

50376

1972

107

N° d'ordre 295

50376

1972

107

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES
SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Michel CARLIER

Maitre, es-Sciences



ETUDE PAR R.P.E. DES RÉACTIONS
D'OXYDATION ET DE COMBUSTION
DES HYDROCARBURES

soutenue le 16 Février 1972, devant la Commission d'examen

MM. M. LUCQUIN

Président

J.P. BEAUFILS

A. LABLACHE-COMBIER

L.R. SOCHET

Examinateurs

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVART Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAIREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNAL Gérard	Physique Appliquée
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS

EN TEMOIGNAGE

DE RECONNAISSANCE ET D'AFFECTION.

Monsieur le Professeur LUCQUIN, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, nous a fait l'honneur de nous accueillir parmi ses chercheurs. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre profonde gratitude.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur BEAUFILS et à Monsieur le Professeur LABLACHE-COMBIER d'avoir bien voulu participer à notre jury.

Monsieur Louis-René SOCHET, Chargé de Recherches au C.N.R.S., a dirigé notre travail au sein de l'équipe de Spectro - Cinétique Chimique. Qu'il trouve ici l'expression de nos plus vifs remerciements, pour nous avoir initié à la Recherche, et le témoignage de notre amitié.

Nous tenons également à remercier tous les membres du laboratoire de l'aide qu'ils nous ont apportée, et particulièrement Madame DENOYELLE et Bernard LHOYEZ pour la réalisation de ce mémoire et Gabriel MAILLE, pour l'aide technique.

P L A N

INTRODUCTION.

I - LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

A - LA THEORIE R.P.E.

- 1°) Effet Zeeman
- 2°) La condition de résonance

B - INTERACTION EN R.P.E.

- 1°) Processus de relaxation
 - a - Interaction spin - réseau
 - b - Relaxation spin - spin

- 2°) Structure hyperfine
- 3°) Structure fine

C - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE R.P.E.

- 1°) Les différents éléments d'un spectromètre R.P.E.
- 2°) Le spectromètre VARIAN 4502

D - TRAITEMENT DES SPECTRES R.P.E.

- 1°) Détermination du facteur g
- 2°) Mesure quantitative de la concentration de spins

II - OXYDATION EN PHASE LIQUIDE

A - OBSERVATIONS PAR R.P.E. DES RADICAUX LIBRES EN SOLUTION

- 1°) Relaxation spin - réseau
- 2°) Effet de l'oxygène

B - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX D'OXYDATION EN PHASE LIQUIDE

- 1°) Dispositifs d'initiation
- 2°) Stabilisation d'une concentration d'oxygène en phase liquide

C - OXYDATION EN PHASE LIQUIDE SANS RAMIFICATION

- 1°) Choix de l'hydrocarbure . Initiation
- 2°) Schéma d'oxydation et domaines d'oxydation étudiés
- 3°) Régime diffusionnel et régime cinétique

D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1°) Etude comparative des méthodes d'étude de l'oxydation en phase liquide
 - a - Méthodes diverses
 - b - Chimiluminescence et R.P.E.
- 2°) Etude des spectres
- 3°) Etude du "cut-off", Rôle de l'oxygène
- 4°) Etude des "Pre- et after-effect" photochimiques

E - CALCUL ANALOGIQUE

- 1°) Chaîne linéaire
- 2°) Chaîne ramifiée

CONCLUSION.

III - OXYDATION EN PHASE GAZEUSE

A - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

- 1°) Phase gazeuse
- 2°) Phase solide

B - ETUDE PAR R.P.E. DES REACTIONS D'OXYDATION EN PHASE GAZEUSE.

- 1°) In Situ
- 2°) Piégeage
- 3°) Trou sonique
- 4°) Microfuite et piégeage

C - METHODE EXPERIMENTALE

- 1°) Principe de la méthode
- 2°) [Compartiment haute pression
- 3°) Compartiment basse pression
 - a - La fuite
 - b - La matrice
 - c - Temps de vol et durée de vie des radicaux
 - d - Piégeage à température variable

D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1°) Etude de l'oxydation du propane
 - a - Nature des spectres
 - b - Interprétation
- 2°) Etude de l'oxydation du méthane
 - a - Calcul des concentrations radicalaires

- b - Etude spectroscopique
- c - Etude cinétique
- d - Discussion.

CONCLUSION.

I N T R O D U C T I O N

Le développement des études sur l'oxydation et la combustion des hydrocarbures s'est effectué en postulant la formation de radicaux libres comme intermédiaires réactionnels. Actuellement l'importance des radicaux libres dans ce type de réaction et la nature en chaînes de ces processus paraissent incontestables bien que l'existence des centres actifs radicalaires n'ait pas toujours été prouvée directement.

La connaissance de la nature de ces radicaux ainsi que de leur concentration en cours de réaction permet d'atteindre le mécanisme intime de la réaction. Différentes méthodes d'étude ont été envisagées. La spectroscopie de masse, en particulier, a permis de réels progrès dans ce domaine, de même que les spectroscopies classiques, d'émission ou d'absorption. Cependant les difficultés d'interprétation, mais surtout le fait que les composés moléculaires stables, en forte concentration, viennent perturber les spectres des radicaux, à faible durée de vie, ont rendu le développement de ces méthodes très aléatoire.

Au contraire, la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est sélective. Seuls les composés présentant un électron célibataire peuvent être détectés, c'est-à-dire dans notre cas, essentiellement les radicaux libres. La R.P.E. permet de plus d'envisager une étude cinétique des concentrations radicalaires et de connaître la structure des radicaux libres mis en jeu. Paradoxalement, cette méthode n'a été que très peu employée ; le but de notre travail est de mettre en évidence les avantages de cette méthode dans l'étude à la fois cinétique et spectroscopique des réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures.

Afin de bien préciser les problèmes, nous ferons d'abord, dans une première partie, un rappel succinct de la théorie R.P.E. et des différentes interactions qui modifient les paramètres de position et de structure des raies

Dans la seconde partie, nous nous attacherons au rôle de l'oxygène, tant au point de vue cinétique que spectroscopique, dans l'oxydation thermique ou photochimique du cumène en phase liquide.

Enfin la troisième et dernière partie sera consacrée, après un examen bibliographique des différents dispositifs employés, à l'étude d'un appareil expérimental original permettant d'extraire les radicaux d'un milieu réactionnel gazeux et de les étudier en phase solide à une température voisine de celle de l'azote liquide. L'application à l'oxydation du propane et surtout du méthane permettra de dégager l'importance de cette méthode dans l'étude des réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures, et plus généralement des réactions à mécanisme radicalaire se déroulant en phase gazeuse.

I - LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

A - La Théorie R.P.E.

La R.P.E. peut s'expliquer comme un phénomène spectroscopique ordinaire : une radiation électromagnétique induit des transitions entre certains niveaux énergétiques d'un composé. Nous retrouvons, pour la R.P.E., des règles de sélection de transition et la formule générale $|E_2 - E_1| = h\nu$ qui définit la fréquence ν de transition entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 .

En R.P.E. la dégénérescence des niveaux d'énergie est levée sous l'action d'un champ magnétique et on peut montrer que c'est la composante magnétique de la radiation électromagnétique qui contribue au phénomène de résonance.

1° - Effet Zeeman :

Sous l'action d'un champ magnétique, il peut se produire un dédoublement des niveaux d'énergie existants : c'est l'effet Zeeman. Ce phénomène peut être relié à l'existence de plusieurs fonctions d'ondes pour un même niveau d'énergie. En effet, la fonction d'onde qui décrit l'état d'un électron est définie par quatre nombres quantiques (n, l, m, s) alors que les niveaux d'énergie de cet électron ne font intervenir, en général, que les deux nombres quantiques n et l . Sous l'action du champ magnétique, une variable quantique supplémentaire intervient dans l'expression de l'énergie.

On comprend mieux ce phénomène d'interaction avec un champ magnétique en utilisant le modèle vectoriel de l'atome ; on utilisera le vecteur moment cinétique orbital de l'électron, défini par le nombre quantique l , $p_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ et, à partir du spin S , le vecteur moment cinétique de spin $p_s = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$. Plus généralement, dans le cas de plusieurs électrons, on considère des combinaisons vectorielles des vecteurs moments cinétiques et des nombres quantiques correspondants :

P_L (combinaison des p_l) : moment cinétique orbital

p_S (combinaison des p_s) : moment cinétique de spin

p_J (combinaison des p_L et p_S) : moment cinétique total

Cette dernière combinaison, p_J , correspond au couplage RUSSEL - SAUNDERS, valable pour les atomes légers.

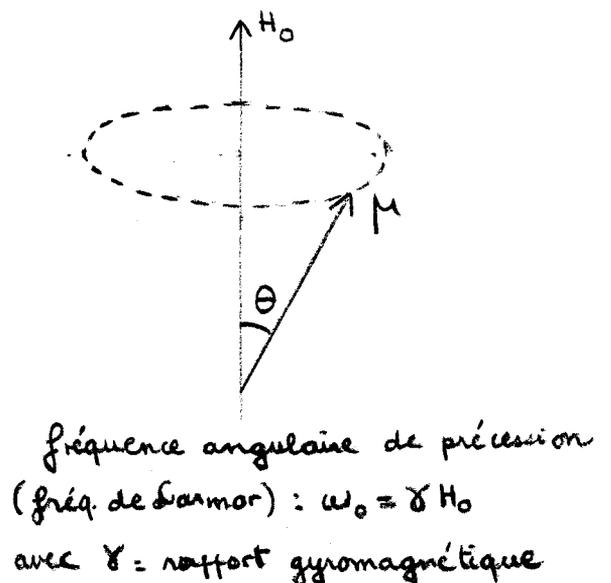
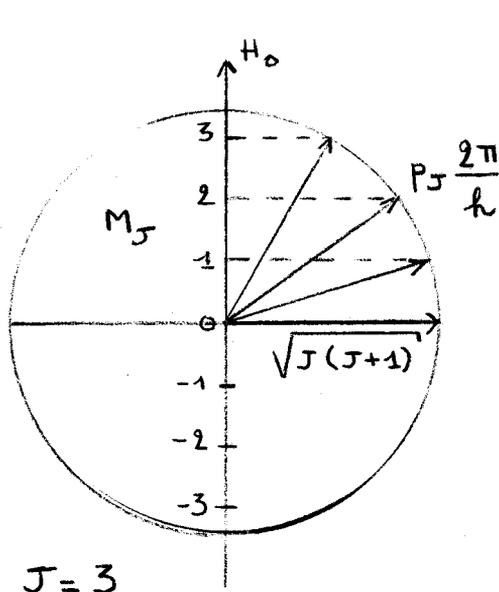
L'effet Zeeman correspond à l'interaction du vecteur champ magnétique avec les vecteurs moment magnétique μ définis par la charge de l'électron et son moment cinétique :

$$\mu_L = - \frac{e}{2 mc} p_L \quad \text{et} \quad \mu_S = - \frac{e}{mc} p_S$$

L'énergie d'un dipole magnétique de moment μ placé dans un champ magnétique H_0 est, selon la théorie classique ($\theta = (\vec{H}_0, \vec{\mu})$) :

$$E = - \mu H_0 \cos \theta$$

Cependant, la **mécanique quantique** nous impose seulement quelques valeurs de θ , définies par le nombre quantique $M_J = \{-J, -J+1, \dots, J\}$ (si c'est de J qu'il s'agit) et correspondant au schéma ci-contre :



En résumé, l'effet Zeeman se caractérise par les phénomènes suivants

- mouvement de précession du vecteur moment magnétique μ autour de l'axe du champ magnétique H_0 avec une fréquence $\omega_0 = \gamma H_0$

- l'angle de μ avec H_0 est quantifié par le nombre quantique M_L ou S ou J

- l'interaction de H_0 et de μ se traduit par la création de niveaux d'énergie $E_M = - \mu H_0 \cos \theta_M$

Calculons maintenant l'expression de E_M pour différents cas limites.

- $L = 0 ; S \neq 0$

$$E_{M_S} = - \mu_S H_0 \cos \theta = - H_0 \text{proj.}_H \mu_S$$

$$\text{l'on a : } \text{proj.}_H \mu_S = \mu_H = - \frac{e}{mc} \text{proj.}_H p_S = - \frac{e}{mc} \frac{h}{2\pi} \text{proj.}_H \sqrt{S(S+1)} = - \frac{eh}{2\pi mc} M_S$$

$$\text{Remarque : pour } l = 1, \text{ l'on a } \mu_l = - \frac{e}{2 mc} \frac{h}{2\pi} = -\beta$$

β est le magnéton de Bohr.

$$\text{Donc ici } \text{proj.}_H \mu_S = - 2 \beta M_S$$

$$\text{et } E_{M_S} = 2 \beta M_S H_0$$

- $L \neq 0 ; S = 0$

$$\text{de même, on trouve } E_{M_L} = \beta M_L H_0$$

- Pour un fort couplage L-S

$$E_{M_J} = g_J \beta M_J H_0$$

où g_J est le facteur de Landé : $g_J = 1 + \frac{S(S+1)+J(J+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$

La relation entre g_J et L , S et J peut être déterminée par une méthode vectorielle.

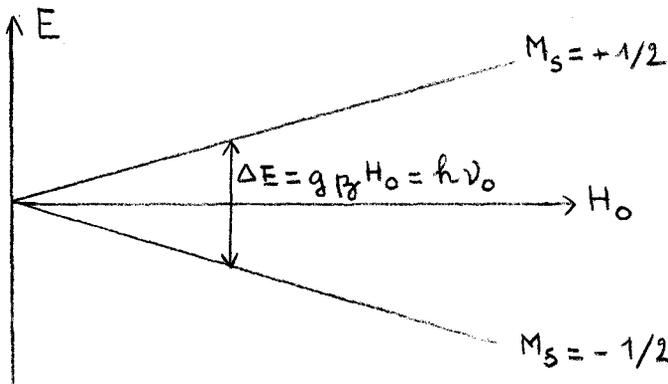
- Dans le cas le plus général enfin, c'est-à-dire un mélange arbitraire de moments orbitaux et de spin, nous avons :

$$\begin{aligned} \mu_H &= -g\beta M_S \\ E_{M_S} &= g\beta M_S H_0 \end{aligned}$$

M_S est le nombre quantique de spin effectif
 g , appelé facteur g , un nombre qui fait intervenir les couplages entre moments orbitaux et moments de spin.

2° - La condition de résonance

a) Reprenons la relation précédente : $E_{M_S} = g\beta M_S H_0$



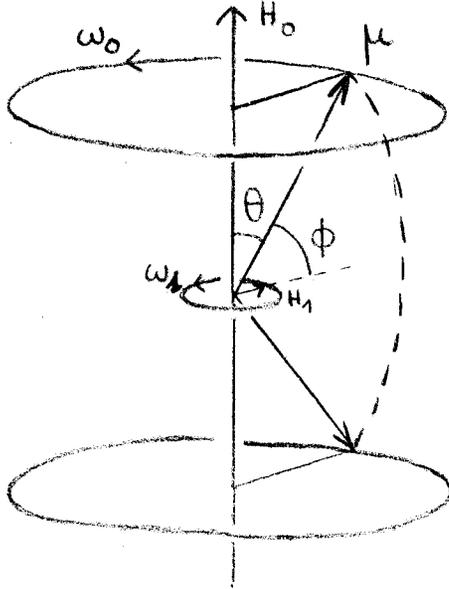
Dans le cas le plus simple, $M_J = M_S = \pm 1/2$, les variations de E en fonction de H_0 sont données par la figure ci-contre.

Nous voyons que l'on peut induire, entre les niveaux d'énergie formés, des transitions par l'interaction d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 telle que :

$$\Delta E = g\beta H_0 = h\nu_0$$

b) Nous allons montrer que c'est la composante magnétique de la radiation qui induit des transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman.

Nous reprenons, à cet effet, le modèle vectoriel précédent :

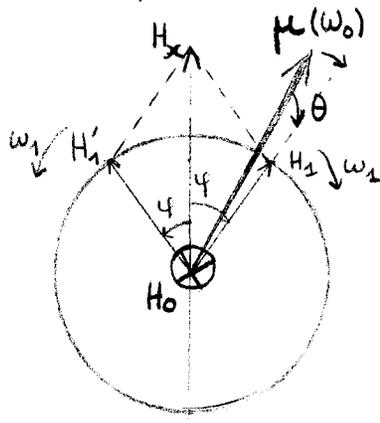


Appliquons un champ magnétique H_1 , perpendiculaire à H_0 , d'amplitude beaucoup plus faible que H_0 , et tournant autour de l'axe H_0 à une vitesse angulaire ω_1 .

