) $A_3 > 10^8 \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (facteur de fréquence d'une réaction bimoléculaire; la valeur "normale" est $10^{11} \text{ l. mole sec}^{-1}$).

$T = 300^\circ\text{K}$

$\Delta H \approx 20 \text{ kcal mole}^{-1}$ (énergie de liaison d'un radical alkyle sur une double liaison).
 $[M] \approx 10 \text{ mole l}^{-1}$.

Le rapport prendra donc nécessairement une valeur inférieure à 10^{-8} . La contribution d'une réaction telle que 2', inverse de 2



peut être négligée également lorsque la concentration en molécules AM_rB (produit de réaction) reste inférieure ou comparable à la concentration en monomère.

En effet, on a

$$v_{2'}/v_2 \approx \frac{A_{2'}}{A_2} \cdot \exp -\Delta H/RT \frac{[\text{AM}_r\text{B}]}{[\text{M}]}$$

et le terme $\exp -\Delta H/RT$ où ΔH est la différence entre l'énergie de liaison d'un atome de chlore sur un halogénure d'alkyle et le tétrachlorure de carbone (quelques kcal mole^{-1}) compensera une éventuelle différence entre $A_{2'}$ et A_2 (aucune donnée de la littérature ne permet de penser que $A_{2'}$ pourrait être très supérieur à A_2).

2.2. La constante de transfert

L'établissement de l'équation de vitesse nécessite des approximations souvent très discutables. Aussi, plutôt que d'essayer de montrer que nos résultats satisfont à une équation donnée, nous avons préféré les discuter en les envisageant sous l'aspect de la constante de transfert.

On sait que l'on définit la constante de transfert C_n pour un télomère d'indice n par la relation

$$C_n = \left(\frac{k_t}{k_p} \right)_n \quad (1)$$

Si v_n est la vitesse de formation d'un télomère d'indice n , on a évidemment:

$$\frac{v_n}{\sum_{r=n+1}^{\infty} v_r} = C_n \frac{[\text{AB}]}{[\text{M}]} \quad (2)$$

³ E. Gorin, W. Kauzmann, J. Walter et H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **7**, 633 (1939).

Si l'on connaît à un moment donné les vitesses instantanées de formation des différents télomères, on peut calculer C_n . Lorsque l'on effectue des mesures de vitesse pour des variations peu importantes du degré d'avancement, AB et M restent suffisamment constants au cours de la mesure pour permettre d'admettre que les v_n sont constants. On peut alors représenter (2) par:

$$\frac{T_n}{\sum_{r=n+1}^{\infty} T_r} = C_n \frac{[AB]}{[M]} \quad (3)$$

où T_n est la concentration en télomère d'indice n à un instant donné. Cette approximation utilisée pour des réactions à faible degré d'avancement est justifiée par le fait que les produits de réaction ne présentent pas vis-à-vis des porteurs de chaîne une réactivité plus grande que les réactifs initiaux (pas de réactions consécutives).

3. Technique expérimentale

Les irradiations ont été effectuées dans des ampoules de quartz thermostatées à moins de 0,5°. La réaction a été initiée par le rayonnement γ du Co^{60} à une vitesse de dose de l'ordre de $3,5 \cdot 10^5$ rad h^{-1} . La dosimétrie a été faite à l'aide du dosimètre au sulfate ferreux en utilisant la valeur de 15,5 pour le rendement radiochimique G de disparition des ions ferreux.

Les valeurs du rendement radiochimique G de disparition de l'éthylène (nombre de molécules d'éthylène qui a réagi pour une dissipation de 100 eV sous forme d'énergie ionisante dans le mélange éthylène-tétrachlorure), ont été calculées en supposant que l'énergie totale dissipée était proportionnelle au nombre de grammes de substances et indépendante de la nature des atomes mis en jeu.

L'ensemble des manipulations de vidange et de remplissage des ampoules se fait sous une pression en gaz résiduels non condensables dans l'air liquide inférieure à 10^{-5} mm Hg.

L'analyse par spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse des produits de départ montre qu'ils contiennent moins de 50 p.p.m. d'oxygène et moins de 500 p.p.m. d'autres impuretés.

L'éthylène est mesuré par volumétrie gazeuse, le tétrachlorure de carbone par volumétrie en phase liquide dans une pipette graduée.

Les produits de télomérisation ont été analysés par chromatographie gazeuse.

La quantité d'éthylène qui n'a pas réagi est obtenue par volumétrie gazeuse et spectrométrie de masse.

La quantité de tétrachlorure de carbone est obtenue par différence à partir des données précédentes.

4. Résultats expérimentaux

4.1. Effet de durée d'irradiation

On donne dans le Tableau 1 les résultats d'irradiation pour des durées variables. A l'instant initial, le G de disparition de l'éthylène est voisin de 2 000. Le télomère d'indice $n = 4$ représente moins de 1% des produits de transformation. Les valeurs données dans le tableau ont été calculées en admettant que $T_1 + T_2 + T_3 = 100\%$. La concentration en télomères courts augmente lorsque le taux de conversion augmente.

