Mise en évidence de radicaux libres C_2H_5. Une simplification de la méthode de Paneth et Hofeditz

par S. Coen, J. P. Roggero et C. Vieillezcazes

(Faculté des Sciences d'Avignon, 33, rue L. Pasteur, 84000 Avignon.)

1. Introduction

Les expériences au cours desquelles la présence d'un intermédiaire réactionnel très instable est mise en évidence sont extrêmement peu nombreuses. Dans la plupart des cas, ce sont, en effet, des raisonnements abstraits qui explicitent des mécanismes réactionnels faisant intervenir transitoirement des ions ou des radicaux.

Si l'existence des ions positifs est prouvée par la spectrométrie de masse, il faut remarquer que leur présence, dans un mélange en réaction chimique, n'est pas concrètement démontrée. Cette visualisation des ions organiques (positifs ou négatifs) reste à réaliser.

Les radicaux libres sont, en revanche, bien perçus puisque la résonance paramagnétique électronique les détecte et les identifie. Toutefois, cette technique, comme la précédente, est trop lourde pour se prêter à une expérience simple de visualisation.

Nous avons donc repris les expériences de Paneth et Hofeditz qui présentent l'avantage de mettre en évidence la présence, en phase gazeuse, d'un intermédiaire réactionnel instable, même si sa nature doit être déduite d'un raisonnement, d'ailleurs élémentaire.

2. Appareillage

Les expériences originales de Paneth et Hofeditz font appel à un dispositif relativement lourd, principalement à deux niveaux :
- générateur du gaz vecteur (H_2) dans un appareil de Kipp,
- alimentation en $Pb(Et)_4$ par évaporation sous pression réduite d'un échantillon maintenu à basse température dans un vase Dewar intercalé entre l'arrivée du gaz vecteur et le tube d'expérience.

Nous avons réalisé un montage faisant appel à un matériel de laboratoire simple et ne nécessitant pas de délai de mise en route important.
Ce dispositif expérimental (schéma 1) présente les caractéristiques suivantes :
- source de gaz vecteur : bouteille d'hydrogène industriel (qualité U);
- jauge à mercure autorisant la mesure de pression au niveau du tube d'expérience;
- introduction de $Pb(Et)_4$ dans l'appareil par injection directe au travers d'un joint de type septum situé dans l'axe du tube (microseringues (0-1 µl et 0-10 µl));
- tube d'expérience en verre Pyrex, d'un diamètre interne de 3 mm : jonction amont par l'intermédiaire d'un raccord rodé, jonction aval par l'intermédiaire d'un raccord à joint torique.
- éléments chauffants constitués en bobinant « en l'air » quelques spires de fil résistant :

a) résistance principale de 8 spires de fil (20 mm de longueur, 8 mm de diamètre),
b) résistance secondaire de 3 spires de fil (10 mm de longueur, 8 mm de diamètre). (Ces valeurs, données à titre indicatif, ne sont pas critiques),
c) alimentation par autotransformateurs délivrant une tension variable (0-240 volts, 5 A).