Si $\omega_1 \neq \omega_0$, nous aurons simplement une perturbation de μ en phase avec ω_1 .

Si $\omega_1 = \omega_0$, le dipole magnétique de moment μ effectuera un mouvement nutatoire, c'est-à-dire que θ changera continuellement en accord avec les conditions restrictives de la mécanique quantique : c'est la condition de résonance.

Dans le cas d'une radiation électromagnétique, la composante magnétique est un champ linéaire oscillant de pulsation ω_1 . Ce champ linéaire peut se décomposer en deux vecteurs H_1 et H'_1 tournant en sens opposés à une vitesse angulaire ω_1 .



La composante H'_1 , tournant en sens inverse de μ n'a aucun effet. Mais, si $\omega_1 = \omega_0$, H_1 provoque le mouvement nutatoire de μ .

En conclusion, pour induire les transitions entre les niveaux Zeeman, on utilise un champ magnétique linéaire oscillant dont le plan de polarisation est perpendiculaire au champ stationnaire H_0 .

La règle de sélection pour de telles transitions est :

$$\Delta M_J = \pm 1$$

B - Interactions en R.P.E.

1° - Processus de relaxation

a) Relaxation Spin - Réseau.

A l'équilibre thermique, les populations des niveaux, $n_{+1/2}$ et $n_{-1/2}$ est telle que

$$\frac{n_{+1/2}}{n_{-1/2}} = e^{-g\beta H_0/kT}$$

En général, $g\beta H_0 \ll kT$, et donc $\frac{n_{+1/2}}{n_{-1/2}} \approx 1 - \frac{g\beta H_0}{kT}$

Cette valeur est toujours très proche de 1.

Les probabilités d'absorption et d'émission de la radiation électromagnétique de fréquence ν_0 sont égales. Cependant, la légère différence de population entre les deux niveaux permet l'existence d'un phénomène d'absorption.

S'il existait uniquement ces deux processus de transition, les populations deviendraient rapidement égales, et il apparaîtrait un phénomène de saturation. On est donc obligé d'admettre que les spins reviennent à leur état inférieur en cédant de l'énergie autrement que sous la forme de photons : c'est le phénomène de relaxation spin-réseau. Le système de spins au niveau $+1/2$ cède de l'énergie sous forme thermique aux molécules environnantes (le réseau). La relaxation spin-réseau est caractérisée par un temps de relaxation T_1 . Plus T_1 est faible et plus le phénomène de saturation est probable.

On peut, d'autre part, relier le temps de relaxation T_1 à la durée de vie du spin ($+1/2$). Si on considère le principe d'incertitude d'Heisenberg sous la forme énergie-temps, on peut voir que $\Delta E \sim 1/\Delta t$. L'énergie étant liée à la fréquence microonde et Δt , à la durée de vie du spin, donc au temps de relaxation, nous avons $\Delta \nu \sim 1/T_1$. $\Delta \nu$ correspond alors à l'élargissement de la raie.

D'autre part, le phénomène de saturation n'est pas rare, et une étude de la puissance absorbée par l'échantillon en fonction de la puissance microonde fournie est indispensable.

Les deux principales conséquences de la saturation sont :

- une réduction de l'aire intégrée du spectre d'absorption
- une augmentation de la largeur de raie.

b) Relaxation Spin - Spin.

Il y a deux types d'interaction spin - spin :

- une interaction d'échange faisant intervenir un recouvrement des orbitales de deux spins, phénomène qui ne se produit que pour des "solutions" de spins très concentrées et dont nous ne parlerons pas.

- une interaction due à l'influence des champs magnétiques locaux des espèces paramagnétiques voisines, qui est beaucoup plus importante.

L'effet des espèces paramagnétiques est telle, qu'au champ statique H_0 , s'ajoute un champ local, par suite,

$$H_{\text{total}} = H_0 + \sum H_{\text{local}}.$$

Suivant l'état physique de l'échantillon, les spins pourront avoir des environnements géométriques différents, et chacun pourra avoir son propre champ magnétique.

Dans les expériences que nous avons réalisées, l'édifice moléculaire est constitué "au hasard" et, par conséquent, la raie observée aura une forme gaussienne qui sera l'enveloppe de raies plus étroites. On voit donc ici l'intérêt de diluer le système de spins dans le réseau.

Dans le cas d'un échantillon liquide, on peut admettre que le champ local est le même pour tout spin, à cause du mouvement brownien. En général, l'élargissement des raies par interaction spin - spin est alors très faible et l'on peut observer, quand elle existe, la structure hyperfine dont nous allons discuter maintenant.

2° - Structure hyperfine

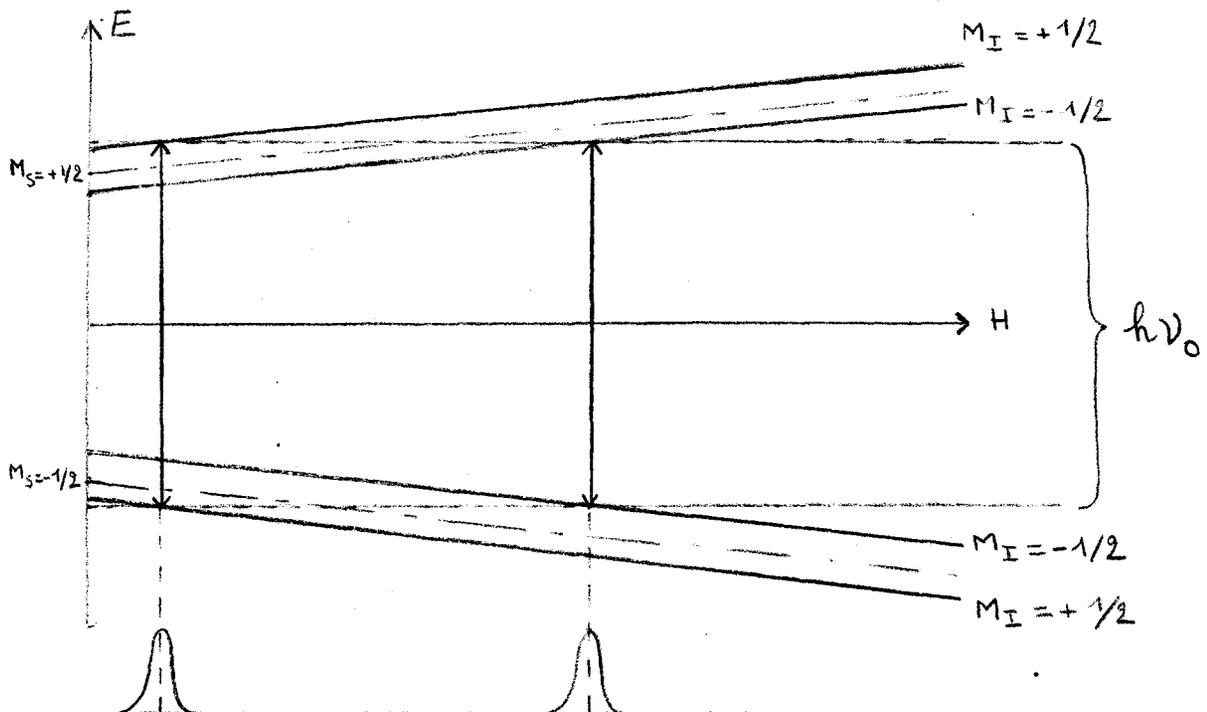
Si le noyau du composé paramagnétique considéré possède un moment angulaire propre et donc un moment magnétique, il pourra lui aussi interagir avec le champ magnétique H_0 . Pour un spin nucléaire I , il y aura formation de $2I + 1$ sous niveaux.

Comme l'interaction du noyau avec le champ est beaucoup plus faible que celle de l'électron, on peut dire, en première approximation, que chaque sous-niveau électronique Zeeman sera décomposé en $2I + 1$ sous-niveaux par le noyau de spin I .

En remarquant que le champ oscillant, qui provoque les transitions électroniques, ne peut affecter le spin nucléaire (fréquences de Larmor différentes), les règles de sélection deviennent :

$$\Delta M_S = \pm 1 \text{ et } \Delta M_I = 0$$

Exemple : $S = 1/2$ $I = 1/2$



On obtient deux raies d'autant plus espacées que le couplage spin électronique - spin nucléaire est plus fort, ce que l'on peut relier à la densité de spins. D'autre part, les raies ont la même intensité, à un bon degré d'approximation ; en effet

$$n_{M_I = +1/2} \simeq n_{M_I = -1/2}$$

comme dans le cas des populations des niveaux énergétiques Zeeman.

3° - Structure fine

Elle se produit sous l'influence du champ cristallin. - Le champ cristallin, de nature électrostatique, est engendré par l'action commune des dipôles constitués par les molécules sans propriétés magnétiques qui entourent les espèces paramagnétiques.

On sait qu'un champ électrique, par effet Stark, peut créer une levée de dégénérescence d'orbitales électroniques, de façon analogue à un champ magnétique, par effet Zeeman.

Cependant, le champ cristallin n'a aucune influence directe sur le spin de l'électron. Dans le cadre de la RPE, l'effet du champ cristallin n'est possible que dans le cas d'un couplage L - S suffisamment fort, avec un nombre impair d'électrons. Il faut signaler également que le champ cristallin dépend fortement de la géométrie de l'échantillon.

C - Description du spectromètre R.P.E.

1° - Les différents éléments d'un spectromètre R.P.E. (Fig.1)

a) Un tube klystron, source de radiation microonde (bande X), maintenue à une fréquence choisie par un contrôle automatique de fréquence. Sa puissance de sortie est de 300 mV.

b) Un guide d'onde, pourvu d'un atténuateur (0 à 100%) de la puissance du klystron et d'un isolateur, ruban de ferrite qui laisse passer les microondes dans une seule direction et permet de stabiliser la fréquence du klystron.

c) Une cavité, contenant l'échantillon, analogue à un circuit résonnant L-C utilisé à fréquence inférieure. La sensibilité d'un spectromètre est proportionnelle à la qualité Q de la cavité.

$$Q = \frac{\text{énergie emmagasinée dans la cavité}}{\text{perte d'énergie}}$$

la cavité est construite de telle façon que l'échantillon soit localisé dans le champ magnétique maximum et le champ électrique minimum (fig. 2).

d) Un cristal détecteur au Si.

e) Un électroaimant qui fournit un champ de 5000 G au moins.

2° - Le spectromètre VARIAN 4502

Il comporte les éléments mentionnés ci-dessus et les perfectionnements suivants :

a) Té hybride. Pour des raisons de sensibilité, le spectromètre VARIAN 4502 utilise un té hybride, (fig. 1). La radiation microonde est divisée en deux entre les bras B et C du té hybride, de telle façon qu'en l'absence d'absorption, une énergie relativement faible atteigne le cristal. On mesure ainsi l'augmentation d'un faible signal, lorsque le pont est déséquilibré par une absorption dans la cavité.

b) Système de modulation et circuit détecteur de phase :

Le cristal détecteur au Si est une source importante de bruit. En augmentant la fréquence du signal de sortie, on diminue considérablement le bruit. On y parvient en pratiquant un balayage sinusoïdal du champ magnétique, à 100 KC par exemple, grâce à des spires de modulation.

Le signal obtenu (fig. 3) est alors un courant alternatif de fréquence constante et d'amplitude approximativement proportionnelle à la pente de la courbe.

Un tel signal est facilement filtré ; il en résulte un courant continu variable qui peut être enregistré. Si H_m est suffisamment faible ($H_m = H/10$) on obtient la courbe dérivée de la courbe d'absorption.

L'utilisation, pour le filtrage, de la même fréquence de modulation, permet d'éliminer des fréquences parasites (augmentation du rapport signal/bruit).

De plus, le signal peut être enregistré sur une longue période de temps (balayage lent), et en utilisant de longues constantes de temps dans les amplifications successives, on arrive ainsi à éliminer avantageusement des bruits parasites.

D'autre part, il faut savoir qu'une **amplitude** de modulation très faible constitue un **excellent** facteur de résolution, mais que pour un rapport signal. bruit égal, elle correspond à une diminution de l'amplitude du signal par rapport à une amplitude de modulation trop forte. Et il y a lieu très souvent de faire un choix, en particulier dans nos expériences, entre une excellente résolution mais un rapport signal. bruit faible, et une résolution moins bonne mais une sensibilité meilleure. Cela dépend du but poursuivi : on peut soit étudier le spectre pour ses caractéristiques spectrales, soit l'étudier pour mesurer la concentration des espèces paramagnétiques.

c) Cavité double

Elle consiste en 2 cavités simples accolées l'une à l'autre. Deux échantillons placés dans chaque cavité subissent ainsi le même champ magnétique et la même radiation électromagnétique.

Elle permet de comparer un échantillon inconnu à un échantillon standard aux propriétés spectroscopiques prédéterminées (facteur g, concentration de spins, constants).

Pour éviter toute interférence entre les deux systèmes, on utilise, pour l'une, une modulation ordinaire de 100 KC, et pour l'autre une modulation de 400 cps.

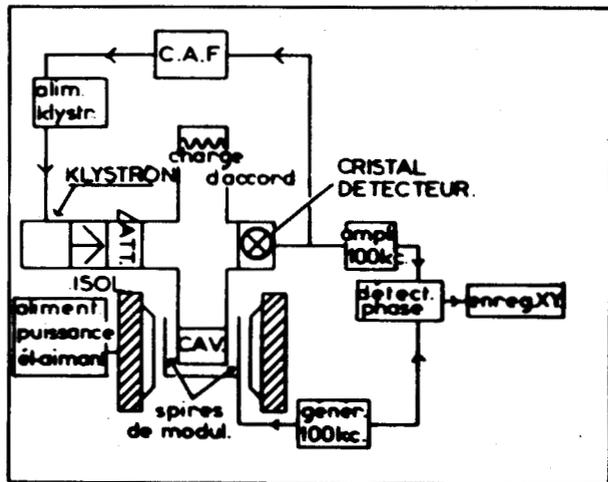


Fig. 1. Schéma de principe d'un appareil R.P.E.

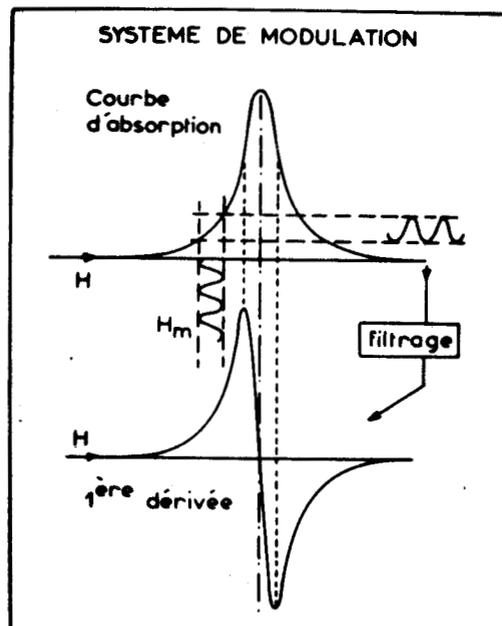


Fig. 3

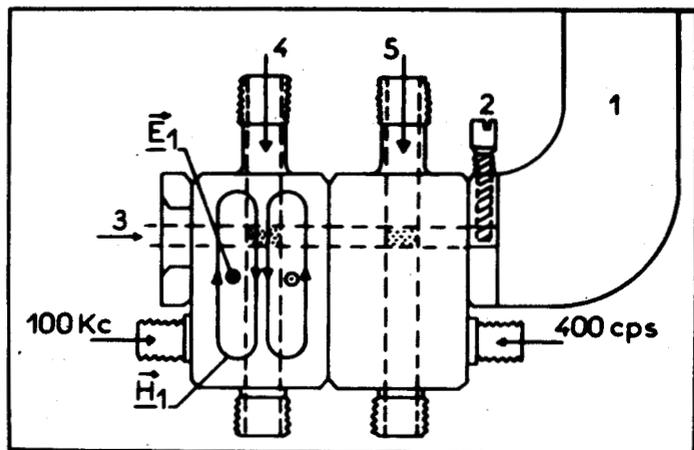


Fig. 2. Cavité double V.4532
1-Guide d'onde- 2-Iris. 3-Fenêtre pour irradiation -4-Echantillon inconnu
5 - Standart.