Cet effet est normal puisqu'on forme plus de télomères courts dans un mélange riche en tétrachlorure de carbone et que le rapport $[CCl_4]/[C_2H_4]$ est fonction croissante du temps.

TABLEAU I. EFFET DE DURÉE D'IRRADIATION^a

Essai	Durée d'irr.	Position d'irr. ^b	Dose rads	Éthylène disparu en mole $\times 10^3$	$G(-C_2H_4)$	$G^*(-C_2H_4)^c$	Télomère formé en fraction molaire (%)		
							$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
E 52	21 min	I	$1,5 \cdot 10^6$	0,088	1620	1620	10,9	76,3	12,8
E 2	52 min	I	$3,8 \cdot 10^6$	0,258	1864	1864	12,8	74,9	12,2
E 4	1 h 45 min	I	$7,6 \cdot 10^6$	0,341	1229	1229			
E 95	1 h 53 min	II	$7,6 \cdot 10^6$	0,357	1287	1247	13,2	75,5	11,2
E 12	3 h 30 min	I	$15,3 \cdot 10^6$	0,561	1014	1014	16,8	74,2	9,0
E 96	4 h 18 min	II	$15,3 \cdot 10^6$	0,627	1134	1037			
E 3	5 h 15 min	I	$22,9 \cdot 10^6$	0,718	864	844			
E 53	8 h 28 min	II	$30,0 \cdot 10^6$	0,834	771	702	28,4	66,2	5,3
E 13 ^d	3 h 30 min	I	$15,3 \cdot 10^6$	0,213	385	385	14,3	73,3	12,4

^a Toutes ces irradiations ont été faites à une température de 27°. Dans chaque cas, on a irradié 2 ml à 20° de CCl_4 (soit 3,2 g, c.à.d. $\approx 2,06 \cdot 10^{-2}$ mole) avec $1,04 \cdot 10^{-3}$ mole de C_2H_4 (0,29 g).

^b Aux positions I, II, III et IV, les champs étaient respectivement de $4,30 \cdot 10^5$ r h⁻¹, $4,06 \cdot 10^6$ r h⁻¹, $3,54 \cdot 10^7$ r h⁻¹ et $4,7 \cdot 10^8$ r h⁻¹.

^c G^* a été calculé en admettant que la vitesse de disparition de C_2H_4 était proportionnelle à \sqrt{Int} ; les valeurs ont été normalisées pour la position I.

^d 300 p.p.m. d'oxygène (mole par mole de réactif) ont été ajoutées.

La figure 1 représente la variation de l'éthylène consommé en fonction de la durée d'irradiation.

Dans l'établissement de cette courbe, les valeurs du Tableau 1 ont été corrigées pour tenir compte des fluctuations d'intensité consécutives à des légères variations de position dans la source d'irradiation. Les valeurs ont été normalisées sur la position 1 en admettant que la vitesse de disparition de l'éthylène était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité. Le bon alignement des points expérimentaux ainsi obtenus, confirme cette loi, d'ailleurs conforme au schéma cinétique donné plus haut.

On remarquera que dans le cas de l'essai E 13 effectué en présence de 300 p.p.m. d'oxygène (mole par mole de réactif) la quantité d'éthylène disparu est environ 2,5 fois inférieure à la quantité qui disparaît dans des conditions comparables mais à l'abri de l'oxygène (voir essai E 12 Tableau 1). Le point correspondant a été représenté sur la Fig. 1.

4.2. Effet de stoechiométrie

On donne dans le Tableau 2 l'ensemble des résultats d'irradiation à stoechiométrie variable. Si l'on excepte E_{98} , tous ces essais ont reçu une dose d'irradiation identique. On remarquera que le rendement G augmente en fonction de

$$\frac{[C_2H_4]}{[C_2H_4] + [CCl_4]}$$

jusqu'à une valeur de 2 000 environ. Il semblerait qu'un maximum existe dans cette région.