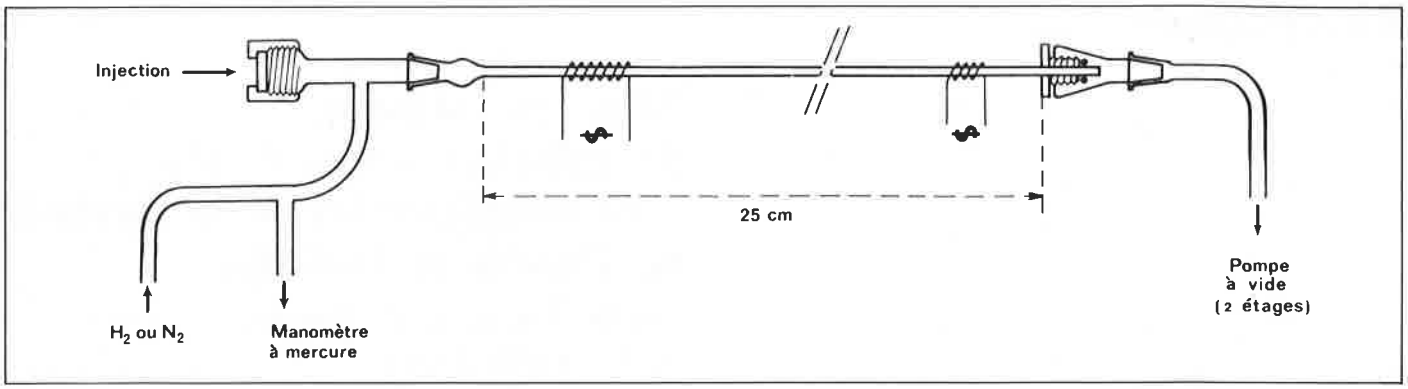
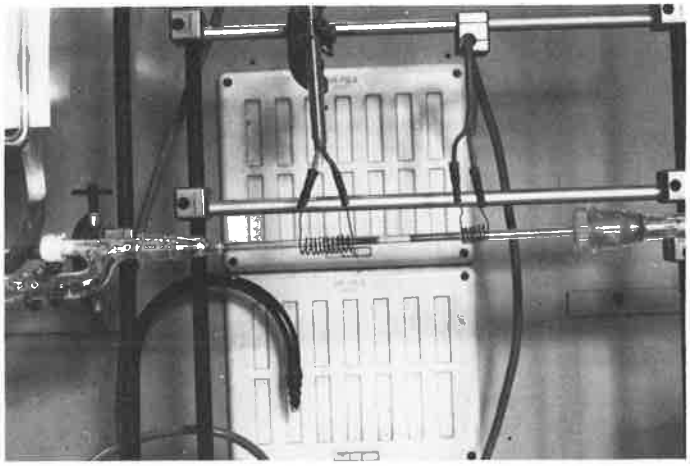
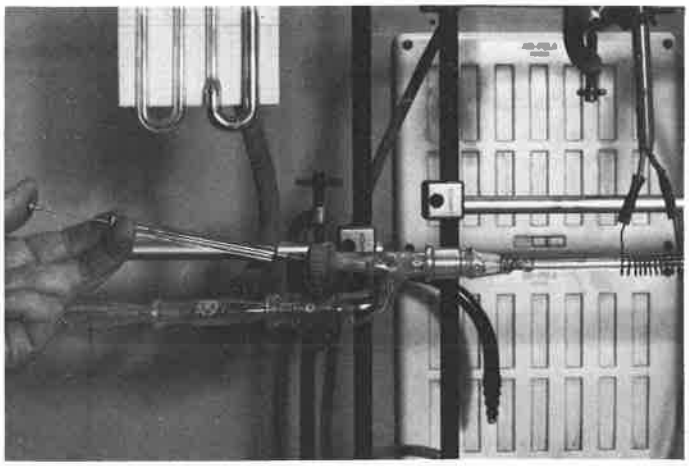


Schéma 1.



Tube d'expérience.



Injecteur.

• pompe à palettes à 2 étages. (Il est préférable d'utiliser une pompe à fort débit permettant de maintenir une pression de l'ordre du mmHg dans l'appareil.)

3. Déroulement de la démonstration

Phase 1 : Le groupe de pompage est mis en route et le débit de gaz vecteur est réglé de façon à obtenir une pression de l'ordre du mmHg dans l'appareil. Celui-ci est ainsi purgé de l'air et des traces d'humidité pendant environ 10 minutes.

Phase 2 : La résistance chauffante principale étant positionnée en zone B (schéma 2.I), des injections successives de $Pb(Et)_4$ (2 µl) sont effectuées en augmentant progressivement la tension d'alimentation de l'élément chauffant.
Un seuil de température, en-dessous duquel la décomposition de