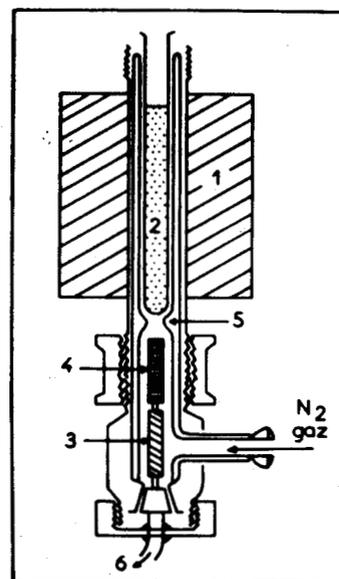


Fig. 4. Système à température variable VARIAN
1-Cavité. 2-Echantillon. 3- Résistance
4-Thermistance. 5-Dewar
6- Syst.de régulation.

D - Traitement des spectres R.P.E.

Nous indiquerons, ultérieurement, pour chaque catégorie d'expériences, l'étude à effectuer sur les différents types de spectres obtenus. Nous nous contentons, pour l'instant, de donner la méthode de détermination du facteur g et du calcul de la concentration de spin.

1° - Détermination du facteur g .

On a montré précédemment que le facteur g était fonction de l'environnement du spin, qu'il caractérisait donc le radical étudié.

On pourrait déterminer directement le facteur g à partir de la formule $h \nu = g \beta H$. Mais il est plus facile et plus précis d'utiliser une cavité double et un échantillon standard de g connu.

Pour l'échantillon inconnu, nous avons $h\nu = g \beta H$
et pour l'échantillon standard : $h\nu = g_0 \beta H_0$

d'où

$$g = g_0 \left(1 - \frac{H - H_0}{H} \right)$$

2° - Mesure quantitative de concentration de spins .

En l'absence de saturation, l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle au nombre de spins non appariés de l'échantillon. Si l'on veut faire des mesures quantitatives de concentration, on étudie préalablement le phénomène de saturation.

En l'absence de saturation, trois cas sont à envisager :

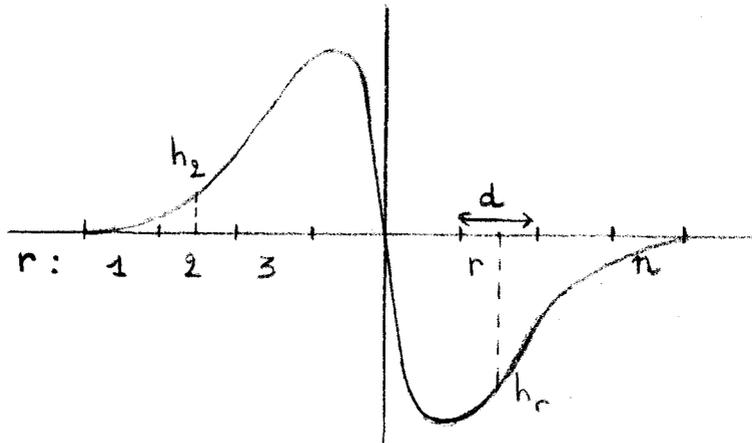
a) Les spectres ont même largeur de raie et même forme , si N représente la concentration de spins et h la hauteur de raie :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h_1}{h_2}$$

b) Les spectres ont des largeurs de raie différentes, mais même forme de spectre.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h_1 (\Delta H_1)^2}{h_2 (\Delta H_2)^2}$$

c) On peut enfin mesurer l'aire sous la courbe d'absorption, c'est-à-dire intégrer deux fois le spectre obtenu.



On peut montrer facilement que l'aire A sous la courbe d'absorption est égale à :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \sum_{r=1}^n (2n - 2r + 1) h_r$$

Nous avons réalisé un programme pour calculer cette expression sur une programma 101. Olivetti.

II - OXYDATION EN PHASE LIQUIDE

A - Observation par R.P.E. des radicaux libres en solution.

Les spectres de radicaux en solution sont caractérisés par des raies étroites par suite du mouvement brownien (cf. p. 7). Par conséquent, tout élargissement de raies devra être interprété autrement que par l'interaction entre les spins étudiés.

D'autre part, le couplage isotropique nucléaire, c'est-à-dire la structure hyperfine, quand elle existe, pourra être déterminée avec une grande précision. On pourra ainsi relier la structure hyperfine à la densité de spins non appariés à l'intérieur du radical.

Dans le domaine de la cinétique de la réaction chimique, des mesures directes de concentrations de spins de durée de vie très faible peuvent être réalisées. Cependant, le facteur qui limite l'utilisation de la R.P.E. en cinétique chimique en phase liquide est la concentration en radicaux et non la durée de vie du spin à l'état excité.

Nous allons voir maintenant de quelle façon peut intervenir le milieu, c'est-à-dire l'ensemble de toutes les molécules environnant les radicaux.

1° - Relaxation spin - réseau.

Le transfert d'énergie entre radicaux et molécules du milieu s'interprète par un phénomène de collisions. On définit le temps de corrélation τ_c , comme le temps moyen entre deux collisions. On peut montrer que

$$\tau_c = \left(\frac{4 \pi r_o}{3 kT} \eta \right) \text{ dépend du radical par le rayon } r_o$$

de celui-ci, du milieu par la viscosité η et de la température T . En pratique, le temps de relaxation spin - réseau T_1 est proportionnel à τ_c .

Par conséquent, suivant la nature du milieu ou du solvant, on peut s'attendre à trouver des largeurs de raie différentes pour les spectres d'un même radical.

2° - Effet de l'oxygène.

L'effet de l'oxygène, molécule paramagnétique, est très important, d'autant plus qu'on étudie des réactions d'oxydation.

Il est bien connu que l'oxygène dissous élargit considérablement les raies ; et, en dehors de l'étude des réactions d'oxydation, dans le cas des radicaux pouvant présenter une structure hyperfine, une bonne résolution n'est possible qu'en dégazant soigneusement l'échantillon (2).

L'hypothèse, généralement admise, du comportement de l'oxygène en phase liquide, est d'origine purement physique. Le champ local, créé par les molécules d'oxygène paramagnétiques, est assez élevé. Ces molécules sont orientées au hasard et les champs locaux produisent un effet résultant qui se traduit par un élargissement des raies. Cette interaction, d'origine physique n'entraîne pas de diminution du nombre de spins. Par conséquent, le signal s'élargit, diminue d'amplitude mais la surface de la raie reste constante.

Dans certains cas, pyrolyse de polymères solides (3) et DPPH en phase liquide (2), on a supposé qu'un des électrons paramagnétiques de l'oxygène s'apparie avec le radical dans une liaison covalente lâche. Le second électron célibataire de l'oxygène étant très lié conduit à une raie trop floue pour être détectée : l'amplitude de la raie du radical diminue au fur et à mesure des combinaisons, mais sans élargissement visible.

Il convient d'ajouter que ces phénomènes dus à l'oxygène n'ont jamais été parfaitement élucidés et que les hypothèses avancées demandent à être démontrées un peu moins qualitativement.

B - Dispositifs expérimentaux d'oxydation en phase liquide.

Nous avons utilisé plusieurs dispositifs d'oxydation en phase liquide suivant le type d'initiation choisi (thermique ou photochimique) et la concentration d'oxygène en phase liquide désirée. L'oxygène gazeux est amené en solution par barbotage.

1° - Dispositifs d'initiation.

Nous avons utilisé deux types d'initiation, une initiation thermique et une initiation photochimique U.V.

a) Initiation thermique.

Nous représentons, sur la figure 4, le système à température variable VARIAN. Ce dispositif comporte une résistance chauffante et une thermistance, reliées à un système de régulation de température, et sur laquelle arrive de l'azote gazeux. Le système de régulation permet d'avoir des températures entre -185°C et $+300^{\circ}\text{C}$ à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ près. L'échelle de la figure permet de se rendre compte de l'encombrement de cet appareillage. D'autre part, ce dispositif ne permet d'accéder au milieu réactionnel que d'un côté

b) Initiation photochimique.

La cavité TE 104 Varian possède une fenêtre par laquelle l'irradiation de l'échantillon est possible. Nous avons utilisé une lampe Phillips à vapeur de mercure haute pression de 90 W, à parois de verre, et deux lentilles pour focaliser le rayonnement au centre de la cavité, le tout étant placé, avec un obturateur photographique, sur un banc optique (fig. 5).

2° - Stabilisation d'une concentration d'oxygène en phase liquide

Deux méthodes de stabilisation de la concentration d'oxygène et deux types de dispositifs expérimentaux ont été utilisés.

a) Méthodes de stabilisation d'une concentration d'oxygène.

La première consiste à faire varier le débit d'oxygène. Dans ces conditions, on peut montrer que pour un débit donné, s'établit un régime stationnaire qui est déterminé par les cinétiques de dissolution de l'oxygène et de consommation de celui-ci par la réaction chimique.

Dans la seconde méthode, nous saturons la phase liquide par un mélange gazeux d'azote et d'oxygène, à pression ou débit partiel connu. La concentration d'oxygène dans la phase liquide est alors déterminée par application de la loi de Henry. Ce second procédé présente l'avantage d'utiliser toujours le même débit gazeux, donc de travailler dans des conditions standards. En effet, si nous voulons déterminer la concentration radicalaire dans la phase liquide, il est nécessaire que la fraction de liquide du milieu réactionnel concernée par l'étude spectroscopique occupe toujours le même volume par rapport à celui des bulles de mélange gazeux. D'autre part, à l'inverse de la méthode précédente, nous connaissons numériquement la concentration d'oxygène en phase liquide.

b) Dispositifs expérimentaux.

- **Système** de barbotage par capillaire.

Dans ce dispositif représenté sur les figures (6) et (7), nous faisons arriver l'oxygène par un capillaire qui plonge dans l'hydrocarbure placé dans un tube de quartz. A cause de la taille de la cavité, et pour éviter les pertes diélectriques qui diminuent le facteur de qualité Q, nous utilisons des tubes de 2 mm de diamètre, ne contenant que 200 μ l d'hydrocarbure.

Les débits gazeux sont mesurés par des microdébitmètres thermiques "Dam" et la concentration d'oxygène en phase gazeuse par un doseur polarographique "Beckmann". Le réglage des débits se fait à l'aide de vannes

à aiguille "Hoke". Une soupape à mercure permet de réguler la pression à la sortie des bouteilles de gaz comprimé.

Ce dispositif autorise l'utilisation du **système** à température variable Varian.

— Système de barbotage à travers un verre fritté.

Avec le système à capillaire, la préparation d'un mélange gazeux à débits partiels connus présente certaines difficultés ; en particulier, le débit global étant toujours très faible, nous devons utiliser les microdébitmètres thermiques dans une zone où l'étalonnage est très imprécis.

Pour remédier à cet inconvénient, nous utilisons une réserve d'un mélange gazeux oxygène - azote préparé initialement à pressions partielles connues. A l'aide du dispositif représenté sur la figure **8**, nous pouvons réaliser des mélanges à très faibles teneurs en oxygène, et avec beaucoup de précision. Ce mélange vient ensuite saturer l'hydrocarbure et retourne dans la réserve (fig. 8). Une pompe péristaltique "verre et technique" réalise cette circulation à un débit que nous pouvons faire varier indépendamment des pertes de charge du circuit. Nous avons pu évaluer le volume occupé par toutes les tubulures où s'effectue la circulation du mélange gazeux et corriger ainsi la valeur de la pression partielle d'oxygène, mesurée **à l'aide** du dispositif à mercure. Nous pouvons enfin négliger la consommation d'oxygène par la réaction d'oxydation en phase liquide, par rapport au volume du mélange gazeux dont nous disposons.

Cependant, la conception de ce procédé ne permet pas l'utilisation du système à température variable Varian ; dans ce cas, la réaction chimique, initiée par la décomposition photochimique d'un **initiateur**, a été étudiée uniquement à température ordinaire.

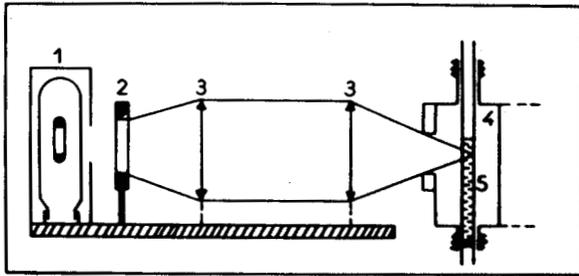


Fig. 5 - Banc optique
 1-Lampe à vapeur de Hg. 2-Obturateur
 3- Lentilles-4-Cavité. 5-Echantillon

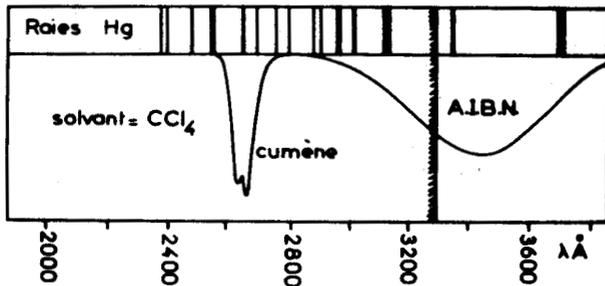


Fig. 9. Spectre d'absorption U.V
 du cumène et de l'A.I.B.N.

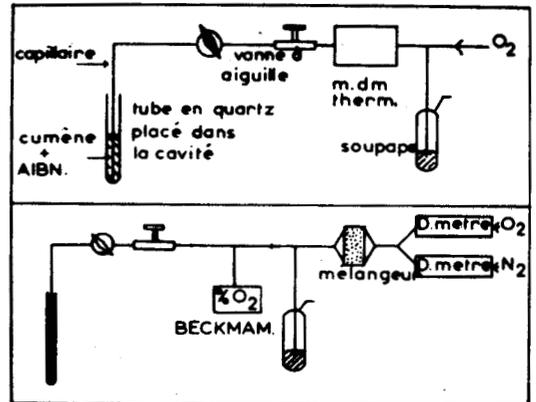


Fig. 6 et 7

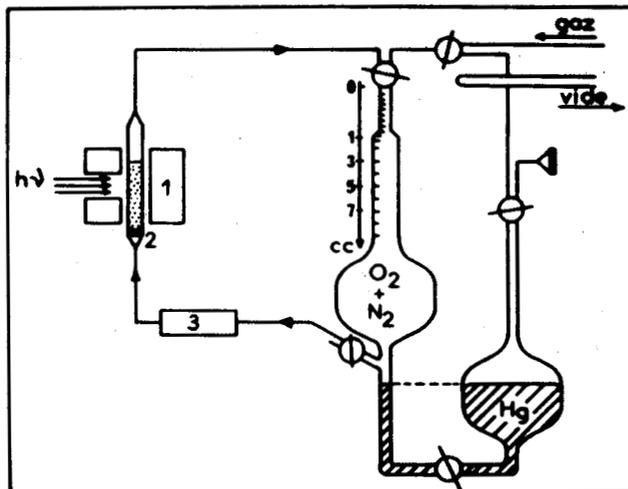


Fig. 8. Dispositif de barbotage à cir-
 culation. Initiation photochimique
 1- Cavité. 2-Verre fritté
 3 - Pompe péristaltique.



C - Oxydation en phase liquide sans ramification.

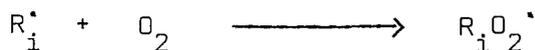
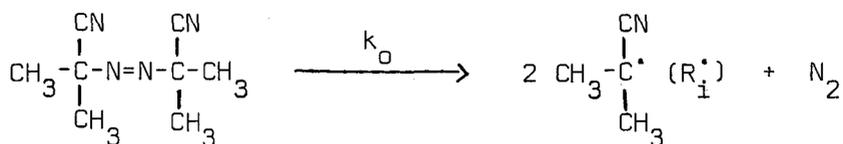
1° - Choix de l'hydrocarbure - Initiation.