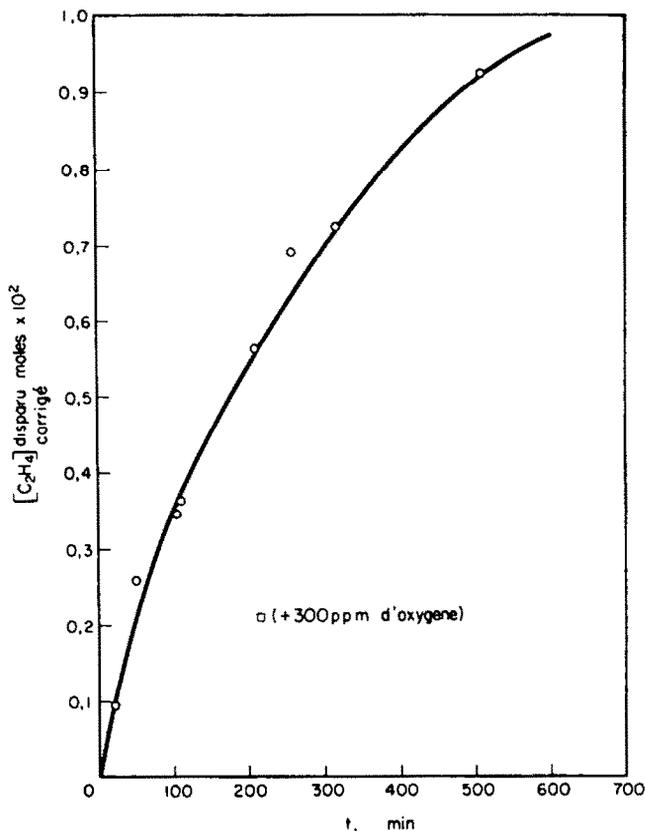


FIG. 1. Ethylène consommé en fonction de la durée d'irradiation.

4.3. Effet de température

Calcul du coefficient de transfert. Les résultats concernant la mesure des effets de température sont consignés dans le Tableau 3. Nous y avons introduit les essais effectués à 27° qui correspondaient à un taux de consommation de l'éthylène inférieur à 33% (cf. Tableaux 1 et 2).

La réaction de disparition de l'éthylène a un coefficient de température positif. En groupant les résultats correspondant à une même valeur du rapport $[CCl_4]_0/[C_2H_4]_0$, on obtient les valeurs suivantes l'énergie d'activation du rendement G de disparition de l'éthylène:

$$\frac{[CCl_4]_0}{[C_2H_4]_0} = 0,5 \pm 0,02 \quad (E 193, E 197, E 198) \quad E = 2 \text{ kcal mole}^{-1}.$$

$$\frac{[CCl_4]_0}{[C_2H_4]_0} = 2 \pm 0,02 \quad (E 54, E 192, E 200, E 195) \quad E = 3,0 \text{ kcal mole}^{-1}.$$

$$\frac{[CCl_4]_0}{[C_2H_4]_0} = 10 \pm 0,5 \quad (E 183, E 199) \quad E = 3,4 \text{ kcal mole}^{-1}$$

TABLEAU 2. EFFET DE STOECHIOMETRIE

Essai et position d'irr. ^a	CCl ₄ mis mole × 10 ²	C ₂ H ₄ mis molc × 10 ²	$\frac{(C_2H_4)}{(C_2H_4) + (CCl_4)}$	Ethylène disparu en mole × 10 ²	G(-C ₂ H ₄)	Fraction molaire des télomères formés %				
						n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
E 1 (I)	4,65	0,533	0,103	0,238	412					
E 51 (I)	4,65	0,516	0,100	0,218	375	43,4	54,2	2,4		
E 8 (I)	4,65	1,08	0,182	0,455	767					
E 95 (II)	2,06	1,04	0,337	0,341	1229	13,2	75,2	11,2		
E 7 (I)	2,06	2,24	0,521	0,552	1827	5,3	64,3	26,2	4,2	
E 50 (I)	1,04	1,48	0,587	0,277	1738	5,1	64,0	25,8	5,0	
E 11 (I)	1,04	2,09	0,669	0,320	1855					
E 49 (I)	0,518	1,47	0,742	0,161	1680	3,0	54,8	33,1	8,0	1,1
E 97 (II)	0,518	1,47	0,742	0,133	2015	2,8	54,8	32,2	10,1	
E 98 (III)	0,518	1,49	0,741	0,766	2017	3,2	57,8	29,2	8,0	1,6

^a Les irradiations ont été effectuées à 27°C dans des positions I, II et III où l'intensité du champ gamma était respectivement de 4,3 . 10⁵ r h⁻¹, 4,06 . 10⁵ r h⁻¹ et 3,54 . 10 r h⁻¹. Les essais E 1 à E 97 ont reçu une dose de 7,63 . 10⁵ rads. L'essai E 98 a reçu une dose de 30 . 10⁵ rads.

