
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA-R-3800

3.4

RADIOLYSE γ A TEMPÉRATURE AMBIANTE DE L'ISOPROPANOL LIQUIDE DÉSÀÈRÉ

par

Lucien GILLES

DIRECTION DES MATÉRIAUX ET COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES
CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES DE SACLAY

Rapport CEA-R-3800

1969

Ja*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N.-SACLAY B.P. n°2, 91-GIF-sur-YVETTE-France

CEA-R-3800 - GILLES Lucien

RADIOLYSE γ A TEMPERATURE AMBIANTE DE L'ISOPROPANOL LIQUIDE DESAERE

Sommaire. - Les principaux produits formés à température ambiante dans la radiolyse γ de l'isopropanol liquide sont : l'hydrogène, le méthane, l'acétone, l'acétaldéhyde et le pinacol avec des rendements respectifs de 3,8 - 1,6 - 3,4 - 1,1 - 0,3. Le bilan de masse déduit de ces résultats est en bon accord avec la formule brute de l'isopropanol dont le rendement de décomposition est 5,3. L'absence de butanediol - 2,3 montre que l'acétaldéhyde ne peut provenir de la réaction de dismutation des radicaux hydroxyéthyles.

Le modèle de FREEMAN et FAYADH, qui suppose l'existence des grappes, permet d'interpréter les variations du rendement de l'hydrogène dues à l'addition d'intercepteurs

./.

CEA-R-3800 - GILLES Lucien

THE γ RADIOLYSIS AT ROOM TEMPERATURE OF LIQUID DEAERATED ISOPROPANOL

Summary. - The main products formed in the room temperature γ radiolysis of liquid isopropanol, and their respective yields, are : hydrogen 3.8, methane 1.6, acetone 3.4, acetaldehyde 1.1, and pinacol 0.3. These results give a material balance in good agreement with the formula of isopropanol and lead to a value for the yield of decomposition : 5.3. The absence of butanediol 2.3 shows that the acetaldehyde cannot come from the dismutation of hydroxyethyl radicals.

The variations of the hydrogen yield in the neutral medium with the concentration of added electron scavengers may be explained in terms of the model proposed by FREEMAN and FAYADH which supposes the existence of

./.

d'électrons en milieu neutre et de déterminer le rendement des électrons solvatés ayant diffusé dans la masse de la solution ainsi que des rapports de constantes de vitesse.

Certains effets, non prévisibles selon ce modèle, pourraient résulter de la capture d'électrons, solvatés ou non solvatés, dont le mode de disparition dans l'alcool pur n'est pas déterminé.

On distingue un rendement d'excitation d'au moins 2 dont 80 pour cent entraînent la formation d'hydrogène moléculaire et 20 pour cent celle de méthane moléculaire et un rendement d'ionisation de 2,2. La discussion des divers mécanismes possibles pour la formation des produits montre que la valeur de ces rendements pourrait être plus élevée.

1969

106 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

spurs. The yield of solvated electrons diffusing into the bulk of the solution and also the ratios of rate constants for the reactions of the scavengers with the electrons may likewise be obtained on the basis of this model.

Certain effects not foreseen by this model may result from the capture of electrons solvated or not, whose mode of disappearance in pure alcohol remains unknown.

One may distinguish a yield of excited molecules of at least 2, of which 80 per cent lead to the production of molecular hydrogen and 20 per cent to that of molecular methane, and an ionization yield of 2.2. The discussion of the various mechanisms which may lead to the formation of the products indicates that these yields may be higher than the values quoted.

1969

106 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Lucien GILLES

PREMIÈRE THÈSE

Radiolyse γ à température ambiante
de l'isopropanol liquide désaéré

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Thèses soutenues le 26 Février 1969 devant la Commission d'Examen

MM. M. MAGAT	Président
J. DURUP J. SUTTON	} Examineurs

Rapport CEA-R-3800

Centre d'Études Nucléaires de Saclay
Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires
Département de Physico-Chimie
Service de Chimie Physique

RADIOLYSE γ A TEMPÉRATURE AMBIANTE
DE
L'ISOPROPANOL LIQUIDE DÉSAÉRÉ

par

Lucien GILLES

Juin 1969

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Service de Chimie physique sous la direction de M. le Professeur MAGAT. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements pour ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je prie Monsieur HERING, Chef du Service de Chimie physique et son adjoint Monsieur SUTTON de croire à ma sincère reconnaissance pour l'aide constante qu'ils m'ont accordée et l'intérêt qu'ils ont témoigné à mon travail et à la lecture critique de mon manuscrit.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur J. DURUP et Monsieur J. SUTTON qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie enfin Mademoiselle ESCURE ainsi que tous mes amis du Service, en particulier Messieurs ARVIS, AULIT, CHACHATY et POTIER pour l'aide qu'ils m'ont apportée chaque fois que cela fut nécessaire.

==+==+==+==

<u>Chapitre I : Etude bibliographique de la radiolyse des alcools à l'état liquide</u>	1
A. Etude des paramètres modifiant les résultats de la radiolyse des alcools	2
1°/ Influence des impuretés	2
a) Effet des produits à groupement carbonyle	3
b) Effet des chlorures d'alcoyles	3
c) Effet de l'oxygène	4
2°/ Effet de dose	4
3°/ Effet de la nature du rayonnement	5
B. Etude du mécanisme de formation des divers produits de la radiolyse des alcools	6
1°/ Mécanisme de formation de l'hydrogène	6
2°/ Mécanisme de formation des produits à groupement carbonyle et des glycols	8
3°/ Mécanisme de formation des hydrocarbures	11
C. Conclusion	11
<u>Chapitre II : Techniques expérimentales</u>	14
A. Purification des produits mis en oeuvre	14
1°/ Purification de l'isopropanol	14
a) Chromatographie préparative	14
b) Distillation	14
2°/ Solutés	15
B. Dégazage des solutions et remplissage des ampoules	15
C. Méthodes analytiques	17
1°/ Méthodes colorimétriques. Dosage de l'ion nitrite NO ₂	17
a) Principe	
b) Mode opératoire	
2°/ Méthodes chromatographiques	18

S O M M A I R E
(suite)

a) Echantillonnage et injection dans les chromatographes	
b) Conditions opératoires	19
c) Etablissement des courbes d'éta- lonnage	19
D. Conditions d'irradiation. Définition et cal- cul du rendement des produits formés	20
1°/ Conditions d'irradiation	20
2°/ Définition et calcul du rendement	21
<u>Chapitre III : Résultats expérimentaux - Interprétations.</u>	23
A. Valeurs des divers rendements de la radiolyse de l'isopropanol pur. Bilan de masse. Comparaison avec les valeurs men- tionnées dans la bibliographie	23
1°/ Rendements radiolytiques et bilan de masse	23
a) Rendements radiolytiques	23
b) Etablissement du bilan de masse	24
2°/ Comparaison avec les valeurs mention- nées dans la bibliographie. Interpré- tation	24
a) Comparaison avec les valeurs men- tionnées dans la bibliographie	25
b) Interprétation	
B. Effets d'additifs. Résultats expérimentaux et interprétations	25
1°/ Résultats expérimentaux et comparai- son avec des systèmes analogues	25
a) Effet du nitrométhane	26
b) Effet de l'acétone	26
c) Effet du nitrate de lithium	27
d) Effet d'addition d'acides	28
2°/ Interprétations	30

.../...

S O M M A I R E
(suite)

- a) Mécanisme de formation de l'hydrogène. Discussion des résultats relatifs à $G(H_2)$ obtenus avec le nitrométhane, l'acétone et le nitrate de lithium
- b) Etude du mécanisme de formation du nitrite dans les solutions de nitrate de lithium dans l'isopropanol. Interprétations des résultats relatifs au nitrite et aux solutions acides 38
- c) Mécanismes de formation du méthane et de l'acétaldéhyde 47
- d) Mécanismes de formation de l'acétone et du pinacol

Chapitre IV. Conclusion.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA RADIOLYSE DES ALCOOLS

A L'ETAT LIQUIDE

La première étude systématique portant sur les effets chimiques de la radiolyse des alcools aliphatiques fut celle de Mc DONELL et NEWTON⁽¹⁾ qui publièrent une série de résultats se rapportant à dix alcools bombardés avec des ions He⁺⁺ de 28 MeV de manière à obtenir deux à trois pour cent de décomposition. Dès lors, et les travaux ultérieurs le confirmèrent, il apparaît que les produits réduits formés sont l'hydrogène et les hydrocarbures, les principaux produits oxydés étant les aldéhydes et les glycols α pour les alcools primaires, les cétones, les aldéhydes et les glycols α pour les alcools secondaires, les cétones pour les alcools tertiaires.

Par la suite Mc DONELL et NEWTON⁽²⁾ montrèrent l'influence de la dose des irradiations et celle due à la présence de corps ajoutés sur les rendements* des produits formés. Les différences numériques entre les valeurs indiquées par ces auteurs et celles mentionnées par BACK et SOROKINE⁽³⁾ indiquent par ailleurs une possibilité d'effets dus à la nature différente des types de rayonnement utilisés.

Si la disparité des premiers résultats^(1,2,3,12,16,17) ne permettait pas de connaître avec certitude l'influence de l'un des trois paramètres : impuretés, dose, type de rayonnement, des études ultérieures concernant plus particulièrement le méthanol⁽⁴⁾ et l'éthanol⁽⁶⁾ ont mis l'accent sur la nécessité

* On définit le rendement G d'un produit X, représenté par G(X), comme étant le nombre de molécules X formées pour une absorption d'énergie de 100 eV par le système irradié.

d'une purification poussée tout en permettant de commencer à dégager des mécanismes de formation des produits. Les deux problèmes de la détermination des rendements, liée à la purification, et de l'établissement d'un processus de formation des produits dans les alcools purs sont évidemment interdépendants: et pour s'en convaincre il suffit de considérer le rôle de capteur de l'acétone et de l'acétaldéhyde qui sont à la fois des impuretés contenues dans les alcools et des produits formés au cours de la radiolyse. Pour une meilleure compréhension nous nous sommes cependant efforcés de dissocier l'étude de l'influence des facteurs agissant sur les résultats expérimentaux et celle des mécanismes admis pour la formation des divers produits radiolytiques.

A : Etude des paramètres modifiant les résultats de la radiolyse
=====
des alcools
=====

1°/ Influence des impuretés.

Sans préjuger l'interprétation d'un phénomène qui apparaît, à la lueur des autres travaux, inattendu, BAXENDALE et MELLOWS⁽⁴⁾ ont attribué l'augmentation du rendement d'hydrogène, après une irradiation prolongée de méthanol, à la consommation, au cours de l'irradiation, d'impuretés contenues initialement dans cet alcool. Ils soulignaient ainsi le rôle possible des impuretés dans la radiolyse des alcools.

Parmi les impuretés envisageables, certaines, telles que les aldéhydes, les cétones, l'eau peuvent être présentes initialement dans les alcools, d'autres peuvent être formées au cours de la mise en oeuvre de la purification elle-même. Ainsi la distillation en présence de dinitrophénylhydrazine, destinée à éliminer les aldéhydes et cétones, et d'acide chlorhydrique, qui favorise la

.../..

formation de l'hydrazone correspondante, entraîne la production de chlorure d'alcoyle⁽⁴⁾ et nous verrons que la présence d'acide sulfurique favorise la formation d'éther isopropylique au cours de la distillation de l'isopropanol.

Il a même été supposé^(5,13), sans que cela soit confirmé⁽³²⁾, que le stockage dans un appareillage en pyrex pouvait amener la formation de borate d'alcoyle dont la présence ferait diminuer le rendement de glycol dans la radiolyse du méthanol⁽⁹⁾ sans modifier les autres rendements. Par contre la présence d'eau, jusqu'à des concentrations de 3 %, ne semble pas faire varier les rendements des divers produits de la radiolyse^(9,10,11).

a) Effet des produits à groupement carbonyle

De faibles quantités d'acétaldéhyde, ou d'acétone, de l'ordre de 1.10^{-4} M, sont suffisantes pour abaisser le rendement de l'hydrogène^(4,6,7,8). Les résultats obtenus par les auteurs mentionnés sont rassemblés dans le tableau I. La présence d'acétaldéhyde dans l'éthanol ne semble pas faire varier le rendement des autres produits⁽²⁾.

b) Effet des chlorures d'alcoyles

La comparaison des rendements de l'hydrogène obtenus avec du méthanol purifié par fractionnement à partir d'échantillons contenant de la dinitrophénylhydrazine et un acide, acide sulfurique ou acide chlorhydrique, permet de supposer un effet du chlorure de méthyle formé au cours de la distillation en présence de ce dernier. BAXENDALE et MELLOWS⁽⁴⁾ ont montré que l'iodure de méthyle, dont l'action peut être comparable à celle du chlorure de méthyle, fait décroître le rendement d'hydrogène et augmenter le rendement de méthane (tableau II). Ils expliquent ainsi, partiellement, les résultats de ADAMS et BAXENDALE⁽¹⁰⁾ qui, purifiant le

TABLEAU I

Influence des produits à groupement carbonyle
sur les rendements des divers produits de la
radiolyse des alcools.

Solutions étudiées	G(H ₂)	Références
CH ₃ OH	5,4	4
id.+ (CH ₃) ₂ CO 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	4,7	
C ₂ H ₅ OH	4,10	2
id. + CH ₃ CHO 1,6.10 ⁻¹ <u>M</u>	3,52	
C ₂ H ₅ OH	4,85	6
id. + CH ₃ CHO 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	4,3	
id. + (CH ₃) ₂ CO 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	4,0	
n C ₃ H ₇ OH	4,2	8
id. + (CH ₃) ₂ CO 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	3,6	
iso C ₃ H ₇ OH	3,1	7
id.+ (CH ₃) ₂ CO 1,36 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	2,6	

TABLEAU II

Influence de l'iodure de méthyle sur les rendements de l'hydrogène et du méthane dans la radiolyse du méthanol.-

$\text{CH}_3\text{I} \cdot 10^6 \underline{\text{M}}$	0	3,4	17	85	0
$G(\text{H}_2)$	5,4	5,3	4,95	4,45	4,1
$G(\text{CH}_4)$	0,8	1,0	1,45	2,05	1,2
références	(4)				(10)

méthanol en présence d'acide chlorhydrique, obtiennent un rendement faible en hydrogène et un rendement élevé en méthane (tableau II).

c) Effet de l'oxygène

Les résultats cités jusqu'ici concernent des alcools dégazés, c'est à dire ne contenant pas en particulier d'oxygène dissous. La présence d'oxygène se traduit par une diminution du rendement en hydrogène (16,17,34) et une augmentation du rendement des produits à groupement carbonyle (3,16,17,34,35). Ces résultats mettent en relief la nécessité d'un bon dégazage préalable à une étude des rendements.

Nous noterons que l'augmentation du rendement d'hydrogène trouvée par RACK et SOROKINE⁽³⁾ par dissolution d'oxygène dans l'éthanol est surprenante et difficilement conciliable avec les autres résultats mentionnés dans ce paragraphe.

2° / Effet de dose.

Les travaux de Mc DONELL et NEWTON⁽²⁾ relatifs à la radiolyse de l'éthanol bombardé avec des ions He^{++} , avaient montré qu'une augmentation de la dose se traduisait par une diminution importante des rendements d'hydrogène et des produits carbonyles pour des doses croissantes entre $3 \cdot 10^{20}$ et $3 \cdot 10^{22} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1}$, mais la disparité des résultats ultérieurs (tableaux III et IV) relatifs au rayonnement γ de ^{60}Co ne confirmait pas avec certitude un tel effet. Il apparaît maintenant que le désaccord entre les valeurs de rendements, et plus particulièrement celui d'hydrogène pour des doses égales soit imputable à des impuretés initialement présentes dans les alcools considérés. MYRON et FREEMAN⁽¹¹⁾ ont constaté une diminution du rendement d'hydrogène dans la radiolyse γ de l'éthanol entre $2 \cdot 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1}$, dose pour laquelle

.../..

TABLEAU III

Valeurs des rendements de divers produits apparus dans le méthanol irradié pour montrer l'effet de la dose.

Références	Nature du rayonnement	Dose en $10^{18} \text{ eV.ml}^{-1}$	Rendements G				
			H ₂	CH ₄	CO	HCHO	(CH ₂ OH) ₂
1	α	$6 \cdot 10^3$	3,46 \pm 0,05	0,36 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01	1,67 \pm 0,05	1,75 \pm 0,05
4	$\gamma^{60}\text{Co}$	16-80	5,4	0,80	0,15	2,15	3,7
9	$\gamma^{60}\text{Co}$	1,75-42	4,98 \pm 0,19	0,28 \pm 0,04	0,09 \pm 0,01	2,14 \pm 0,13	3,07 \pm 0,09
9	$\gamma^{60}\text{Co}$	11,6-22,7	4,60 \pm 0,17	0,31 \pm 0,05	0,15 \pm 0,05	2,41 \pm 0,28	2,92 \pm 0,41
12	$\gamma^{60}\text{Co}$	10-200	4,57 \pm 0,08	0,36 \pm 0,04		1,91 \pm 0,06	2,91 \pm 0,11
17	$\gamma^{60}\text{Co}$	0,16-0,60	4,1	0,39	0,13	1,41	2,43
29	$\gamma^{60}\text{Co}$	4-400	5,39	0,54	0,11	1,84	3,64
30	$\gamma^{60}\text{Co}$	10	5,66	0,57	0,45	1,0	2,1
31	$\gamma^{60}\text{Co}$	10-300	4,70 \pm 0,13	0,44 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02	1,96 \pm 0,13	2,77 \pm 0,18
32	$\gamma^{60}\text{Co}$		4,99 \pm 0,03	0,44 \pm 0,02	0,12 \pm 0,02	1,96	2,99 \pm 0,50
33	$\gamma^{60}\text{Co}$	50	4,24 \pm 0,3	0,24 \pm 0,03	0,20 \pm 0,06	1,34 \pm 0,07	2,72 \pm 0,19
65	$\gamma^{60}\text{Co}$	16,4	4,92	0,4	0,13	1,6-2	3

TABLEAU IV

Valeurs des rendements de divers produits apparus dans l'éthanol irradié pour montrer l'effet de la dose.

références	Dose en $10^{18} \text{ eV.ml}^{-1}$	Nature du rayonnement	Rendements G						
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	produits à groupement carbonyle	glycol
1	$6 \cdot 10^3$	α	$3,46 \pm 0,05$	0,11	0,43	0,17	0,17	2,2	1,05
2	$2,9 \cdot 10^2$	α	4,10	0,093	0,43	0,22	0,18	3,00	1,40
21	$5 \cdot 10^2$	$\gamma^{60}\text{Co}$	$3,66 \pm 0,26$						
23	3	$\gamma^{60}\text{Co}$	4,35		0,60				
30	10	$\gamma^{60}\text{Co}$	5,53	0,80	0,10	0,27	0,30		
30	$2 \cdot 10^2$	$\gamma^{60}\text{Co}$						CH ₃ CHO 1,40	1,95
16	0,16 à 0,8	$\gamma^{60}\text{Co}$	$4,87 \pm 0,2$	0,26	0,58			CH ₃ CHO $3,14 \pm 0,1$	$1,67 \pm 0,2$
6	0,07	$\gamma^{60}\text{Co}$	4,85	non détecté	0,61	0,1	0,23		2,80
11	2	$\gamma^{60}\text{Co}$	5,0		0,6				
11	2 à $5 \cdot 10^2$	$\gamma^{60}\text{Co}$	4,2		0,6			CH ₃ CHO 1,9	2,2

$G(H_2) = 5,0$, et $1.10^{20} \text{ eV.ml}^{-1}$, dose pour laquelle $G(H_2) = 4,2$. Comme l'avaient suggéré auparavant ADAMS et SEDGWICK⁽⁶⁾, ils attribuent cette diminution à la présence d'acétaldéhyde formée en quantité suffisante aux doses élevées pour intercepter, dans la masse de la solution, l'électron solvaté, un précurseur d'hydrogène. Du fait des difficultés analytiques, l'abaissement équivalent du rendement d'acétaldéhyde n'a pas été observé.

Nous verrons par la suite que l'examen des divers résultats relatifs à l'isopropanol amène une constatation semblable.

3° / Effet de la nature du rayonnement

On pourrait attribuer⁽¹⁵⁾ à la nature des rayonnements mis en oeuvre, les différences relevées entre les résultats de BACK et SOROKINE⁽³⁾ relatifs à des radiolyses de l'éthanol par électrons et rayons X (tableau V) et ceux obtenus par Mc DONELL et NEWTON⁽²⁾ pour le même alcool mais utilisant des ions He^{++} .

Il faut cependant souligner que, pour des doses comparables obtenues avec des rayonnements différents, les résultats relatifs à l'alcool éthylique de MYRON et FREEMAN⁽¹¹⁾ et ceux de Mc DONELL et NEWTON⁽²⁾ ne font pas apparaître de différences importantes pour les rendements de l'hydrogène et des hydrocarbures. Par contre le rapport des rendements de glycol et des produits à groupement carbonyle serait modifié (tableau VI). L'examen des résultats relatifs à la radiolyse du méthanol amenant la même constatation (tableau III), les variations du rapport glycol/produit carbonyle semblent plutôt être dues à un effet de l'intensité du rayonnement qu'à sa nature (14,27,52).

.../..

TABLEAU V

Valeurs comparées des rendements de l'éthanol irradié par des sources de rayonnements différents.

Nature du rayonnement	Rendements G				Références
	H ₂	CO	CH ₄	aldéhyde	
électrons (0,8 à 0,9 MeV)	6,0	0,3	0,2	1	(3)
X (75 - 80 kV)	6,0	0,2	0,1	0,8	(3)
He ⁺⁺	4,1	0,09	0,43	3,0	(2)

TABLEAU VI

Influence de la nature du rayonnement sur les rendements de divers produits de la radiolyse de l'éthanol (dose $\approx 10^{20}$ eV.ml⁻¹).

Nature du rayonnement	Rendements G							Références
	H ₂	CH ₃ CHO	HCHO	glycol α	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	
$\gamma^{60}\text{Co}$	4,2	1,9	0,13	2,2	0,6	0,24	0,06	(11)
He ⁺⁺	4,1	3,00		1,4	0,43	0,18	0,09	(2)

B : Etude du mécanisme de formation des divers produits de la

=====

radiolyse des alcools.

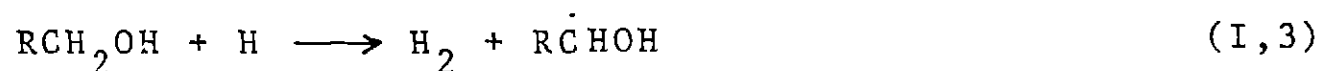
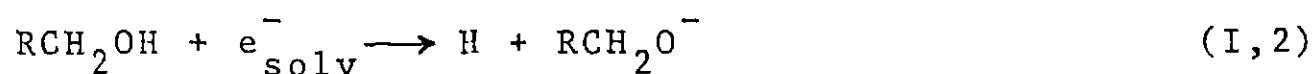
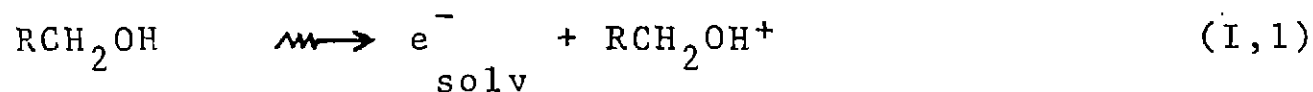
=====

Les études cinétiques relatives à la radiolyse des alcools aliphatiques ont porté principalement sur le mécanisme de formation de l'hydrogène : en comparaison, relativement peu d'études se rapportent aux autres produits radiolytiques. En particulier les difficultés de détermination précise des glycols, illustrées par les différences numériques entre les résultats des auteurs déjà mentionnés, ne permettent pas de tirer des conclusions certaines quant à leur mode de formation et à celui des produits à groupement carbonyle.

1° / Mécanisme de formation de l'hydrogène.

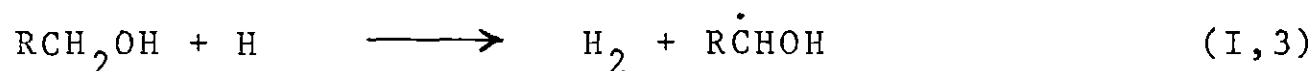
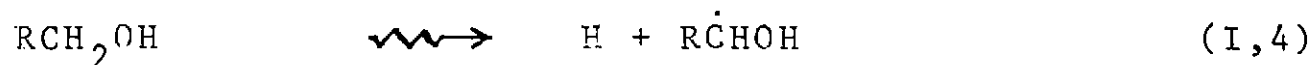
D'après les effets résultant de certains solutés ajoutés, désignés aussi par les termes de capteurs ou d'intercepteurs, il apparut très vite ^(2,3) qu'une partie au moins de l'hydrogène semblait résulter d'un mécanisme radicalaire et que les atomes d'hydrogène produits initialement devaient provenir de l'atome de carbone portant le groupement hydroxyle ⁽²¹⁾. L'utilisation de capteurs susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de formation de l'hydrogène, tels que l'acétaldéhyde, l'acide monochloroacétique, l'acétone ^(6,8,16), a permis de penser que l'hydrogène est formé selon trois processus :

a) Un processus ionique, faisant intervenir l'électron solvaté selon la suite des réactions :

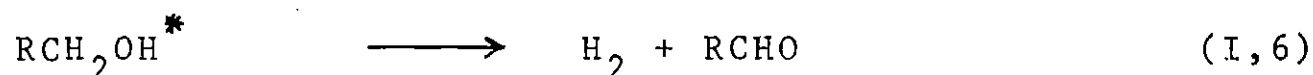
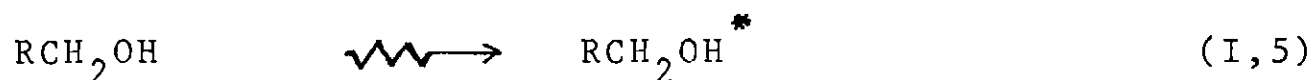


.../...

b) un processus radicalaire faisant intervenir l'atome d'hydrogène selon la suite des réactions :



c) un processus dit "moléculaire" dont on ne peut empêcher le déroulement par l'emploi des capteurs et sur la nature duquel on ne peut émettre que des hypothèses, par exemple :



L'électron solvaté a été vu par radiolyse-éclair en phase liquide^(18,19,22) et par R.P.E. en milieu congelé⁽²⁰⁾.

L'étude des produits apparus dans la radiolyse d'alcools liquides RCH_2OH contenant du protoxyde d'azote N_2O ^(50,51), permet de supposer une réaction de retour de l'électron solvaté sur l'ion alcool parent RCH_2OH^+ . Cette réaction, non observable actuellement par radiolyse impulsionnelle, pourrait expliquer que les rendements de l'électron solvaté déterminés par R.P.E. sur des alcools vitreux soient plus importants que ceux déterminés par radiolyse-éclair du moins en ce qui concerne le méthanol et l'éthanol⁽³⁶⁾. Nous discuterons, par la suite, de la probabilité d'une telle réaction de retour.