Nous avons vu qu'une étude par R.P.E. en phase liquide nécessite une concentration en radicaux libres suffisamment élevée pour être détectable. Nous sommes donc obligés, pour des raisons de sensibilité, de choisir des hydrocarbures qui donnent des radicaux libres relativement stables. Nous avons été amenés à étudier l'oxydation du cumène ; mais d'autres hydrocarbures comme le décaline et les diènes 1-4 peuvent également être utilisés.

Pour éviter des réactions parasites provenant, en particulier, de la décomposition des peroxydes formés pendant la réaction, il faut que la réaction d'oxydation se déroule à des températures inférieures à une centaine de degrés centigrades. A ces températures, la réaction thermique d'initiation des chaînes est négligeable et nous sommes obligés d'utiliser un initiateur. Notre choix s'est porté sur l'azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.) qui conduit par décomposition thermique ou photochimique à des radicaux initiateurs de chaînes.

a) Initiation thermique.

l'A.I.B.N. se décompose de la façon suivante :



RH étant l'hydrocarbure étudié.

Nous pouvons remarquer que l'A.I.B.N. n'initie effectivement la réaction qu'en présence d'oxygène.

La vitesse d'initiation s'exprime par :

$$\omega_i = 2f k_0 \text{ (A.I.B.N.)}$$

où **f** correspond à l'effet de cage et est défini par le rapport du nombre de radicaux dégagés dans le volume, et donc participant à l'initiation, au nombre total de radicaux formés.

Numériquement, nous avons, si les concentrations sont exprimées en mole.l⁻¹ et le temps en s :

$$\omega_i = 1,2 \cdot 1,58 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{30800}{RT}\right) \text{ (A.I.B.N.)} \quad (4,5,6)$$

Le domaine de températures utilisé se situe entre 60°C et 80°C.

b) Initiation photochimique.

L'A.I.B.N. se décompose de la même façon sous rayonnement U.V. Pour préciser ce phénomène, nous avons fait une étude d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre U.V. - visible Perkin Elmer avec CCl₄ pour solvant (fig. 9). L'A.I.B.N. donne une raie large entre 3000 et 4000 Å et le cumène une raie étroite à 2700 Å. La lampe à vapeur de mercure, à paroi de verre, utilisée pour la réaction, ne peut émettre que des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 3300 Å environ. D'après la littérature (7) la rupture de la liaison (O-O) d'un peroxyde (substance formée au cours de la réaction) peut se produire sous l'absorption d'une radiation de 3130 Å. On peut donc considérer que seul l'A.I.B.N. peut se décomposer dans le milieu réactionnel sous l'influence du rayonnement U.V. utilisé.

2° - Schéma d'oxydation et domaines d'oxydation étudiés.

Il est généralement admis que l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures se fait par le mécanisme suivant :

Etapas réactionnelles	Expression de la vitesse
Initiation : $\longrightarrow R^\bullet$	w_i
Propagation : $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^\bullet$	$k_1(R^\bullet)(O_2)$
$RO_2^\bullet + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R^\bullet$	$a_2(RO_2^\bullet)$ ($a_2 = k_2(RH) = cte$)
Ramification : $ROOH \xrightarrow{k_3} RO^\bullet + \bullet OH \longrightarrow etc.$	$k_3(ROOH)$
Rupture : $R^\bullet + R^\bullet \xrightarrow{k_4}$	$k_4(R^\bullet)^2$
$R^\bullet + RO_2^\bullet \xrightarrow{k_5} \text{produits stables.}$	$k_5(R^\bullet)(RO_2^\bullet)$
$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \xrightarrow{k_6}$	$k_6(RO_2^\bullet)^2$

L'utilisation de l'A.I.B.N. pour initier la réaction permet de travailler à des températures suffisamment basses pour que les peroxydes soient stables : nous n'avons donc pas à tenir compte de la réaction de ramification

③

A partir du schéma précédent, nous obtenons :

$$\frac{d(R^\bullet)}{dt} = w_i - k_1(R^\bullet)(O_2) + a_2(RO_2^\bullet) - k_4(R^\bullet)^2 - k_5(R^\bullet)(RO_2^\bullet) \quad (1)$$

et

$$\frac{d(RO_2^\bullet)}{dt} = k_1(R^\bullet)(O_2) - a_2(RO_2^\bullet) - k_6(RO_2^\bullet)^2 - k_5(R^\bullet)(RO_2^\bullet) \quad (2)$$

Pour un débit d'oxygène constant, il s'établit un régime stationnaire et dans ces conditions :

$$\frac{d(R^\bullet)}{dt} = \frac{d(RO_2^\bullet)}{dt} = 0 \quad (3)$$

Nous pouvons appliquer le principe des chaînes longues, c'est-à-dire négliger les réactions d'initiation et de rupture devant les réactions de propagation. Ceci est confirmé par une étude précédente de Blanchard (8)

qui donne une longueur de chaîne de 30 pour une vitesse d'initiation voisine de celle que nous avons utilisée.

De (1) et (3), nous tirons alors :

$$\frac{(R^*)}{(RO_2^*)} = \frac{k_2(RH)}{k_1(O_2)} \quad (4)$$

De nombreux travaux sur l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide nous amènent à considérer deux domaines suivant la concentration en oxygène.

a) Forte concentration en oxygène.

La réaction (1) étant rapide et la concentration en oxygène élevée pratiquement tous les radicaux R^* sont transformés en radicaux RO_2^* ; les réactions (4) et (5) sont alors négligeables. L'expression (2) conduit alors à :

$$(RO_2^*)_{st.} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}} \quad (5)$$

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_1(R^*)(O_2) \quad \text{et} \quad \frac{d(R^*)}{dt} = -k_1(R^*)(O_2) + a_2(RO_2^*) = 0$$

$$\text{donc} \quad \omega_{O_2} = -\frac{d(O_2)}{dt} = k_2(RH) \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$$

La vitesse de réaction définie ici par la vitesse de disparition de l'oxygène est indépendante de la pression d'oxygène, ce qui a été vérifié expérimentalement pour $p_{O_2} > 250 \text{ mm Hg}$ (cumène).

b) Très faibles concentrations d'oxygène.

De même, seul R^* intervient dans la rupture ; les réactions (5) et (6) sont alors négligeables et l'expression (1) conduit après intégration à :

$$(R^*)_{st} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_4}} \quad (6)$$

Par suite

$$\omega_{O_2} = - \frac{d(O_2)}{dt} = k_1 \sqrt{\frac{\omega_i}{k_4}} (O_2) \quad \text{et dans ce cas, la vitesse}$$

de réaction ou de disparition de O_2 dépend de sa concentration.

c) Domaine de concentrations intermédiaire

Nous devons alors tenir compte des ruptures (4), (5), et (6). Les expressions de (R^*) et (RO_2^*) ainsi que la vitesse de réaction sont alors complexes :

$$(R^*)_{st} = \frac{\sqrt{\omega_i} a_2}{(k_6 k_1^2 (O_2)^2 + 2k_5 k_1 a_2 (O_2) + k_4 a_2^2)^{1/2}} \quad (7)$$

$$(RO_2^*)_{st} = \frac{\sqrt{\omega_i} k_1 (O_2)}{(k_6 k_1^2 (O_2)^2 + 2 k_5 k_1 a_2 (O_2) + k_4 a_2^2)^{1/2}}$$

3° - Régime diffusionnel et régime cinétique.

Dans les réactions d'oxydation en phase liquide, suivant la vitesse de dissolution de l'oxygène, deux types de régime peuvent s'établir :

- un régime cinétique quand la vitesse de dissolution est très rapide.
- un régime diffusionnel quand elle est très lente et que la diffusion de l'oxygène devient alors l'étape déterminante du processus global.

Ce problème classique a été envisagé très souvent (voir par exemple référence 1 p: 23 à 25) . Notons simplement les conclusions auxquelles on aboutit généralement, et essayons de les appliquer à nos conditions de travail.

Tout d'abord, il est bien évident que la réaction doit avoir lieu en régime cinétique, qui est caractérisé par les faits suivants :

- ω_{O_2} proportionnelle à $\sqrt{\omega_i}$;

- Energie d'activation de l'oxydation $E_w > 1/2 E_i$;

- Absence de relation entre la vitesse de réaction (ou tout phénomène ayant rapport avec l'oxydation) et la vitesse d'agitation ou les conditions de barbotage.

La meilleure méthode de contrôle est , en pratique, la dernière. Pour nous, le seul moyen de l'utiliser serait de faire varier le débit d'oxygène gazeux mais cela modifie le volume réel de liquide observé par R.P.E.

Cependant, dans le domaine des fortes concentrations d'oxygène, nous avons vu que l'étape déterminante de la réaction, $RO_2 \cdot + RH \longrightarrow ROOH + R'$, ne fait pas intervenir l'oxygène. Nous nous trouvons alors automatiquement en régime cinétique, indépendamment de la vitesse de dissolution de l'oxygène, et même de sa concentration en phase liquide.

Pour les faibles concentrations d'oxygène, que nous soyons en régime cinétique ou diffusionnel, nous obtenons, à l'équilibre, une concentration stationnaire en oxygène qui ne peut être qu'inférieure à la concentration d'oxygène en régime cinétique. Comme nous nous intéressons essentiellement à des concentrations radicalaires, et non à la vitesse de disparition de l'oxygène, nous avons toujours une évolution en fonction de (O_2) qui est identique, qualitativement, à celle que l'on obtient en régime cinétique. La concentration d'oxygène en régime cinétique est donnée par la loi de Henry :

$$(O_2)_{liq.} = \alpha (O_2)_{gaz} = \frac{1}{R} \alpha \frac{P_{O_2}}{T}$$

avec α : coefficient de Henry

P_{O_2} : pression partielle d' O_2 en phase gaz.

Par la suite, nous considérons que nous sommes en régime cinétique c'est-à-dire à saturation de la phase liquide par la phase gazeuse contenant l'oxygène, et que nous pouvons appliquer la loi de Henry.

D - Résultats expérimentaux.

1° - Etude comparative des méthodes d'étude de l'oxydation en phase liquide.

a) Méthodes diverses.

Les vitesses d'oxydation en phase liquide sont habituellement mesurées en suivant l'absorption d'oxygène dans une solution vigoureusement agitée. Le succès de la méthode manométrique dépend de l'équilibre entre la phase gazeuse et la solution. Il est alors nécessaire de s'assurer que la consommation d'oxygène n'est pas contrôlée par la vitesse de diffusion dans la phase liquide. **Quand** on étudie le domaine des fortes concentrations, il n'y a pas de difficulté d'interprétation. Mais la méthode manométrique ne peut généralement pas être utilisée pour les très faibles concentrations d'oxygène (9, 10).

Pour éviter cet inconvénient, on a recours à des méthodes d'observation des effets physiques de la réaction. On peut rappeler deux procédés : la méthode du thermocouple dans laquelle on mesure la chaleur libérée pendant la réaction, mais dont l'interprétation est très délicate (11,12,13) et la méthode du transfert de charge qui permet de suivre la concentration d'oxygène en phase liquide mais dont l'utilisation est limitée aux réactions initiées thermiquement (14, 15).

b) Chimiluminescence et R.P.E.

Deux méthodes d'analyse spectroscopique permettent de mesurer des concentrations radicalaires en phase liquide : la chimiluminescence et la Résonance Paramagnétique électronique.

L'observation d'une chimiluminescence dans l'oxydation en phase liquide est assez récente et a permis de généraliser le fait suivant : à toute réaction élémentaire très exothermique, est associé un phénomène de chimiluminescence. **Dans l'oxydation** en phase liquide, la chimiluminescence mesurée correspond surtout à la recombinaison de radicaux peroxy RO_2^{\cdot} ,

l'intensité lumineuse étant proportionnelle à la vitesse de la réaction :
 $I = \eta_6 k_6 (RO_2^{\cdot})^2$ ($\eta_6 \simeq 10^{-8}$ à 10^{-10} est le rendement quantique).
I est donc proportionnel à $(RO_2^{\cdot})^2$; on voit donc là l'analogie que peut présenter une étude par chimiluminescence ou par R.P.E. des réactions d'oxydation en phase liquide. Nous verrons d'ailleurs que nous pouvons aller plus loin dans la similitude des résultats obtenus avec les deux méthodes.

Le tableau suivant donne les différents moyens d'utiliser la chimiluminescence dans la cinétique des réactions d'oxydation en phase liquide:

I peut varier avec	[Température]	qui modifie	(RO_2^{\cdot})
		(Réactifs)			
		(Initiateur)			
		(Inhibiteur)			
		(Catalyseur) etc			
Type de radical RO_2^{\cdot}	qui modifie	η_6			

L'influence de ces différents paramètres a été largement étudiée par de nombreux auteurs (16 à 20) qui en ont déduit des informations quantitatives sur la cinétique de la réaction et sur le processus chimiluminescent lui-même.

Le premier spectre R.P.E. de radicaux peroxy dans l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures date de 1961 (21). On s'est aperçu alors que la R.P.E. pouvait être un moyen puissant d'étude des réactions d'oxydation tant pour suivre l'évolution radicalaire que pour déterminer la structure des radicaux. Les premières études (21,23) d'oxydation en phase liquide par R.P.E. se sont limitées à démontrer l'existence des radicaux libres dans les réactions d'oxydation d'hydrocarbures, ce qui est historiquement très important, et à prouver qu'il s'agissait de radicaux peroxy. La valeur de k_6 déterminée par R.P.E., pour le cumène, ($(RO_2^{\cdot})_{st} = \sqrt{\frac{\omega_1}{k_6}}$) est en première approximation en bon accord avec celle obtenue par d'autres méthodes.

L'oxydation du cumène n'a été étudié par R.P.E. que pour des concentrations d'oxygène suffisamment élevées et toujours constantes. Le domaine des faibles concentrations a, en effet, été négligé parce qu'on s'est aperçu que l'oxygène, molécule paramagnétique, jouait un rôle au point de vue

spectroscopique. Par la suite, on s'est surtout attaché à appliquer la R.P.E. à la détermination du mécanisme de réactions simples faisant intervenir en particulier des radicaux peroxy (24,25,26) ou des radicaux plus stables formés à partir d'inhibiteurs de réactions (27).

Notre travail concerne particulièrement le domaine des faibles concentrations d'oxygène qui n'a pas été abordé en R.P.E. et l'utilisation d'une initiation photochimique pour réaliser certaines expériences.

2° - Etude des spectres .

Nous avons reproduit sur la figure 10 le spectre obtenu à fortes concentrations d'oxygène : il s'agit d'un singlet symétrique de largeur de raie $\Delta H = 18$ gauss. Nous avons calculé le facteur g en comparant notre échantillon à un standard (carbone dans KCl) donc le facteur g est égal à 2,0028. La valeur obtenue (2,015) est en bon accord avec celle déterminée par LEBEDEV, SHLYAPINTOKH et Coll (23)

Nous avons montré, dans l'étude théorique de la cinétique de la réaction, que la concentration en radicaux libres, pour une forte concentration d'oxygène, est égale à $\sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$. La valeur de la constante de vitesse k_6 a été déterminée depuis longtemps par de nombreuses méthodes cooxydation (28), méthodes photochimiques (17,19) et plus récemment par R.P.E. (22) :

$k_6 \simeq 3,5 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 80°C. La vitesse d'initiation est calculée à partir de la constante de dissociation k_0 de l'A.I.B.N. et de la concentration en initiateur : $\omega_i \simeq 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 80°C. On obtient alors une concentration en radicaux voisine de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ soit $2 \cdot 10^{15}$ radicaux par cm^3 . La sensibilité du spectromètre VARIAN 4502 est $10^{11} \Delta H$ soit pour les radicaux peroxy du cumène, 10^{12} environ. Nous ne sommes donc pas très loin de la limite de sensibilité de l'appareil, compte tenu de l'utilisation d'une cavité double qui diminue la sensibilité de 60%.

Pour obtenir un signal exploitable, nous avons utilisé une amplitude de modulation du signal de sortie relativement importante. Après une étude du rôle de cette modulation sur l'amplitude et la forme du spectre, l'expérience nous a conduit à choisir une valeur de 5 gauss pour H_m ,

amplitude de modulation du champ magnétique. Un autre phénomène, la saturation par le champ microonde, aurait pu perturber nos mesures. Expérimentalement, nous avons constaté que nous étions très loin de la saturation.