TABLEAU 3. EFFET DE TEMPÉRATURE

Essai	Temp. °C	Dose en rads	Position d'irr. ^a	C ₂ H ₄ mis mole × 10 ³	CCl ₄ mis mole × 10 ³	$\frac{[CCl_4]_0}{[C_2H_4]_0}$	C ₂ H ₄ consommé mole × 10 ³	CCl ₄ consommé mole × 10 ⁴	$\frac{[CCl_4]_t}{[C_2H_4]_t}$	G(-C ₂ H ₄)	Fraction molaire des télomères formés en %				
											n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
E 54	0	7,63	II	10,4	2,06	1,98	2,53	12,6	2,46	838	10,6	78,0	11,3	—	—
E 183	0	5,59	III	4,48	4,67	10,4	1,16	7,15	13,8	274	37,8	62,2	—	—	—
E 185	0	10,3	III	9,86	1,02	1,03	2,11	13,1	1,14	1078	6,6	73,1	20,3	—	—
E 192	0	9,41	III	10,0	2,07	2,06	1,98	9,91	2,44	747	8,5	81,0	10,5	—	—
E 193	0	10,80	III	9,91	0,518	0,522	1,23	5,13	0,524	1026	3,4	59,5	34,5	2,6	—
E 198	0	17,6	III	9,89	0,518	0,523	1,90	7,97	0,548	975	3,5	58,7	33,0	4,8	—

E 2	27	3,8	I	10,4	2,06	1,98	2,58	12,9	2,47	1864	12,8	74,9	12,2	—	—
E 7	27	7,63	I	2,24	2,06	0,92	5,52	24,1	1,08	1827	5,3	64,3	26,2	4,2	—
E 13	27	15,3	I	10,4	2,06	1,98	2,13	10,7	2,36	385	14,3	73,3	12,4	—	—
E 49	27	7,63	I	14,7	0,518	0,352	1,61	6,45	0,346	1680	3,0	54,8	33,1	8,0	1,1
E 50	27	7,63	I	14,8	1,04	0,700	2,77	12,0	0,765	1738	5,1	64,0	25,8	5,0	—
E 52	27	1,50	I	10,4	2,06	1,98	0,88	4,40	2,12	1620	10,9	76,3	12,8	—	—
E 95	27	7,63	IV	10,5	2,06	1,96	3,57	18,0	2,69	1287	13,2	75,5	11,2	—	—
E 97	27	7,63	IV	14,7	0,518	0,352	1,33	5,33	0,345	2015	2,8	54,8	32,2	10,1	—

E 195	65	2,28	III	10,4	2,07	2,00	3,32	17,24	2,69	4037	17,3	72,7	10,0	—	—
E 196	65	4,56	III	9,95	1,04	1,04	1,98	9,47	1,19	2252	8,4	73,7	16,9	1,0	—
E 197	65	5,70	III	9,94	0,518	0,521	1,29	5,12	0,539	2040	3,7	51,5	34,6	9,8	0,4
E 199	65	1,14	III	4,44	4,66	10,5	0,787	5,14	12,6	912	47,0	53,0	—	—	—
E 200	65	1,57	III	10,4	2,08	2,00	1,48	7,72	2,30	2606	13,4	80,8	5,8	—	—

^a Aux positions I, II, III et IV, les champs étaient respectivement de $4,30 \times 10^5$, $3,54 \times 10^5$, $3,42 \times 10^5$ et $4,06 \times 10^5$ r h⁻¹.

L'ensemble des résultats effectués à température différente et degré d'avancement comparable nous a permis de calculer le coefficient de transfert à différentes températures.

On a représenté sur les figures 2, 3, 4 et 5 la variation de

$$\frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} \sum_{n=2}^{n=5} T_n \quad \text{et} \quad \frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} \sum_{n=3}^{n=5} T_n$$

en fonction de T_1 et T_2 respectivement. Selon la relation II établie plus haut, les points obtenus doivent être situés sur des droites passant par l'origine et ayant un coefficient angulaire égal au coefficient de transfert C_2 et C_3 . Dans l'établissement de ces figures, nous avons adopté pour $[\text{CCl}_4]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ la moyenne arithmétique entre la valeur à l'instant initial $[\text{CCl}_4]_0/[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ et à l'instant final $[\text{CCl}_4]_t/[\text{C}_2\text{H}_4]_t$. Les valeurs C_1 et C_2 ainsi calculées s'écartent peu des valeurs que l'on trouverait en adoptant l'une ou l'autre valeur extrême.