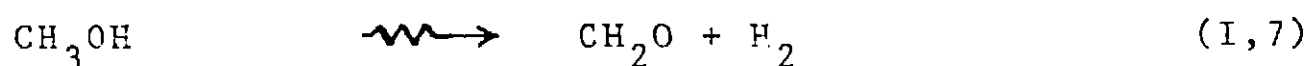
L'intervention d'un processus radicalaire faisant intervenir l'atome d'hydrogène et des radicaux hydroxylés est corroborée par l'étude par R.P.E.⁽²⁰⁾ de la radiolyse de divers alcools irradiés à 77°K à l'état vitreux :

.../...

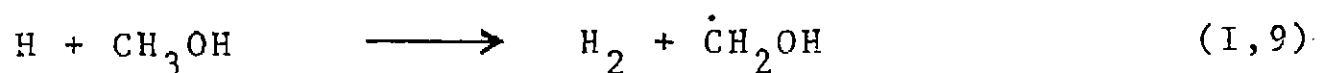
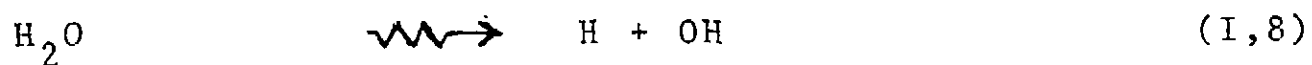
elle indique la présence de radicaux provenant de l'arrachement d'un atome d'hydrogène du carbone portant la fonction alcool, confirmant ainsi les conclusions de BURR⁽²¹⁾ basées sur l'analyse isotopique de l'hydrogène provenant d'éthanolis deutérés en différentes positions. Cette constatation explique par ailleurs la formation presque exclusive de glycols α ^(1,11) provenant nécessairement de tels radicaux.

2° / Mécanisme de formation des produits à groupement carbonyle et des glycols

Selon Mc DONELL et GORDON⁽¹⁴⁾, la variation du rapport G(éthylène glycol) / G(formaldéhyde) dans le méthanol irradié par des ions He⁺⁺ et le rayonnement γ du ⁶⁰Co (tableau III, références 1 et 14) laisse supposer que le formaldéhyde est formé dans des zones à grande énergie : les grappes*, et que les radicaux ayant diffusé dans la masse de la solution sont responsables de la formation de l'éthylène glycol. Cette supposition est étayée par le fait que dans la radiolyse de solutions aqueuses de méthanol⁽²⁶⁾ la production de formaldéhyde, contrairement à celle de l'éthylène glycol, est directement proportionnelle à la concentration de l'alcool (figure 1). L'interprétation de ce résultat fait appel à des réactions ne faisant intervenir, pour la formation de HCHO, que la décomposition du méthanol, par exemple selon :

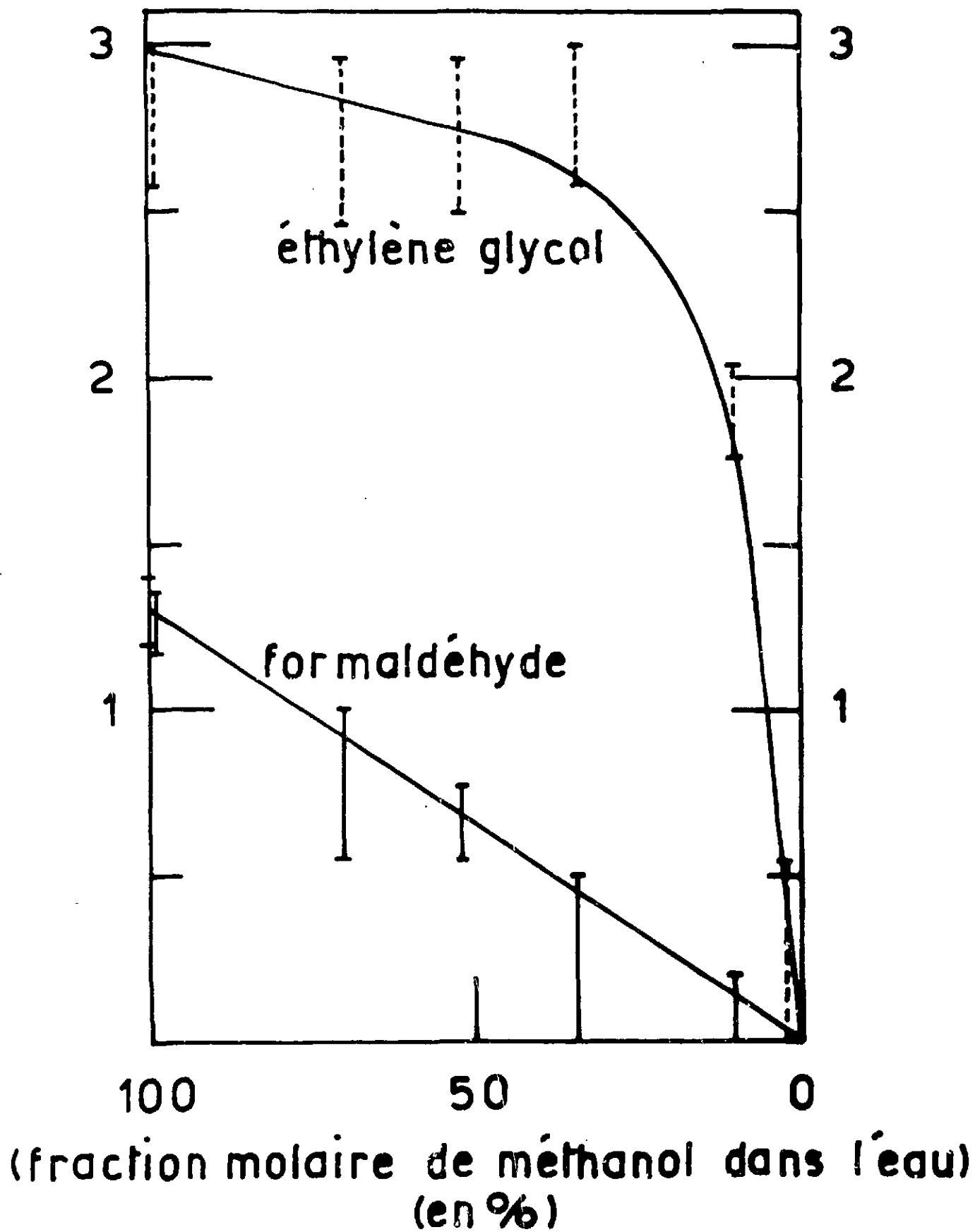


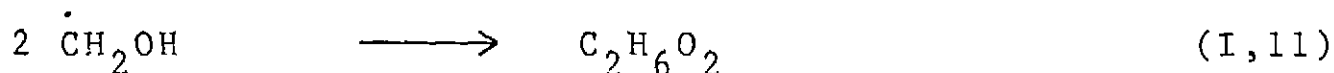
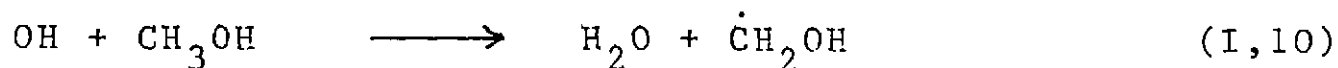
alors que la formation du glycol serait due à des mécanismes radicalaires où la décomposition primaire de l'eau interviendrait selon la suite de réactions que propose Mc DONELL⁽²⁶⁾ :



* FREEMAN⁽²⁴⁾ définit une grappe comme l'endroit où se forme une ou plusieurs paires d'ions ou espèces excitées. Dans une grappe les espèces intermédiaires sont suffisamment rapprochées pour que la probabilité de réaction entre elles soit élevée.

figure 1
Rendements d'aldéhyde et de glycol
dans les solutions aqueuses de méthanol
d'après W.R.Mc.DONELL
(réf.26)

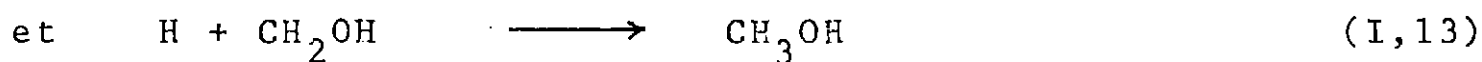




Mc DONELL⁽²⁶⁾ pense que ses résultats confirment le point de vue selon lequel la formation du formaldéhyde serait localisée à l'intérieur des grappes.

Une telle interprétation devrait, selon JOHNSEN⁽²⁷⁾ conduire à des rendements de glycols relativement plus importants pour le rayonnement γ . Des résultats expérimentaux qu'il obtient relatifs aux alcools suivants : éthanol, n propanol, isopropanol, butanol primaire, secondaire et tertiaire, JOHNSEN déduit que le rendement des composés à groupement carbonyle est aussi fonction de la concentration locale des radicaux libres, c'est à dire qu'ils proviendraient de réactions de dismutation.

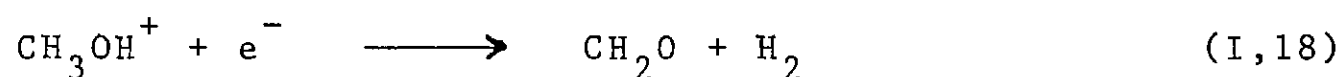
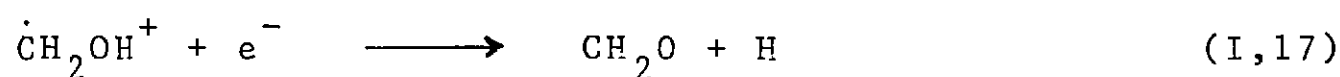
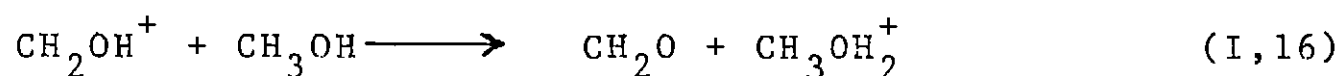
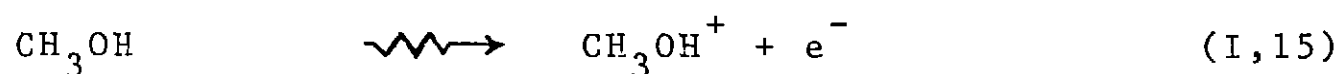
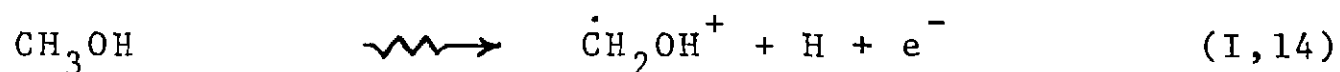
Récemment, au cours d'une étude relative au méthanol, PIKAEV⁽⁵²⁾, reprenant partiellement les suggestions émises antérieurement⁽¹⁴⁾, pense que si l'aldéhyde et l'éthylène-glycol sont respectivement formés par des réactions de dismutation et de dimérisation, on doit observer une diminution simultanée de leurs rendements pour une intensité de rayonnement élevée du fait de réactions telles que :



qui sont alors favorisées. De ses observations, indiquant une diminution du rendement de glycol et une constance de rendement de formaldéhyde, PIKAEV conclut que la majeure part du formal-

.../..

-déhyde, environ 90 %, n'est pas dûe à une dismutation.
Le schéma réactionnel invoqué est le suivant :



Les réactions (I,17) et (I,18) auraient lieu dans les grappes et ces neutralisations pourraient conduire, dans une première étape, à des espèces excitées qui se décomposeraient ensuite. Il semblerait, en dernier recours, que l'on puisse admettre deux processus :

a) un processus de décomposition de l'alcool irradié avec formation dite "moléculaire" d'hydrogène et des produits à groupement carbonyle : aldéhyde ou cétone.

b) un processus radicalaire suivi de dismutations et dimérisations des radicaux amenant la formation de produits à groupement carbonyle et de glycols.

L'importance relative des produits à groupement carbonyle formés sous rayonnement α s'expliquerait soit par des décompositions⁽²⁶⁾ des radicaux "chauds" en aldéhyde ou cétone, selon l'alcool envisagé, avec production d'atomes d'hydrogène, soit par des réactions de recombinaison des atomes d'hydrogène et des radicaux pour redonner l'alcool initial^(14,52). Ces deux processus auraient lieu sur le parcours du rayonnement avant la diffusion dans la masse de la solution des espèces envisagées.

3°/ Mécanisme de formation des hydrocarbures.

L'utilisation d'un capteur de radicaux tel que la benzoquinone a permis de supposer ⁽²³⁾ que le méthane provient en partie d'un mécanisme radicalaire, l'autre partie serait dûe à un processus dit "moléculaire". L'observation de carbures tels que l'éthylène dans la radiolyse de l'éthanol implique nécessairement à la fois des processus de rupture et de réorganisation de liaisons.

C : Conclusion
=====

L'examen des divers résultats relatifs à la radiolyse des alcools aliphatiques liquides montre la part prépondérante que l'on doit accorder à leur purification. En particulier l'élimination des aldéhydes et cétones est nécessaire pour atteindre la véritable valeur du rendement d'hydrogène. Les effets dûs aux impuretés et aux doses élevées semblent suffisants pour expliquer la disparité des valeurs trouvées dans la bibliographie du moins en ce qui concerne l'hydrogène et les hydrocarbures. Les difficultés de mesures quantitatives des aldéhydes, cétones et glycols, qui peuvent être la cause principale de désaccord entre les auteurs, sont un obstacle majeur à l'interprétation de la formation de ces produits.

Les problèmes que soulève l'étude du mécanisme de formation de l'hydrogène sont nombreux. Actuellement il semble acquis qu'une partie de cet hydrogène est formée par l'intermédiaire d'électrons solvatés qui diffusent hors des grappes et réagissent avec l'alcool considéré selon la réaction :



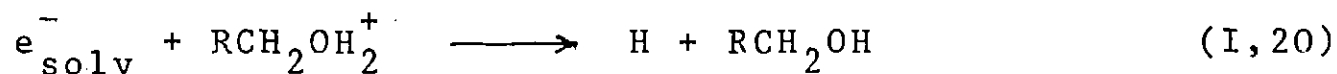
Par contre, l'interprétation de résultats relatifs à l'effet de la température et à l'addition d'acides et de divers

capteurs tels que N_2O ou NO_3^- s'avère particulièrement délicate. Nous reviendrons par la suite sur les hypothèses émises qui invoquent l'intervention soit d'électrons solvatés, soit d'espèces inconnues : dans l'une, une partie des électrons produits, ayant jusqu'à présent échappé aux diverses investigations, serait captée dans les grappes par retour sur l'ion RCH_2OH^+ pour reformer la molécule d'alcool initiale⁽⁵¹⁾; dans l'autre⁽⁵⁶⁾, l'intervention de deux espèces, non identifiées, peut paraître nécessaire pour expliquer l'effet d'addition d'acides et celui de la température sur le rendement d'hydrogène dans l'éthanol et le méthanol.

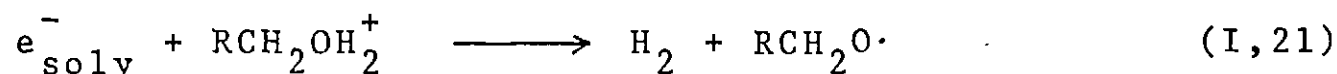
L'étude isotopique de l'hydrogène observé dans divers éthanols deutérés⁽⁵⁵⁾ semble de plus indiquer l'intervention de l'ion $RCH_2OH_2^+$ qui provient de la protonation de l'ion primaire RCH_2OH^+ selon :



réaction présentant en phase gazeuse une très grande section efficace pour les alcools aliphatiques^(53,54). La réaction de neutralisation de l'alcool protoné par les électrons serait⁽⁵⁵⁾ :



plutôt que :



Enfin, bien que de nombreux auteurs s'accordent à reconnaître l'existence d'un rendement moléculaire d'hydrogène, les résultats observés par BURR⁽²¹⁾ et relatifs à divers éthanols deutérés mettent en cause l'intervention d'un tel processus.

+

+

+

.../...

Nous avons envisagé, dans le présent travail, l'étude de la radiolyse de l'isopropanol sous deux aspects : détermination des rendements primaires et tentative d'élaboration d'un mécanisme de décomposition de l'alcool et de formation des produits mesurés.

Nous avons déjà mentionné que la détermination des rendements primaires doit être faite aux doses les plus faibles possibles afin d'éliminer les effets des produits formés sur les rendements mesurés. Nous citerons comme exemple l'action aux fortes doses, de l'acétaldéhyde formée en quantité suffisante pour diminuer le rendement d'hydrogène dans la radiolyse de l'éthanol^(11,64). Malheureusement la mesure de faibles concentrations de produits n'est pas toujours possible et la limite de détection des méthodes utilisées a rendu obligatoire l'emploi de doses différentes pour les produits réduits et les produits oxydés.

A partir de l'observation et de l'interprétation des effets obtenus par l'addition de certains composés et de la comparaison de nos résultats avec d'autres, déjà connus, relatifs à des systèmes analogues, mesurés dans les divers alcools étudiés, nous avons tenté d'établir un mécanisme possible de décomposition radiolytique de l'isopropanol.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A : Purification des produits mis en oeuvre

=====

1°/ Purification de l'isopropanol

L'isopropanol du commerce utilisé est un produit "Merck pour chromatographie". Il contient en moyenne $1.10^{-3} \underline{M}$ d'acétone. Pour l'éliminer deux techniques ont été utilisées : la chromatographie préparative et la distillation.

a) Chromatographie préparative

Cette technique (figure 2) nous a permis d'obtenir un alcool exempt d'acétone, aux limites de détection près, pour des injections dans le chromatographe inférieures à cinquante microlitres. Donc même une automatisation parfaite n'aurait pu nous fournir les quantités nécessaires à notre étude.

b) Distillation

Le schéma de montage de la distillation est indiqué sur la figure 3. Quatre litres d'isopropanol sont agités mécaniquement pendant une heure environ avec de la driérite (CaSO_4 anhydre) pour éliminer l'eau, puis filtrés dans un ballon de six litres contenant de la dinitrophénylhydrazine et de la driérite. Le mélange est chauffé à reflux pendant vingt quatre heures sous courant de gaz inerte : argon (exempt d'oxygène), puis distillé sur une colonne à reflux en verre de deux mètres de hauteur remplie de billes de verre ; les rodages ne sont pas graissés. Nous avons constaté que :

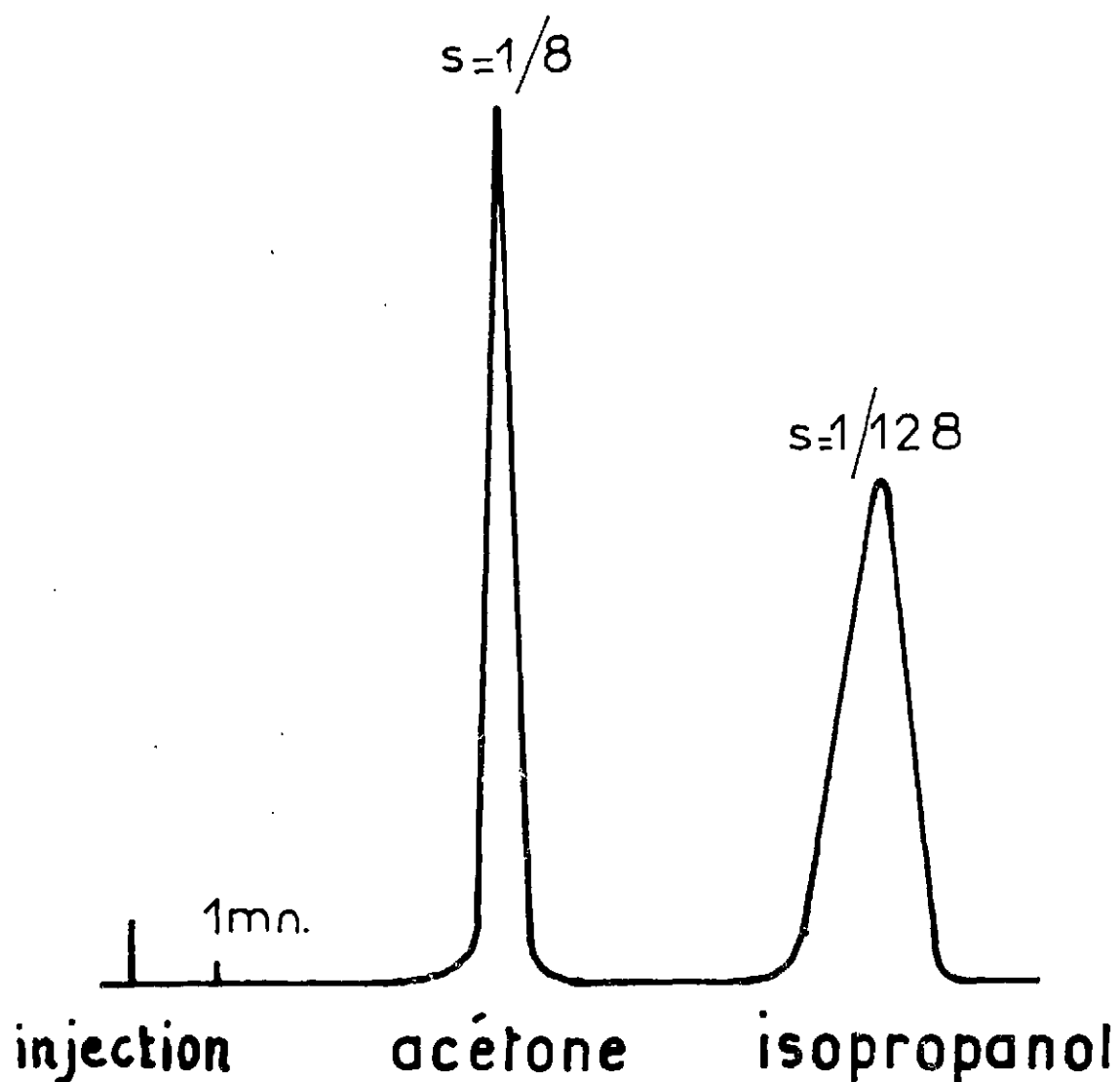
- les têtes de distillation, environ un litre et demi, contiennent plus de $1.10^{-3} \underline{M}$ d'acétone,

- le coeur de la distillation, environ deux litres, contient moins de $1.10^{-5} \underline{M}$ d'acétone.

.../...

figure 2

Séparation acétone-isopropanol
pour la chromatographie préparative

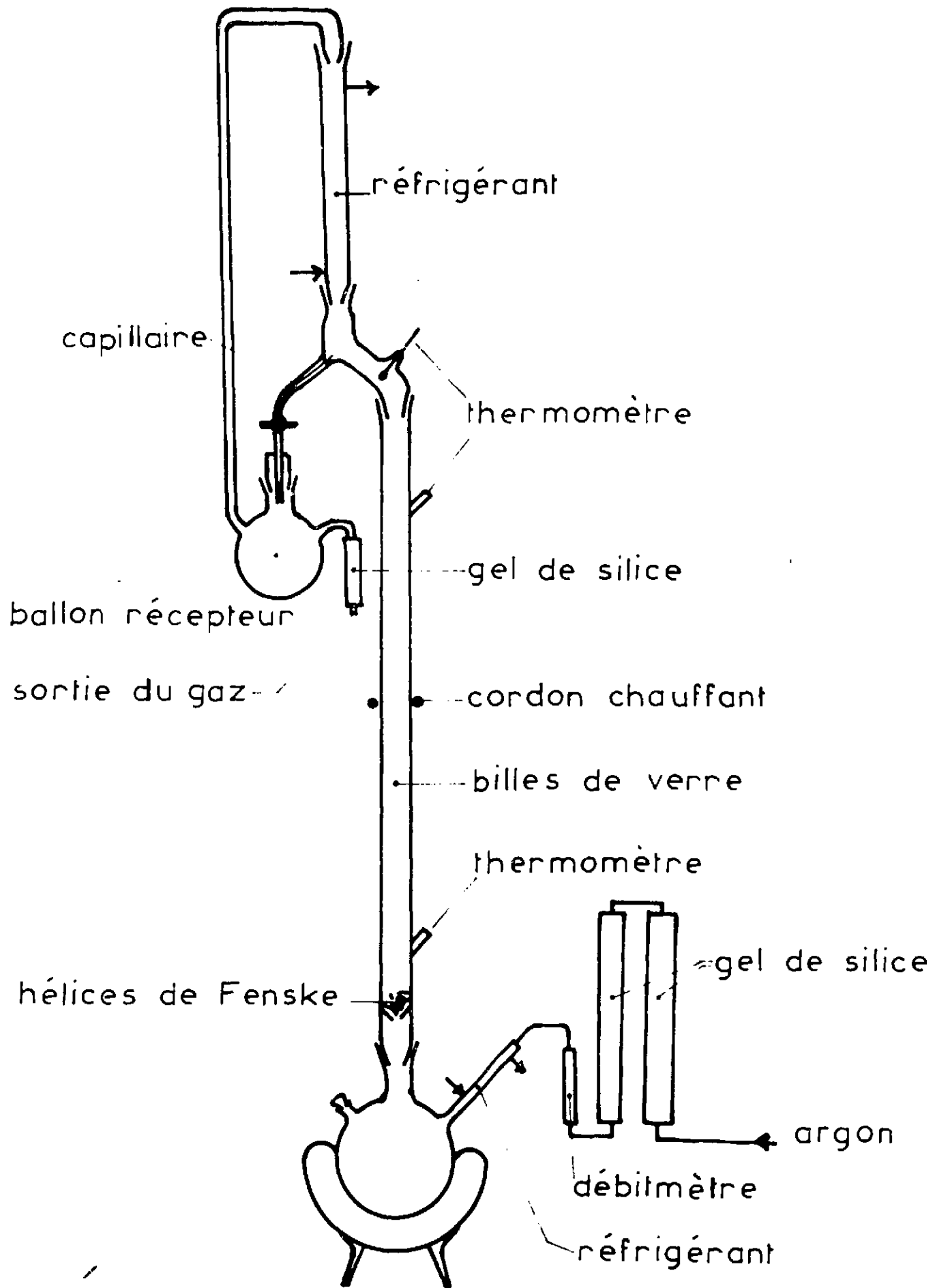


Ce chromatogramme d'une solution d'acétone dans de l'isopropanol a été obtenu avec un appareil AEROGRAPH "Autoprep" Modèle A-700 muni d'une colonne de 6 mètres emplie de carbowax 600 (10 %) déposée sur de la terre d'infusoire.

Température : 80°C

Gaz porteur : helium.

figure 3
Montage pour la
distillation de l'isopropanol



C'est avec cet alcool, contenant 6 à 8.10^{-6} M d'acétone, que l'étude de l'isopropanol a été entreprise. Nous l'appellerons par la suite "alcool pur".

Remarque : Nous avons déjà mentionné que la purification d'alcools par distillation a été faite à partir d'échantillons contenant de la dinitrophénylhydrazine et de l'acide sulfurique (4,32,33,50,51,62). Un essai avec de l'isopropanol purifié selon ce procédé nous a permis de constater la formation d'éther isopropylique sans pour autant que la teneur en acétone tombe au-dessous de 6 à 8.10^{-6} M. L'addition d'acide sulfurique ne semble donc pas nécessaire pour purifier l'isopropanol mis en oeuvre.