3° - Etude du "Cut-off" ; rôle de l'oxygène

a) Faits expérimentaux.

1) Le phénomène du Cut-off est le fait expérimental le plus caractéristique du domaine des faibles concentrations en oxygène dans l'oxydation en phase liquide. Lorsqu'on arrête l'alimentation en oxygène du milieu réactionnel, il se produit une disparition très rapide du phénomène de chimiluminescence, après une période assez longue sans évolution importante (16,18,20,29).

Le cut-off est dû au remplacement des radicaux peroxy RO_2^{\cdot} par les radicaux hydrocarbonés R^{\cdot} . Comme la réaction $R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$ est beaucoup plus rapide que la réaction $RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot}$, la concentration radicalaire évolue très longtemps comme $RO_2^{\cdot} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$ alors que la concentration d'oxygène diminue linéairement. La chute brutale correspond à la disparition totale de l'oxygène. Cela a été utilisé pour mesurer la vitesse de disparition de l'oxygène - et des constantes de vitesse s'y rattachant - puisqu'on connaît le temps total que met l'oxygène pour disparaître complètement. L'avantage de cette méthode est qu'elle est indépendante de la vitesse de diffusion de l'oxygène, en phase liquide.

Il nous a semblé intéressant d'étudier par R.P.E. la variation de la concentration en radicaux libres pendant le phénomène du cut-off.

Quand on coupe l'arrivée d'oxygène dans l'hydrocarbure, il faut environ 30 secondes pour que tout spectre disparaisse. Or, un spectre d'absorption est généralement enregistré avec un balayage du champ magnétique de 10 min ; il est donc impossible d'utiliser une méthode classique pour étudier le cut-off.

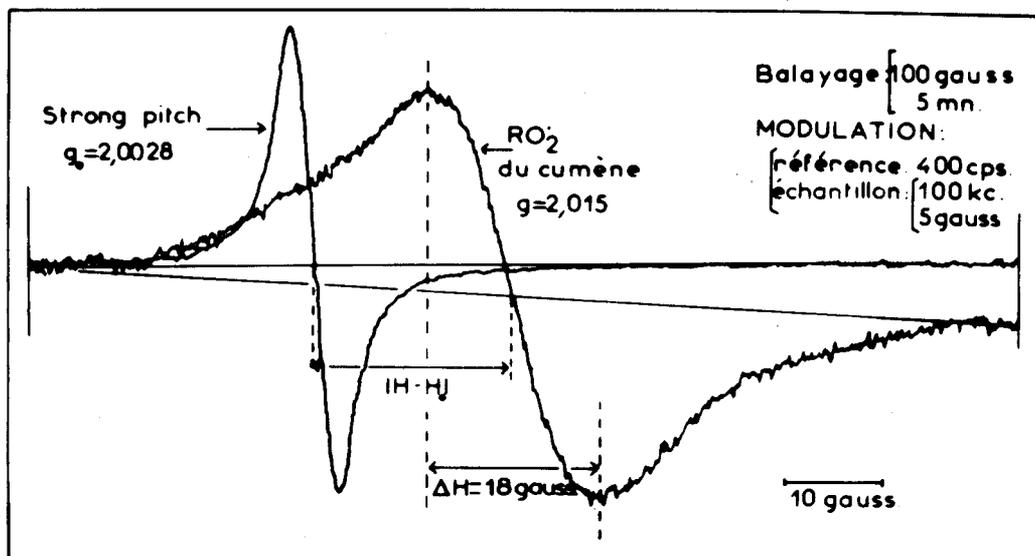


Fig. 10

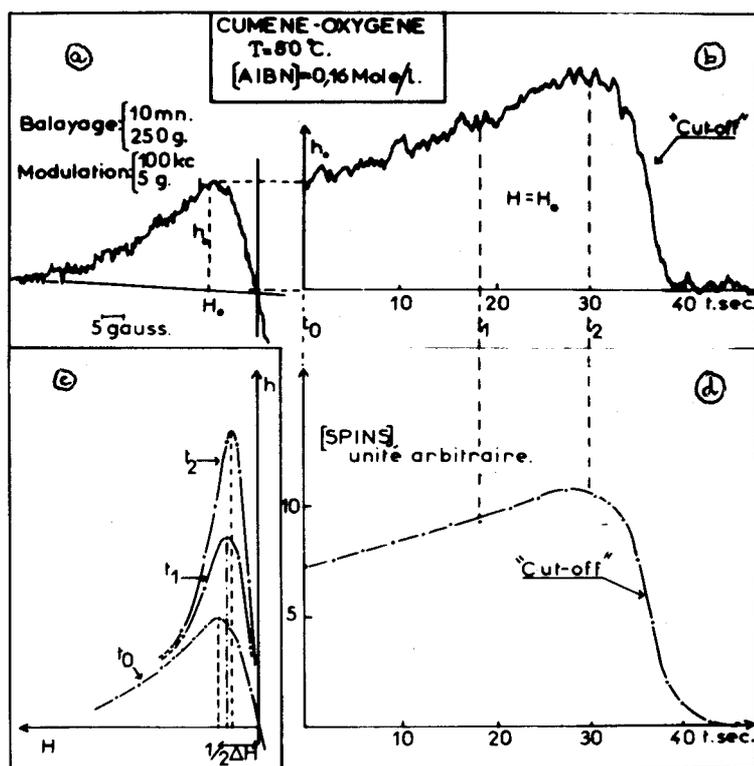


Fig. 11

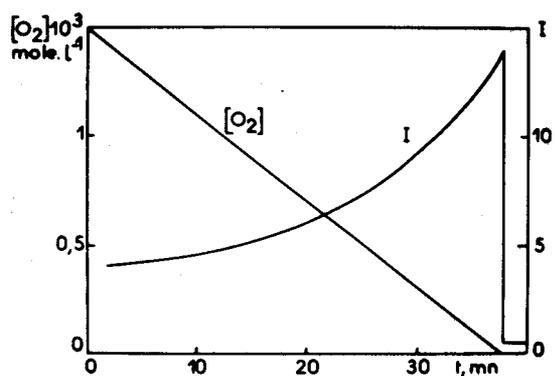


Fig. 12. Chimiluminescence pendant le cut-off.
Tiré de (20)

Sur la figure (11-a) est représentée une partie du spectre obtenu à saturation d'oxygène. En nous plaçant à une valeur de champ fixe H_0 , nous pouvons suivre la variation de l'amplitude h_0 du signal en fonction du temps, et répéter cette opération pour différentes valeurs du champ magnétique. La variation de h_0 a l'allure représentée sur la figure (11-b).

Si la largeur de raie ΔH ne varie pas, h est proportionnel à la concentration de spins. Or, si l'on reconstitue des spectres à des temps différents t_0 , t_1 et t_2 (fig. 11-c), on constate que la largeur de raie varie.

Nous sommes donc obligés de mesurer l'aire sous la courbe d'absorption pour avoir la concentration réelle en radicaux à chaque instant. Nous avons alors utilisé les enregistrements $h = f(t)$ analogue à celui de la figure (11-b) et à partir de la formule :

$$A = 1/2 d^2 \sum_{r=1}^{i_0} (2n - 2r+1) h_r$$

calculé la concentration en radicaux pour un temps donné. L'évolution de la concentration en radicaux est alors représentée sur la figure (11-d).

Nous constatons que, non seulement l'amplitude du spectre, augmente en fonction du temps, avant le cut-off, ce qui a déjà été observé (22), mais qu'il en est de même de la surface sous la courbe d'absorption. C'est ce nouveau fait expérimental que nous allons développer par la suite.

2° - Evolution de la largeur de raie et de la concentration de spins avant le cut off.

Dans l'étude par R.P.E. de l'oxydation en phase liquide, l'oxygène paraît jouer trois rôles. D'abord, en tant que réactif, il a une influence sur la cinétique, en particulier à faible concentration : c'est le cut-off. Ensuite, en tant qu'espèce paramagnétique, il modifie considérablement la largeur de raie du spectre observé. Enfin, il modifie la concentration de spins alors que la concentration radicalaire est constante.

Une étude, en fonction de la concentration d'oxygène, à l'état stationnaire, est donc indispensable après avoir constaté les phénomènes en fonction du temps. Le dispositif représenté sur la figure 8 permet de suivre l'évolution du spectre, même pour de très faibles concentrations d'oxygène, domaine pour lequel, l'étude en fonction du temps est trop imprécise.

La largeur de raie augmente linéairement avec la concentration d'oxygène (fig. 15). Ce phénomène dont nous avons déjà donné l'interprétation ne peut pas, à lui seul, expliquer l'augmentation de la concentration de spins avant le cut-off. LEBEDEV, SHLYAPINTOKH et coll. (22) avaient déjà observé une augmentation de l'amplitude du signal, immédiatement après que l'alimentation d'oxygène soit coupée, et l'avaient attribuée à la diminution de la largeur de raie reliée à celle de la concentration d'oxygène en phase liquide. Ils en avaient déduit que, pour éviter des erreurs dans les mesures de concentration de spins, il était nécessaire de manipuler à concentration d'oxygène constante.

En réalité, il est vrai que la largeur de raie évolue et que naturellement elle a une influence sur l'amplitude du signal, mais nous avons constaté expérimentalement (fig. 13 et 14) que la concentration de spins, c'est-à-dire la surface sous la courbe d'absorption évolue également. L'oxygène doit donc intervenir dans un processus autre que ceux dont on a déjà parlé.

b) Discussion.

1) Nous avons cherché l'explication de ce phénomène dans l'augmentation de la concentration des radicaux alcoyle en fin de réaction.

On peut admettre que l'on détecte la concentration totale de spins, c'est-à-dire des radicaux alcoyle R^{\cdot} et peroxyde RO_2^{\cdot} , dans un même spectre. En fait, l'augmentation des R^{\cdot} en fin de réaction devrait faire apparaître une structure hyperfine, mais l'amplitude de la modulation du champ magnétique H_m utilisée masque ce phénomène (page 11). Nous avons donc entrepris une étude mathématique de la fonction $((R^{\cdot}) + (RO_2^{\cdot}))_{st} = f(O_2)$

$$((R^{\cdot}) + (RO_2^{\cdot}))_{st} = \frac{\sqrt{\omega_i} (k_1(O_2) + a_2)}{(k_6 k_1^2 (O_2)^2 + 2k_5 k_1 a_2 (O_2) + k_4 a_2^2)^{1/2}}$$

valeurs aux limites : quand $(O_2) \longrightarrow +\infty$, $((RO_2^{\cdot}) + (R^{\cdot}))_{st} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$

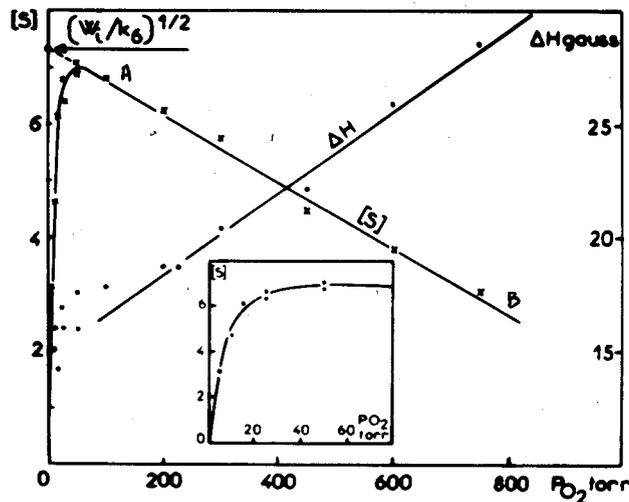


Fig. 13, 14 et 15
Evolution de (S) à l'état stationnaire
ΔH en fonction de $[O_2]$.

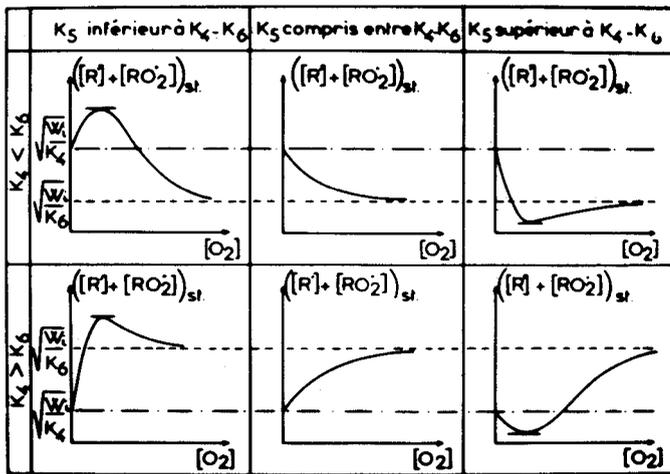


Fig. 16. Evolution théorique de $[(R) + (RO_2)]_{st} = f([O_2])$ suivant k_4, k_5, k_6 .

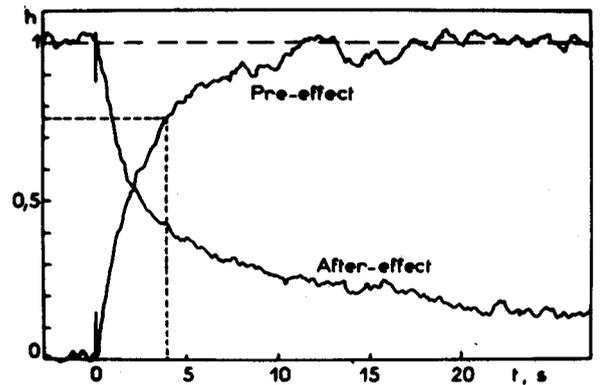


Fig. 17, 18. Evolution de la hauteur h du signal à H constant pendant les "pre- et after-effect" photochimiques.

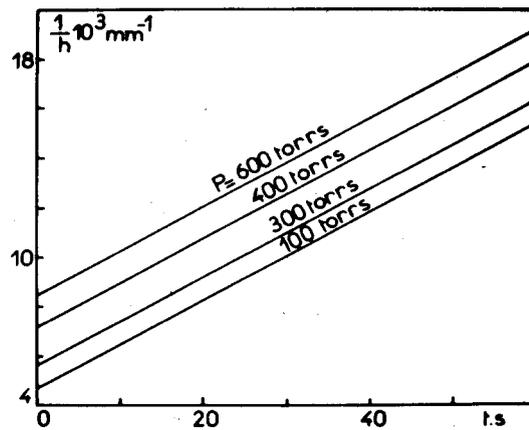


Fig. 19. Evolution de $1/h$ pendant l'"after-effect" à différentes concentrations d'oxygène.



$$\text{quand } (O_2) \longrightarrow 0, ((RO_2^\bullet) + (R^\bullet))_{st.} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_4}}$$

Dérivée par rapport à (O_2) :

$$\frac{d((R^\bullet) + (RO_2^\bullet))_{st.}}{d(O_2)} = 0 \text{ pour } (O_2) = \frac{a_2}{k_1} \frac{k_5 - k_4}{k_5 - k_6}$$

Il faut que (O_2) soit positif ; on peut alors distinguer trois cas suivant les valeurs respectives de k_4, k_5, k_6 (fig. 16).

Nous constatons alors que, qualitativement, pour $k_5 < k_4$ et k_6 , la concentration des radicaux augmente, avant d'atteindre un nouvel état stationnaire, quand la concentration d'oxygène diminue.

Cependant, nous savons que la concentration maximale en RO_2^\bullet est $\sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$ et celle en R^\bullet est $\sqrt{\frac{\omega_i}{k_4}}$. Nous avons, de plus,

$$((R^\bullet) + (RO_2^\bullet))_{max.} < (R^\bullet)_{max.} + (RO_2^\bullet)_{max.}$$

par suite :

$$\beta = \frac{((R^\bullet) + (RO_2^\bullet))_{max.}}{(RO_2^\bullet)_{max.}} < \frac{(R^\bullet)_{max.} + (RO_2^\bullet)_{max.}}{(RO_2^\bullet)_{max.}}$$

$$\beta < \frac{\sqrt{\frac{\omega_i}{k_4}} + \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}}{\sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}} \quad \text{ou} \quad \beta < 1 + \sqrt{\frac{k_6}{k_4}}$$

Les valeurs de k_4 et k_6 déterminées, pour le cumène, dans d'autres expériences $k_4 = 5 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (30) et $k_6 = 3,5 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ conduisent à $\beta = 1,1$.