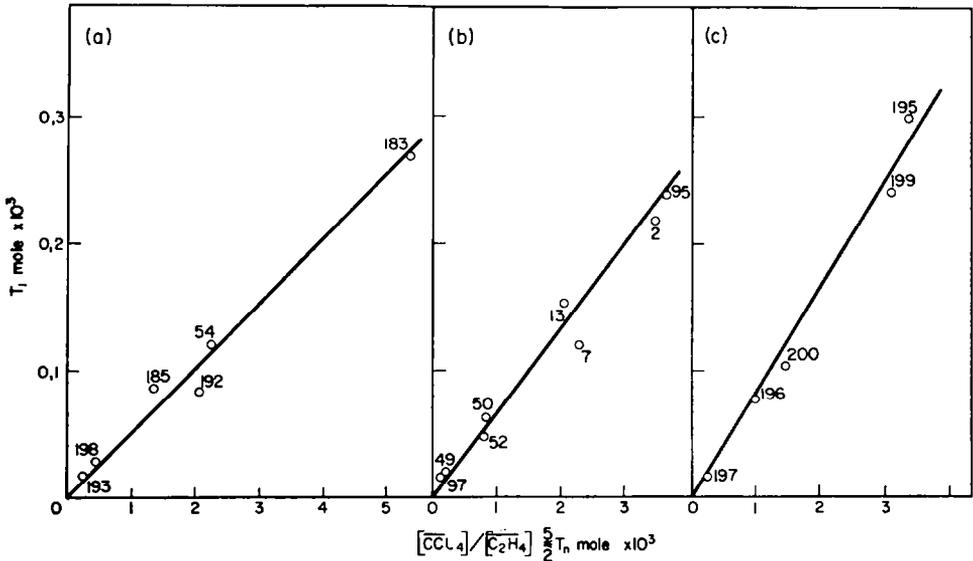


FIG. 2a. Calcul du coefficient de transfert C_1 $T = 0^\circ$.
 b. Calcul du coefficient de transfert C_1 $T = 27^\circ$.
 c. Calcul du coefficient de transfert C_1 $T = 65^\circ$.

La droite qui passe au mieux entre les points expérimentaux nous a permis d'obtenir les valeurs suivantes pour les constantes de transfert C_1 .

$$C_{1_{0^\circ}} = 0,051 \quad \text{Fig. 2a}$$

$$C_{1_{27^\circ}} = 0,067 \quad \text{Fig. 2b}$$

$$C_{1_{65^\circ}} = 0,084 \quad \text{Fig. 2c}$$

Les points expérimentaux correspondant à la constante C_2 sont dispersés autour d'une droite indépendamment de la température d'irradiation (Fig. 3). Nous avons aussi obtenu pour 15 points sur 17