2° / Solutés

Plusieurs solutés ont été utilisés comme intercepteurs: l'acétone, le nitrate de lithium, le nitrométhane, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

a) Acétone, nitrométhane, acide sulfurique, acide chlorhydrique

Nous avons utilisé les produits "Merck" sans les purifier.

b) Nitrate de lithium

Le nitrate de lithium anhydre utilisé est un produit "Prolabo" préalablement desséché par chauffage à 100°C puis conservé sous vide. Nous avons également utilisé un produit "Baker et Adamson" sans le purifier.

B : Dégazage des solutions et remplissage des ampoules

=====

L'isopropanol pur ou contenant des solutés est irradié dans des ampoules en pyrex d'environ 10 ml. Chaque extrémité de ces ampoules est terminée par un tube capillaire dont l'un est muni d'un rodage B₅ mâle (figure 4). Les résultats ont été obtenus avec des solutions désaérées, l'isopropanol étant

.../...

figure 4

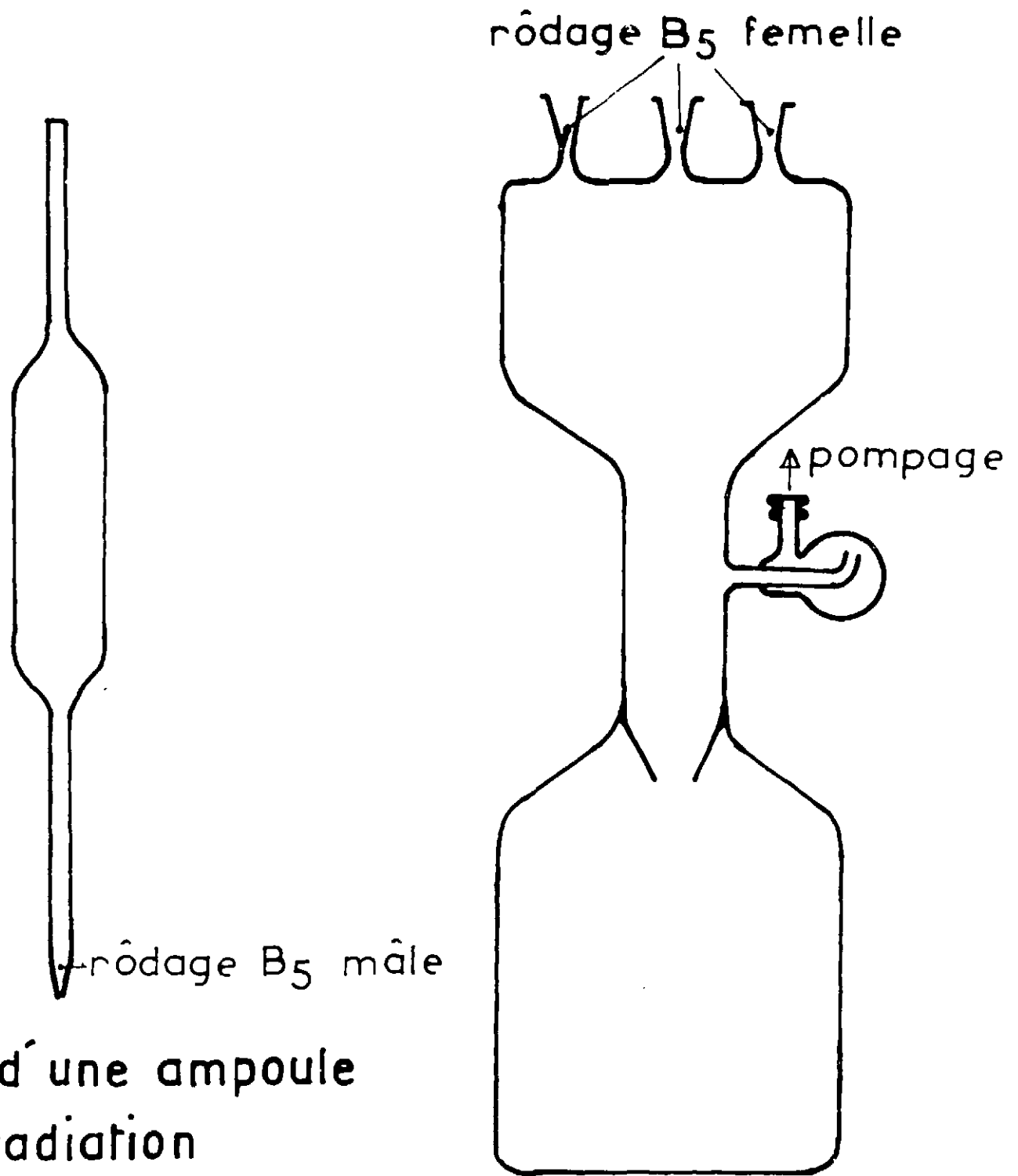


Schéma d'une ampoule
d'irradiation

Schéma du dégazeur

transféré dans les ampoules selon une technique développée par HART⁽³⁸⁾ :

Les gaz dissous sont extraits des solutions avec un dégazeur dont le schéma est indiqué sur la figure 4. Le dégazeur comporte à sa partie supérieure six rodages permettant la mise en place de six ampoules. Il est relié par un tube souple (caoutchouc à vide) à une ligne à vide. La mise en oeuvre d'un dégazage suivie du remplissage des ampoules comporte plusieurs opérations.

- introduction de l'isopropanol, ou de la solution, dans le dégazeur,

- mise en place des ampoules dont l'extrémité libre a été préalablement scellée au chalumeau,

- dégazage par agitations manuelles du dégazeur et pompages successifs. Le pompage est interrompu avant chaque agitation nouvelle en pinçant à la main le caoutchouc à vide,

- remplissage des ampoules par retournement du dégazeur. Cette dernière opération terminée, les ampoules enlevées du dégazeur sont fermées avec un bouchon muni d'un rodage lui-même rempli de la solution à étudier afin d'éviter l'introduction d'air.

Au cours de l'opération les rodages non graissés, sont lubrifiés avec la solution à étudier.

On vérifie sur une ampoule l'absence d'oxygène par extraction du gaz éventuellement dissous et analyse par chromatographie en phase vapeur, avec un chromatographe équipé d'un détecteur à thermistances et d'une colonne remplie de gel de silice, le gaz vecteur étant l'hélium. Sous ces conditions, la limite de détection de l'oxygène est meilleure que 10^{-6} M.

C : Méthodes analytiques

=====

Les divers produits dosés au cours de cette étude sont :

- l'hydrogène
- les hydrocarbures en C₁, C₂ et C₃
- les composés à groupement carbonyle : acétaldéhyde CH₃CHO, acétone (CH₃)₂CO
- le pinacol $[(CH_3)_2\dot{C}OH]_2$
- l'ion nitrite NO₂⁻

L'ion nitrite a été dosé par spectrophotométrie. Tous les autres produits ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse.

1°/ Méthodes colorimétriques. Dosage de l'ion nitrite
NO₂⁻

a) Principe

Le nitrite est dosé par réaction de diazotation avec le p-aminobenzènesulfamide en milieu chlorhydrique et copulation avec la naphtyl éthylènediamine ; le coefficient d'extinction molaire du colorant à 5400 Å est (59,60) :

$$\epsilon = 53\ 200 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b) Mode opératoire

Dans une fiole jaugée contenant un volume connu de la solution à analyser et de l'eau, on verse 1 ml d'une solution à 1 % de p-aminobenzènesulfamide dans de l'acide chlorhydrique 1/4 ; après agitation et attente de quelques minutes on verse 1ml d'une solution à 0,02 % de chlorhydrate de N (1 naphtyl) éthylènediamine et l'on complète au trait de jauge avec de l'eau. On laisse la couleur se développer durant quelques minutes ; l'intensité de la coloration reste constante deux à trois heures. Chaque mesure est accompagnée d'un essai témoin avec la solution à étudier non irradiée. L'erreur sur les mesures, déterminée par la dispersion des points sur la courbe DO = f(t), est estimée à 5 % (DO pour densité optique).

2° / Méthodes chromatographiques.

L'hydrogène, le méthane et l'éthane ont été mesurés avec un chromatographe Perkin Elmer équipé d'un détecteur à thermistances.

L'acétaldéhyde et l'acétone ont été mesurés avec un chromatographe Aérograph HY-FI modèle 600 B équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les mesures des hydrocarbures ont été reprises avec ce même appareil qui permet la détection de quantités plus faibles de produits.

Le pinacol a été mesuré avec un chromatographe Aérograph modèle 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

a) Echantillonnage et injection dans les chromatographes

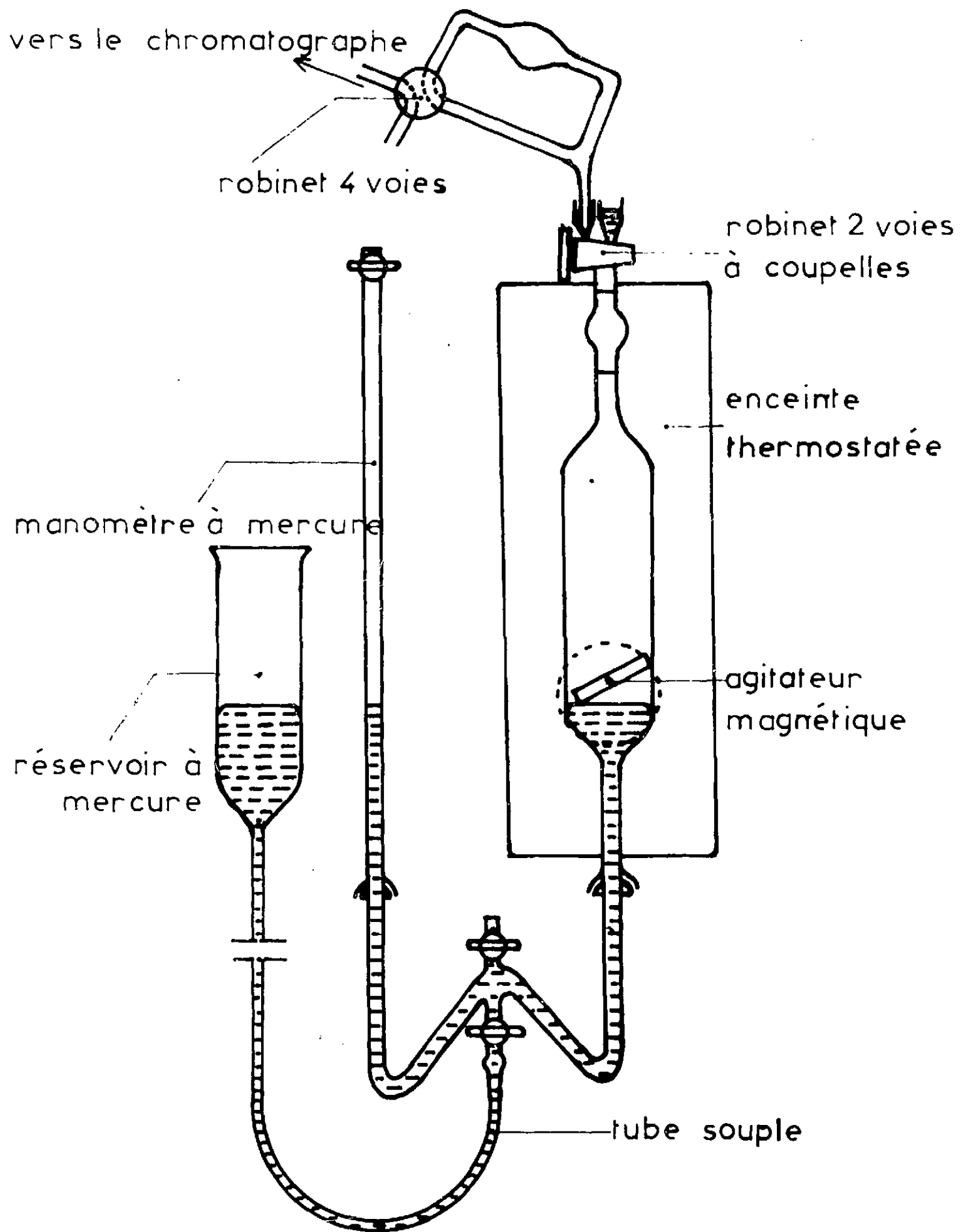
(α) Les gaz

La méthode d'extraction des gaz hors du liquide irradié et d'injection dans le chromatographe est analogue à celle utilisée par ADAMS et HART⁽⁴²⁾. Le schéma du montage est indiqué sur la figure 5. L'alcool irradié, transféré dans une burette à gaz du type Van Slyke, est dégazé par un agitateur magnétique. Les gaz sont ensuite comprimés dans une petite enceinte, délimitée par un robinet à quatre voies, où ils sont emmagasinés ; puis, par rotation du robinet, ils sont entraînés par le gaz vecteur vers le chromatographe.

(β) Les produits liquides

L'acétaldéhyde, l'acétone et le pinacol ont été mesurés par injections directes d'un échantillon de la solution contenant ces composés, à l'aide de microseringues Hamilton. Les injections ont varié selon le cas de 1 à 10 μ l.

figure 5
Appareil à extraction de gaz



b) Conditions opératoires

Elles sont résumées par le tableau VII.

Remarques : α) Il est nécessaire après un certain nombre de mesures de "rajeunir" les colonnes utilisées par chauffage sous courant de gaz inerte pendant douze heures environ. Les températures de régénération varient selon la phase stationnaire employée.

- 260°C pour le tamis moléculaire 5A
- 160°C pour le gel de silice
- 110°C pour le phosphate de tricrésyl
- 150°C pour le carbowax 600
- 190°C pour le carbowax 20 M

β) Le dépôt de la phase stationnaire sur le support se fait de la façon habituelle : la phase stationnaire est dissoute dans un solvant (chlorure de méthylène pour le carbowax). Le support est imprégné de la solution par agitation prolongée, puis on laisse évaporer le solvant.

Les colonnes en verre sont d'abord formées en hélices puis remplies. Les colonnes métalliques sont remplies, le tube étant droit ou formé en U, puis enroulées à froid⁽⁴³⁾. Avant utilisation les colonnes remplies sont prétraitées aux températures indiquées ci-dessus, pendant douze heures, sous courant de gaz inerte.

c) Etablissement des courbes d'étalonnage

(α) Cas des gaz

Le dispositif décrit pour l'injection des gaz a été utilisé pour l'établissement des courbes d'étalonnage de l'hydrogène et des hydrocarbures. Le gaz, contenu dans une ampoule fermée par deux robinets et terminée à une extrémité par un rodage mâle s'adaptant à une coupelle du

TABLEAU VII

Conditions opératoires pour l'analyse des produits par chromatographie en phase vapeur.

composés à étudier	Nature du détecteur	Colonne et longueur	Température de colonne	Nature du gaz vecteur	Débit du gaz vecteur ml(NTP)mn ⁻¹	Débit d'hydrogène ml mn ⁻¹
hydrogène	thermistances	Tamis moléculaire 5A. longueur : 4 m	ambiante	Ar	30	
hydrocarbures saturés	ionisation de flamme	gel de silice longueur : 4 m	140°C	N ₂	30	20
hydrocarbures insaturés		gel de silice (longueur 0,5-m) + phosphate de tricrésyle sur chromosorb AW (longueur 3,5 m)	75°C		10	
éther éthylique, acétaldéhyde, acétone, isopropanol		Carbowax 600 (10 %) sur chromosorb W.80/100 Longueur 6 m	50°C		20	
			70°C			
		carbowax 20 M (10 %) sur chromosorb W.80/100 longueur 5 m	80°C			
isopropanol pinacol butane diol 2-3 hexane dione 2-5		diéthylène glycol succinate (10 %) sur chromosorb W - 80/100 AW	140°C		25	30
	1.2.3. tris (2 cyanoéthoxy) propane (10 %) sur chromosorb W 80/100 H.M.D.S.	120°C				

Les termes utilisés pour caractériser la nature du remplissage des colonnes sont des termes commerciaux. On entend par chromosorb de la terre d'infusoire et le carbowax est un polyéthylène glycol.

W signifie lavé (en anglais : washed)

AW signifie lavé à l'acide ("acid washed")

H.M.D.S. hexaméthyl disilésane. On traite le support avec de l'H.M.D.S. pour diminuer les trains.

80/100 : granulométrie du support.

robinet à coupelles, est aspiré dans la burette à gaz Van Slyke. Le niveau du mercure dans la burette est ramené, par le réservoir à mercure au trait de jauge correspondant à un volume étalonné. La pression lue au manomètre permet de connaître le nombre de moles de gaz utilisé (la burette à gaz est entourée d'une enceinte thermostatée dont on connaît la température). Le gaz est envoyé vers le chromatographe selon le procédé indiqué. L'erreur sur les mesures calculée à partir des courbes d'étalonnage, est $\pm 2\%$ pour l'hydrogène, $\pm 6\%$ pour les hydrocarbures. Les chromatogrammes des hydrocarbures saturés et insaturés sont donnés sur les figures 6 et 7.

(β) Cas des liquides

Les courbes d'étalonnage de l'acétone, de l'acétaldéhyde, et du pinacol ont été obtenues à partir de solutions titrées de ces composés dans l'isopropanol. L'erreur sur les mesures, calculée à partir des courbes d'étalonnage, est de $\pm 6\%$ pour l'acétone, $\pm 12\%$ pour l'acétaldéhyde, $\pm 10\%$ pour le pinacol. Un chromatogramme d'une solution d'éther éthylique, acétaldéhyde et acétone dans l'isopropanol est reproduit sur la figure 8 et un chromatogramme d'une solution de pinacol et de butanediol -2,3 dans l'isopropanol sur la figure 9.

Remarque : La colonne de tris (2 cyano éthoxy) propane (T.C.E.P.) permet également la séparation d'alcools (méthanol, éthanol, isopropanol), pinacol, butanediol - 2,3 cis et trans. (figure 10.).

D : Conditions d'irradiation. Définition et calcul du rendement des
=====

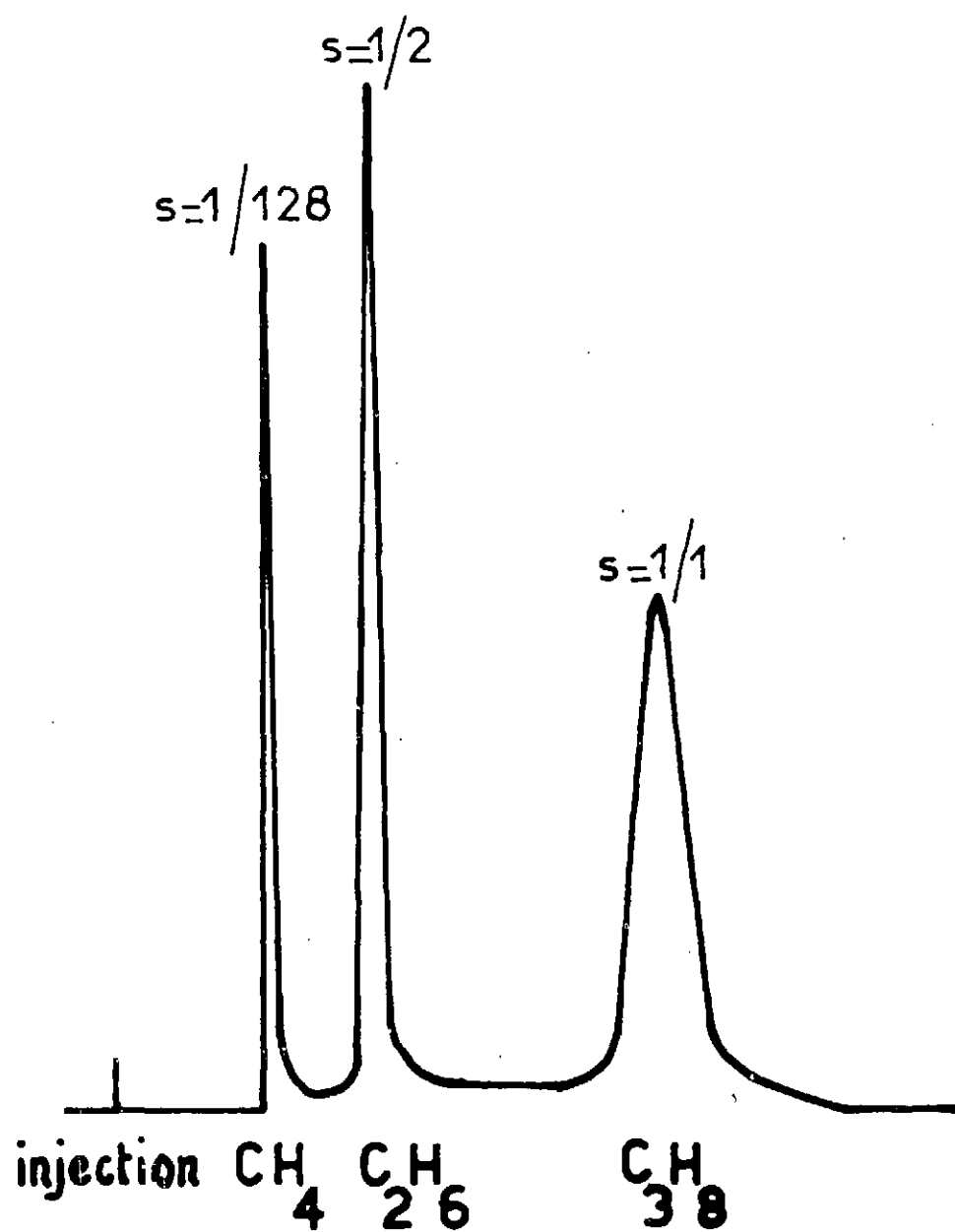
produits formés.
=====

1°/ Conditions d'irradiation

Les irradiations sont faites avec une source γ de ^{60}Co de 250 curies fournissant un débit de dose de $1,5 \cdot 10^{16}$ eV.

figure 6

Séparation des hydrocarbures saturés



Chromatogramme d'un échantillon d'isopropanol

irradié

Les pics obtenus représentent les quantités de produit suivantes

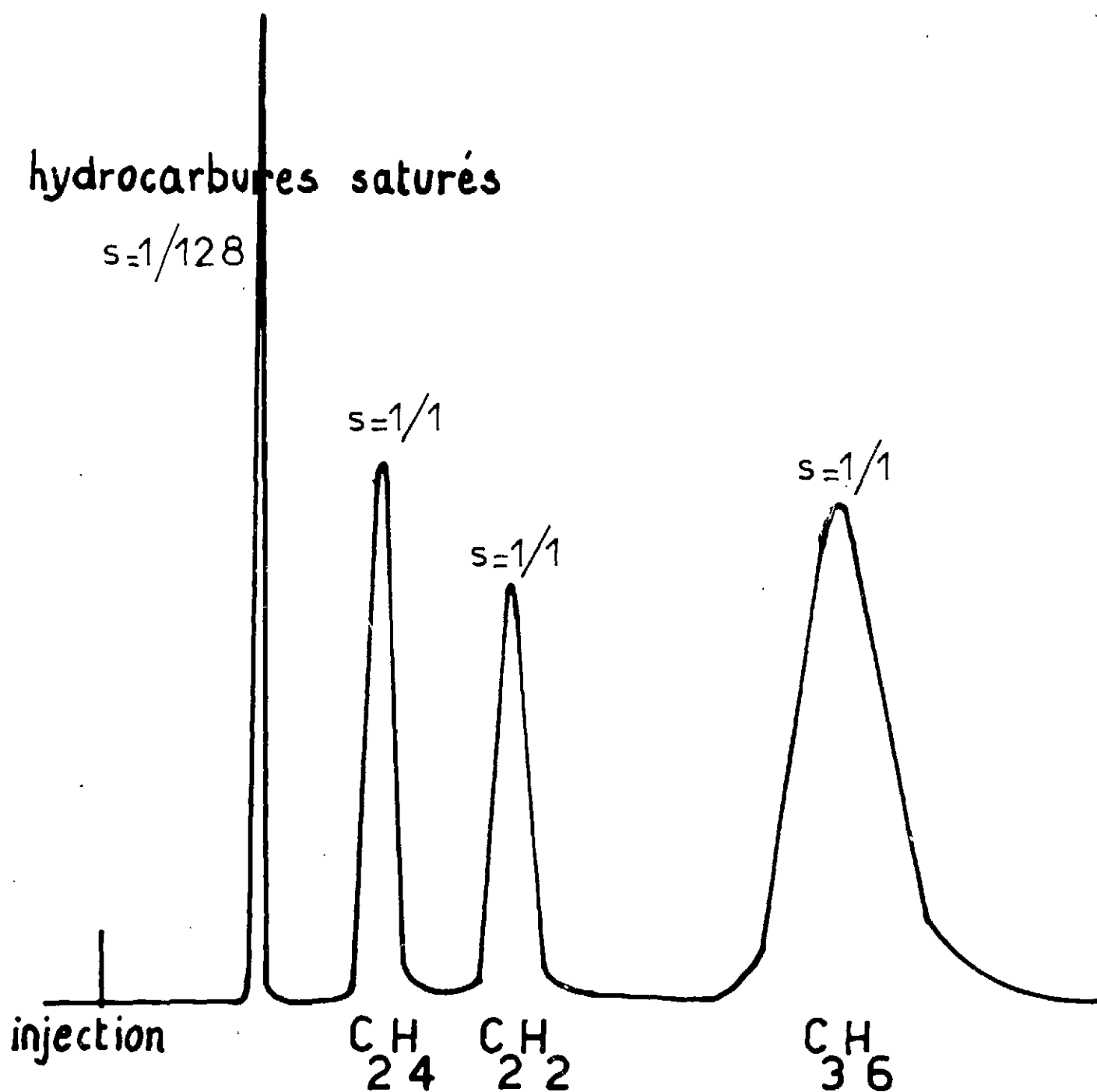
méthane (CH₄) : $6 \cdot 10^{-8}$ mole

éthane (C₂H₆) : $1 \cdot 10^{-9}$ mole

propane (C₃H₈) : $8 \cdot 10^{-10}$ mole

figure 7

Séparation des hydrocarbures insaturés



Chromatogramme d'un échantillon d'isopropanol irradié

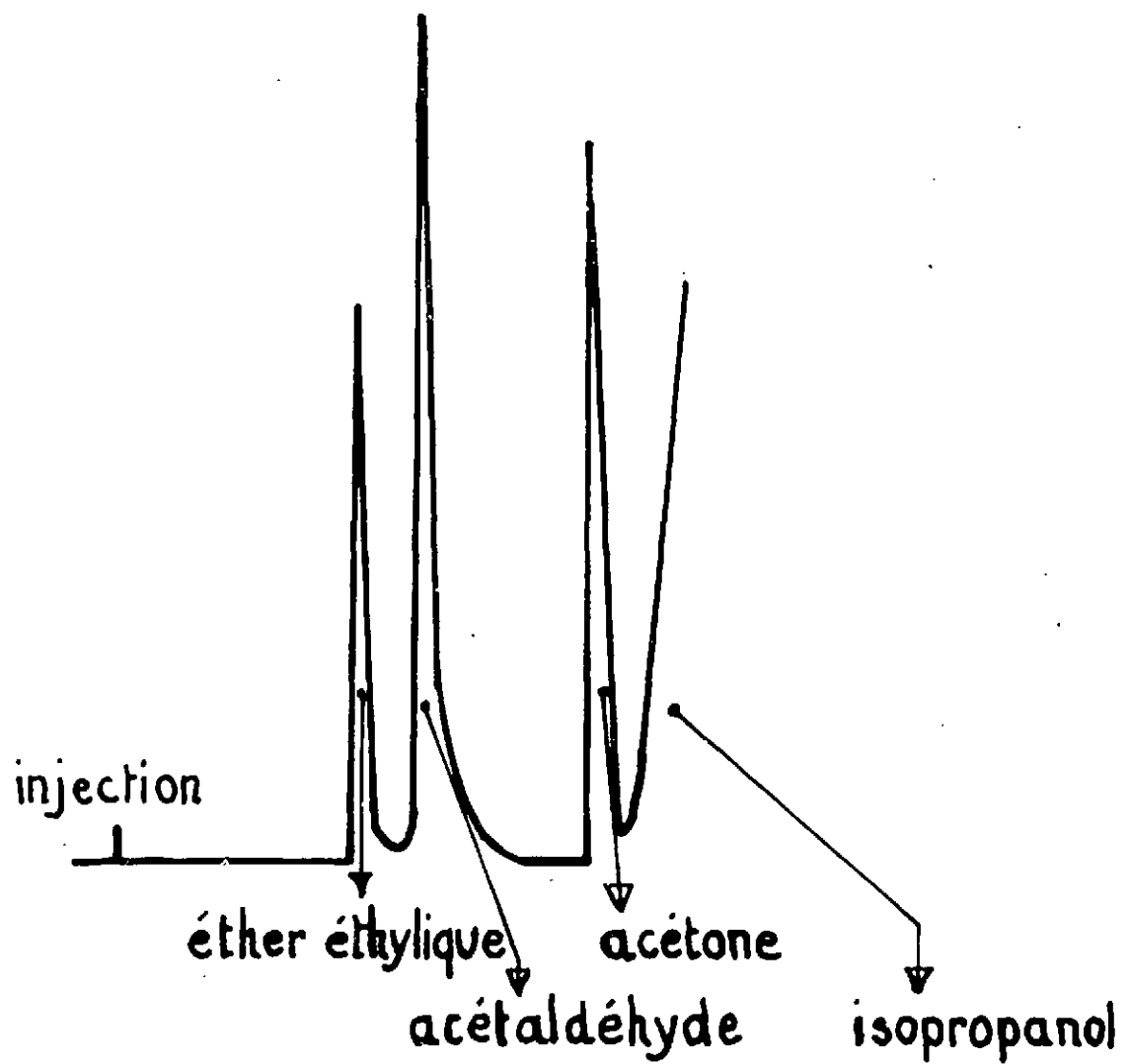
Les pics obtenus représentent les quantités de produit suivantes :