Cette valeur de β est incompatible avec ce que nous observons expérimentalement : $\beta = 2,3$ (fig. 13).

Nous pouvons même négliger la contribution des radicaux R^* à la concentration totale de spins, en ne considérant désormais que la concentration en radicaux peroxyde. Nous ne devons trouver l'explication du phénomène observé que dans l'évolution de la concentration en radicaux RO_2^* détectée.

2) Nous avons **dit** qu'il existait des analogies étroites entre les phénomènes de chimiluminescence et de R.P.E. : une augmentation d'intensité lumineuse avant le cut-off existe également (fig. 12). Mais, dans ce cas, on a pu expliquer (20) de façon très satisfaisante cette remontée, par le phénomène de quenching de l'oxygène. En chimiluminescence, on observe une émission de lumière, provenant d'espèces dans des états d'énergie excités, proportionnelle à leur concentration. La molécule d'oxygène peut ramener alors l'espèce excitée à un niveau énergétique stable et cela, sans émission de **lumière**. La courbe d'intensité lumineuse suit alors l'équation de Stern-Volmer.

$$I = \frac{I_0}{1 + k \tau_p (O_2)}$$

où I_0 est la valeur extrapolée de I à $(O_2) = 0$, τ_p la durée de vie de l'espèce excitée qui donne lieu à une chimiluminescence et k , la constante de vitesse de quenching, contrôlée ici par la diffusion de l'oxygène.

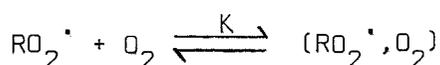
La R.P.E. est une spectroscopie d'absorption et les lois qui la régissent sont donc différentes. En particulier, la puissance absorbée est proportionnelle, non pas à la concentration d'états excités, mais à la différence de population entre les deux niveaux Zeeman.

Nous devons tout d'abord éliminer toute explication par la saturation. En effet, si, sous l'action de l'oxygène, le temps de relaxation spin-réseau T_1 était augmenté à un point tel qu'il y ait saturation de la raie, saturation dont les effets sont identiques à ceux observés, une augmentation de la puissance du klystron, au lieu d'augmenter la puissance absorbée, aurait au contraire, accentué le phénomène, ce que nous n'avons jamais observé expérimentalement.

Il existe un domaine d'études par R.P.E. où l'on rencontre un effet de l'oxygène identique à celui que nous observons : l'étude des espèces paramagnétiques dans les charbons. Au fur et à mesure que l'on augmente la pression

d'oxygène au-dessus d'un échantillon de carbone, la concentration en centres paramagnétiques croît (phénomène I) passe par un maximum pour une pression p_M , fonction décroissante de la température de carbonisation, puis décroît (phénomène II) (31,32) cette évolution étant réversible. On a pu expliquer le phénomène I en faisant intervenir la relaxation par l'oxygène. Par contre, en ce qui concerne le second phénomène, les seules hypothèses, admises par nécessité, attribuent la diminution de centres paramagnétiques à la formation d'une "liaison de covalence lâche" entre les centres paramagnétiques et l'oxygène (3,31) ; d'autres solutions ont pu être avancées en relation avec des phénomènes de diffusion dans le solide (33).

En ce qui **nous concerne**, nous sommes obligés pour l'instant d'admettre une interprétation chimique. Il se formerait une liaison entre les radicaux RO_2^* et les molécules d'oxygène, suffisamment faible pour ne pas modifier la cinétique d'oxydation.



Si K est la constante d'équilibre, la concentration de spin N est alors égale à :

$$N = \frac{(RO_2^*)_0}{1 + K(O_2)}$$

où $(RO_2^*)_0$ est la concentration en RO_2^* sans effet de l'oxygène, c'est-à-dire que :

$$(RO_2^*)_0 = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$$

Si l'on considère que la valeur de la concentration d'oxygène est suffisamment faible pour $K(O_2) \ll 1$, nous obtenons :

$$N \simeq (RO_2^*)_0 (1 - K(O_2))$$

ce qui correspond à la variation linéaire de N avec (O_2) observée expérimentalement (fig. 13).

Quand on mesure la concentration des radicaux peroxy dans le domaine des fortes concentrations d'oxygène, la valeur obtenue est toujours inférieure à la valeur réelle égale à $\sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$. Nous pouvons, de cette façon, expliquer certains résultats expérimentaux obtenus par LEBEDEV, SHLYAPINTOKH et coll. (22). Ils ont mesuré le rapport $(RO_2^*)_{\text{calculé}} / (RO_2^*)_{\text{mesuré par R.P.E.}}$; ce rapport est toujours compris entre 1 et 2 et sa valeur moyenne nettement supérieure à l'unité. Ils ont attribué cette dispersion à différentes erreurs d'expérience. Nous pensons maintenant que la valeur exacte de la concentration en $(RO_2^*)_{\text{max}}$ ne peut être obtenue qu'en extrapolant la droite AB à $(O_2) = 0$, comme le montre la figure 13.

4° - Etude des "Pre- et after-effect" photochimiques

Avec une initiation photochimique, nous pouvons passer, à tout instant, d'une vitesse d'initiation nulle à une vitesse d'initiation constante, et inversement, en utilisant un obturateur photographique intercalé entre la source de radiation UV et le milieu réactionnel. Nous avons ainsi étudié l'établissement (pre-effect) ou la disparition (after-effect) d'un état stationnaire. Pendant toute l'expérience, la concentration d'oxygène dans le milieu est constante.

a) Pre-effect (fig. 17)

Si nous nous plaçons dans le domaine des fortes concentrations d'oxygène, l'établissement d'un état stationnaire en radicaux RO_2^* suit l'équation différentielle :

$$\frac{d(RO_2^*)}{dt} = \omega_i - k_6 (RO_2^*)^2$$

dont la résolution donne l'évolution de (RO_2^*) en fonction du temps :

$$(RO_2^*) = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}} \operatorname{th}(t \sqrt{\omega_i k_6})$$

La durée de vie du centre actif RO_2^* à l'état stationnaire est égale à :

$$\Delta\tau_{RO_2^{\cdot}} = \frac{(RO_2^{\cdot})}{k_6 (RO_2^{\cdot})^2} = \frac{1}{k_6 (RO_2^{\cdot})} = \frac{1}{\sqrt{\omega_i k_6}}$$

Le temps pour atteindre l'état stationnaire qui théoriquement est ∞ est en fait déterminé par le produit $\omega_i k_6$, c'est-à-dire fonction de la vitesse d'initiation des chaînes. Pour caractériser ce temps, appelé également période d'induction, nous pouvons prendre comme critère le temps $t = \Delta\tau_{RO_2^{\cdot}}$. En effet dans ce cas :

$$(RO_2^{\cdot}) = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}} \operatorname{th} 1 \quad \frac{(RO_2^{\cdot})}{(RO_2^{\cdot})_{st}} = 0,76$$

On obtient ainsi, à partir des courbes expérimentales (fig. 17), une période d'induction de l'ordre de **5** secondes, pas du tout négligeable, et, comme on le voit, très facilement accessible à l'expérience. Par contre, avec une vitesse d'initiation plus faible, ou dans le cas d'une rupture linéaire des centres actifs, la période d'induction serait considérablement réduite (34), c'est le cas de la plupart des réactions d'oxydation en phase gazeuse.

b) After-effect (fig. 18)

Cette fois, à concentration d'oxygène constante, nous arrêtons brusquement l'initiation. La disparition de l'état stationnaire pour RO_2^{\cdot} suit alors l'équation différentielle :

$$\frac{d(RO_2^{\cdot})}{dt} = -k_6 (RO_2^{\cdot})^2$$

qui, par intégration, donne :

$$\frac{(RO_2^{\cdot})_{st}}{(RO_2^{\cdot})} = 1 + k_6 (RO_2^{\cdot})_{st} t$$

ou puisque $(RO_2^{\cdot})_{st} = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$, $\frac{(RO_2^{\cdot})_{st}}{(RO_2^{\cdot})} = 1 + \sqrt{\omega_i k_6} t$

Donc, en traçant $\frac{(RO_2^*)_{st}}{(RO_2^*)}$ en fonction du temps, nous devons obtenir une

droite de pente égale à $\sqrt{\omega_1 k_6}$. C'est une méthode qui a été utilisée en chimiluminescence pour déterminer la constante de vitesse k_6 (17).

Il était intéressant de suivre l'évolution de l'after-effect pendant le cut-off, ou à des concentrations stationnaires d'oxygène différentes. En effet, jusqu'à présent, nous avons considéré, dans cette étude des effets photochimiques, un milieu riche en oxygène et où n'intervenaient cinétiquement que des radicaux peroxy.

Si, pendant le cut-off, et surtout pendant l'augmentation du signal R.P.E. qui précède la chute brutale en concentration radicalaire, les radicaux alcoyle interviennent, ils doivent modifier les équations d'after-effect. Nous avons suivi l'évolution de $1/(spin)$ en fonction du temps. Pendant tout le cut-off ou jusqu'à des concentrations d'oxygène qui nous ont permis d'utiliser numériquement les courbes d'after-effect, nous obtenons un faisceau de droites parallèles (fig. 19). Cette expérience confirme, s'il est encore besoin de le faire, que seuls les radicaux intervenant dans nos mesures de R.P.E. sont des radicaux RO_2^* .

E - Calcul analogique.

Le mécanisme d'oxydation en phase liquide est particulièrement bien adapté à une étude sur calculateur analogique : il est le type même d'une réaction en chaîne, à centres actifs alternants avec rupture quadratique des centres actifs, et comporte un nombre d'étapes élémentaires compatibles avec les performances du calculateur utilisé, l'Analac A 110. Ce travail effectué en collaboration avec A. PERCHE et A. PEREZ (35) fait suite à une série d'études de schémas réactionnels théoriques réalisés au laboratoire et présente l'avantage de pouvoir être comparé avec nos résultats expérimentaux obtenus par R.P.E..

1° - Chaîne linéaire .

Après avoir établi l'état stationnaire à concentration d'oxygène constante (pre-effect) (fig. 20), nous étudions successivement :

- l'évolution à ω_1 constante et consommation de O_2 (cut-off) fig. 21
- l'évolution à ω_1 nulle, et (O_2) constante (after-effect) fig. 22
- l'évolution à ω_1 nulle, et consommation de O_2 (after-effect pendant le cut-off) fig. 22.

La concentration d'oxygène est prise égale à environ 10^{-5} mole. l^{-1} , soit cent fois plus faible que dans une solution saturée.

a) Pre-effect (fig. 20)

La concentration en RO_2^{\cdot} à l'état stationnaire voisine de $3 \cdot 10^{-5}$ mole. l^{-1} est environ cent fois supérieure à celle de radicaux alcoyle, ce qui confirme le fait que RO_2^{\cdot} joue un rôle prépondérant jusqu'à des concentrations très faibles en oxygène.

D'autre part, les radicaux alcoyle atteignent une concentration stationnaire beaucoup plus rapidement que les radicaux RO_2^{\cdot} .

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. p:35) la période d'induction peut être caractérisée par la durée de vie des radicaux à l'état stationnaire. Nous pouvons alors évaluer le temps pour que les radicaux R^{\bullet} atteignent une concentration stationnaire. Nous avons en effet :

$$\Delta\tau_{R^{\bullet}} = \frac{(R^{\bullet})}{\left(\frac{d(R^{\bullet})}{dt}\right)_{\text{disparition}}} = \frac{1}{k_4(R^{\bullet}) + k_5(RO_2^{\bullet})}$$

La concentration de R^{\bullet} est négligeable devant celle de RO_2^{\bullet} par conséquent pour $k_5 = 5 \cdot 10^5$ et $k_6 = 5 \cdot 10^6$ ($l \cdot mole^{-1} \cdot sec^{-1}$)

$$\Delta\tau_{R^{\bullet}} \approx \frac{1}{k_5(RO_2^{\bullet})} \approx 0,1 \text{ sec}$$

De même nous avons :

$$\Delta\tau_{RO_2^{\bullet}} \approx \frac{1}{k_6(RO_2^{\bullet})} \quad \frac{\Delta\tau_{RO_2^{\bullet}}}{\Delta\tau_{R^{\bullet}}} \approx \frac{k_5}{k_6} \approx 16,5$$

b) Le cut-off (fig. 21)

Bien que la concentration initiale en oxygène soit faible, la vitesse de disparition de celui-ci pendant presque tout le phénomène du cut-off est constante ; nous nous trouvons encore dans le domaine des "fortes" concentrations d'oxygène.

Nous constatons que le radical R^{\bullet} atteint un nouvel état d'équilibre égal à $\sqrt{\frac{w_i}{k_4}}$, mais, en réalité, l'initiation par l'A.I.B.N. s'arrête quand il n'y a plus d'oxygène, et par conséquent les radicaux R^{\bullet} disparaissent également. C'est ce que nous avons voulu montrer sur la figure 23 en prenant une vitesse d'initiation proportionnelle à (O_2) .

c) After-effect (fig. 22)

Nous avons tracé l'évolution de la concentration des radicaux R^\cdot et RO_2^\cdot et de l'oxygène pendant l'after-effect soit en laissant l'oxygène se consommer (after-effect pendant le cut-off), soit à concentration d'oxygène constante. Nous remarquons qu'à faible concentration initiale en oxygène, la consommation de celui-ci pendant l'after-effect modifie considérablement l'évolution des concentrations en centres actifs.

2° - Chaîne ramifiée.

Au mécanisme en chaîne linéaire considéré jusque maintenant, nous avons adjoint deux réactions de ramification simplifiées :



avec la même constante de vitesse k_3 .

Ces simplifications nous sont imposées par la taille du calculateur. Notre but n'est pas d'étudier l'oxydation en chaîne ramifiée des hydrocarbures en phase liquide, mais plutôt d'introduire dans une réaction en chaîne linéaire, (suite à un mémoire (36) développant les analogies existant entre les phénomènes de cut-off et de pic **d'arrêt** observés l'un en phase liquide, l'autre en phase gazeuse.), deux agents de **ramification**, l'un formé dans l'étape de propagation (ROOH), et l'autre pendant une étape de rupture (ROOR).