$$C_2 = 3,04 \pm 0,60$$

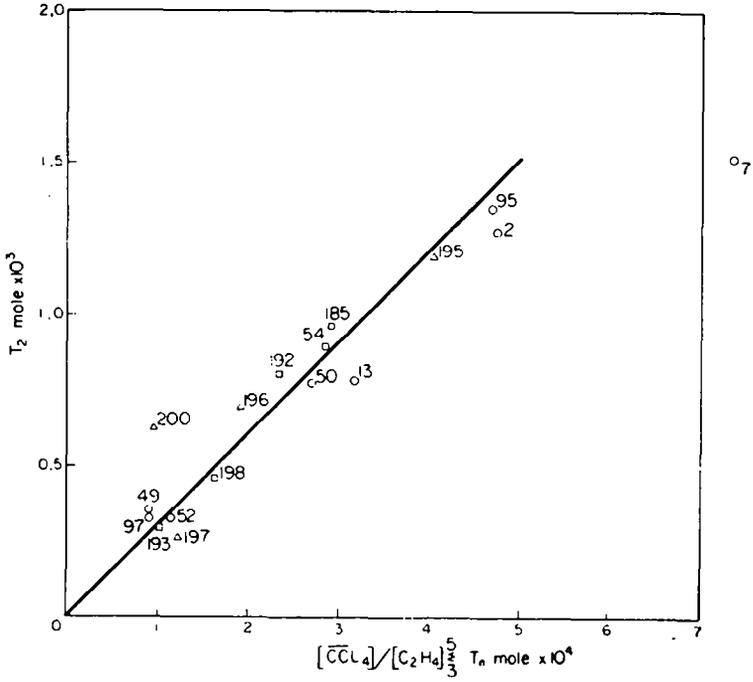


FIG. 3. Calcul du coefficient de transfert C_s
 ○ 27° □ 0° △ 65°

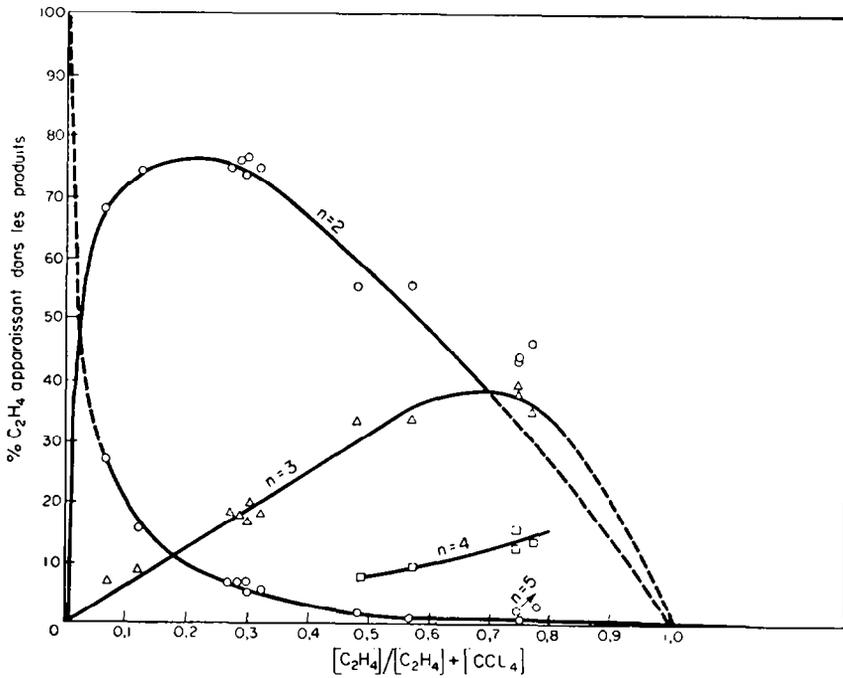


FIG. 4. % d'éthylène appaissant dans les produits formés en fonction de la fraction molaire d'éthylène dans le mélange éthylène-tétrachlorure de carbone.

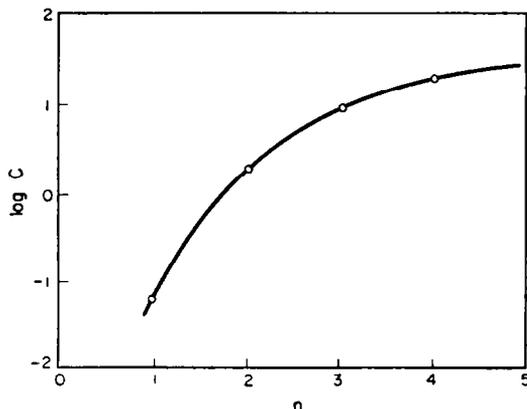


FIG. 5. Variation du logarithme de la constante de transfert en fonction de n .

Les valeurs de C_3 et C_4 sont également calculées en se servant de la relation 3. Sept résultats sur huit sont en accord avec la relation

$$C_3 = 9,7 \pm 4,5$$

En ce qui concerne C_4 , trois résultats ont été obtenus soit :

$$C_4 = 18,2 \pm 3,2$$

Compte tenu des difficultés analytiques, on n'accordera qu'un caractère d'orientation à ces valeurs.

5. Discussion des résultats

5.1. Mécanisme de la réaction initiée par rayonnement gamma

La valeur élevée du rendement radiochimique G et l'effet inhibiteur de l'oxygène confirment bien que la réaction suit un mécanisme du type radicalaire en chaîne longue. Signalons que Medvedev¹ a observé un G de disparition de l'éthylène de l'ordre de 110 à 20° et pour une fraction molaire d'éthylène dans le mélange voisine de 0,63. Dans des conditions comparables nous observons un G voisin de 2 000. On peut penser que cette différence d'un facteur de 20 est attribuable à la présence dans les expériences de Medvedev de traces d'oxygène ou d'une autre impureté inhibitrice.

La Fig. 4 représente le pourcentage d'éthylène disparu apparaissant dans chacun des produits formés en fonction de la fraction molaire d'éthylène dans le mélange éthylène-tétrachlorure de carbone. Les faibles teneurs en éthylène favorisent donc les produits de faible masse moléculaire, les fortes teneurs en éthylène les produits à longue chaîne. Cet effet est identique à celui décrit par Walling⁴ pour l'addition peroxydique du chloroforme sur le propylène. Dans l'établissement de ce graphique, on s'est servi des rapports $(C_2H_4)/[(C_2H_4) + (CCl_4)]$ calculés en fin de réaction.

Les constantes de transfert observées pour C_1 et C_2 sont voisines des constantes de transfert observées par Mayo⁵ dans le cas de la même réaction initiée à 70° par le peroxyde de benzoyle. On peut donc admettre, comme on s'y attendait, qu'il existe une grande analogie entre les réactions initiées par peroxydes ou par radiations gamma.

⁴ C. Walling, *Free Radicals in Solution* p. 258. J. Wiley (1957).

⁵ id. p. 257.

Ce n'est qu'au niveau des stades antérieurs à l'initiation proprement dite qu'une différence existe. Dans le cas des rayonnements γ , les ions en se recombinant et en se désactivant donnent naissance en un temps de l'ordre de 10^{-13} secondes à des radicaux libres susceptibles de donner lieu à une réaction en chaîne. Lorsque l'initiateur est un peroxyde, les radicaux sont les particules primaires formées dans le milieu.

5.2. La constante de transfert

5.2.1. *Le facteur énergétique.* On sait que:

$$C_n = \left(\frac{k_t}{k_p} \right)_n = \frac{A_t}{A_p} \exp -(E_t - E_p)/RT \quad (4)$$

En se servant des valeurs de C_1 pour les températures de 0° , 27° et 65° , on peut calculer que C_1 a une énergie d'activation positive de $1,5 \pm 0,1$ kcal mole $^{-1}$.

En ce qui concerne C_2 , C_3 et C_4 , nos résultats sont insuffisants pour donner une valeur précise au coefficient de température. Ils permettent cependant de lui attribuer une limite supérieure que l'on peut estimer à 2 kcal mole $^{-1}$.