éthylène (C_2H_4) : $6 \cdot 10^{-11}$ mole

acétylène (C_2H_2) : $1 \cdot 10^{-11}$ mole

propylène (C_3H_6) : $5 \cdot 10^{-11}$ mole

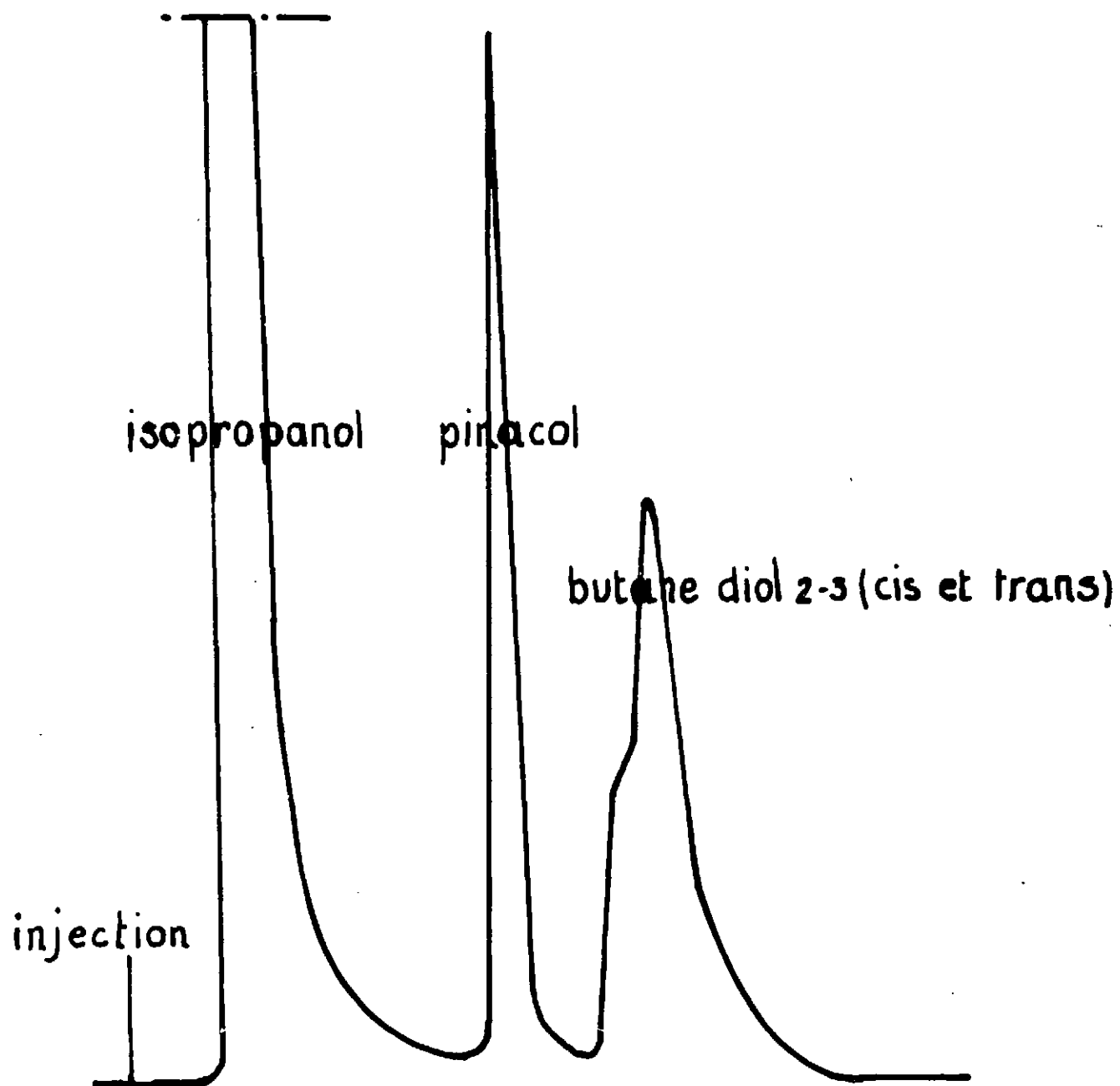
figure 8



Chromatogramme d'une solution dans l'isopropanol
d'acétaldéhyde $1,5 \cdot 10^{-3}$ M (s 1/1)
et d'acétone $4 \cdot 10^{-4}$ M (s 1/1)

Colonne utilisée : Carbowax 600 (tableau XI)
Injection $2 \mu\text{l}$

figure 9
Séparation
isopropanol-pinacol-butane diol 2-3



Chromatogramme d'une solution dans l'isopropanol
de pinacol $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($s=1/128$)
et de butane diol 2-3 $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ($s=1/16$)

Colonne utilisée : diéthylène glycol succinate (tableau XI)
Injection : $1,4 \mu\text{l}$

$\text{ml}^{-1}\text{mn}^{-1}$ déterminée avec le dosimètre de Fricke⁽³⁹⁾ en prenant $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$. Les doses employées pour cette étude varient de $3 \cdot 10^{16}$ à $5,5 \cdot 10^{18}$ eV ml^{-1} selon le produit mesuré.

2°/ Définition et calcul du rendement

Le rendement G d'un produit X, représenté par G(X), a déjà été défini : c'est le nombre de molécules X formées pour une absorption d'énergie de 100 eV par le système irradié. L'énergie absorbée par un système, D_{syst} , est reliée à l'énergie absorbée par le dosimètre D_{dos} par la relation :

$$D_{\text{syst}} = \frac{\left(\frac{\mu_a}{\rho}\right)_{\text{syst}}}{\left(\frac{\mu_a}{\rho}\right)_{\text{dos}}} \times D_{\text{dos}}$$

où $\left(\frac{\mu_a}{\rho}\right)_{\text{syst}}$ et $\left(\frac{\mu_a}{\rho}\right)_{\text{dos}}$ sont les coefficients massiques vrais

d'absorption du système étudié et du dosimètre. Pour des composés de faible nombre atomique le rapport des coefficients massiques vrais d'absorption est égal au rapport des densités électroniques⁽⁴⁰⁾, la densité électronique étant définie par la formule :

$$\rho = 6,02 \cdot 10^{23} \left(P_1 \frac{Z_1}{A_1} + P_2 \frac{Z_2}{A_2} + \dots \right)$$

dans laquelle $P_1, P_2 \dots$ sont les fractions en masses ; $Z_1, Z_2 \dots$ les nombres atomiques ; $A_1, A_2 \dots$ les masses atomiques des éléments du système considéré.

On obtient ainsi :

$$G(X) = N \times 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{100}{v \times I \times t \times \frac{\rho_{\text{syst}}}{\rho_{\text{dos}}}}$$

.../...

avec N : nombre de moles X apparues dans la solution
v : volume de la solution irradiée
t : temps d'irradiation
I : intensité de dépôt d'énergie dans le dosimètre
à l'endroit de l'irradiation déterminée par le
dosimètre de FRICKE ⁽³⁹⁾ en prenant $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$.

Le calcul des rendements initiaux a été fait à partir
des droites représentant la variation des quantités de produits
apparues en fonction du temps d'irradiation.

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATIONS

: Valeurs des divers rendements de la radiolyse de l'isopropanol
=====

pur - Bilan de masse. Comparaison avec les valeurs mentionnées
=====
dans la bibliographie.
=====

1°/ Rendements radiolytiques et bilan de masse

a) Rendements radiolytiques

Les rendements des divers produits sont indiqués sur le tableau VIII. Ils sont indépendants de la dose à l'intérieur de la gamme des valeurs mentionnées dans la deuxième colonne de ce tableau. Les essais réalisés à partir de solutions connues de butanediol -2,3 ont montré que la limite de détection de ce glycol était légèrement inférieure à 1.10^{-4} M.

Nous avons ainsi pu constater, à partir d'échantillons irradiés à diverses doses (jusqu'à $5,5.10^{19}$ eV.ml⁻¹), que :

$$G(\text{butanediol } -2,3) < 0,06$$

Par contre, nous avons noté sur les chromatogrammes obtenus lors des mesures de G(pinacol) (figure 10) l'apparition, en faibles quantités, d'un produit dont le point d'ébullition, à en juger par la position du pic sur le chromatogramme, serait compris entre celui du pinacol (173°C) et celui du butanediol - 2,3 (184°) ; son rendement serait de l'ordre de 0,10. Avec les précautions qu'il faut prendre à partir d'une telle détermination, basée sur une séparation chromatographique en fonction des points d'ébullition croissants, il pourrait s'agir du méthyl-2-butanediol - 2,3 de formule $(\text{CH}_3)_2\text{COH-CHOH-CH}_3$, dont le point d'ébullition est 177°C. Signalons enfin que nous n'avons pas observé la formation

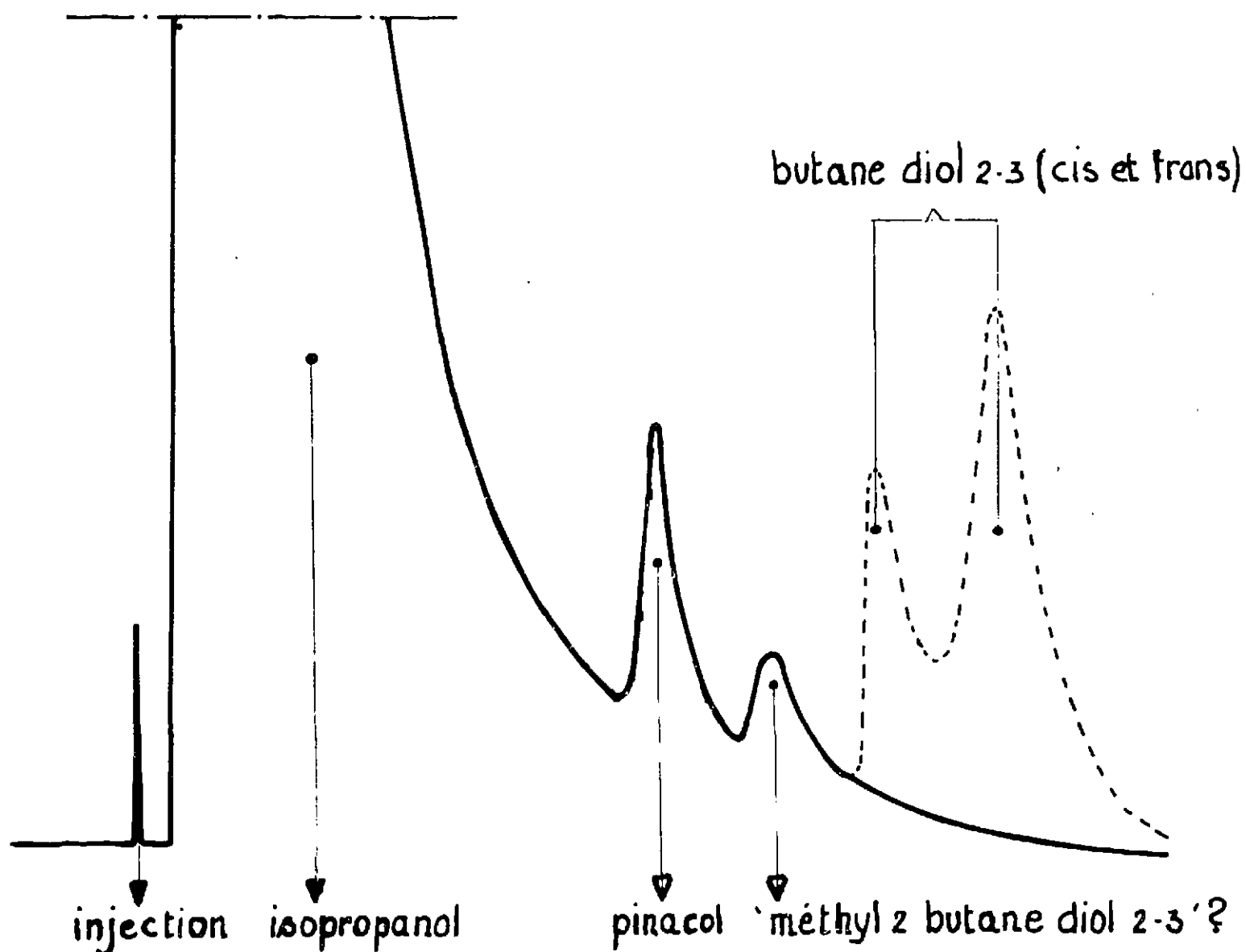
TABLEAU VIII

Rendements radiolytiques de l'isopropanol pur dégazé

Produit	Dose $\text{eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 10^{-16}$	Rendements G
H_2	3 à 80	$3,80 \pm 0,07$
CH_4	6 à 400	$1,6 \pm 0,1$
C_2H_6	6 à 30	$(2,6 \pm 0,1) 10^{-2}$
C_3H_8	6 à 30	$(3,0 \pm 0,1) 10^{-2}$
C_2H_4	15 à 80	$(1,7 \pm 0,1) 10^{-3}$
C_3H_6	15 à 80	$(1,3 \pm 0,1) 10^{-3}$
C_2H_2	15 à 80	$(2,3 \pm 0,2) 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	90 à 600	$3,4 \pm 0,2$
CH_3CHO	90 à 600	$1,1 \pm 0,2$
$[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}]_2$	$7 \cdot 10^2$ à $55 \cdot 10^2$	$0,30 \pm 0,03$

figure 10

Chromatogramme obtenu pour
la mesure de G(pinacol)



Chromatogramme d'un échantillon d'isopropanol
irradié

Ce chromatogramme obtenu à partir d'une injection de 5 μ l indique la présence de pinacol ($2,7 \cdot 10^{-4} M$), celle supposée de méthyl 2 butane diol 2-3 et l'absence de butane diol 2-3 dont les pics correspondant aux isomères cis et trans sont indiqués en pointillés.

Colonne utilisée : tris (2 cyano ethoxy) propane (tableau XI).

d'oxyde de carbone.

b) Etablissement du bilan de masse

Le bilan de masse établi pour l'alcool pur à partir des résultats indiqués dans le tableau VIII donne :

$$G(C) = 15,9 \pm 1,3, \quad G(H) = 43,4 \pm 3,0, \quad G(O) = 5,10 \pm 0,46$$

Il correspond à la formule empirique $C_{3,0}H_{8,2}O_{0,96}$, en bon accord avec la formule brute de l'isopropanol C_3H_8O , et il en résulte :

$$G[-(CH_3)_2CHOH] = 5,3 \pm 0,4$$

2°/ Comparaison avec les valeurs mentionnées dans la bibliographie. Interprétation.

a) Comparaison avec les valeurs mentionnées dans la bibliographie

Les diverses valeurs sont transcrites sur le tableau IX et reportées sur la figure 11 afin de permettre une comparaison immédiate. Il apparaît un désaccord en ce qui concerne la formation d'oxyde de carbone entre nos résultats ainsi que ceux de SHERMAN⁽⁵¹⁾ et les résultats de SWEENEY⁽⁴⁵⁾ et BURR⁽⁷⁾. De même l'étude de Mc DONELL⁽¹⁾ mentionne la formation de butanediol - 2,3. Nous n'avons pu retrouver le rendement d'hydrogène déterminé par ADAMS⁽²³⁾. Les valeurs de $G(H_2)$ obtenues par BAGDASAR'YAN⁽⁷⁹⁾, SWEENEY⁽⁴⁵⁾ et BURR⁽⁷⁾ peuvent être attribuées à un effet de dose, effet que l'on retrouve dans les valeurs de G (acétone) et $G(CH_3CHO)$ et qui est comparable à celui que l'on observe dans l'éthanol⁽¹¹⁾. Le rendement du méthane est constant quelle que soit la dose utilisée. La disparité des résultats concernant G (pinacol) est peut être due aux difficultés des mesures. Les très faibles rendements des hydrocarbures, autres que le méthane, indiquent que l'étude de leur formation n'est pas nécessaire pour l'établissement d'un mécanisme de décomposition de l'isopropanol.

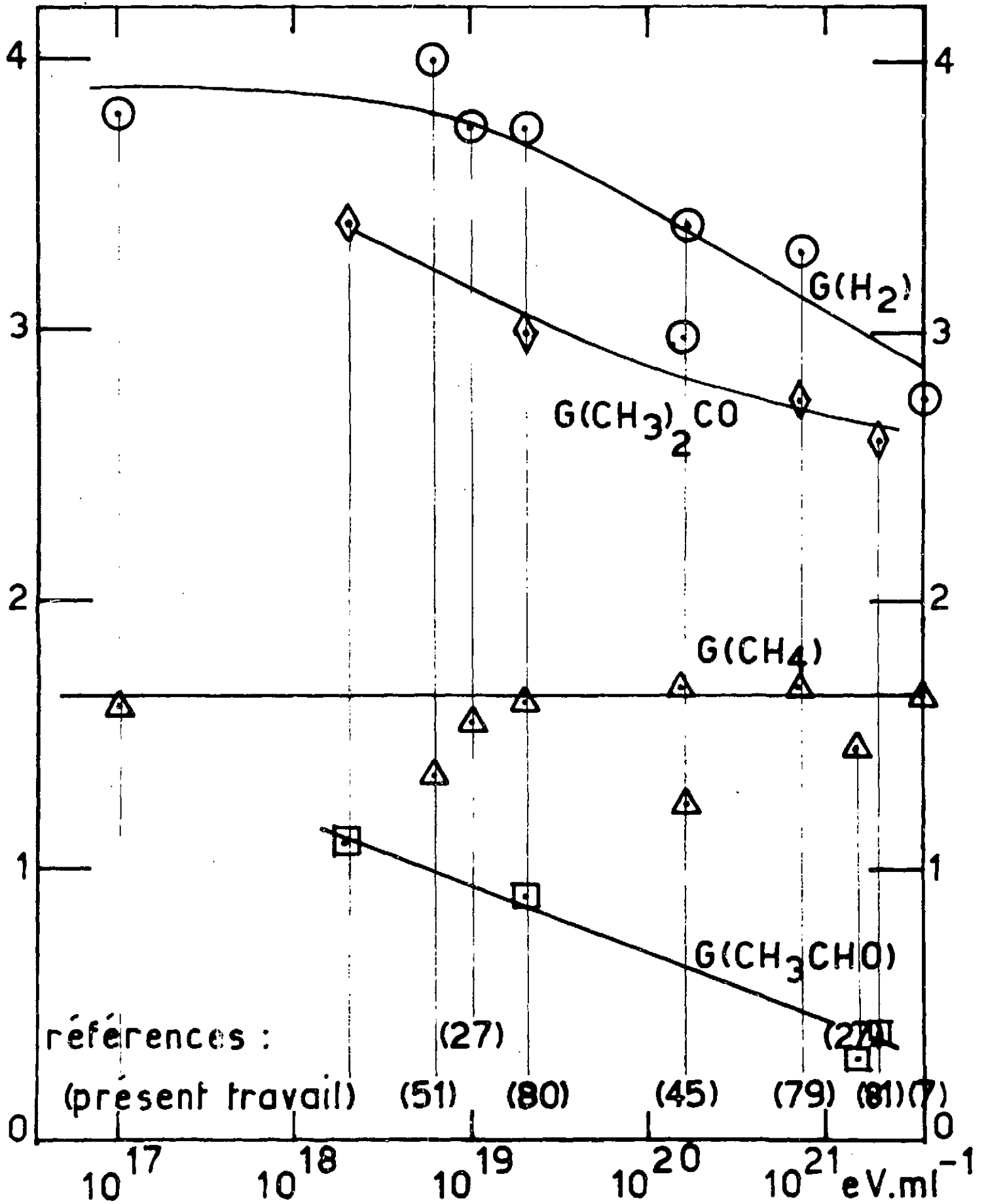
TABLEAU IX

Valeurs des rendements mentionnés dans la littérature.

Références	Irradiations par He		Irradiation par ^{60}Co										
	45	1	45	7-21	23	27	27	51	81	80	79	présent travail	
Dose en 10^{20} eV.ml ⁻¹	1,59	55	1,55	40	0,04	0,1	15	0,06	20	0,15-0,3	7	3-80 10^{-4}	$9.60.10^{-4}$
H ₂	3,39	2,71	2,98	2,77	4,91	3,74		4,0		3,75	3,30	3,8	
CH ₄	1,24	1,14	1,68	1,65	1,45	1,53		1,36		1,62	1,69	1,6	
C ₂ H ₆	0,15	0,17	0,076									0,026	
C ₂ H ₄	0,026	0,022										0,0017	
C ₂ H ₂	0,014	0,019	0,005									0,0002	
C ₃ H ₈	0,10	0,088	0,11									0,03	
C ₃ H ₆	0,36	0,27	0,19									0,001	
CO	0,040	0,083	0,026			0,19		non observé				non observé	
(CH ₃) ₂ CO		2,02		1 à 2			1,47		2,6	3,0	2,75		3,4
CH ₃ CHO			0,94				0,30		0,40	0,9			1,1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅							0,15						
Pinacol			0,24				0,20			0,62			0,3
butane diol ₂₋₃			0,15										non observé
H ₂ O			0,89				trace						

figure 11

Rendements des principaux produits
de la radiolyse de l'isopropanol
tirés de la bibliographie et du présent travail



b) Interprétation

Les principaux produits formés étant l'hydrogène, l'acétone, le méthane et l'acétaldéhyde, il apparaît que l'acétaldéhyde n'est pas formée selon une réaction de dismutation des radicaux $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$. En effet :

- BAGDASAR'YAN⁽⁷⁹⁾ n'a pas observé la formation d'éthanol

- si une réaction de dismutation avait lieu, on devrait également observer une réaction de dimérisation amenant la formation de butanediol - 2,3 car le rapport des constantes de vitesse $k_{\text{dimérisation}} / k_{\text{dismutation}}$ déterminé à partir des produits formés dans la radiolyse de l'éthanol liquide, est estimé à 4⁽²⁸⁾.

B : Effets d'additifs. Résultats expérimentaux et interprétations.

=====

Les études de la radiolyse de l'éthanol⁽⁶⁻¹⁶⁾ ont montré que l'utilisation de capteurs efficaces permettait de mettre en évidence et de calculer le rendement d'électrons solvatés qui, en absence de capteurs, après avoir diffusé hors des grappes, réagissent sur l'alcool pour former de l'hydrogène.

Nous avons étudié l'effet de certains de ces capteurs, (nitrométhane, acétone, nitrate de lithium) sur le rendement des principaux produits et tenté par là d'établir leur mode de formation.

1°/ Résultats expérimentaux et comparaison avec des systèmes analogues.

Les diverses valeurs de rendement indiquées par la suite ont été déterminées pour des intervalles de doses identiques à ceux utilisés pour l'alcool pur.

.../..

a) Effet du nitrométhane.

Les résultats relatifs aux rendements d'hydrogène de solutions de nitrométhane dans l'isopropanol, transcrits au tableau X et sur la figure 12, indiquent un palier $G(H_2) = 3,0$ atteint pour des concentrations de nitrométhane comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ M, et une valeur inférieure limite $G(H_2) \approx 1,6$ atteinte pour des concentrations de nitrométhane comprises entre $2 \cdot 10^{-1}$ et 1 M. Cet effet est comparable à celui obtenu dans l'éthanol⁽⁶⁴⁾.

b) Effet de l'acétone

Rendements en hydrogène : L'addition d'acétone se traduit par une diminution de $G(H_2)$ tableau XI. La courbe $G(H_2) = f(/acétone/)$, figure 12, montre qu'un point d'inflexion $G(H_2) = 3,0$ est atteint pour une concentration d'acétone de $1 \cdot 10^{-2}$ M. Un effet semblable est observé dans l'éthanol⁽⁶⁾ et le propanol normal⁽⁸⁾, mais dans ces deux cas un palier est atteint, et ce, dès une concentration d'acétone de $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Rendement en pinacol : Le rendement en pinacol, déterminé pour une concentration d'acétone de $2,7 \cdot 10^{-1}$ M est :
 $G(\text{pinacol}) = 0,37 \pm 0,03$.

Il est légèrement supérieur à celui mesuré dans l'alcool pur pour lequel $G(\text{pinacol}) = 0,30 \pm 0,03$. La même concentration de capteur abaisse le rendement d'hydrogène de 3,8 à 2,1.