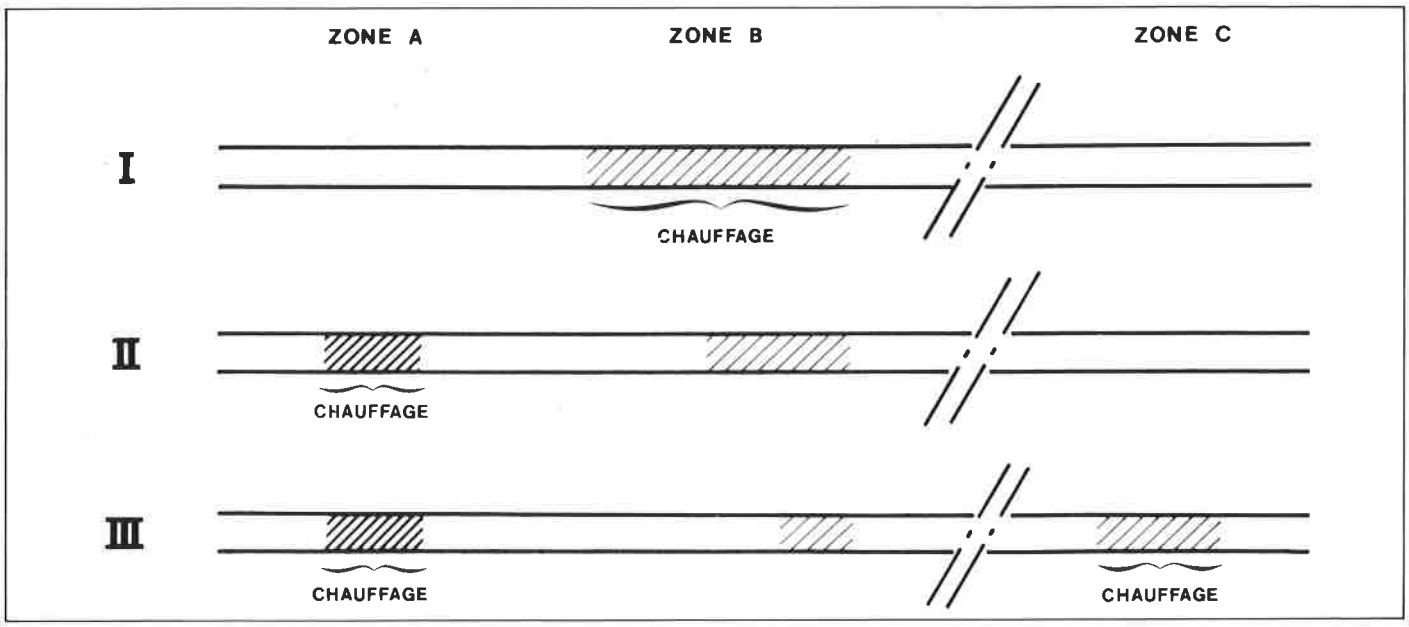


Schéma 2.

$Pb(Et)_4$ n'est pas observable, est ainsi très simplement mis en évidence. La tension d'alimentation de la résistance principale est réglée pour la suite des expériences à une valeur permettant la formation d'un miroir de plomb.

Phase 3 : La résistance secondaire de la zone C étant à son tour mise sous tension, on vérifie par des injections de $Pb(Et)_4$ (2 µl) que celui-ci est totalement décomposé par le premier chauffage (absence de dépôt métallique en zone C).

Phase 4 : Un nouveau tube est monté dans l'appareil et la phase 1 est répétée.
La résistance principale est positionnée au début de la zone B (schéma 2, I) et une injection de 0,1 µl de $Pb(Et)_4$ est effectuée ; un léger dépôt apparaît alors au niveau de la portion de tube chauffée. Après refroidissement, un deuxième dépôt est réalisé en aval du premier, puis un troisième et un quatrième.
La zone B est ainsi garnie d'une série de dépôts de plomb métallique formant un miroir quasi continu de quelques centimètres de longueur (schéma 2.I). On laisse refroidir le tube durant 5 mn environ.

Phase 5 : La résistance principale est amenée en zone A et 2 µl de $Pb(Et)_4$ sont injectés en amont du tube. L'on observe alors la disparition rapide (15-20 secondes des premiers dépôts de la zone B (schéma 2.II).

Phase 6 : La résistance secondaire étant mise sous tension en zone C, de nouvelles injections (2 µl) entraînent une lente disparition du miroir de la zone B, accompagnée de la formation d'un dépôt de plomb en zone C, (schéma 2.III).
Après quelques injections, la zone B restant métallisée se trouvant éloignée du point de chauffage, on constate un ralentissement du phénomène. Nous avons pu, grâce à de nombreuses injections, observer la disparition d'un dépôt de plomb jusqu'à 8 cm de la partie chauffée.

4. Discussion

En effectuant ces expériences, l'étudiant peut observer le comportement d'une espèce chimique à courte durée de vie. Différents renseignements sont ainsi apportés au cours du déroulement de la démonstration.

Phase 2 : Mise en évidence de la décomposition thermique du plomb tétraéthyle à partir d'une certaine température. La nature métallique du miroir formé porte à penser que l'intermédiaire généré est une espèce chimique non chargée. (Cependant, l'on ne peut écarter, en toute rigueur, la possibilité de formation simultanée d'ions Et^+ et Et^-.)

Phases 5 et 6 : Le temps de disparition d'un dépôt est fonction de sa distance au point de décomposition du $Pb(Et)_4$. Ce fait montre que la « durée de vie » (c'est-à-dire le temps pendant lequel ils présentent une réactivité observable) de ces intermédiaires chimiques est faible et suggère une décroissance rapide de la concentration de l'espèce active.