Nous montrons sur la figure 24 l'évolution des espèces en présence en ne **partant pas** d'un état stationnaire, et sans réaction de ramification. Les deux peroxydes s'accumulent, ROOH dès le début de la réaction et ROOR quand l'oxygène est fortement consommé. C'est ce qui se produit en phase liquide à basse température pendant la réaction et le cut-off. Si la **ramification** est effective, c'est-à-dire si les peroxydes se décomposent, on peut s'attendre à ce que la réaction de ramification par le peroxyde double prenne de l'importance en fin de réaction. En effet la réaction de rupture de chaîne précédente

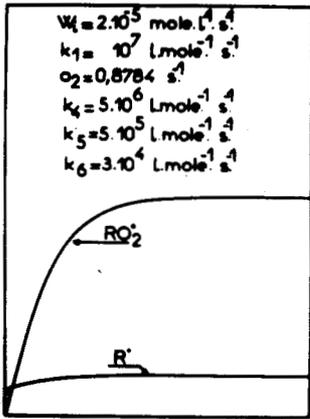


Fig. 20
"Pre-effect"

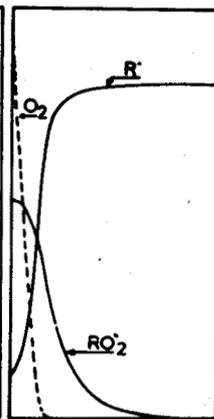


Fig. 21
"Cut-off"

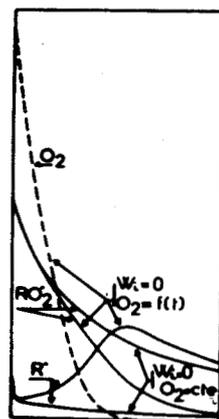


Fig. 22
"After-effect"

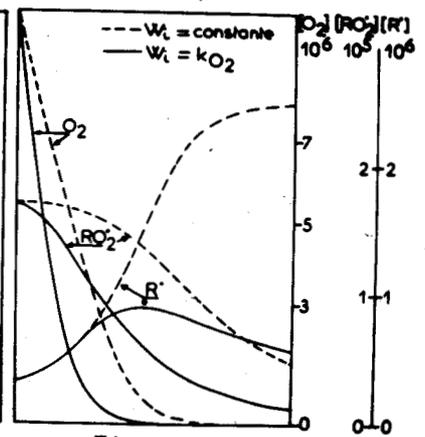


Fig. 23
"Cut-off"

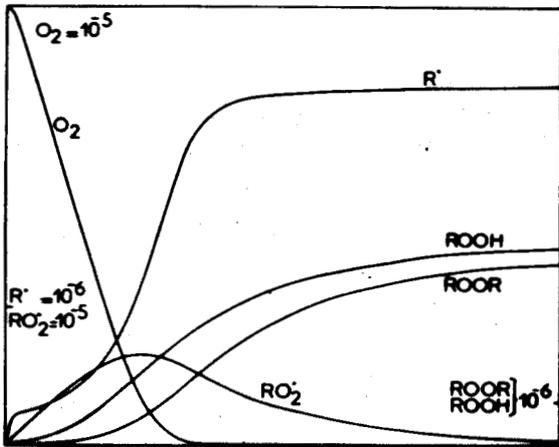


Fig. 24. Evolution de la réaction sans état stationnaire et sans ramification

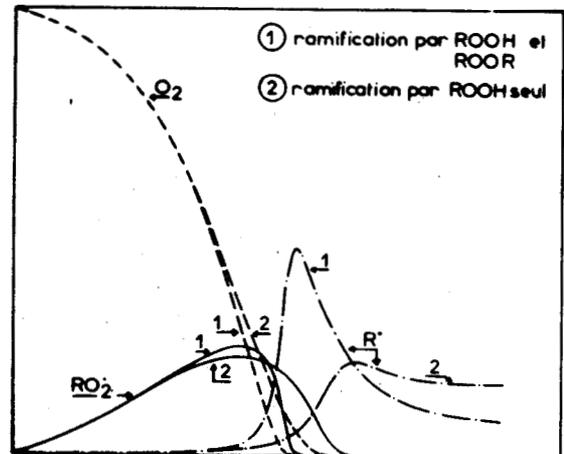


Fig. 25. Evolution de la réaction sans état stationnaire et avec ramification

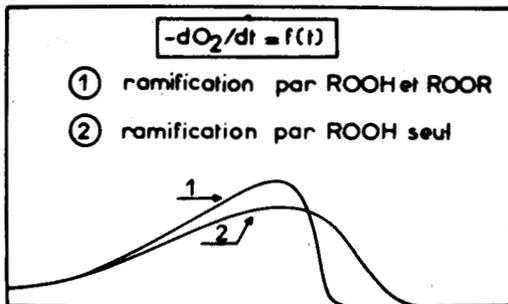


Fig. 26

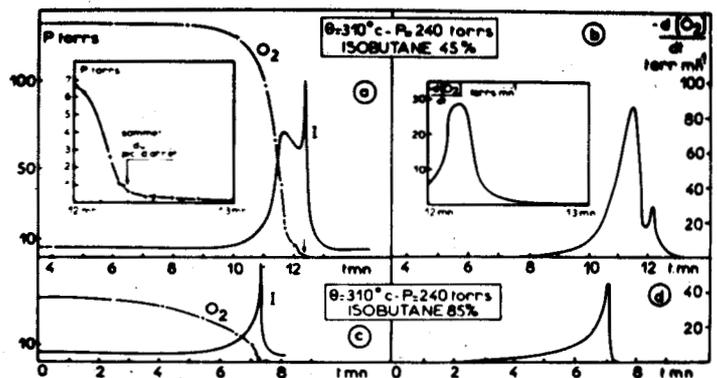


Fig. 27. Pic d'arrêt de l'oxydation de l'isobutane en phase gazeuse (37).

$(R^{\cdot} + RO_2^{\cdot})$, devient en fait une réaction de ramification indirecte qui pourrait expliquer (36) l'accélération de la réaction, associée au pic d'arrêt.

Pour nous rapprocher le plus possible des conditions expérimentales de l'oxydation en phase gazeuse, nous avons diminué la vitesse d'initiation et donné ainsi plus d'importance à la ramification ($\omega_1 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ mole. l⁻¹. sec⁻¹ et $k_3 = 1$ sec⁻¹). Sur la figure 25 est représentée l'évolution de la concentration radicalaire dans deux cas : ramification par ROOH seul, et ramification par ROOH et ROOR. L'évolution de (R^{\cdot}) en particulier est considérablement modifiée en fin de réaction.

Pour caractériser l'évolution globale de la réaction, nous avons tracé la vitesse (ω) de la réaction définie par la vitesse de consommation de l'oxygène ($\omega = -d(O_2)/dt$). Nous constatons (fig. 26) que la ramification par ROOR entraîne une augmentation de la vitesse de réaction qui s'annule brutalement en fin de réaction.

Ces résultats intéressants sont à rapprocher des faits expérimentaux observés (37) dans l'oxydation de l'isobutane en phase gazeuse. Pour un mélange initial à 45% en isobutane à une pression de 240 torrs et à 310°C on constate en effet, pour des concentrations très faibles en oxygène (37), (fig. 27-a et c) en plus d'une augmentation de l'intensité lumineuse I, une accélération de la consommation de l'oxygène au moment du pic d'arrêt. Cette accélération tend rapidement vers zéro par suite de la disparition quasi-totale de l'oxygène. Nous remarquons alors une similitude entre la courbe d'intensité lumineuse I (fig. 27-a), celle de vitesse de consommation de O_2 (fig. 27-b) et celle obtenue par simulation (fig. 26,1). Cette similitude est encore plus caractéristique (fig. 27-c, 27-d et 26,1), lorsqu'on part d'un mélange initial isobutane - oxygène moins riche en oxygène (zone de superposition réaction lente-pic d'arrêt) qui se rapproche beaucoup plus du modèle théorique étudié.

CONCLUSION.

Dans cette étude de l'oxydation en phase liquide du cumène par R.P.E. nous avons mis en évidence le rôle prépondérant du radical **cumyl**peroxyde, même à très faible concentration d'oxygène. Ce résultat est lié à la réaction de propagation $R' + O_2 \longrightarrow RO_2'$ beaucoup plus rapide que l'étape $RO_2' + RH \longrightarrow ROOH + R'$.

Pour préciser le domaine des faibles concentrations en oxygène, nous avons étudié l'évolution de la concentration de spin pendant le cut-off, c'est-à-dire en fonction du temps, après arrêt de l'alimentation en oxygène, et en fonction de la concentration stationnaire d'oxygène. D'autre part, l'étude des effets photochimiques a permis de préciser ce domaine paramétrique d'oxydation.

Nous avons également mis en évidence le rôle très important de l'oxygène au point de vue spectroscopique. A concentration égale de radicaux peroxyde, dans le domaine des fortes concentrations d'oxygène ($RO_2' = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$), il y a relation linéaire entre la concentration de spin détectée et la concentration d'oxygène. La formation d'un complexe " RO_2-O_2 ", en équilibre avec RO_2' , pourrait expliquer ce phénomène. Pour déterminer la concentration réelle en radicaux RO_2' à forte concentration d'oxygène ($RO_2' = \sqrt{\frac{\omega_i}{k_6}}$), nous en avons déduit qu'il **fallait extrapoler** la droite, concentration de spin en fonction de (O_2) , à $(O_2) = 0$.

De plus, l'étude de schémas théoriques sur calculateur analogique nous a permis, en introduisant deux agents de ramification, l'un formé dans l'étape de propagation, l'autre dans l'étape de rupture, de passer progressivement d'un mécanisme de réactions en chaînes linéaires à un mécanisme en chaînes ramifiées et de préciser les analogies existant entre les phénomènes de cut-off et du pic d'arrêt.

III - OXYDATION EN PHASE GAZEUSE

A - Résonance paramagnétique électronique.

Pour étudier l'oxydation en phase gazeuse par R.P.E., nous pouvons analyser, comme nous allons le montrer, soit une phase gazeuse, soit une phase solide amorphe. Dans les deux cas, examinons les caractéristiques des spectres obtenus et les problèmes posés.

1° - Phase gazeuse.

L'étude des spectres R.P.E. en phase gazeuse est de deux ordres :

- théorie du couplage dans les molécules paramagnétiques
- chimie de la phase gazeuse comprenant des intermédiaires réactifs paramagnétiques.

Les spectres des molécules paramagnétiques en phase gazeuse sont, en général, plus complexes que les spectres en phase solide ou liquide. On est obligé de faire intervenir les couplages entre les différents moments angulaires de la molécule, ce qui a permis d'ailleurs d'en étoffer la théorie. Dans notre cas, nous avons simplement mis en évidence, dans certaines conditions, quelques raies très fines de l'oxygène.

L'étude in situ des espèces intermédiaires réactives paramagnétiques permet des mesures quantitatives de vitesses de réaction et de coefficients de diffusion, mais les problèmes posés par la détection, limitent considérablement l'utilisation de cette méthode.

2° - Phase solide.

Deux types d'interaction interviennent dans la structure des spectres de solides :

- une interaction isotropique, c'est-à-dire indépendante de la direction: c'est la structure hyperfine dont on a déjà parlé (p. 8)

- et une interaction anisotropique, c'est-à-dire dépendant de l'orientation de l'espèce paramagnétique par rapport au champ magnétique. Cette interaction, de type dipole - dipole, constitue la structure fine du spectre.

Cette structure fine anisotropique, plus ou moins prononcée est caractéristique des spectres obtenus en phase solide. C'est le cas des radicaux dont l'électron célibataire est peu délocalisé, tel que $X - S^{\bullet}$ et $X - O - O^{\bullet}$; on remarque en effet que l'augmentation du couplage spin - orbite provoque l'anisotropie du facteur g (le champ électrique cristallin affecte le spin par l'intermédiaire du couplage spin - orbite et rend le facteur de **splitting** anisotrope).

Dans le cas de poudres polycristallines ou de systèmes orientés au hasard, l'anisotropie du facteur g provoque une distorsion des raies du spectre. Dans le cas d'une symétrie axiale, cas qui nous intéresse ici, nous avons :

$$\bar{g} = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$$

On définit ainsi g_{\perp} et g_{\parallel} comme étant les valeurs de g quand l'orientation est respectivement perpendiculaire ou parallèle au champ polarisant dans le cas d'un monocristal.

La difficulté, dans l'étude d'un spectre présentant une anisotropie, est la détermination des valeurs H_{\parallel} et H_{\perp} correspondant à g_{\parallel} et g_{\perp} . La méthode consiste le plus souvent, à simuler le spectre R.P.E. du composé paramagnétique et d'ajuster H_{\parallel} et H_{\perp} de telle façon que les spectres, théorique et expérimental, coïncident (38,39). Cette méthode ne peut être qu'approximative quand on connaît le nombre de paramètres dont dépend la forme du spectre d'une espèce paramagnétique.

B - Etude par R.P.E. des réactions d'oxydation en phase gazeuse.

Quand on étudie une réaction en phase gazeuse par R.P.E., deux conditions doivent être respectées :

- une concentration suffisante en radicaux (sensibilité de l'appareil)
- une bonne résolution

Ces deux points conditionnent la technique d'observation.
Trois méthodes sont utilisées assez couramment.

1° - In situ.

Les espèces radicalaires **formées sont** étudiées dans la cavité R.P.E., soit immédiatement placée après le réacteur, soit entourant complètement celui-ci. La pression de gaz doit être faible (< 10 torrs), sauf exceptions (40), et la concentration radicalaire importante. On voit donc que les réactions étudiées par cette méthode doivent répondre à des caractéristiques, paramétriques et réactionnelles, assez **strictes**.
Dans le domaine de l'oxydation radicalaire, on a pu étudier par cette méthode des flammes de basse pression (F.B.P.).

a) F.B.P. de H_2 (41)

Dans le domaine de la péninsule, juste au-dessus de la première limite, on a pu mettre en évidence des atomes d'hydrogène (42,43,44,45), puis d'oxygène (46) et enfin le radical $\cdot OH$ (47) en prenant un réacteur épousant exactement l'intérieur de la cavité. Une étude systématique, en fonction de différents paramètres, a permis le calcul de constantes de vitesse (48,49) et a montré la validité du principe des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV: en effet ces mesures indiquent que la concentration des atomes H **est** de loin supérieure à celle des autres espèces $\cdot OH$ et O, **tout** au moins pour des concentrations en oxygène du mélange initial pas trop élevées.

b) F.B.P. des systèmes $CO-O_2 + x H_2$ (41)

Ces systèmes ont été étudiés conjointement avec la flamme raréfiée de l'hydrogène, avec mises en évidence des atomes H \cdot (50), O \cdot (51) et du radical $\cdot OH$ (52), suivies de la détermination de constantes de vitesse (52,53).

c) F.B.P. d'autres composés (41)

Dans le cas de l'oxydation des composés soufrés, les espèces suivantes ont été détectées :

- SO^\bullet et O dans la combustion du S (54)
- O dans celle de CS_2
- $\text{H}^\bullet, \text{O}$ (56) puis SO^\bullet et OH^\bullet (57) dans celle de H_2S .

2° - Piégeage :

Quand la concentration des radicaux, formés dans une réaction à basse pression, est faible et n'est plus détectable en phase gazeuse par R.P.E., on utilise une méthode de piégeage. Les produits de la réaction viennent se congeler, à la sortie du réacteur, sur un doigt contenant de l'azote liquide.

Bien que l'étude spectroscopique ait lieu en phase solide, la pression de gaz doit être faible (< 20 torrs) pour des raisons d'isolement thermique de la matrice piégée.

Les études réalisées grâce à cette méthode comprennent également les F.B.P. mais surtout les réactions lentes de basse pression. Signalons les travaux suivants :

a) F.B.P. de H_2 et C_2H_2 (58) avec mise en évidence des **atomes** H^\bullet et des radicaux R^\bullet sous la forme HO_2^\bullet et RO_2^\bullet dans la matrice.

b) Oxydations photosensibilisées par les vapeurs de mercure, à température ordinaire, de l'hydrogène, des hydrocarbures saturés, et du benzène (59,60, 61,62)

c) Réactions lentes de basse pression : Oxydation de l'hydrogène en dessous de la première limite et oxydation de l'éthane à basse pression (63).

3° - Trou sonique.

Quand la réaction en phase gazeuse se produit à une pression de l'ordre de 760 torrs et que la concentration radicalaire est très importante, une faible partie du mélange réactionnel est soutirée par une microfuite qui assure une décompression rapide des produits et l'arrêt immédiat de la réaction. On peut ainsi analyser, par R.P.E. en phase gazeuse, une partie du mélange réactionnel à très faible pression (< 1 torr).

Dans la combustion, seules les flammes normales d'hydrocarbures peuvent être étudiées par cette méthode (64).

4° - Microfuite et piégeage.

Cette méthode, combinant les avantages du piégeage et du trou sonique, permet d'analyser par R.P.E. des réactions dans des domaines paramétriques très divers et pour des concentrations radicalaires relativement basses. C'est par ailleurs la seule méthode permettant d'étudier les radicaux polyatomiques qui possèdent de nombreux niveaux de rotation et donnent des raies multiples qui se traduisent par un spectre large, même à basse pression, et finalement par l'impossibilité de les mettre en évidence en phase gazeuse.

Nous avons développé cette technique, indépendamment des travaux effectués à la même époque, sous la direction du Professeur A.B. NALBANDYAN (65) au laboratoire de Physique Chimique de l'Académie des Sciences de la R.S.S. d'Arménie à Erevan (66). Rappelons ici les recherches les plus importantes effectuées en **U.R.S.S.** grâce à cette méthode :

- l'étude de l'oxydation de l'hydrogène entre la deuxième et la troisième limite, qui a permis de mettre en évidence l'importance du radical HO_2^{\cdot} dans le mécanisme correspondant à ce domaine paramétrique (67,68).

- l'étude de l'oxydation lente du formaldéhyde (69) et de la destruction sur diverses parois des radicaux HO_2^{\cdot} ainsi formés (70).

C - Méthode expérimentale (71)

1° - Principe de la méthode.