Recherche de l'hexanedione - 2,5, $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$.

Des essais réalisés à partir de solutions connues d'hexanedione - 2,5 dans l'isopropanol ont montré que l'on pouvait détecter des concentrations de cette dicétone inférieure à 10^{-6} M. Nous avons pu montrer à partir d'échantillons irradiés à diverses doses (jusqu'à $3 \cdot 10^{19}$ eV. ml⁻¹) que :

TABLEAU X

Rendements d'hydrogène dans l'isopropanol contenant du nitrométhane.

Concentration CH_3NO_2 M	$G(\text{H}_2)$	$3,8 - G(\text{H}_2)$	$\frac{1}{3,8 - G(\text{H}_2)}$	$\frac{1}{(\text{CH}_3\text{NO}_2)}$
0	3,8			
$1 \cdot 10^{-4}$	3,6	0,2	5	10^4
$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	0,5	2	$2 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-3}$	3,15	0,65	1,54	10^3
$1 \cdot 10^{-3}$	3,2	0,6	1,67	10^3
$3 \cdot 10^{-3}$	3,05	0,75	1,34	$3,3 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-2}$	3	0,8	1,25	10^2
$1 \cdot 10^{-2}$	2,9			
$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,7			
$3 \cdot 10^{-2}$	2,65			
$2 \cdot 10^{-1}$	1,6			
1	1,65			

figure12 : Effet d'addition de capteurs sur $G(H_2)$

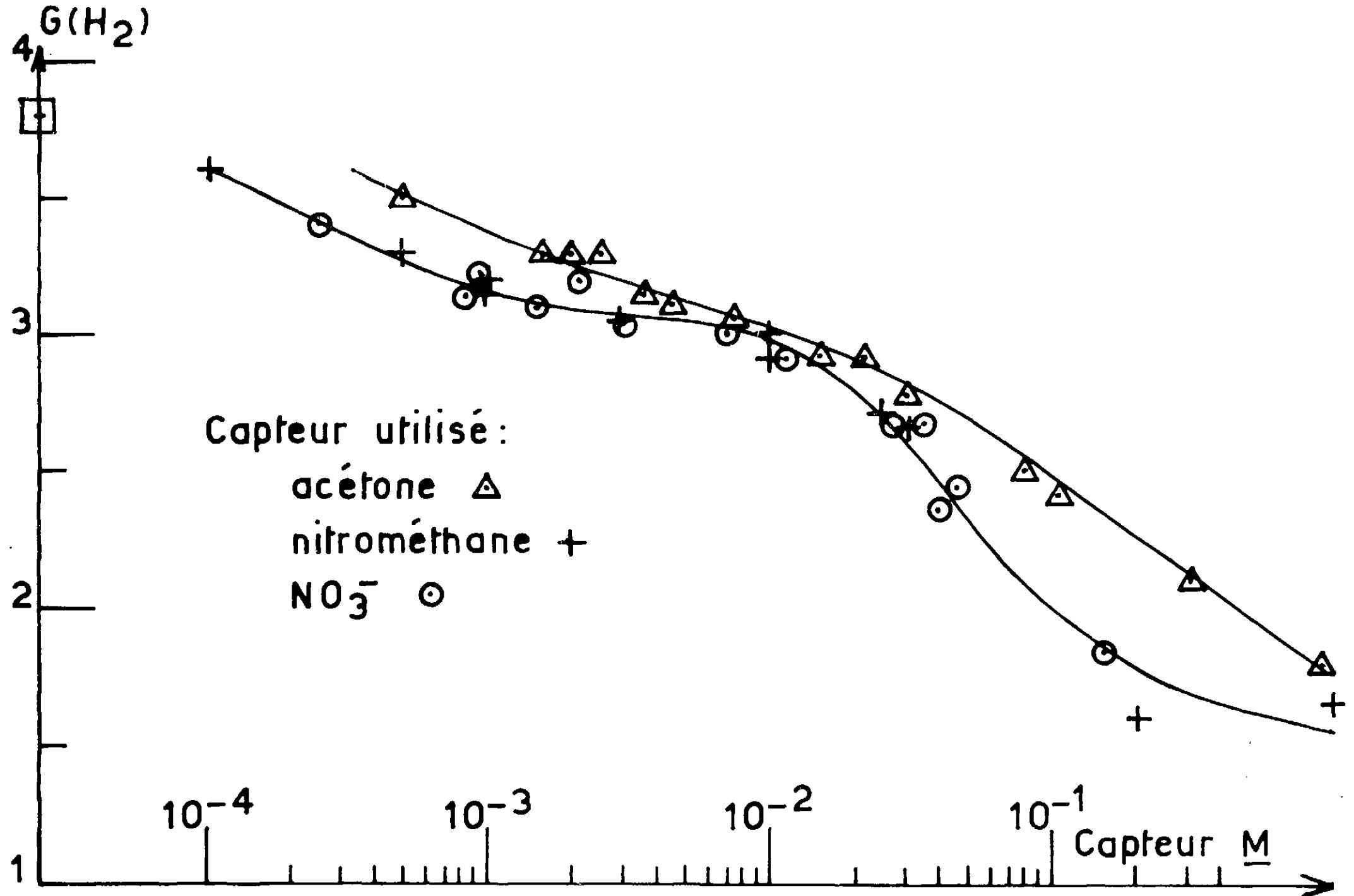


TABLEAU XI

Rendements d'hydrogène dans l'isopropanol contenant de l'acétone

Concentration Acétone <u>M</u>	G(H ₂)	3,8-G(H ₂)	$\frac{1}{3,8 - G(H_2)}$	$\frac{1}{(\text{Acétone})}$
10 ⁻⁵	3,8			
5.10 ⁻⁴	3,5	0,3	3,3	2.10 ³
1,3.10 ⁻³	3,3	0,5	2	7,7.10 ²
2.10 ⁻³	3,3	0,5	2	5,5.10 ²
2,4.10 ⁻³	3,3	0,5	2	4,15.10 ²
3,5.10 ⁻³	3,15	0,65	1,54	2,85.10 ²
4,4.10 ⁻³	3,10	0,7	1,43	2,26.10 ²
5.10 ⁻³	3,10	0,7	1,43	2.10 ²
6,8.10 ⁻³	3,05	0,75	1,33	1,47.10 ²
1,4.10 ⁻²	2,92			
2,2.10 ⁻²	2,92			
3.10 ⁻²	2,78			
8.10 ⁻²	2,5			
1,1.10 ⁻¹	2,42			
3.10 ⁻¹	2,1			
9.10 ⁻¹	1,8			

G (hexanedione - 2,5) $< 10^{-4}$
pour des solutions d'acétone de $2,7 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.
Nous reviendrons par la suite sur les buts de cette recherche.

c) Effet du nitrate de lithium

La solubilité maximum du nitrate de lithium dans l'isopropanol est $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Les concentrations effectives d'ions NO_3^- ont été calculées à partir de la détermination de la constante de dissociation du nitrate de lithium dans l'isopropanol⁽⁶⁶⁾. Les premières et deuxièmes colonnes des tableaux de résultats expérimentaux indiquent respectivement les concentrations de NO_3Li et NO_3^- .

Rendements d'hydrogène et de nitrite : L'addition de nitrate de lithium, soluble dans divers alcools, diminue le rendement d'hydrogène⁽⁶²⁾ et fait apparaître un rendement de nitrite. Les résultats obtenus sont transcrits sur le tableau XII et les figures 12 et 13 donnant les variations de $G(\text{H}_2)$, $G(\text{NO}_2^-)$ et $G(\text{H}_2) + G(\text{NO}_2^-)$ en fonction de la concentration de NO_3^- . La courbe de $G(\text{H}_2)$, comparable à celle obtenue par HECQUET⁽⁶³⁾, indique un changement de pente pour une concentration de NO_3^- d'environ $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ qui correspond à $G(\text{H}_2) \approx 3$. Pour des concentrations de NO_3^- comprises entre $1 \cdot 10^{-3}$ et $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ l'augmentation de $G(\text{NO}_2^-)$ est toujours supérieure à la diminution correspondante de $G(\text{H}_2)$. Aux concentrations supérieures à $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ les effets se compensent et la somme $G(\text{H}_2) + G(\text{NO}_2^-)$ atteint un palier de 6,0 (figure 13).

Rendements du pinacol et des produits à groupement carbonyle.

Nous n'avons pas détecté la présence de pinacol dans une solution contenant $3,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ de nitrate de lithium. L'étude de la variation de $G(\text{acétone})$ avec diverses concentrations de NO_3^- (tableau XIII, figure 13) montre que l'on

.../...

TABLEAU XII

Rendements d'hydrogène et de nitrite dans l'isopropanol contenant du nitrate de lithium.

Concentration $\text{NO}_3\text{Li } \underline{M}$	Concentration $\text{NO}_3^- \underline{M}$ (66)	$G(\text{NO}_2^-)$	$G(\text{H}_2)$	$3,8-G(\text{H}_2)$	$\frac{1}{3,8-G(\text{H}_2)}$	$\frac{1}{(\text{NO}_3^-)}$
0			3,8			
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,08				
$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$		3,4	0,4	2,5	$4,3 \cdot 10^3$
$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,22				
$6,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,42				
$8,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$		3,15	0,65	1,54	$1,18 \cdot 10^3$
$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$		3,20	0,60	1,62	$1,06 \cdot 10^3$
$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,88	3,1	0,7	1,43	$7,1 \cdot 10^2$
$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$		3,2	0,6	1,66	$4,75 \cdot 10^2$
$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	1,27	3,07	0,73	1,37	$3,17 \cdot 10^2$
$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	1,44				
$7 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	2,05	3,0	0,8	1,25	$1,72 \cdot 10^2$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	2,26				
$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	2,72				
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$		2,9			
$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	3,09				
$4,85 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$		2,65			
$5,6 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$		2,66			
$7 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	3,55				
$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$		2,36			
$9 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$		2,44			
$2,85 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	4,3				
$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	4,1				
$4,5 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$	4,3				
$4,9 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$		1,83			
$5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	4,06				

figure 13 : Effet de NO_3^- sur divers rendements

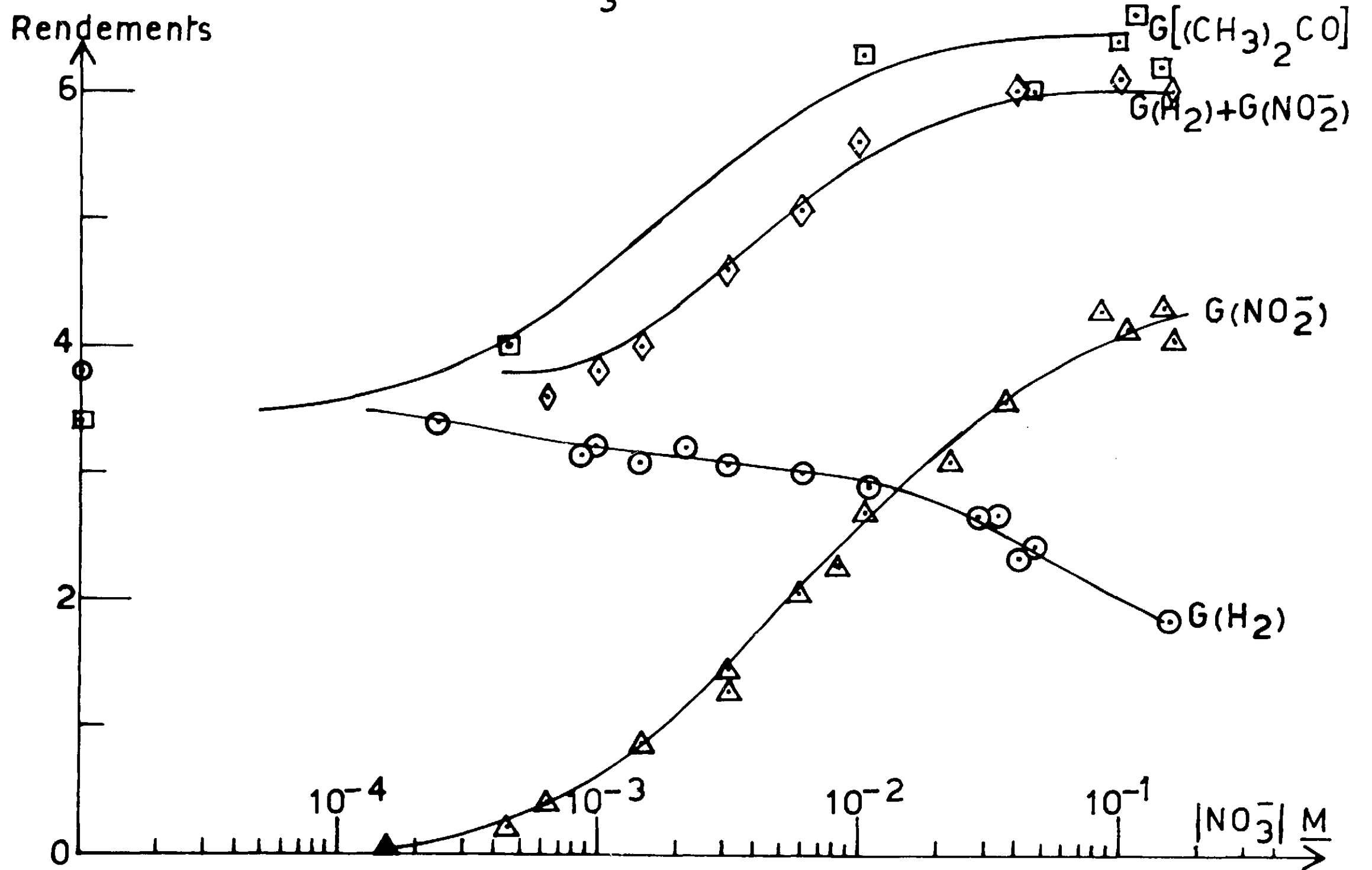


TABLEAU XIII

Rendements radiolytiques dans l'isopropanol contenant du nitrate de lithium

Concentration $\text{NO}_3^- \text{M}$	Rendements G										
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_2	CH_3CHO	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	pinacol	NO_2^-
0	3,8	1,6	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,1	3,4	0,3	0
$4,5 \cdot 10^{-4}$									4		0,22
$1,06 \cdot 10^{-2}$	2,9								6,3		2,72
$4,4 \cdot 10^{-2}$	2,44								6		
$1,2 \cdot 10^{-1}$	2,3	1,5	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$				
$9 \cdot 10^{-2}$	2								6,4	0	4,3
$1,2 \cdot 10^{-1}$	1,85							1,2	6,6		
$1,35 \cdot 10^{-1}$	1,8								6,2		4,3

atteint un palier $G(\text{acétone}) = 6,3 \pm 0,3$ sans que l'on observe de variation de $G(\text{acétaldéhyde})$.

Rendements des hydrocarbures: La présence de nitrate de lithium ne modifie pas notablement le rendement des hydrocarbures (tableau XIII) excepté $G(\text{propylène})$ qui diminue de moitié.

d) Effet d'addition d'acides.

Diverses études mentionnent l'effet d'addition d'un acide sur le rendement d'hydrogène des alcools (6,50,51,56,57,64,65). Peu d'études se rapportent aux autres produits de la radiolyse (65). Dans le cas de l'isopropanol, SHERMAN (51) mentionne qu'en plus de l'augmentation du rendement d'hydrogène, observée également dans le méthanol et l'éthanol, le rendement de méthane reste constant.

(α) Système isopropanol-acide :

Nous avons étudié l'effet d'addition d'acide chlorhydrique et sulfurique sur le rendement d'hydrogène (tableau XIV, figure 14). La comparaison des résultats obtenus avec ceux de SHERMAN (51), relatifs à l'addition d'acide sulfurique (figure 14), montre que les valeurs maximales de $G(\text{H}_2)$ s'accordent aux erreurs expérimentales près; par contre, à concentrations égales d'acide comprises entre 1.10^{-4} et 5.10^{-3} M les valeurs de $G(\text{H}_2)$ mentionnées par SHERMAN sont inférieures à celles que nous avons obtenues.

Qualitativement l'effet d'acide observé dans l'éthanol par FREEMAN (56) est semblable. Il apparaît cependant une différence importante dans le fait que selon FREEMAN, une concentration d'acide chlorhydrique de 5.10^{-6} M est suffisante pour atteindre la valeur maximale de $G(\text{H}_2)$. Notons qu'aucun des autres travaux cités ne mentionne

.../..

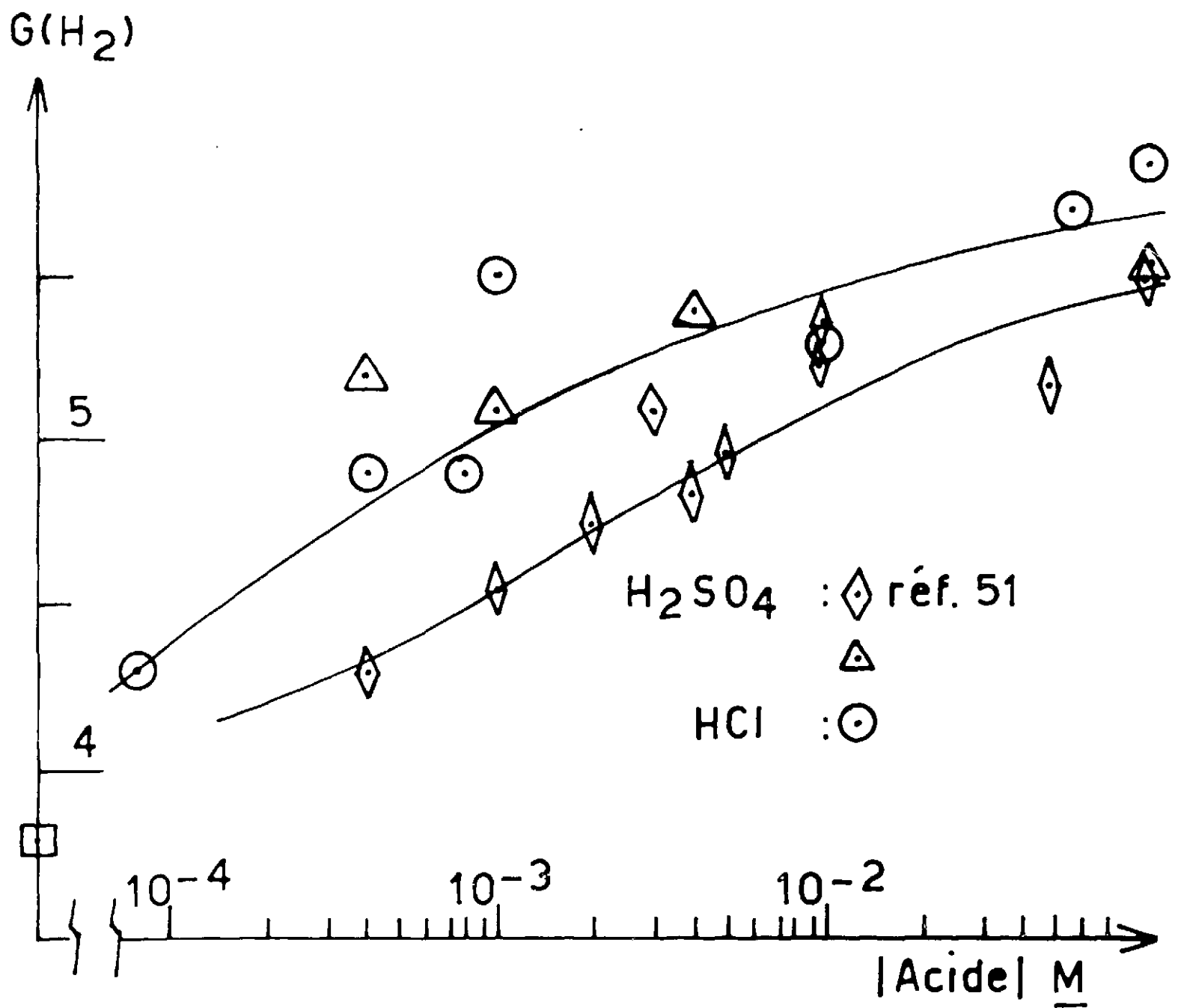
TABLEAU XIV

Rendements d'hydrogène de l'isopropanol contenant de l'acide.

Résultats obtenus avec HCl		Résultats obtenus avec H ₂ SO ₄	
Concentration <u>M</u>	G(H ₂)	Concentration <u>M</u>	G(H ₂)
0	3,80	0	3,80
8,2.10 ⁻⁵	4,3		
4.10 ⁻⁴	4,9	4.10 ⁻⁴	5,2
8.10 ⁻⁴	4,9		
10 ⁻³	5,5	10 ⁻³	5,1
10 ⁻²	5,3	4.10 ⁻³	5,4
5,75.10 ⁻²	5,7		
1.10 ⁻¹	5,85	1.10 ⁻¹	5,55

figure 14

Effet d'addition d'acides sur $G(H_2)$



un tel effet pour des concentrations aussi faibles d'acides.

Les valeurs des autres rendements obtenus avec diverses concentrations d'acide sulfurique sont indiquées au tableau XV. On remarque que le rendement des hydrocarbures reste constant, et que le rendement d'acétone augmente : à une concentration de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ l'augmentation du rendement d'acétone est d'environ 0,8 alors que l'augmentation correspondante du rendement d'hydrogène, déterminée sur la figure 14, est $\Delta G(\text{H}_2) \approx 1,6$. Nous n'avons pas indiqué la valeur de $G(\text{CH}_3\text{CHO})$ car l'addition d'acide fait apparaître sur les chromatogrammes des pics non identifiés dont les temps de rétention sont voisins de ceux de l'acétaldéhyde. Il semblerait cependant que l'on observe une diminution de $G(\text{CH}_3\text{CHO})$ qui pourrait être due à la production d'acétal dont la réaction de formation est catalysée par la présence d'acide (11,46).

Nous n'avons pas noté la formation de pinacol : le pinacol subit la transposition pinacolique, avec formation de pinacolone $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Le temps de rétention du pinacolone est trop proche de celui de l'isopropanol pour permettre sa détection par chromatographie.

Remarque ; Nous avons tenté, sans succès, de mesurer $G(\text{acétone})$ pour une concentration d'acide sulfurique de $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Aucune mesure reproductible n'a pu être obtenue : il semblerait que la présence d'acide modifie les propriétés du remplissage de la colonne de séparation chromatographique.

(β) Système (isopropanol-acide) +

nitrate de lithium

Nous avons étudié les systèmes isopropanol-acide auxquels nous avons ajouté des concentrations croissantes

.../..

TABLEAU XV

Rendements radiolytiques de l'isopropanol contenant de l'acide sulfurique

$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ M}$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_4)$	$G(\text{C}_2\text{H}_6)$	$G(\text{C}_3\text{H}_8)$	$G(\text{C}_2\text{H}_4)$	$G(\text{C}_3\text{H}_6)$	$G(\text{C}_2\text{H}_2)$	$G[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$
0	3,80	1,6	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,4
$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,4							4,3
$3,4 \cdot 10^{-2}$	5,7	1,7	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	

de nitrate de lithium. Les valeurs des rendements d'hydrogène et de nitrite sont données dans le tableau XVI, et la figure 15. La limite de solubilité du sulfate de lithium, formé en présence d'acide sulfurique, n'a pas permis d'atteindre des concentrations de nitrate supérieures à $1,55 \cdot 10^{-2} \underline{M}$.

2° / Interprétations

a) Mécanisme de formation de l'hydrogène.

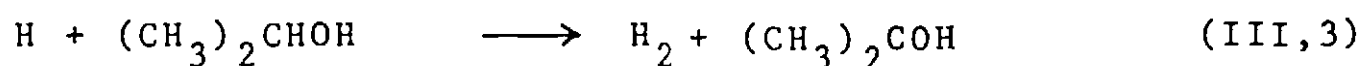
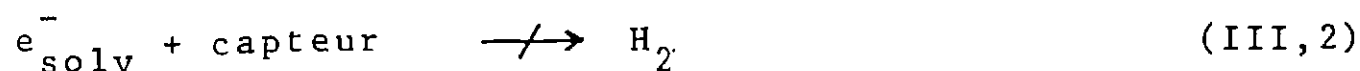
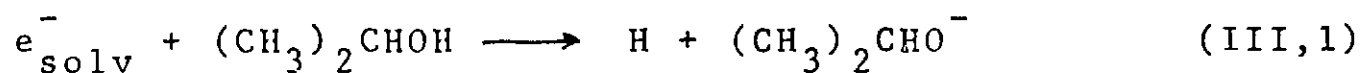
Discussion des résultats relatifs à $G(H_2)$ obtenus avec le nitro méthane, l'acétone et le nitrate de lithium.

On a interprété^(6,8,16,62) les courbes de variation du rendement d'hydrogène avec des concentrations croissantes de capteurs comme la mise en évidence de l'existence de deux précurseurs d'hydrogène : l'électron solvaté et l'atome d'hydrogène, et d'un rendement d'hydrogène dit "moléculaire" dont on ne peut empêcher la formation quelle que soit la concentration du capteur utilisé. L'établissement (figure 12), soit un palier, soit d'un changement de pente, dans les courbes de variations de $G(H_2)$ avec les divers solutés ajoutés à l'isopropanol devrait nous conduire aux mêmes conclusions.

(α) Concentrations faibles d'inter-

cepteurs.

Aux concentrations faibles de capteurs, inférieures à $1 \cdot 10^{-2} \underline{M}$, la supposition qu'un soluté soit susceptible de capter les électrons solvatés selon le mécanisme de compétition suivant :



.../..

TABLEAU XVI

Rendements de l'hydrogène et du nitrite dans les mélanges isopropanol, acide, nitrate et lithium.