Phase 6 : La disparition d'un dépôt de plomb en zone B est consécutive à la formation d'un miroir en zone A et engendre un dépôt en zone C. Un tel phénomène implique que le plomb qui disparaît de la zone B se recombine avec l'intermédiaire à faible durée de vie pour reformer du plomb tétraéthyle, qui est à son tour décomposé en zone C. Ce comportement montre que la réaction :

$$Pb(Et)_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Pb + 4\,Et^{\bullet}$$

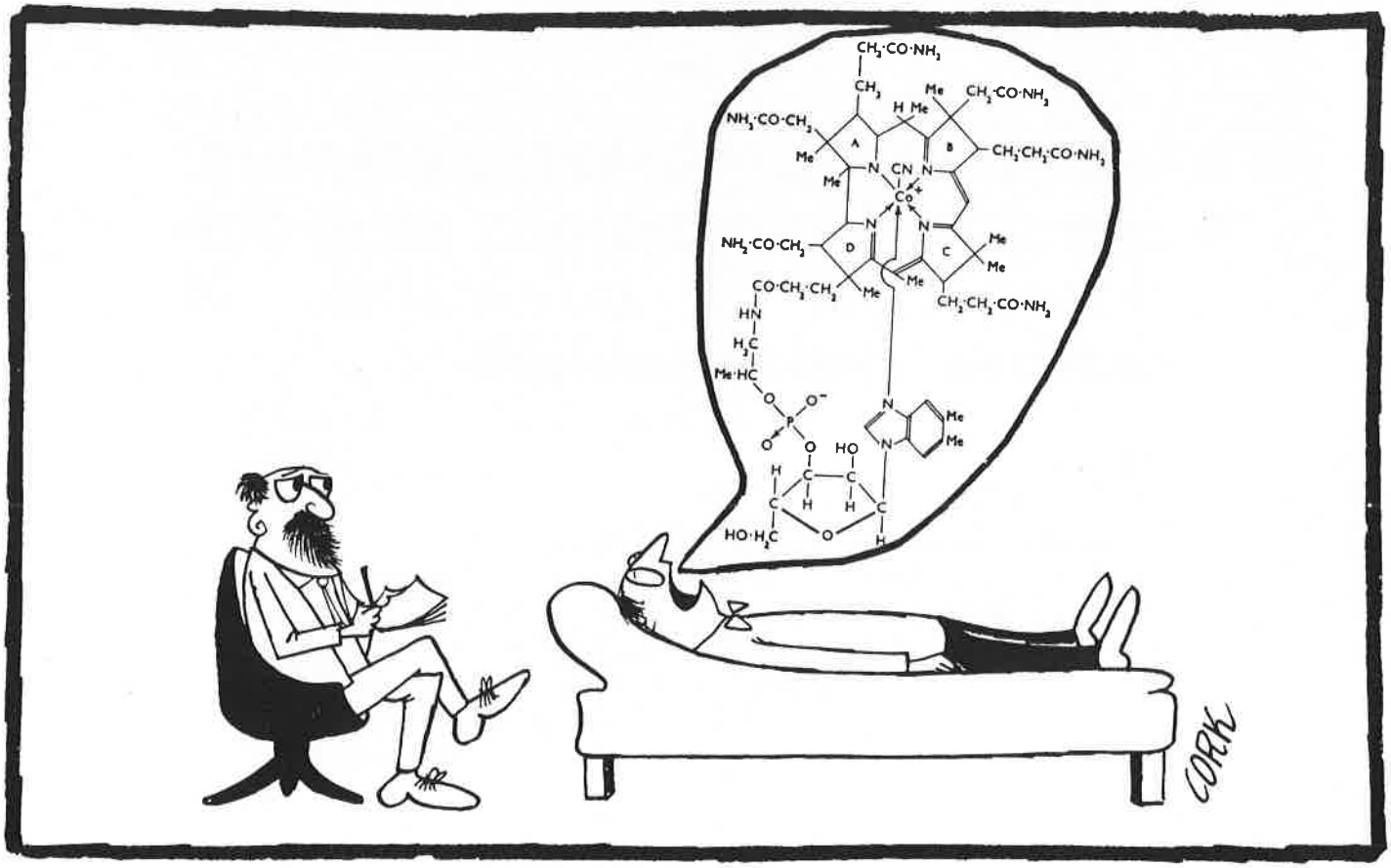
est réversible et que le déplacement de l'équilibre se fait en accord avec la loi de Van't Hoff, le sens 1 étant fortement favorisé par une élévation de température.

En conclusion, il apparaît que, par une suite d'expériences simples à réaliser, on peut mettre en évidence des intermédiaires chimiques particulièrement réactifs et très instables. Les résultats obtenus suggèrent que ces intermédiaires sont des radicaux libres et montrent que la réaction par laquelle ils sont formés est réversible.

Remerciements : Les auteurs remercient vivement la Société OCTEL et en particulier M. Fiat pour la fourniture d'un échantillon de plomb tétraéthyle.

Bibliographie

F. Paneth et W. Hofeditz, *Ber.* 1929, **62,** 1335-1347.



ZZ-66