Ces valeurs correspondent à la différence entre les énergies d'activation des étapes de transfert et de polymérisation.

E_p est l'énergie d'activation de la réaction d'addition d'un radical alkyle α trichloré sur l'éthylène. Des valeurs comparables d'addition de radicaux alkyle sur l'éthylène existent dans la littérature⁶⁻⁸. Elles sont comprises selon la longueur et la complexité du radical, entre 5 et 7 kcal mole $^{-1}$. En ce qui concerne E_t , nous n'avons trouvé aucune valeur pour l'énergie d'activation d'une réaction d'un radical alkyle sur le tétrachlorure de carbone. On peut cependant essayer d'appliquer la relation empirique de Voevodski⁹ basée sur un mode de corrélation déjà proposé en 1938 par Evans et Polanyi¹⁰ pour des réactions du type $A + BC \rightarrow AB + C$. On aurait $E = 11,5 - 0,25 Q$ où Q est l'exothermicité de la réaction, égale à la différence entre l'énergie de dissociation de l'atome de chlore sur un chlorure d'alkyle et le tétrachlorure de carbone.

On a $Q = D_{R-Cl} - D_{CCl_3-Cl} = 80 - 68 = 12$ kcal mole $^{-1}$ ^{11,12} et $E = 11,5 - 0,25 \cdot 12 = 8,5$ kcal mole $^{-1}$. Il en résulte que l'on serait conduit à attribuer à $E_t - E_p$, a priori, une valeur positive et comprise entre 1,5 et 3,5 kcal mole $^{-1}$. Les valeurs expérimentales données plus haut sont en très bon accord avec ces estimations.

5.2.2. *Les facteurs entropiques.* Si l'on connaît la valeur du coefficient de température de la constante de transfert, on peut calculer de manière absolue le rapport des facteurs préexponentiels des réactions de transfert de chaîne et de polymérisation. En remplaçant dans (4), $E_t - E_p$ par 1,5 kcal mole $^{-1}$, il vient $A_t/A_p \approx 0,7$.

La réaction du type t est une réaction d'abstraction d'un atome de chlore par un radical alkyle, la réaction p est une réaction d'addition d'un radical alkyle α trichloré

⁶ F. W. Lampe et F. H. Field, *Canad. J. Chem.* **37**, 995 (1959).

⁷ J. A. Kerr et A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 572 (1959).

⁸ J. A. Kerr et A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 921 (1959).

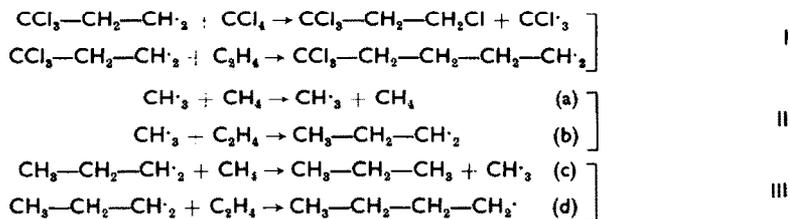
⁹ N. N. Semenov, *Some problems of chemical kinetics and reactivity* Vol. 1, p. 27. Pergamon, London (1958).

¹⁰ M. G. Evans et M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 11 (1938).

¹¹ M. Szwarc, *Chem. Rev.* **47**, 75 (1950).

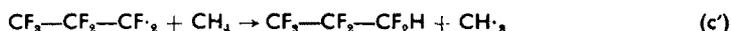
¹² J. B. Farmer, H. S. Henderson, F. P. Lossing et D. G. H. Marsden, *J. Chem. Phys.* **24**, 348 (1956).

sur l'éthylène. A notre connaissance, il n'existe pas pour ces réactions de données sur les facteurs préexponentiels permettant d'estimer a priori la valeur du rapport A_i/A_p . On peut essayer d'établir un parallélisme entre le couple de réactions (I) et d'autres couples analogues (II et III) pour lesquels quelques données numériques ont été déterminées.



$$\text{On a } \frac{A_a}{A_b} = \frac{10^{8,5}}{10^{9,2}} = 10^{-0,7} \approx 0,2 - 0,3^{13-15}$$

Pour la réaction (c), nous avons adopté la valeur déterminée par Steacie et Giacometti¹⁶ pour la réaction analogue (c') :



et l'on obtient ainsi avec:¹⁷

$$\frac{A_c}{A_d} = \frac{A_{c'}}{A_d} = \frac{10^{3,99}}{A_r^{1/2}} \bigg/ \frac{10^3}{A_r^{1/2}} = 10^{0,1} \approx 1$$

où A_r est le facteur préexponentiel de la réaction de recombinaison biradicalaire des radicaux propyles.

Le parallélisme entre les couples I et II est particulièrement net; on peut en conclure que les réactivités relatives d'un radical propyle trichloré vis-à-vis du tétrachlorure de carbone et de l'éthylène en phase condensée et d'un radical propyle vis-à-vis du méthane et de l'éthylène en phase gazeuse sont très comparables.