Concentration NO_3Li $\underline{\text{M}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \ 1,1 \cdot 10^{-1} \underline{\text{M}}$		$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{HCl} \ 1,9 \cdot 10^{-1} \underline{\text{M}}$					
	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{NO}_2^-)$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{NO}_2^-)$	$G(\text{H}_2) + G(\text{NO}_2^-)$	$G_{\text{max}} \text{H}_2 - \text{GH}_2$	$\frac{1}{G_{\text{max}}(\text{H}_2) - \text{GH}_2}$	$\frac{1}{\text{NO}_3\text{Li}}$
0	5,55	0	5,85	0				
$7 \cdot 10^{-3}$	5,5	$5 \cdot 10^{-3}$						
$1,24 \cdot 10^{-2}$			5,65	0	5,65			
$1,42 \cdot 10^{-2}$	5,4	$2,2 \cdot 10^{-2}$						
$1,53 \cdot 10^{-2}$	5	$1,3 \cdot 10^{-2}$						
$1,55 \cdot 10^{-2}$	4,8	0,123						
$2,43 \cdot 10^{-2}$			5,7	0,02	5,72	0		
$5,8 \cdot 10^{-2}$			4,6	0,1	4,7	1,1	0,91	17,3
$9,5 \cdot 10^{-2}$			4,25	0,55	4,8	1,45	0,69	10,5
$1,24 \cdot 10^{-1}$			4,20	1,02	5,22	1,5	0,66	8,1
$3,14 \cdot 10^{-1}$			3,15	3,3	6,45	2,55	0,39	3,2
$5,2 \cdot 10^{-1}$			2,46	3,55	6,01	3,24	0,31	1,9

conduit à l'expression :

$$\frac{1}{3,8 - G(H_2)} = \frac{1}{G(e^-_{solv})} + \frac{1}{G(e^-_{solv})} \times \frac{k_{e^- + ROH} \times ROH}{k_{e^- + \text{capteur}} \times C}$$

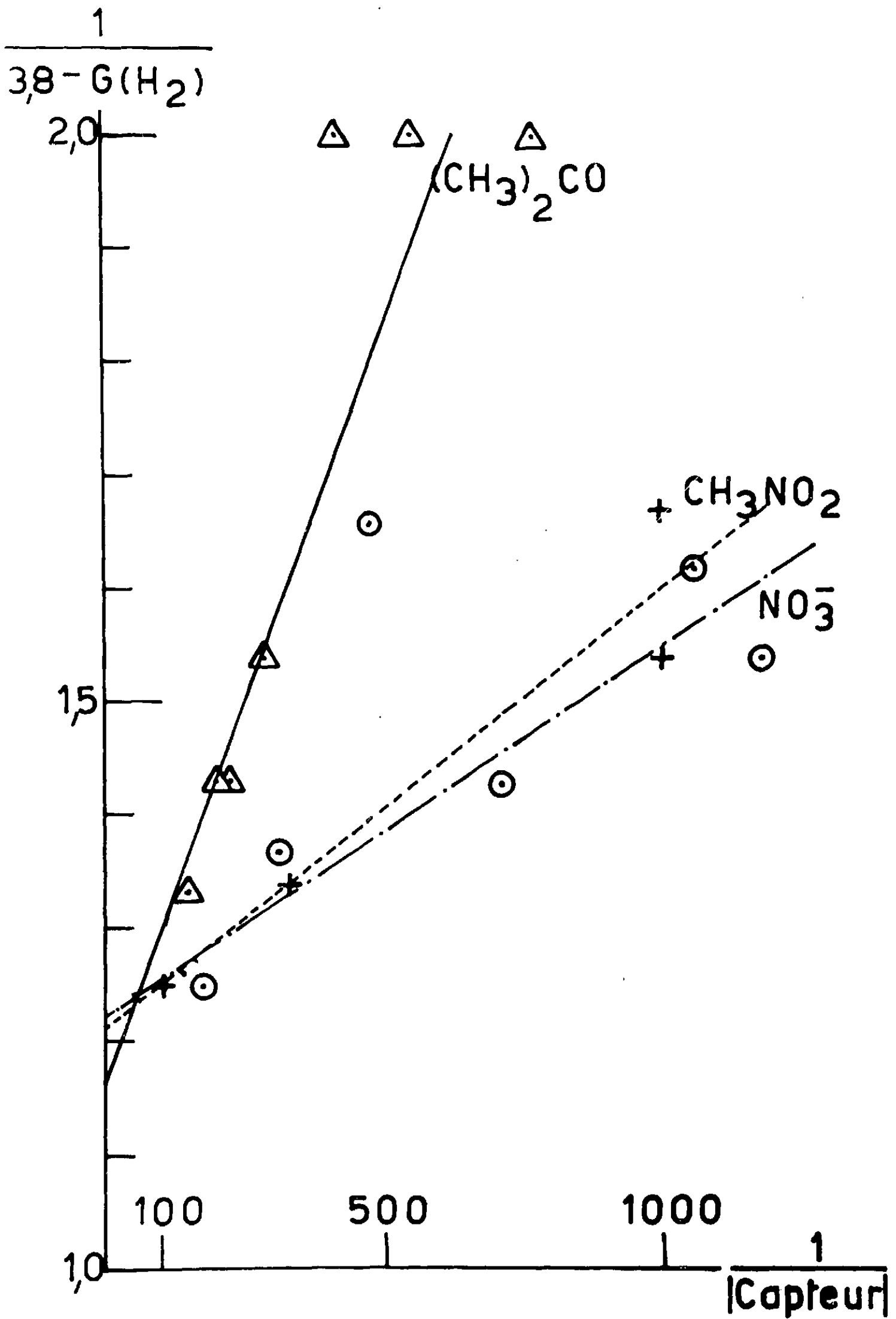
dans laquelle $3,8 - G(H_2)$ est la différence entre le rendement d'hydrogène dans l'alcool pur et celui mesuré en présence d'une concentration C de capteur. La figure 16 représente les courbes $\frac{1}{3,8 - G(H_2)} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ pour les trois capteurs

utilisés. On détermine le rendement en électrons solvatés par la mesure de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues et les rapports des constantes de vitesse par celle des pentes. On obtient :

$G(e^-_{solv}) = 0,85 \pm 0,02$	
$\frac{k_{e^-_s + (CH_3)_2CO}}{k_{e^-_s + (CH_3)_2CHOH}} = 1,3 \cdot 10^4$	$\frac{k_{e^-_s + NO_3^-}}{k_{e^-_s + (CH_3)_2CHOH}} = 4,3 \cdot 10^4$
$\frac{k_{e^-_s + CH_3NO_2}}{k_{e^-_s + (CH_3)_2CHOH}} = 3,6 \cdot 10^4$	

Le rendement $G(e^-_{solv})$ ainsi obtenu est proche des valeurs déterminées par DORFMAN⁽²²⁾, CHACHATY⁽³⁶⁾ et SHERMAN⁽⁵¹⁾ qui, mettant respectivement en oeuvre la radiolyse impulsionnelle, la résonance paramagnétique électronique et la cinétique de compétition ont mesuré : $G(e^-_{solv}) = 1,0 ; 1,1 ; 0,9$.

figure 16



Il apparaît que le rapport des constantes de vitesse $k_{e^- + \text{NO}_3^-}^{\text{solv}} / k_{e^- + (\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 3,3$ que l'on calcule à partir des valeurs indiquées ci-dessus est voisin de celui que l'on peut déduire des valeurs bibliographiques pour les solutions aqueuses pour lesquelles :

$$\frac{k_{e^- + \text{NO}_3^-}^{\text{aq}}}{k_{e^- + (\text{CH}_3)_2\text{CO}}^{\text{aq}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{10} \text{ (25,68)}}{5,9 \cdot 10^9 \text{ (37,68)}} \approx 1,9$$

La comparaison du rapport des constantes de vitesse

$$\frac{k_{e^- + (\text{CH}_3)_2\text{CO}}}{k_{e^- + \text{alcool}}}$$

obtenu plus haut, aux valeurs obtenues pour

d'autres alcools (tableau XVII) paraît indiquer un effet de la constante diélectrique du milieu considéré : ce rapport et la constante diélectrique varient dans le même sens.

BASSON⁽⁸⁾ a montré que les constantes de vitesse de l'électron solvaté avec l'acétone dans l'eau et dans l'éthanol sont du même ordre de grandeur et des mesures par radiolyse impulsionnelle^(18,67) dans l'eau, le méthanol et l'éthanol amènent les mêmes constatations ; il s'en suivrait que $k_{e^-}^{\text{solv} + \text{solvant}}$ diminue lorsque la constante diélectrique

augmente. On ne peut pas cependant considérer ce résultat comme définitif car l'étude à diverses températures de la réactivité des précurseurs d'hydrogène semble indiquer un effet contraire dans l'éthanol⁽⁴¹⁾.

(β) Concentrations élevées d'inter-

cepteurs

Aux concentrations de capteurs supérieures à $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ l'établissement d'un mécanisme de compétition pour les atomes

.../..

TABLEAU XVII

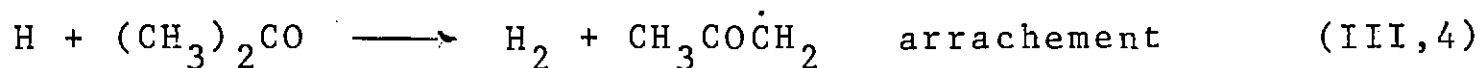
Variation du rapport $\frac{k_{e^- + (CH_3)_2CO}}{k_{e^- + \text{solvant}}}$ avec la constante dielectrique du milieu

Milieu considéré	Constante diélectrique	$\frac{k_{e^- + (CH_3)_2CO}}{k_{e^- + \text{solvant}}}$	Références
C_2H_5OH	24	$7,1 \cdot 10^5$	6
n C_3H_7OH	21	$7 \cdot 10^4$	8
$(CH_3)_2CHOH$	19	$1,3 \cdot 10^4$	présent travail

d'hydrogène entre l'intercepteur et l'isopropanol suppose que les constantes de vitesse $k_{H + \text{capteur}}$ sont environ cent fois plus grandes que la constante $k_{H + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}$. Cette nécessité amène la constatation de plusieurs anomalies que nous allons considérer plus particulièrement dans le cas de l'acétone. En effet, en milieu aqueux, les constantes de vitesse de l'atome d'hydrogène avec l'acétone et l'isopropanol sont respectivement estimées à $6 \cdot 10^5$ et 2 à $5 \cdot 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH neutre (62,69,70) : il faudrait donc supposer que le rapport de ces deux constantes de vitesse varie d'un facteur 10^4 quand on passe de l'eau à l'isopropanol, car le rapport $\frac{k_{H + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}}{k_{H + (\text{CH}_3)_2\text{CO}}} = 100$ en milieu aqueux doit devenir de l'ordre du centième en milieu alcoolique. Une telle variation semble extrêmement peu probable.

L'examen des rapports de constantes de vitesse $\frac{k_{H + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}}{k_{H + \text{NO}_3^-}}$ amène les mêmes constatations : nous rappelons à ce sujet qu'en milieu aqueux $k_{H + \text{NO}_3^-} = (2 \text{ à } 10) \cdot 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (62,69).

Il faut de plus mentionner que l'acétone présente deux types de réactions avec l'atome H :

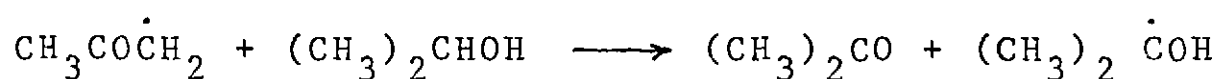


telles que : $\frac{k_{\text{arrachement}}}{k_{\text{addition}}} = 3^{(73)}$, à $5^{(71)}$

Ainsi l'importance de la réaction d'arrachement est telle que la capture d'atomes H par l'acétone ne devrait pas entraîner une diminution notable de $G(\text{H}_2)$ de l'isopropanol.

Il apparaît donc que l'abaissement de $G(H_2)$ au-dessous de 3,0 n'est pas attribuable à une capture des atomes H par les solutés utilisés.

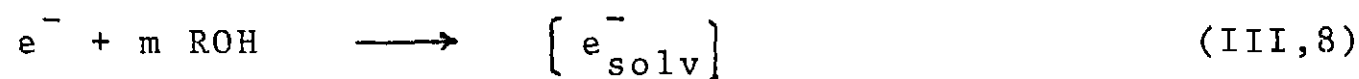
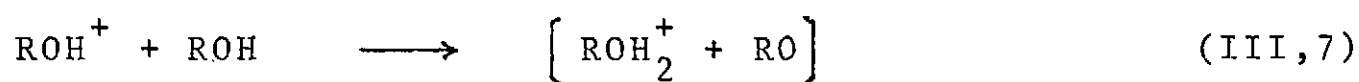
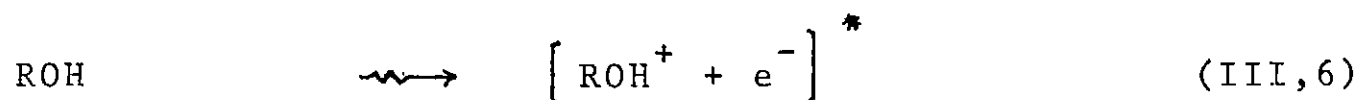
Remarque : On ne peut déduire de l'absence d'hexane dione 2,5 la preuve de l'absence de radicaux $CH_3CO\dot{C}H_2$ (et par là celle d'atomes H). En effet, bien qu'ils puissent dimériser^(74,75) de tels radicaux, s'ils sont formés, réagiront plutôt sur l'isopropanol, selon la réaction proposée par MAGAT⁽⁸⁷⁾ :



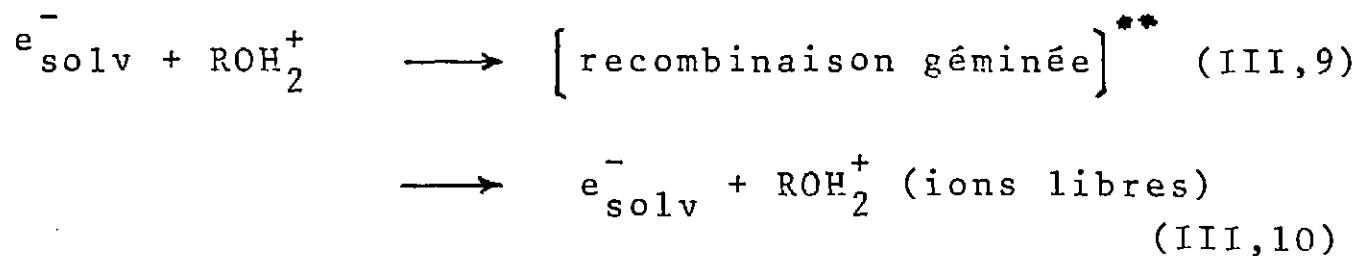
Ainsi le modèle qui fait appel aux trois précurseurs : électron solvaté, atome d'hydrogène, et hydrogène moléculaire pour expliquer la formation de l'hydrogène, est incompatible avec les résultats expérimentaux, et nous sommes amenés à utiliser un modèle qui ne supposerait pas la formation primaire d'atomes d'hydrogène et leur capture par les intercepteurs utilisés.

(γ) Modèle de FREEMAN

FREEMAN et FAYADH⁽⁵⁸⁾ ont proposé le mécanisme réactionnel suivant qui aurait lieu entre les paires d'ions créés et qui, appliqué aux alcools ROH, s'écrit :



* Les symboles placés entre crochets désignent dès lors les espèces réagissant dans les grappes.



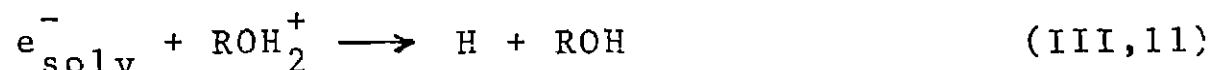
La suite des réactions invoquées dans ce modèle suppose que l'ionisation primaire (réaction III,6) est suivie à la fois d'une protonation de l'ion ROH^+ (réaction III,7) et d'une solvatation de l'électron (réaction III,8). Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les alcools en phase gazeuse présentent une grande section efficace pour les réactions de protonation et on peut citer à titre d'exemple : $k_{\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{OH}} = 7,2 \cdot 10^{11} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (44). Les réactions (III,9) et (III,10) expriment que les ions en présence du fait de l'attraction coulombienne peuvent se recombiner par une réaction dite gémignée (réactions III,9 et III,11) mais que la probabilité qu'une paire d'ions dans un solvant de constante diélectrique ϵ ne se recombine pas (réaction III,10) est égale (58,86) à $\exp(-r_c/r)$ avec :

r : distance de séparation radiale

$r_c = \frac{e^2}{\epsilon kt}$: distance critique à laquelle l'énergie

coulombienne de la paire d'ions considérée est égale à l'énergie thermique kT , e étant la charge de l'électron. Appliquée au cas de l'isopropanol pour lequel $\epsilon = 19$, cette formule donne $r_c \approx 30 \text{ \AA}$.

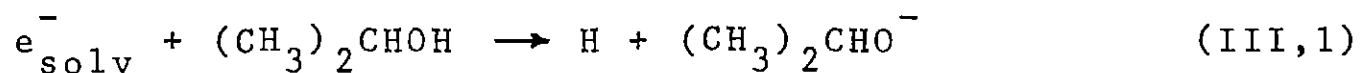
** En utilisant divers éthanols deutérés, MYRON et FREEMAN (55) ont pu montrer que la réaction gémignée (III,9) amène la formation d'atomes H selon :



Il apparaît ainsi clairement que pour les milieux dont la constante diélectrique est faible, la réaction (III,9) est favorisée au détriment de la réaction (III,10). Ce raisonnement fait comprendre pourquoi les rendements en électrons solvatés, considérés comme ions libres (réactions III,10), varient comme les permittivités des milieux considérés (4,6,8).

Remarque : Si pour chaque concentration du soluté, dans un schéma très grossier, on considère le solvant sous la forme d'un empilement compact de sphères dont le centre serait occupé par une molécule d'intercepteur, le rayon de ces sphères détermine la distance linéaire maximum que doit parcourir toute espèce réactive, l'électron solvaté dans le cas présent, avant de rencontrer une molécule du capteur considéré. La concentration de capteur nécessaire pour abaisser le rendement d'hydrogène au-dessous de 3,0 devrait alors correspondre à un rayon de sphère égal à la distance critique définie ci-dessus. Effectivement la détermination d'environ 30 Å par les deux méthodes pour une concentration en soluté de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (figure 17), semble confirmer parfaitement l'hypothèse de FREEMAN.

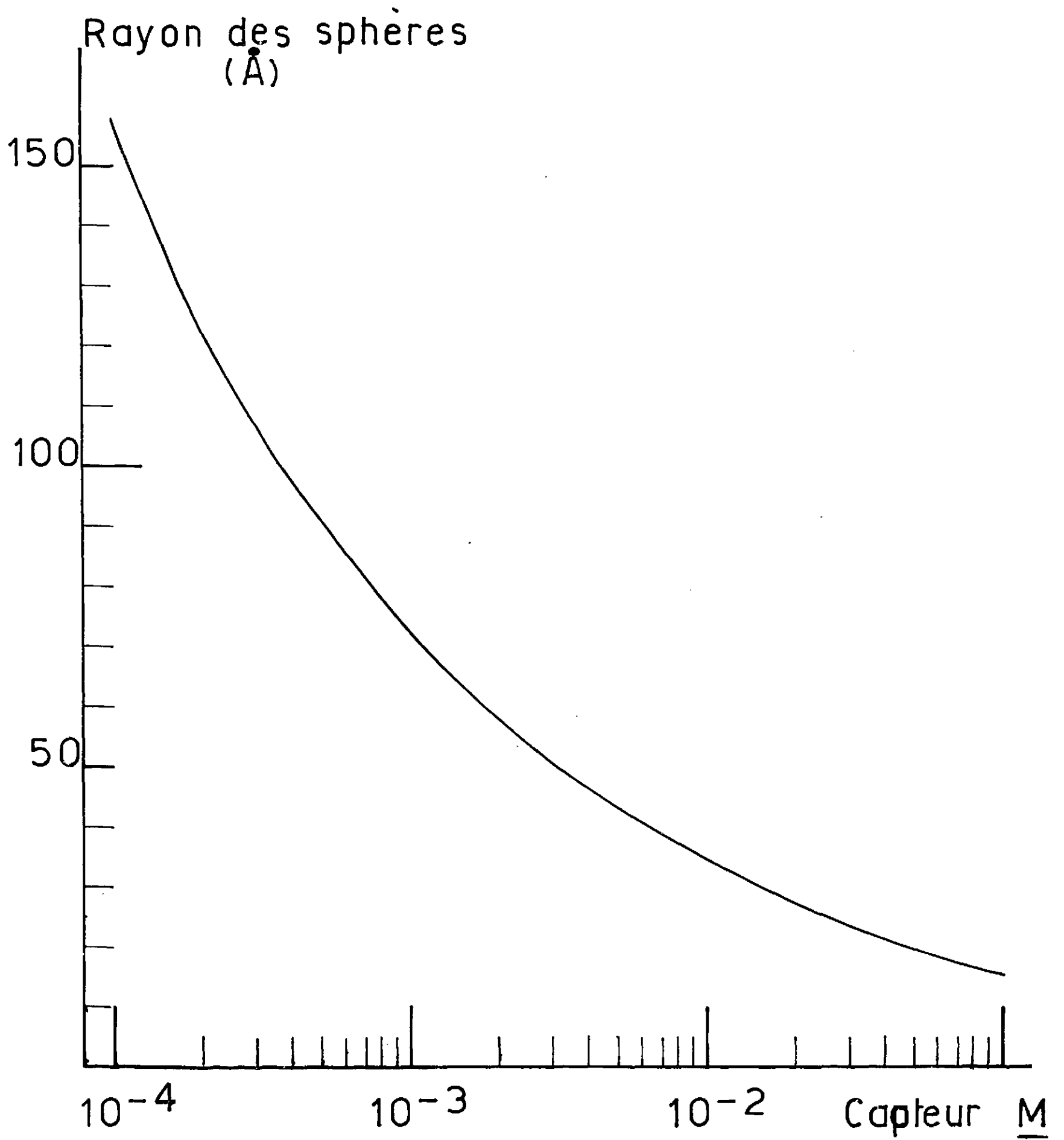
Dans l'isopropanol pur les électrons solvatés, qui diffusent dans la masse de la solution (réaction III,10) réagissent selon la réaction (III,1) pour former de l'hydrogène atomique :



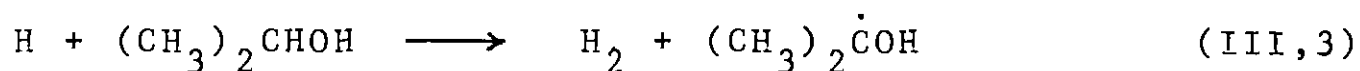
Celui-ci qui provient donc des réactions (III,1) et (III,11), réagit avec l'isopropanol selon la réaction (III,3) pour

.../...

figure 17



former l'hydrogène :



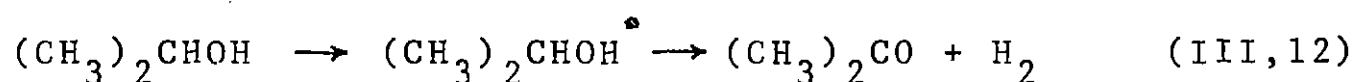
Les variations de $G(\text{H}_2)$ avec les trois capteurs utilisés peuvent alors s'expliquer ainsi :

- aux faibles concentrations de capteurs interviennent les réactions des électrons solvatés (réaction III,2) considérés comme ions libres, qui se sont échappés des grappes par diffusion et pour lesquels on peut supposer une cinétique en milieu homogène : les déterminations de $G(e_{\text{solv}}^-) = 0,85$ et des rapports de constantes de vitesse que nous avons indiquées sont donc justifiées, mais il faut préciser $G(e_{\text{solv}}^-)$ ions libres = 0,85.

- aux concentrations plus élevées de capteurs intervient la réaction (III,2) empêchant la réaction (III,11) dans les grappes, dont on peut estimer le rayon à 30 Å, et pour laquelle on ne peut utiliser une cinétique en milieu homogène car on ne connaît pas le nombre de paires d'ions par grappes.

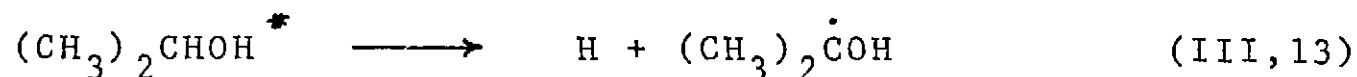
- au-dessus d'une certaine concentration de capteur, aux environs de $4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ dans le cas du nitrométhane, on n'abaisse plus le rendement d'hydrogène. Nous admettons que cette valeur $G(\text{H}_2) \approx 1,6$ représente le "rendement moléculaire d'hydrogène".

On ne connaît rien de la formation de cette espèce sinon qu'elle pourrait provenir de la décomposition intramoléculaire de molécules excitées selon :



Notons que l'addition de capteurs d'atomes d'hydrogène plus

efficaces que l'alcool, l'acétone ou le nitrate, telles que la benzoquinone⁽²³⁾ ou la benzophénone⁽⁸⁰⁾ n'a pas permis d'abaisser le rendement d'hydrogène au-dessous de 1,3. Il s'ensuit qu'une décomposition du type :



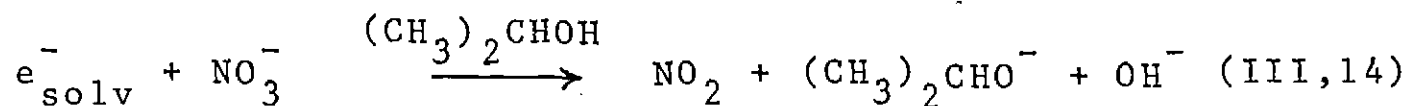
si elle a lieu, ne joue qu'un rôle secondaire dans la formation de l'hydrogène. On pourrait toutefois estimer un rendement d'atomes d'hydrogène $G(\text{H})$ à environ 0,3 qui entraîne un $G_{\text{mol}}(\text{H}_2)$ d'environ 1,3.

Nous étudierons maintenant dans quelle mesure les diverses réactions proposées pour la formation de l'hydrogène peuvent expliquer d'une part la formation du nitrite dans les solutions de nitrate de lithium, d'autre part l'augmentation de $G(\text{H}_2)$ dans des solutions acides.

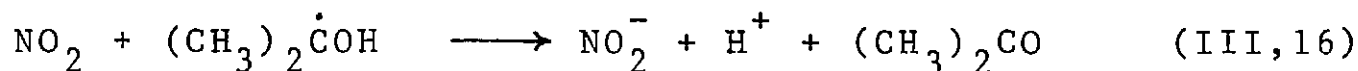
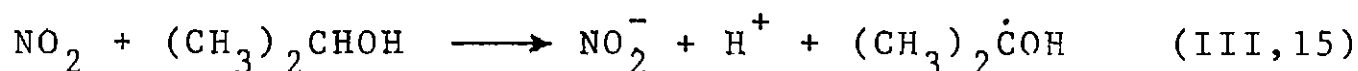
b) Etude du mécanisme de formation du nitrite dans les solutions de nitrate de lithium dans l'isopropanol. Interprétation des résultats relatifs au nitrite et aux solutions acides.

(α) Etude du mécanisme de formation du nitrite dans les solutions neutres de nitrate de lithium dans l'isopropanol.

L'étude par R.P.E. à 77°K de solutions congelées de nitrate de lithium indique le formation intermédiaire de $\text{NO}_2^{(47)}$, et on peut envisager⁽⁶²⁾ la capture des électrons solvatés par l'ion NO_3^- selon la réaction :

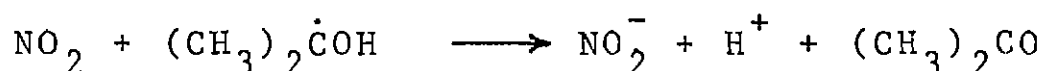


La formation de NO_2^- peut être imaginée selon deux processus :



YOFFE et GRAY⁽⁴⁸⁾ ont montré que l'estérification des alcools méthylique et éthylique par le peroxyde d'azote donne le nitrite correspondant et de l'acide nitrique ; ils n'ont pas observé la formation des nitrates CH_3ONO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$. L'estérification de l'isopropanol⁽⁷⁶⁾ par NO_2 et N_2O_4 amène les mêmes constatations.

Nous avons vérifié que la radiolyse des solutions de nitrate de lithium ne conduit pas à la formation de nitrite d'isopropanol, mais on observe une augmentation du rendement d'acétone (tableau XIII, figure 13) et le rendement de pinacol est nul pour une concentration en NO_3Li de $3,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$. Ces remarques permettent de penser que l'ion nitrite est formé selon le mécanisme (III,16) :



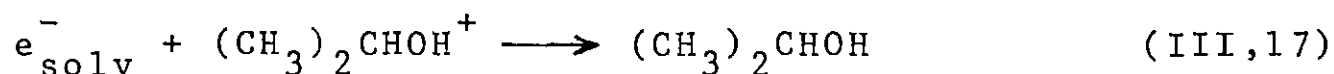
(β) Interprétation des résultats relatifs au nitrite et aux solutions acides. Insuffisance du mécanisme proposé par FREEMAN et FAYADH⁽⁵⁸⁾. Discussion des mécanismes proposés.

Dans l'isopropanol pur, pour chaque électron réagissant sur l'alcool (réaction III,1) ou sa forme protonée (réaction III,11) il apparaît une molécule d'hydrogène (réaction III,3) ; de même, dans les solutions de nitrate de lithium, pour chaque électron capté réagissant avec l'ion NO_3^- (réaction III,14) il apparaît un ion NO_2^- (réaction III,16) de telle sorte que la somme $G(\text{H}_2) + G(\text{NO}_2^-)$ devrait rester constante et égale

.../..

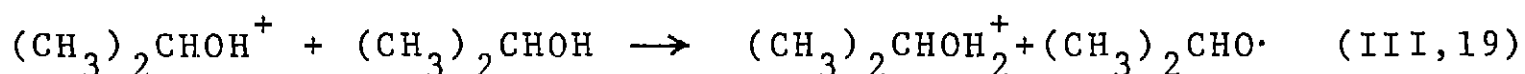
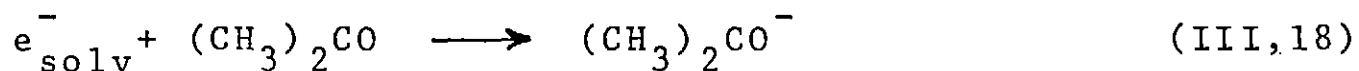
à 3,8. Or nous avons déjà signalé que les courbes d'apparition du nitrite et de diminution de l'hydrogène en fonction de concentrations croissantes de NO_3^- (figure 13) sont telles qu'aux concentrations comprises entre 1.10^{-3} et $1,5.10^{-2}$ M l'augmentation de $G(\text{NO}_2^-)$ est supérieure à la diminution correspondante de $G(\text{H}_2)$. Il s'en suit une augmentation continue de la somme $G(\text{H}_2) + G(\text{NO}_2^-)$ jusqu'à une valeur palier 6,0. atteinte dès 2.10^{-2} M de soluté.

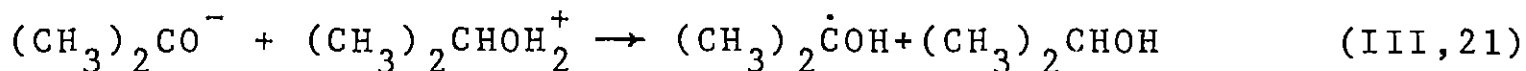
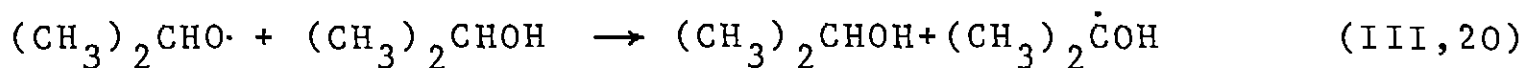
Cet effet, déjà constaté dans l'éthanol⁽⁶²⁾ est comparable à celui qu'observe SHERMAN⁽⁵¹⁾ dans la radiolyse de l'isopropanol contenant un autre capteur d'électrons, N_2O , lorsqu'il considère la somme $G(\text{H}_2) + G(\text{N}_2)$. HAYON⁽⁶²⁾ et SHERMAN⁽⁵¹⁾ ont interprété ces faits comme l'intervention de NO_3^- , ou de N_2O , dans les grappes pour empêcher la réaction de retour de l'électron solvaté sur l'ion parent positif selon :



qui expliquerait la formation de nitrite de d'acétone (réaction III,16) sans qu'il y ait diminution équivalente d'hydrogène.

La supposition d'une telle réaction permet aussi de comprendre l'augmentation observée du rendement de pinacol pour une concentration élevée d'acétone ($2,7.10^{-1}$ M), augmentation possible seulement si le nombre de radicaux $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ s'accroît. L'acétone agirait comme NO_3^- pour empêcher la réaction (III,17) conformément au schéma :





Enfin l'hypothèse ^(51,62) d'une réaction de retour d'une partie des électrons solvatés avec l'ion parent positif pour reformer la molécule d'alcool initiale (réaction III,17) permettrait d'interpréter l'augmentation du rendement d'hydrogène observée dans les solutions acides en supposant que tous les électrons réagissent selon (III,11). En effet le mécanisme proposé par FREEMAN et FAYADH ⁽⁵⁸⁾ ne peut laisser prévoir une telle augmentation puisque chaque électron solvaté amène la formation d'une molécule d'hydrogène, que ce soit en milieu neutre (réaction III,6 à III,11) ou en milieu acide (réaction III,11).

Ainsi l'interprétation de la totalité des résultats relatifs à l'action des intercepteurs amènerait à considérer deux types de phénomènes primaires :

- un processus qui fait appel à la décomposition d'une molécule excitée qui conduirait à la formation d'hydrogène moléculaire plutôt qu'à la formation d'hydrogène atomique.

- un processus ionique dans lequel l'électron émis peut, après solvatation :

- soit s'échapper de la grappe pour réagir dans la masse de la solution et former de l'hydrogène selon les réactions III,1 et III,3)

- soit réagir dans la grappe par retour sur l'ion parent positif avant que celui-ci ne soit protoné, pour reformer la molécule initiale selon la réaction (III,17) ou sur l'ion parent positif après que celui-ci se soit protoné,

?

.../..

pour donner de l'hydrogène selon la réaction (III,11).

Nous allons voir cependant que l'hypothèse de la réaction (III,17), que nous appellerons par la suite hypothèse de HAYON et SHERMAN, n'est pas compatible avec certains résultats expérimentaux.

- Discussion de l'hypothèse de HAYON⁽⁶²⁾ et SHERMAN⁽⁵¹⁾

Selon cette hypothèse, l'interprétation des courbes de variation de $G(H_2)$ et $G(NO_2^-)$ (figure 13) supposerait que la réaction $e_{solv}^- + (CH_3)_2CHOH^+$ (III,17) est empêchée par des concentrations de capteur plus petites que ne l'est la réaction $e_{solv}^- + (CH_3)_2CHOH_2^+$ et on pourrait estimer $k_{e_{solv}^- + (CH_3)_2CHOH^+}^- \approx 5.10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en supposant :

$k_{e_{solv}^- + NO_3^-}^- = 1.10^{10} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25,68), déterminé en solutions /aqueuses

$|(CH_3)_2CHOH^+| \approx 1.10^{-1} \text{ M}$ dans des grappes de rayon moyen 30 \AA qui contiendraient une à trois paires d'ions,
 $|NO_3^-| \approx 5.10^{-3} \text{ M}$ au point d'inflexion de la courbe $G(H_2) + G(NO_2^-)$ (figure 13).

La possibilité d'une réaction de l'électron solvaté avec l'ion $(CH_3)_2CHOH^+$ implique donc deux hypothèses :

La première est qu'un ion du type ROH^+ ait une durée de vie longue : 10^{-8} à 10^{-7} sec. Elle est incompatible avec les résultats de spectrométrie de masse relatifs aux réactions entre ion et molécule^(44,49) valables il est vrai en phase gazeuse, et qui par extrapolation à la fréquence de collision en phase liquide conduisent à des temps de vie d'environ 10^{-12} à 10^{-11} s.

.../..

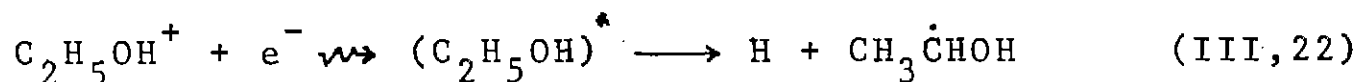
La seconde est que la réaction $e_{\text{solv}}^- + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^+$ ait lieu dans les grappes. Elle est incompatible avec les résultats expérimentaux selon lesquels cette réaction serait empêchée pour des concentrations de NO_3^- comprises entre 1.10^{-3} et $1,5.10^{-2}$ M. Nous avons vu que de telles concentrations d'intercepteurs ne peuvent permettre de capter que les électrons ayant diffusé hors des grappes, au-delà de 30 Å.

Ainsi, bien que le modèle général proposé par FREEMAN⁽⁵⁸⁾ s'avère insuffisant et nécessite l'addition d'une hypothèse spécifique aux alcools pour interpréter certains résultats (tels que l'apparition du nitrite dans les solutions de nitrate et l'augmentation du rendement d'hydrogène dans les solutions acides), la solution que proposent HAYON et MOREAU⁽⁶²⁾ d'une part, SHERMAN⁽⁵¹⁾ d'autre part, ne paraît pas non plus entièrement satisfaisante.

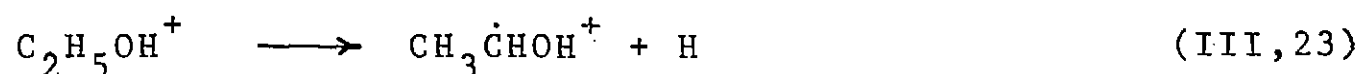
Nous allons voir maintenant qu'il en est de même de celles proposées par ADAMS et SEDGWICK⁽⁶⁾ en 1964 et RUSSEL et FREEMAN⁽⁵⁰⁾ en 1967, tentant d'expliquer l'augmentation de $G(\text{H}_2)$ en milieu acide.

Hypothèse de ADAMS et SEDGWICK :

ADAMS et SEDGWICK⁽⁶⁾ ont supposé qu'une partie des ions primaires $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ formés dans l'éthanol est neutralisée dans les grappes selon :

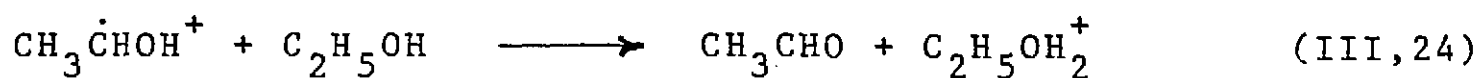


et qu'en milieu acide, la capture des électrons par les protons conduit à la dissociation de l'ion parent positif :



.../...

suivie de :



Cette suite de réactions, appliquée à l'isopropanol, explique qualitativement l'augmentation simultanée de $G(\text{H}_2)$ et $G(\text{acétone})$ en milieu acide (tableau XV). Cependant cette hypothèse, comme celle de HAYON⁽⁶²⁾ et SHERMAN⁽⁵¹⁾, met en cause une réaction de retour de l'électron solvaté sur l'ion parent positif (réaction III,22) et nous avons déjà discuté du caractère douteux d'une telle supposition.

Hypothèse de RUSSEL et FREEMAN

RUSSEL et FREEMAN,⁽⁵⁰⁾ pour interpréter l'effet d'acide dans l'éthanol, ont supposé l'existence d'une espèce X qui ne conduirait à la formation d'hydrogène qu'en milieu acide par réaction avec un proton. Cette espèce, inerte vis-à-vis d'un capteur d'électrons tel que N_2O , ne formerait aucun produit dans l'alcool pur. Cette hypothèse est essentiellement différente de celle de HAYON et SHERMAN puisqu'elle ne met pas en cause une partie des électrons pour expliquer l'effet d'acide. Le rendement de l'espèce X est mesuré par la différence entre le rendement maximum de $G(\text{H}_2)$ en milieu acide, et le rendement d'hydrogène de l'alcool pur. Dans le cas de l'isopropanol, en mesurerait

$$G(X) = 5,8 - 3,8 = 2,0$$

Appliquée aux résultats expérimentaux, la supposition de RUSSEL et FREEMAN conduit à l'alternative suivante :

- ou l'apparition de nitrite sans diminution équivalente d'hydrogène, provient d'une réaction de l'espèce X sur NO_3^- et l'espèce X ne peut être considérée comme inerte vis à vis des capteurs d'électrons

- ou elle ne l'est pas et les deux problèmes ayant

.../...

trait à l'augmentation de $G(H_2)$ en milieu acide et à l'apparition de NO_2^- en milieu nitrate sont distincts.

La comparaison des rendements d'hydrogène mesurés pour les solutions neutres et acides de nitrate de lithium indique en fait un mécanisme de compétition pour l'espèce X entre NO_3^- et ROH_2^+ (figure 15) : en effet, la différence entre les rendements d'hydrogène mesurés pour une concentration de $5.10^{-1} M$ de nitrate de lithium n'est plus que 0,7 alors qu'elle devrait rester égale à 2, si, comme le suppose FREEMAN, l'espèce X réagissait uniquement sur ROH_2^+ .

L'étude de ROSILIO⁽⁶⁴⁾, relative aux systèmes éthanol- $H_2SO_4 - CH_3NO_2$ et éthanol - CH_3NO_2 , montre également que CH_3NO_2 capterait l'espèce X : le rendement d'hydrogène est identique dans les deux milieux lorsque la concentration de nitrométhane atteint $3.10^{-1} M$.

Enfin les résultats de SHERMAN⁽⁵¹⁾ relatifs à l'isopropanol contenant de l'acide sulfurique et/ou N_2O peuvent s'interpréter comme résultant de réactions des additifs sur la même espèce, et sont donc en contradiction avec l'affirmation de FREEMAN selon laquelle X ne réagirait pas avec N_2O .

Il apparaît donc que l'on ne puisse retenir l'hypothèse d'une espèce inconnue susceptible de ne réagir qu'avec le proton.

Ainsi aucune des solutions proposées ne semble compatible avec les résultats expérimentaux ou l'idée que l'on se fait du mécanisme de décomposition radiolytique des alcools.

.../..

Néanmoins, les résultats de HAYON⁽⁶²⁾ relatifs aux solutions de nitrate de lithium et d'acide chloroacétique dans l'éthanol, ceux de SHERMAN⁽⁵¹⁾ relatifs aux solutions de N₂O et d'acide sulfurique dans l'isopropanol, et les divers résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude semblent plutôt indiquer l'intervention d'une espèce unique que nous pensons être l'électron solvaté, et nous admettrons en définitive l'hypothèse qu'une partie de ceux-ci, après avoir diffusé dans la masse de la solution, peut se combiner, ou réagir, avec "quelque chose" (ROH⁺, RO; impureté, espèce inconnue) pour reformer l'alcool initial.

(γ) Mécanismes de formation de l'hydrogène. Conclusion

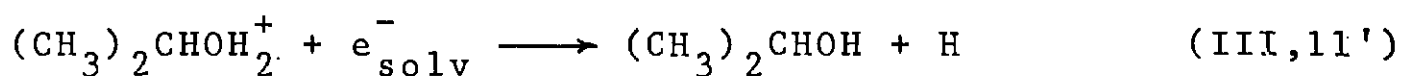
Les résultats expérimentaux en milieu neutre relatifs à l'abaissement de G(H₂) en présence de capteurs d'électrons peuvent aisément être interprétés selon le modèle que proposent FREEMAN et FAYADH⁽⁵⁸⁾. Ils indiquent clairement l'existence de deux zones distinctes dans le milieu irradié : les grappes et la masse de la solution. Le mécanisme réactionnel invoqué ne nécessite pas l'intervention d'atomes d'hydrogène primaires. Ce même modèle ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux relatifs à la formation de nitrite dans les solutions de nitrate de lithium et de l'hydrogène dans les solutions acides, cependant aucune des solutions proposées jusqu'à présent^(6,50,51,62) ne semble satisfaisante. La supposition que tous les phénomènes observés résultent de l'intervention d'électrons solvatés amène un rendement total d'électrons d'environ 4,3 en admettant un rendement d'excitation de 1,6. Il s'en suit que l'énergie W nécessaire pour la création d'une paire d'ions est de 23,3 eV. Cette

.../..

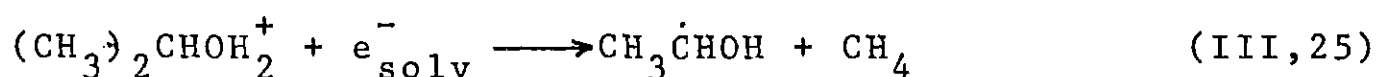
valeur peut être comparée à celle déduite de la formule de PLATZMAN⁽⁸³⁾, valable en phase gazeuse, $W = 2,2 V_i$ dans laquelle V_i est le premier potentiel d'ionisation de l'isopropanol : selon cette relation $W = 22,5 \text{ eV}$ avec $V_i = 10,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ ^(84,85).

c) Mécanismes de formation du méthane et de l'acétaldéhyde.

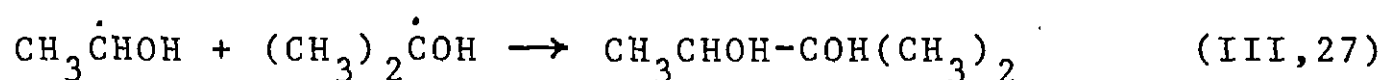
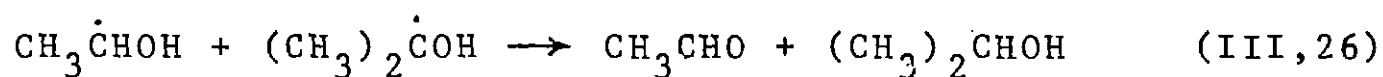
Nous avons déjà indiqué que l'absence de butanediol - 2,3 dans la radiolyse de l'isopropanol pur doit signifier que l'acétaldéhyde ne peut être formé par dismutation des radicaux $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$. N'ayant pas observé la formation d'éthanol, qui résulterait de la même réaction, BAGDASAR'YAN en tire la même conclusion⁽⁷⁹⁾ et il envisage que la réaction de retour de l'électron solvaté sur l'alcool protoné peut former soit un atome d'hydrogène selon :



soit amener la formation de méthane selon :



Il suppose aussi que les radicaux $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ et $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ présents dans la solution peuvent réagir pour former l'acétaldéhyde ou le méthyle-2-butanediol - 2,3 :



Nous avons vu que le rendement du méthyle-2-butanediol - 2,3 s'il se forme, n'excède pas 0,1 ; aussi la réaction (III,27),

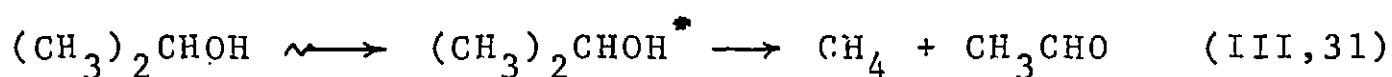
si elle a lieu, n'aura-t-elle qu'un rôle secondaire. De plus l'existence d'un tel mécanisme, impliquant la réaction (III,25), entraînerait un abaissement du rendement de méthane aux fortes concentrations de capteur par suite de l'empêchement de toutes réactions de retour de l'électron solvaté sur l'alcool protoné. Nous avons vu qu'il n'en était rien : l'addition de capteurs d'électrons ne faisant pas varier le rendement du méthane, la réaction (III,25) paraît peu probable.

L'addition de benzoquinone provoque un abaissement du rendement de méthane⁽²³⁾ attribué à la capture des radicaux méthyle dont le rendement a été ainsi déterminé :

$G(\text{CH}_3) \approx 1,1$. Des concentrations de benzoquinone supérieures à 2,5 % ne provoquent plus de diminutions notables du rendement de méthane au-dessous de 0,5, et on définit ainsi un rendement moléculaire de méthane, comme on définit un rendement moléculaire d'hydrogène :

$$G_{\text{mol}}(\text{CH}_4) = G_{\text{mol}}(\text{CH}_3\text{CHO}) \approx 0,4 - 0,5$$

provenant du mécanisme réactionnel :



Plusieurs mécanismes sont alors envisageables pour expliquer la formation du méthane et de l'acétaldéhyde :

- soit une décomposition de l'ion $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^+$,
comme le suggèrent les résultats de spectrométrie de masse⁽⁷⁷⁾
qui indiquent une décomposition presque complète de cet ion
et la formation très importante de CH_3CHOH^+ ,

.../...

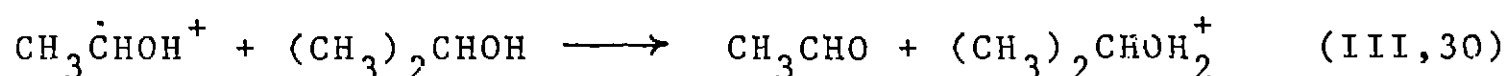
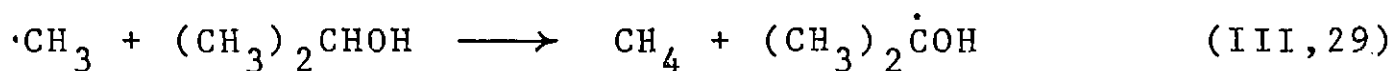
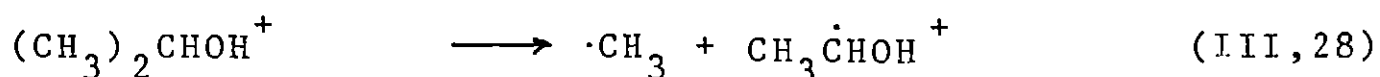
- soit la décomposition de molécules d'isopropanol excitées,

- soit encore celle d'oxyradicaux que l'on observe dans la radiolyse des alcools⁽⁶¹⁾

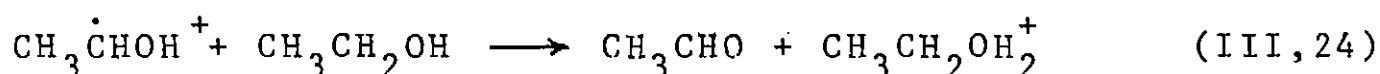
(α) Première hypothèse : décomposition

de l'ion parent $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^+$

Dans la première hypothèse la suite des réactions peut s'écrire :



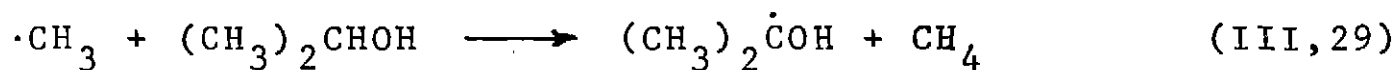
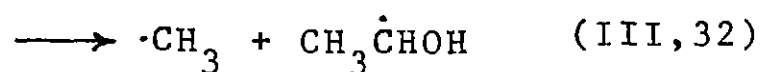
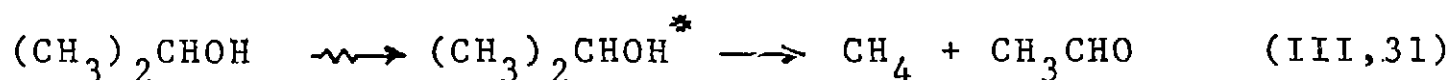
En effet, la réaction :



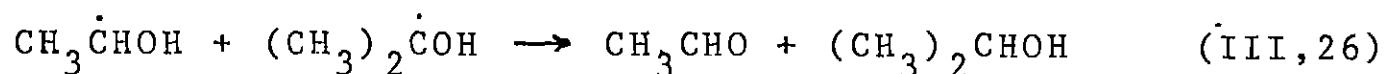
semblable à (III,30) a été observée par spectrométrie de masse^(49,78) par FUTRELL qui en a déterminé la constante de vitesse : $k = 7,2 \pm 3,6 \cdot 10^{11} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(β) Seconde hypothèse

Dans la seconde hypothèse, la décomposition d'une molécule d'isopropanol suffisamment excitée peut, entre autres, conduire à la suite des réactions :



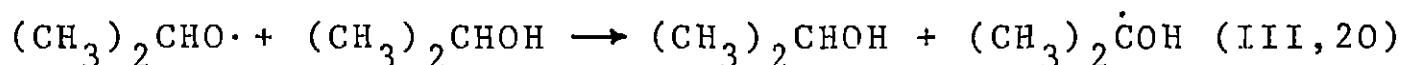
.../...



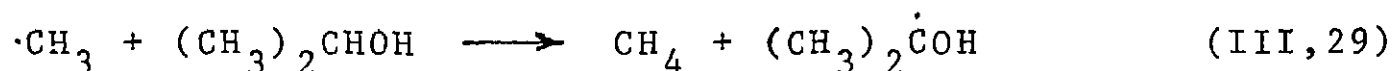
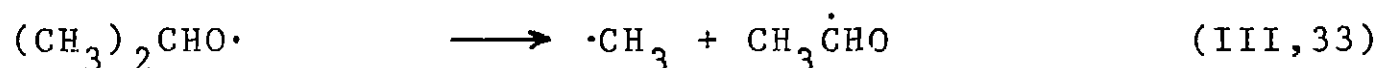
où la réaction (III,26) se ferait plutôt que les réactions de dismutation et de dimérisation des radicaux 2 hydroxyéthyles du fait de l'abondance des radicaux $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$.

(γ) Troisième hypothèse : décomposition des radicaux isopropoxy

Les oxyradicaux se forment au cours de la radiolyse des alcools⁽⁶¹⁾ mais l'absence de peroxyde, recherché par SWEENEY⁽⁴⁵⁾, celle du nitrate d'isopropyle $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$ qui résulterait de la réaction de NO_2 , formé dans les solutions de nitrate de lithium, sur les radicaux isopropoxy $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HO}$, nous ont fait supposer que ces derniers réagissent selon la réaction (III,20) dont l'énergie d'activation doit être très faible⁽⁷²⁾



les radicaux $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ amenant respectivement, par des réactions de dismutation et dimérisation, la formation d'acétone et de pinacol. Mais on sait⁽⁸²⁾ également que les oxyradicaux peuvent se stabiliser par perte d'un groupement méthyle, ce qui permet de supposer un troisième mode de formation de l'acétaldéhyde et du méthane selon :



Il faut cependant souligner qu'aucun des trois mécanismes envisagés ne permet d'expliquer la disparité des rendements

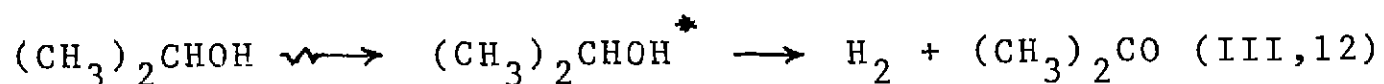
de méthane $G(\text{CH}_4) = 1,6$ et d'acétaldéhyde $G(\text{CH}_3\text{CHO}) = 1,1$ dans l'isopropanol pur : une explication possible est qu'une partie de l'acétaldéhyde est transformée en aldol que nous n'avons pas recherché.