5.2.3. *La variation de la constante de transfert.* Nous avons porté sur la Fig. 5 la variation du log de C_n en fonction de n . On remarque que C_n tend vers $10^{1,5}$ pour $n \rightarrow \infty$. Cette augmentation peut être due à une augmentation de k_t ou à une diminution de k_p . La faible valeur du coefficient de température de C_n indique qu'une éventuelle variation de E_t à mesure que n croît sera compensée par une variation de même grandeur et de même sens sur E_p . On peut donc penser que les variations de constantes de vitesse doivent être attribuées à des variations des facteurs préexponentiels, à mesure que la complexité des radicaux réactifs augmente.

Aucune raison théorique ne permet de penser que le facteur préexponentiel de la réaction de transfert augmentera avec la complexité du radical. Il existe d'ailleurs dans la littérature, des données expérimentales montrant que ce facteur varie peu pour des réactions du même type faisant intervenir des radicaux progressivement plus complexes. Ainsi, les facteurs préexponentiels des réactions groupées dans le Tableau 4

¹³ A. F. Trotman-Dickenson, *Gas Kinetics* p. 199. Butterworths, London (1955).

¹⁴ R. K. Brinton, *J. Chem. Phys.* **29**, 781 (1958).

¹⁵ R. Gomer et B. G. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.* **19**, 85 (1951).

¹⁶ G. Giacometti et E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.* **36**, 1493 (1958).

¹⁷ J. D. Kerr et A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Far. Soc.* **55**, 572 (1959).

montrent qu'il existe une constante remarquable (variation inférieure à une puissance de 10) malgré le caractère très différent des réactions envisagées. On devrait donc attribuer à une diminution de A_p , l'augmentation de C en fonction de n . Nous donnons dans la seconde partie du Tableau 4 quelques valeurs de facteurs préexponentiels de réactions de ce type; il est difficile de justifier avec ces valeurs une évolution du facteur préexponentiel lorsque la complexité du radical croît. Remarquons néanmoins qu'elle est en accord avec des données expérimentales de Robb et Vofsi² qui attribuent globalement à la diminution de la constante k_p , l'augmentation de C_n lorsque n croît au cours de la télomérisation du styrène et de CCl_3Br .

TABLEAU 4. FACTEURS PRÉEXPONENTIELS DE QUELQUES RÉACTIONS DE TRANSFERT ET D'ADDITION

	A (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)	Références
$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$	$10^{8,5}$	12
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CHO}$	$10^{8,3}$	18
$\text{C}_3\text{H}_8 - n \text{ heptane} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + n \text{ heptyle}$	$10^{9,3}$	19
$n\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + n\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$10^{8,3}$	20*
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_7$	$10^{9,2}$	13 14
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow n\text{C}_2\text{H}_5$	$10^{7,3}$	21*
$n\text{C}_2\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow n\text{C}_2\text{H}_{11}$	$10^{7,9}$	16*

* En attribuant au facteur préexponentiel de recombinaison biradicalaire la valeur de 10^{11} l. mole⁻¹ sec⁻¹.

6. Conclusion

La réaction de télomérisation de l'éthylène et du tétrachlorure de carbone initiée par rayonnement gamma est une réaction en chaîne du type radicalaire. Le coefficient de température de la réaction de disparition de l'éthylène est compris entre 2 et 3,4 kcal mole⁻¹ pour une stoechiométrie $[\text{CCl}_4]_0/[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ comprise entre 0,5 et 10: la constante de transfert C_1 est voisine de 0,1 et a un faible coefficient de température positif. Ces conclusions expérimentales sont en excellent accord avec les valeurs que l'on pourrait estimer a priori en se servant des constantes élémentaires de vitesse de réactions simples se produisant en phase gazeuse. L'accroissement de la constante de transfert observé permet par ailleurs de prévoir que les facteurs préexponentiels des réactions d'addition des radicaux C_3 , C_5 et C_7 sur l'éthylène sont approximativement dans les rapports 300:50:1.

Remerciements—Nous remercions Monsieur Fr. Provoost qui a apporté une contribution importante à la partie expérimentale de ce travail ainsi que Messieurs De Proost et Debus qui ont réalisé les mesures actinométriques et les analyses par spectrométrie de masse.

¹⁸ R. E. Rebbert, E. W. R. Steacie, *J. Amer. Chem. Soc.* **21**, 1723 (1953).

¹⁹ D. G. L. James, E. W. R. Steacie, *Proc. Roy. Soc. (A)* **244**, 289, (1958).

²⁰ J. A. Kerr, A. P. Trotman-Dickenson, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 572 (1959).

²¹ F. W. Lampe, F. H. Field, *Canad. J. Chem.* **37**, 995 (1959).