(δ) Conclusion

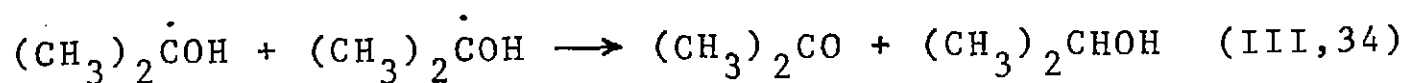
Il semble établi que l'acétaldéhyde n'est pas formé selon une réaction de dismutation des radicaux hydroxyéthyles $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$. Si on admet que l'abaissement du rendement de méthane, provoqué par l'addition d'intercepteurs, résulte de la capture de radicaux méthyles $\text{CH}_3\cdot$, trois modes de formation du méthane et de l'acétaldéhyde sont envisageables en plus d'une décomposition intramoléculaire de molécules excitées dont on estime le rendement à environ 0,4. L'absence de butanediol - 2,3 qui proviendrait de la dimérisation de radicaux hydroxyéthyles, laisse supposer que ceux-ci ne sont pas formés et rend une des hypothèses indiquées (la deuxième) moins probable que les deux autres. La différence entre $G(\text{CH}_3\text{CHO})$ et $G(\text{CH}_4)$ dans l'isopropanol pur reste à expliquer.

d) Mécanismes de formation de l'acétone et du pinacol

Nous avons supposé qu'une partie de l'acétone est formée par décomposition intramoléculaire d'isopropanol excité selon :

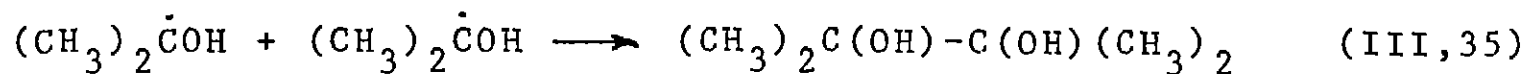


avec un rendement d'environ 1,6. La différence entre le rendement d'acétone de l'isopropanol pur (3,4) et le rendement moléculaire (1,6) provient de la dismutation des radicaux hydroxyisopropyles $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$:



.../...

Le pinacol étant formé par dimérisation de ces mêmes radicaux:



on en déduit que le rapport des constantes de vitesse de dimérisation et de dismutation des radicaux $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ est : $k_{\text{dismutation}}/k_{\text{dimérisation}} = 6-7$. Ce même rapport déterminé pour les radicaux hydroxyéthyles a été estimé à 0,25⁽²⁸⁾.

CHAPITRE IV : CONCLUSION

Les principaux produits formés à température ambiante dans la radiolyse γ de l'isopropanol liquide sont : l'hydrogène, le méthane, l'acétone, l'acétaldéhyde et le pinacol avec des rendements respectifs de 3,8 - 1,6 - 3,4 - 1,1 - 0,3. Le bilan de masse déduit de ces résultats est en bon accord avec la formule brute de l'isopropanol dont le rendement de décomposition est 5,3.

En milieu neutre, l'addition d'intercepteurs d'électrons solvatés (nitrométhane, acétone, nitrate de lithium) provoque l'abaissement du rendement d'hydrogène jusqu'à une valeur limite de 1,6. Les résultats relatifs au rendement de l'hydrogène sont interprétés selon le modèle que proposent FREEMAN et FAYADH dans lequel ne sont mentionnées que les réactions entre ions et où on distingue, pour le milieu irradié, les grappes et la masse de la solution :

- dans les grappes, où la probabilité de retour, due à l'attraction coulombienne, des espèces ioniques formées est importante, l'électron solvaté réagit sur la forme protonée de l'isopropanol pour donner de l'hydrogène. L'addition de fortes concentrations d'intercepteurs, supérieures à $1.10^{-2} \underline{M}$, est nécessaire pour empêcher ce processus;

- dans la masse de la solution, l'électron solvaté qui a diffusé hors des grappes réagit dans le milieu pour former de l'hydrogène. L'addition de faibles quantités d'intercepteurs, entre 1.10^{-4} et $1.10^{-2} \underline{M}$, suffit pour empêcher ce mécanisme.

L'addition de nitrate de lithium provoque l'apparition d'ions nitrite NO_2^- dont la formation est quantitativement plus importante que la diminution d'hydrogène aux concentrations inférieures à $1.10^{-2} \underline{M}$; l'addition d'acides provoque une augmentation du rendement d'hydrogène. Ces deux effets, non prévisibles dans le modèle de FREEMAN et FAYADH, semblent dus à la capture d'une même espèce qui pourrait être l'électron solvaté. Cependant, si l'on admet que des quantités d'intercepteurs inférieures

à 1.10^{-2} M ne peuvent intervenir dans les grappes, les tentatives d'explications de la disparition de cette fraction des électrons solvatés en milieu neutre par une réaction telle que :
 $ROH^+ + e^- \rightarrow ROH$, ne sont pas conciliables avec les résultats expérimentaux indiqués ci-dessus.

L'identification de cette entité n'étant pas clairement établie et son sort en milieu neutre étant inconnu, il est impossible d'établir un schéma réactionnel complet de la décomposition radiolytique de l'isopropanol basé seulement sur les réactions des ions et des radicaux qui en découlent. L'étude de la formation du méthane et de l'acétaldéhyde a montré de plus l'existence possible de mécanismes différents qui conduisent au même nombre d'espèces intermédiaires ou produits stables.

A l'heure actuelle la meilleure interprétation de nos résultats fait intervenir un rendement d'excitation d'au moins 2 dont 80% entraînent la formation d'hydrogène moléculaire et d'acétone (plutôt que celle d'atomes d'hydrogène et de radicaux hydroxyisopropyles), et 20 % celle de méthane et d'acétaldéhyde. Ce rendement d'excitation serait évidemment plus élevé en supposant en plus une décomposition d'un état excité de l'isopropanol avec formation de radicaux méthyles et hydroxyéthyles. Le rendement d'ionisation, déduit du calcul du rendement des électrons solvatés en milieu neutre, est 2,2 ; mais il pourrait être de 4,4 s'il s'avère que l'effet d'acides résulte de la capture d'électrons solvatés.

La comparaison de nos résultats avec d'autres mentionnés dans la bibliographie semble indiquer un effet de la permittivité du milieu sur le temps de vie de l'électron solvaté qui diffuse hors des grappes et réagit par suite avec ce milieu.

.../...

L'étude cinétique de la variation du rendement d'hydrogène en milieu neutre a permis de déterminer le rendement des électrons qui diffusent dans la masse de la solution :

$$G(e_{\text{solvaté}}^-)_{\text{ion libre}} = 0,85$$

et de calculer les rapports de constantes de vitesse suivants :

$$k_{e_{\text{solv}}^- + \text{CH}_3\text{NO}_2}^- / k_{e_{\text{solv}}^- + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}^- = 3,6 \cdot 10^4$$

$$k_{e_{\text{solv}}^- + (\text{CH}_3)_2\text{CO}}^- / k_{e_{\text{solv}}^- + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}^- = 1,3 \cdot 10^4$$

$$k_{e_{\text{solv}}^- + \text{NO}_3^-}^- / k_{e_{\text{solv}}^- + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}^- = 4,3 \cdot 10^4$$

On déduit de l'absence de butanediol - 2,3 que la réaction de dismutation des radicaux hydroxyéthyles n'est pas la source de l'acétaldéhyde car le rapport des constantes de vitesse $k_{\text{dimérisation}}^- / k_{\text{dismutation}}^-$ est estimé à 4 pour ces radicaux. Plusieurs possibilités ont été examinées pour la formation de l'acétaldéhyde et du méthane.

Le faible rendement de pinacol, qui résulte de la dimérisation des radicaux hydroxyisopropyles, s'explique par un effet stérique qui entraîne la relation $k_{\text{dismutation}}^- / k_{\text{dimérisation}}^- = 6 - 7$ pour ces radicaux.

N o t a : Nous n'avons pas utilisé, pour l'interprétation des résultats expérimentaux, l'intervention d'électrons non solvatés dont l'existence ne peut être établie par les méthodes d'investigations actuelles : une telle espèce, dont on peut penser que la mobilité et la réactivité diffèrent de celles de l'électron solvaté pourrait conduire à des réactions non envisagées⁽⁸⁸⁾

Les études ultérieures de radiolyse impulsionnelle nous permettront peut être d'accorder plus de poids à une telle hypothèse.

TABLEAU DES REACTIONS

pages

Chapitre I

I,1	RCH_2OH	$\rightsquigarrow e_{solv}^- + RCH_2OH^+$	6
I,2	$RCH_2OH + e_{solv}^-$	$\longrightarrow H + RCH_2O^-$	
I,3	$RCH_2OH + H$	$\longrightarrow H_2 + R\dot{C}HOH$	
I,4	RCH_2OH	$\rightsquigarrow H + R\dot{C}HOH$	7
I,5	RCH_2OH	$\rightsquigarrow RCH_2OH^*$	
I,6	RCH_2OH^*	$\longrightarrow H_2 + RCHO$	
I,7	CH_3OH	$\rightsquigarrow CH_2O\cdot + H_2$	8
I,8	H_2O	$\rightsquigarrow H + OH$	
I,9	$H + CH_3OH$	$\longrightarrow H_2 + \dot{C}H_2OH$	
I,10	$OH + CH_3OH$	$\longrightarrow H_2O + \dot{C}H_2OH$	9
I,11	$2 \dot{C}H_2OH$	$\longrightarrow C_2H_6O_2$	
I,12	$H + H$	$\longrightarrow H_2$	
I,13	$H + CH_2OH$	$\longrightarrow CH_3OH$	
I,14	CH_3OH	$\rightsquigarrow \dot{C}H_2OH^+ + H + e^-$	10
I,15	CH_3OH	$\rightsquigarrow CH_3OH^+ + e^-$	
I,16	$CH_2OH^+ + CH_3OH$	$\longrightarrow CH_2O + CH_3OH_2^+$	
I,17	$CH_2OH^+ + e^-$	$\longrightarrow CH_2O + H$	
I,18	$CH_3OH^+ + e^-$	$\longrightarrow CH_2O + H_2$	
I,19	$RCH_2OH^+ + RCH_2OH$	$\longrightarrow RCH_2OH_2^+ + RCH_2O\cdot$	12
I,20	$e_{solv}^- + RCH_2OH_2^+$	$\longrightarrow H + RCH_2OH$	
I,21	$e_{solv}^- + RCH_2OH_2^+$	$\longrightarrow H_2 + RCH_2O$	

Chapitre III

III,1	$e_{solv}^- + (CH_3)_2CHOH$	$\longrightarrow H + (CH_3)_2CHO^-$	30
III,2	$e_{solv}^- + \text{capteur}$	$\longrightarrow H_2$	
III,3	$H + (CH_3)_2CHOH$	$\longrightarrow H_2$	

.../..

TABLEAU DES REACTIONS

pages

III,4	H + (CH ₃) ₂ CO	→ H ₂ + CH ₃ -CO-ĊH ₂	33
III,5	H + (CH ₃) ₂ CO	→ (CH ₃) ₂ ĊOH	
III,6	ROH	↔ [ROH ⁺ + e ⁻]	34
III,7	[ROH ⁺ + ROH]	→ [ROH ₂ ⁺ + RO·]	
III,8	[e ⁻ + mROH]	→ [e ⁻ _{solv}]	
III,9	[e ⁻ _{solv} + ROH ₂ ⁺]	→ [recombinaison géminée]	35
III,10	[e ⁻ _{solv} + ROH ₂ ⁺]	→ e ⁻ _{solv} + ROH ₂ ⁺ ions libres	
III,11	e ⁻ _{solv} + ROH ₂ ⁺	→ H + ROH	
III,12	(CH ₃) ₂ CHOH	↔ (CH ₃) ₂ CHOH* → (CH ₃) ₂ CO + H ₂	37
III,13	(CH ₃) ₂ CHOH	→ H + (CH ₃) ₂ ĊOH	38
III,14	e ⁻ _{solv} + NO ₃ ⁻	(CH ₃) ₂ CHOH → NO ₂ + (CH ₃) ₂ CHO ⁻ + OH ⁻	
III,15	NO ₂ + (CH ₃) ₂ CHOH	→ NO ₂ ⁻ + H ⁺ + (CH ₃) ₂ ĊOH	39
III,16	NO ₂ + (CH ₃) ₂ COH	→ NO ₂ ⁻ + (CH ₃) ₂ CO	
III,17	e ⁻ _{solv} + (CH ₃) ₂ CHOH ⁺	→ (CH ₃) ₂ CHOH	40
III,18	e ⁻ _{solv} + (CH ₃) ₂ CO	→ (CH ₃) ₂ CO ⁻	
III,19	(CH ₃) ₂ CHOH ⁺ + (CH ₃) ₂ CHOH	→ (CH ₃) ₂ CHOH ₂ ⁺ + (CH ₃) ₂ CHO·	
III,20	(CH ₃) ₂ CHO· + (CH ₃) ₂ CHOH	→ (CH ₃) ₂ CHOH + (CH ₃) ₂ ĊOH	41
III,21	(CH ₃) ₂ CO ⁻ + (CH ₃) ₂ CHOH ₂ ⁺	→ (CH ₃) ₂ ĊOH + (CH ₃) ₂ CHOH	
III,22	C ₂ H ₅ OH ⁺ + e ⁻	→ (C ₂ H ₅ OH) [*] → H + CH ₃ ĊOH	43
III,23	C ₂ H ₅ OH ⁺	→ CH ₃ ĊOH ⁺ + H	
III,24	CH ₃ CHOH ⁺ + C ₂ H ₅ OH	→ CH ₃ CHO + C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	44
III,25	(CH ₃) ₂ CHOH ₂ ⁺ + e ⁻ _{solv}	→ CH ₃ ĊOH + CH ₄	47
III,26	CH ₃ ĊOH + (CH ₃) ₂ ĊOH	→ CH ₃ CHO + (CH ₃) ₂ CHOH	
III,27	CH ₃ ĊOH + (CH ₃) ₂ ĊOH	→ CH ₃ CHOH-COH(CH ₃) ₂	
III,28	(CH ₃) ₂ CHOH ⁺	→ ·CH ₃ + CH ₃ ĊOH ⁺	49
III,29	·CH ₃ + (CH ₃) ₂ CHOH	→ CH ₄ + (CH ₃) ₂ ĊOH	49

TABLEAU DES REACTIONS (3)

pages

III, 30	$\text{CH}_3\text{CHOH}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$	49
III, 31	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^* \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$	48
III, 32	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	49
III, 33	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	50
III, 34	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	51
III, 35	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH} - \text{COH}(\text{CH}_3)_2$	52

FIGURES

	Pages
<u>Figure 1</u> - Rendements d'aldéhyde et de glycol dans les solutions aqueuses de méthanol, d'après W.R.Mc DONELL	8 - 9
<u>Figure 2</u> - Séparation acétone-isopropanol pour la chromatographie préparative	14 - 15
<u>Figure 3</u> - Montage pour la distillation de l'isopropanol	14 - 15
<u>Figure 4</u> - Schéma d'une ampoule d'irradiation et du dégazeur	15 - 16
<u>Figure 5</u> - Appareil à extraction de gaz	18 - 19
<u>Figure 6</u> - Séparation des hydrocarbures saturés	20 - 21
<u>Figure 7</u> - Séparation des hydrocarbures insaturés	
<u>Figure 8</u> - Chromatogramme d'une solution dans l'isopropanol d'acétaldéhyde et d'acétone	
<u>Figure 9</u> - Séparation isopropanol-pinacol-butanediol - 2,3	
<u>Figure 10</u> - Chromatogramme obtenu pour la mesure de G(pinacol)	23 - 24
<u>Figure 11</u> - Rendements des principaux produits de la radiolyse de l'isopropanol	24 - 25
<u>Figure 12</u> - Effet d'addition de capteurs sur G(H ₂)	26 - 27
<u>Figure 13</u> - Effet de NO ₃ ⁻ sur divers rendements	27 - 28
<u>Figure 14</u> - Effet d'addition d'acides sur G(H ₂)	28 - 29
<u>Figure 15</u> - Systèmes (isopropanol-acide) + NO ₃ Li	30 - 31
<u>Figure 16</u> - Variations de $\frac{1}{3,8 - G(H_2)}$ en fonction de $\frac{1}{ \text{Capteur} }$	31 - 32
<u>Figure 17</u> -	36 - 37

TABLEAUX

pages

<u>Tableau I</u> - Influence des produits à groupement carbonyle sur les rendements des divers produits de la radiolyse des alcools	3 - 4
<u>Tableau II</u> - Influence de l'iodure de méthyle sur les rendements de l'hydrogène et du méthane dans la radiolyse du méthanol	
<u>Tableau III</u> - Valeurs des rendements de divers produits apparus dans le méthanol irradié pour montrer l'effet de dose	4 - 5
<u>Tableau IV</u> - Valeurs des rendements de divers produits apparus dans l'éthanol irradié pour montrer l'effet de la dose	
<u>Tableau V</u> - Valeurs comparées des rendements de l'éthanol irradié par des sources de rayonnements différents	5 - 6
<u>Tableau VI</u> - Influence de la nature du rayonnement sur les rendements de divers produits de la radiolyse de l'éthanol	
<u>Tableau VII</u> - Conditions opératoires pour l'analyse des produits par chromatographie en phase vapeur	19 - 20
<u>Tableau VIII</u> - Rendements radiolytiques de l'isopropanol pur dégazé	23 - 24
<u>Tableau IX</u> - Valeurs des rendements mentionnés dans la littérature	24 - 25
<u>Tableau X</u> - Rendements d'hydrogène dans l'isopropanol contenant du nitrométhane	26 - 27
<u>Tableau XI</u> - Rendements d'hydrogène dans l'isopropanol contenant de l'acétone	

.../...

TABLEAUX (suite)

<u>Tableau XII</u> - Rendements d'hydrogène et de nitrite dans l'isopropanol contenant du nitrate de lithium	27 - 28
<u>Tableau XIII</u> - Rendements radiolytiques dans l'isopropanol contenant du nitrate de lithium	
<u>Tableau XIV</u> - Rendements d'hydrogène de l'isopropanol contenant de l'acide	28 - 29
<u>Tableau XV</u> - Rendements radiolytiques de l'isopropanol contenant de l'acide sulfurique	29 - 30
<u>Tableau XVI</u> - Rendements de l'hydrogène et du nitrite dans les mélanges isopropanol-acide-nitrate de lithium	30 - 31
<u>Tableau XVII</u> - Variation du rapport $k_{e^- + (CH_3)_2CO} / k_{e^- + \text{solvant}}$ avec la constante diélectrique du milieu	32 - 33

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.R. Mc DONELL et A.S. NEWTON, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 4651
- (2) " " J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4554
- (3) W.A. BACH et Yv. I SOROKINE. Symposium on Radiation Chemistry
Acad. Sci. USSR 1955, 1, 135 (traduction anglaise)
- (4) J.H. BAXENDALE et F.W. MELLOWS, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 4720
- (5) R.P. PORTER, J. Phys. Chem. 1957, 61 1260
- (6) G.E. ADAMS, R.D. SEGWICK, Transactions of the Faraday Society
1964, 60, 865
- (7) J.D. STRONG, J.G. BURR, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 775
- (8) R.A. BASSON, H.J. VAN DER LINDE, Nature 1966, 210, 944
- (9) M. IMMAMURA, S.U. CHOI, N.N. LICHTIN, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3565
- (10) C.E. ADAMS, J.H. BAXENDALE, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4215
- (11) J.J.J. MYRON, G.R. FREEMAN, Canadian J. Chem. 1965, 43, 381
- (12) N.N. LICHTIN, J. Phys. Chem. 1959, 63, 1449
- (13) A.R. KNIGHT, H.E. GUNNING, Can. J. Chem. 1961, 39, 1231
- (14) W.R. Mc DONELL, S. GORDON, J. Chem. Phys. 1955, 23, 208
- (15) M. BURTON, Actions chimiques et biologiques des radiations
3ème série, 1958, p.53 collection HAISSINSKY
- (16) E. HAYON, J.J. WEISS, J. Chem. Soc. 1961, 772, 3962
- (17) " " J. Chem. Soc. 1961, 773, 3970
- (18) I.A. TAUB, M.C. SAUER, L.M. DORFMAN, Disc. Faraday Soc. 1963, 36, 206
- (19) G.E. ADAMS, J.H. BAXENDALE, J.W. BOAG, Proc. Roy. Soc. 1964, 277A, 549
- (20) C. CHACHATY, E. HAYON, Nature 1963, 59, 200
- (21) J.G. BURR, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 751
- (22) L.M. DORFMAN, Solvated Electron, Advances in Chemistry Série 50
American Chemical Society Publications 1965
- (23) G.E. ADAMS, J.H. BAXENDALE, R.D. SEDGWICK, J. Phys. Chem. 1959, 63, 854
- (24) G.R. FREEMAN, J. Chem. Phys. 1967, 46, 2822
- (25) J.K. THOMAS, S. GORDON, E.J. HART, J. Phys. Chem. 1964, 68, 1524
- (26) W. R. Mc DONELL, J. Chem. Phys. 1955, 23, 208
- (27) R.H. JOHNSEN, D.A. BECKER, J. Phys. Chem. 1963, 67, 831
- (28) L.M. DORFMAN, M.S. MATHESON, Pulse radiolysis. Progress in reaction
kinetics, vol. 3, G. PORTER Editeur 1965
- (29) L.M. THEARD, Thèse, Université de Notre-Dame, mars 1961
- (30) R.H. JOHNSEN, J. Phys. Chem. 1961, 65, 2144
- (31) L.M. THEARD, Thèse, Université de Notre-Dame, mars 1961

.../..

(2) BIBLIOGRAPHIE

- (32) L.M. THEARD, M. BURTON, J. Phys. Chem. 1963, 67, 59
- (33) J. TEPLY, A. HABERSBERGEROVA, K. VACEK, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 1965, 30, 793
- (34) N.N. LICHTIN, Rapport TID 20203, Université de Boston, Massachusetts (U.S.A.) 1964
- (35) V.V. SARAIEVA et coll. Kinetika i Kataliz (SSSR) 1965, 6, 1102
- (36) C. CHACHATY, E. HAYON, J. Chim. Phys. 1964, 61, 1115
- (37) E.J. HART, S. GORDON, J.K. THOMAS, J. Phys. Chem. 1964, 68, 1271
- (38) H. FRICKE, E.J. HART, H.P. SMITH, J. Chem. Phys. 1938, 6, 229
- (39) H. FRICKE, S. MORSE, Am. J. ROENTGENOL 1927, 18, 430
- (40) VERESHCHINSKII, A.K. PIKAEV, Introduction to radiation chemistry. Ed. S. MONSON, Jérusalem, Israël 1964
- (41) R.A. BASSON, J. Chem. Soc. (Londres) section A. 1967, p.1179
- (42) G.E. ADAMS, E.J. HART, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3994
- (43) E. BAYER, Gas chromatography, Elsevier Publishing Company 1961
- (44) J.C.J. THYNNE, F.K. AMENUKPODO, A.G. HARRISON, Can. J. Chem. 1966, 44, 1655
- (45) M.A. SWEENEY, rapport TID 4500, Université de Californie, Berkeley 1962
- (46) E.R. ROYALS, Advanced Organic Chemistry, Prentice-Hall Inc., New-York 1958
- (47) C. CHACHATY, communication privée.
- (48) A.D. YOFFE, P. GRAY, J. Chem. Soc. 1951, 1412
- (49) L.W. SIECK F.B. ABAMSON, J.H. FUTRELL, J. Chem. Phys. 1966, 45, 2859
- (50) J.C. RUSSELL, G.R. FREEMAN, J. Phys. Chem. 1967, 71, 755
- (51) W.V. SHERMAN, J. Phys. Chem. 1966, 70 667
- (52) A.K. PIKAEV, G.K. SIBIRSKAYA, Bull. Ac. Sc. URSS Chem. Soc. 1966, 9, 1579, traduction de Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya
- (53) J.A. WARD, W.H. HAMILL, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1853
- (54) T.F. MORAN et W.H. HAMILL, J. Chem. Phys. 1963, 39, 1413
- (55) J.J.J. MYRON, G.R. FREEMAN - Can. J. Chem. 1965, 43, 1484
- (56) J.C. RUSSELL, G.R. FREEMAN, J. Phys. Chem. 1967, 71, 755
- (57) J. KROH, J. MAYER, Chem. Physics Letters 1967, 1, 191

(3) BIBLIOGRAPHIE

- (58) G.R. FREEMAN, J.M. FAYADH, J. Chem. Phys., 1965, 43, 86
- (59) M.B. SHINN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941, 13, 33
- (60) H. BARNES, A.R. FOLKHARD, Analyst. 1951, 76, 599
- (61) R.A. BASSON, Nature (London) 1966, 211, 629
- (62) E. HAYON et M. MOREAU, J. Phys. Chem. 1965, 69, 4053
- (63) M.F. HECQUET, Thèse de 3ème Cycle, Faculté des Sciences de Bordeaux
- (64) C. ROSILIO, Thèse de Docteur-Ingénieur, Faculté des Sciences de Paris
- (65) H. SEKI, M. IMAMURA, J. Phys. Chem. 1967, 71, 870
- (66) J.L. WHITMAN et D.M. HURT, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 4762
- (67) I.A. TAUB, L.M. DORFMAN, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 4053
- (68) S. GORDON, E.J. HART, M.S. MATHESON, J. RABANI, J.K. THOMAS Disc. Faraday Soc. 1963, 36, 193
- (69) A. APPLEBY, G. SCHOLE, M. SIMIC, J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 3891
- (70) J. RABANI, G. STEIN, J. Chem. Phys. 1962, 37, 1865
- (71) S. NEHARI, J. RABANI, J. Phys. Chem. 1963, 67, 1610
- (72) P. GRAY, A. WILLIAMS, Chem. Revs 1959, 59, 269
- (73) P. RIESZ, Radiation Research, Supplément 4 1964, 152, 157
- (74) P. RIESZ, J. Phys. Chem. 1965, 69, 1366
- (75) J. KUCERA, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 1965, 30, 3080
- (76) M. ARVIS, L. GILLES (à paraître).
- (77) L. FRIEDMAN, F.A. LONG, M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 1957, 27, 613
- (78) K.R. RYAN, L.W. SIECK, J.H. FUTRELL, J. Chem. Phys. 1964, 41, 111
- (79) F. KISH, Kh. S. BAGDASAR'YAN, Russ. J. Phys. Chem. 1966, 40
- (80) C. von SONNTAG, G. LANG, D. SCHULTE-FROHLINDE, The Chemistry of ionization and excitation, Edited by G.R.A. JOHNSON, G. SCHOLE, publié par Taylor and Francis Ltd. London, 1967.
- (81) W.V. SHERMAN, S.G. COHEN, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2390
- (82) K. SCHWETLICK, R. SPITZ, J. Prakt. Chem. 1965, 30, 218.
- (83) R. PLATZMAN, Rad. Biology and Medicine Addison Wesley (1958)
- (84) K. WATANABE, J. Chem. Phys. 1957, 26, 542
- (85) I. OMURA, K. HIGASI, H. BABA, Bull. Chem. Soc. Japan 1956, 29, 504
- (86) L. ONSAGER, Phys. Rev. 1938, 54, 554
- (87) M. MAGAT, communication privée.
- (88) J. DURUP, communication privée.

FIN