La réaction étant conduite, en système dynamique, à la pression atmosphérique, une fraction du milieu réactionnel de l'ordre de 1% est soutirée par l'intermédiaire d'une microfuite dans un compartiment basse pression. Ce soutirage n'entraînant aucune perturbation de la réaction, nous pouvons décomposer notre dispositif en deux parties :

- un compartiment basse pression ($\approx 10^{-1}$ torr) où le flux réactionnel issu de la microfuite est piégé sur un doigt refroidi par de l'azote liquide.

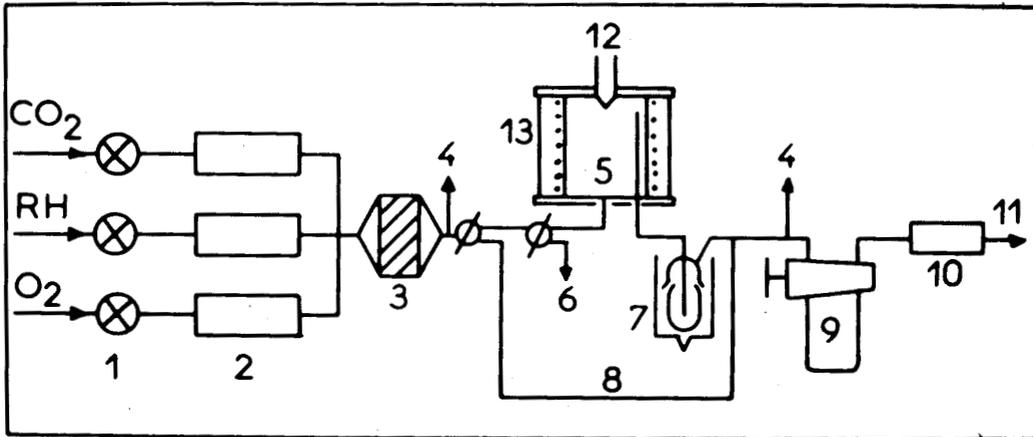


Fig. 28 - Compartiment haute pression
 1- Vannes. 2- Rotamètres. 3- Mélangeur. 4- Doseur à O_2 . 5- Réacteur. 6- Vide. 7- Piège à $-80^\circ C$. 8- Circuit extérieur. 9- Boucle d'échantillonnage. 10- Débitmètre à bulle. 11- Atmosphère. 12- Compartiment basse pression. 13 - Four.

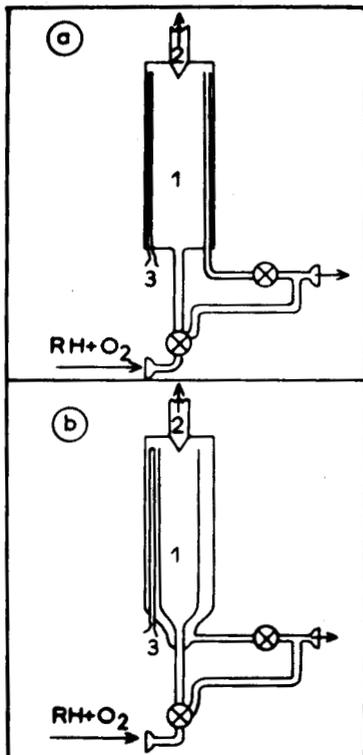


Fig. 29

- a) Réacteur en pyrex de 70 cc
- b) Réacteur en quartz de 30 cc à symétrie de révolution
- 1- Réacteur. 2- Comp. B.P.
- 3- T.C. Chromel-Alumel.

- un compartiment haute pression (pression atmosphérique) dans lequel a lieu la réaction.

2° - Compartiment haute pression.

Nous utilisons un appareillage classique d'étude des réactions en système dynamique (fig. 28) qui nécessite :

- un réglage fin des débits par des vannes à aiguilles (HOKE)
- la mesure des débits partiels par des rotamètres (BROOKS) et du débit global par un débitmètre à bulle.

Deux types de réacteurs ont été retenus : l'un en pyrex (fig. 29a) de 70 cc pour l'étude des réactions lentes, l'autre en silice (fig. 29b) de 30 cc, à symétrie de révolution mieux adapté que le premier pour stabiliser des flammes froides.

La concentration en oxygène du mélange est déterminée, avant et après réaction, par un analyseur polarographique BECKMANN. Les produits réactionnels piégés à -80°C sont analysés par polarographie pour déterminer les concentrations en formaldéhyde et en peroxyde d'hydrogène, dans le cas du méthane. Les produits non piégés à cette température sont analysés par chromatographie.

3° - Compartiment basse pression (fig.30)

Il se compose d'une microfuite de 20 à 100 μ , d'un dewar muni d'un doigt en silice pouvant contenir de l'azote liquide. L'extrémité du doigt se trouve exactement au centre de la cavité R.P.E.

Examinons successivement les caractéristiques des différents éléments constituant le compartiment basse pression.

a) La fuite :

Elle peut être pratiquée par une décharge électrique ou mieux encore, contrôlée par étirement et rétrécissement sous microscope à l'aide d'un micro-brûleur.

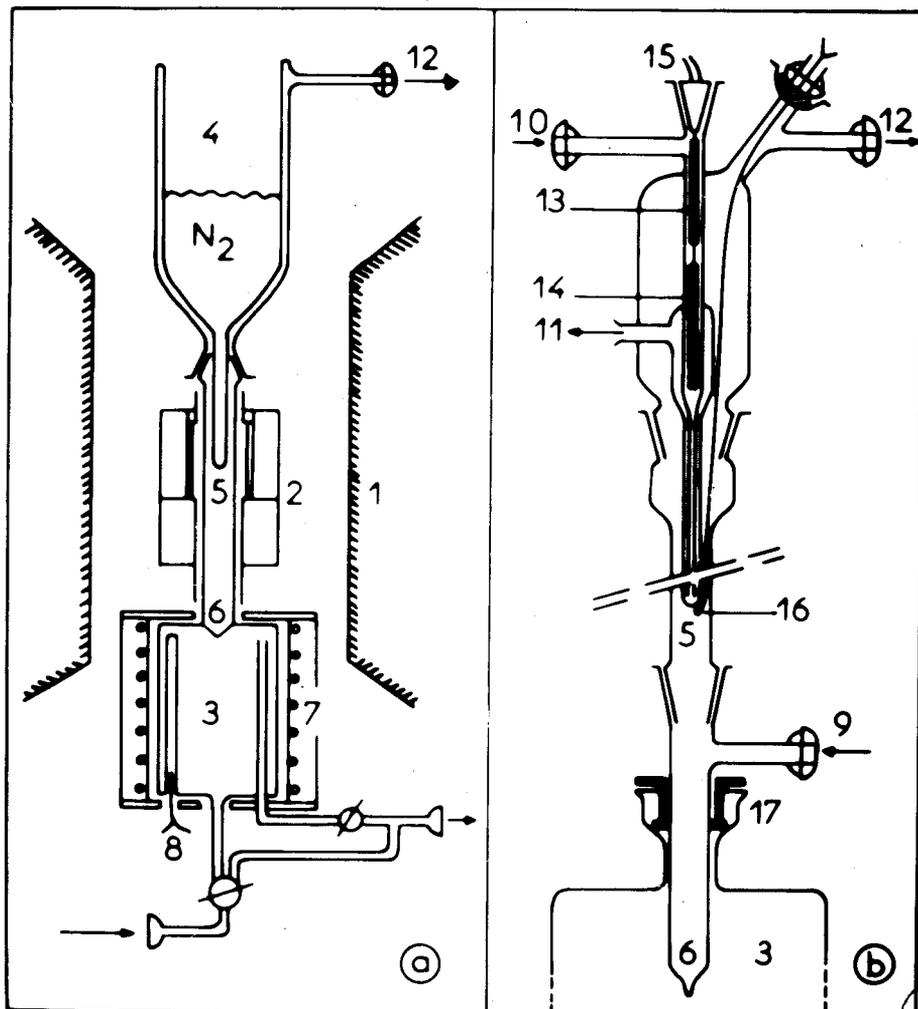
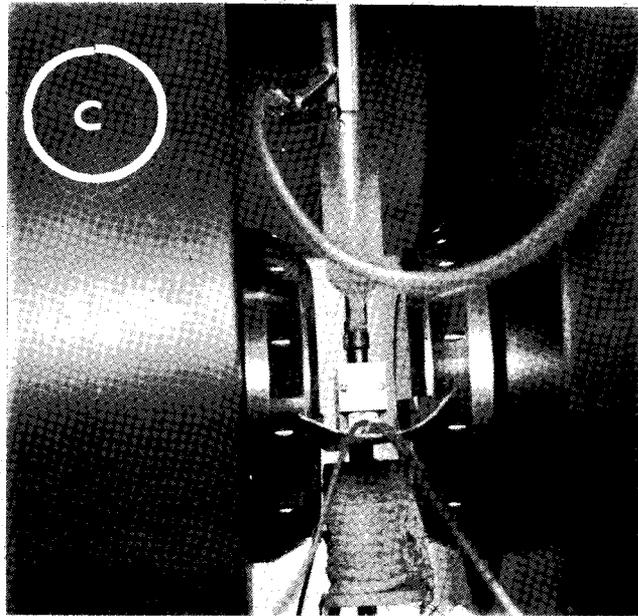


Fig. 30 Compartiment basse pression

- 1 - Electro-aimant-2- Cavité R.P.E. -3- Réacteur - 4-Dewar -5-Doigt froid
- 6- Microfuite -7- Four -8- T.C. Chromel-Alumel. -9- Matrice artificielle
- 10 et 11- N_2 gazeux refroidi -12- vide - 13 - Résistance -14-Thermistance
- 15-Système de régulation- 16-T.C. Cu-Constantan - 17-Passage "Torion".



Dans le premier cas, les radicaux contenus dans le flux gazeux traversant cette "fuite", seront soumis à des chocs destructifs à la paroi beaucoup plus nombreux que dans le second cas. Or, si nous classons les radicaux selon leur plus grande sensibilité à se rompre aux parois, nous arrivons au résultat suivant : $\cdot\text{OH}$, O , $\text{H}\cdot$, $\text{R}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$. A la limite, on peut espérer construire des sondes sélectives et définir des **conditions** particulières pour obtenir tel ou tel radical.

D'autre part, la forme même de la microsonde a son importance. Pour la fabrication par étirement et rétrécissement (72), nous devons respecter un angle d'ouverture d'environ 15° qui permet la meilleure décompression et donc le meilleur refroidissement instantané des produits de réaction. La sonde arrête donc l'évolution de la réaction, à la fois par décompression et refroidissement.

b) La matrice :

Les radicaux sont piégés, sur le doigt froid, à la température de l'azote liquide, dans la matrice des réactifs et des produits de réaction. La principale caractéristique d'un bon piégeage est une dépendance linéaire de la quantité de radicaux piégés avec le temps de piégeage.

La matrice doit de plus être inerte et reproductible. Dans le cas d'un degré d'avancement important de la réaction d'oxydation, les produits sont formés essentiellement d'eau et d'anhydride carbonique. C'est pourquoi nous utilisons une matrice artificielle, constituée de CO_2 introduit initialement dans le mélange réactionnel (10% de la pression totale). Nous avons remarqué que cette matrice améliore de façon notable le coefficient de piégeage des radicaux (d'environ dix fois dans l'oxydation du méthane) et rend le piégeage linéaire avec le temps (fig. 31) après une courte période d'induction due au refroidissement du doigt quand on met l'azote liquide dans le dewar.

La nature de la matrice peut également avoir un rôle sur la forme de la raie observée. Pour mettre en évidence ce phénomène nous avons employé des matrices artificielles en introduisant séparément après la **microfuite** les produits susceptibles de constituer cette matrice dans le cas général (hydrocarbure, aldéhydes, peroxyde, H_2O , CO_2). Pour une réaction donnée (oxydation du méthane) et dans des conditions paramétriques rigoureusement définies nous avons observé les résultats suivants :

- le propane a un coefficient de piégeage faible
- l'anhydride carbonique ajouté après la microfuite, ou préalablement dans le mélange, conduit à une forme de raie identique et très caractéristique.
- l'eau et les peroxydes donnent un même type de spectre
- les aldéhydes (acétaldéhyde et butyraldéhyde) engendrent un spectre analogue à celui obtenu sans matrice artificielle.
- le pentane donne une matrice de transition entre l'anhydride carbonique et les autres.

Ces constatations rendent compte de la difficulté d'interprétation des spectres obtenus. Dans le même ordre d'idées, la température de piégeage doit influencer sur les caractéristiques physiques de la matrice solide.

c) Le temps de vol des radicaux Δt entre la microfuite et le **doigt** froid doit être évidemment inférieur à la durée de vie $\Delta \tau$ des radicaux dans les conditions expérimentales (basse pression, température ambiante) si l'on veut observer un spectre.

Evaluons donc Δt et $\Delta \tau$.

Evaluation de Δt .

Pour étalonner notre dispositif nous avons déterminé, par piégeage et détente dans un volume connu, le débit molaire D de CO_2 passant par la microfuite dans les conditions de l'expérience. Notons au passage que ce débit est fonction de la température à laquelle est conduite la réaction par suite de la dilatation qui modifie le diamètre du trou (dans les mêmes conditions, ce débit est diminué par **3** quand on passe de la température ordinaire à 450°C).

$$D = 2.10^{-5} \text{ mole.min}^{-1}$$

Ramené à la pression atmosphérique, ceci correspond à un débit volumique de $0,45 \text{ cc.min}^{-1}$ et dans les conditions de l'expérience (10^{-1} torr) à $3,41.\text{min}^{-1}$

Le temps de vol Δt des particules entre la microfuite et le doigt froid s'exprime, si V est le volume compris entre la microfuite et le doigt froid et d , le débit volumique dans les conditions de l'expérience, par :



$$\Delta t = \frac{V}{d}$$

En introduisant le volume molaire V_0 de CO_2 dans les conditions de l'expérience nous avons $d = V_0 \times D$ ou encore $d = D \frac{RT}{P}$ et par suite :

$$\Delta t = V \frac{1}{RT} \frac{P}{D}$$

Evaluation de $\Delta \tau$.

Différentes réactions sont susceptibles de se produire pendant le temps de vol des radicaux. Nous pouvons avoir des réactions d'ordre 1 du type $X^* \xrightarrow{k_1}$ et des réactions d'ordre 2 du type $X^* + A \xrightarrow{k_2}$. La durée de vie $\Delta \tau$ du radical X^* est alors dans chaque cas :

$$\Delta \tau_1 = \frac{1}{k_1}$$

$$\Delta \tau_2 = \frac{1}{k_2(A)}$$

Nous considèrerons en première approximation que les facteurs préexponentiels sont égaux pour toutes les réactions du même ordre, et voisin de 10^{13} sec^{-1} dans le cas d'une réaction du premier ordre, de $10^{11} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ dans le cas d'une réaction du second **ordre**. De même la concentration (A) sera assimilée à $\frac{P}{RT}$ où p est la pression totale du compartiment basse pression.

$$k_1 = 10^{13} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 10^{11} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

En définitive, de nombreux paramètres peuvent agir sur les valeurs de Δt et $\Delta \tau$: la température T, la pression p, du compartiment basse pression, **le volume V** compris la microfuite et le doigt froid ainsi que le débit molaire **D** qui est essentiellement déterminé par la forme et la taille de la microfuite.

Nous avons tracé, selon les lois de variation suivantes, $\log \Delta\tau$ en fonction de $\log p$ à 293°K (fig. 32).

$$\log \Delta\tau_1 = \frac{E_1}{2,3 RT} - 13$$

$$\log \Delta\tau_2 = \frac{E_2}{2,3 RT} - 11 + \log RT - \log p$$

Nous obtenons pour des valeurs différentes des énergies d'activation, des réseaux de droites parallèles.

Dans nos conditions expérimentales ($V = 16$ cc, $D = 2 \cdot 10^{-5}$ mole.min⁻¹, $T = 293^\circ\text{K}$), le temps de vol des radicaux s'exprime, en fonction de la pression en torr, par :

$$\Delta t = 4 \cdot 10^{-2} p$$

d'où la représentation linéaire représentée fig. 32.

En mesurant la pression p à l'aide d'une jauge de Pirani, nous pouvons déterminer les énergies d'activation limites E_1 et E_2 des réactions pouvant se produire pendant le temps de vol et modifier en conséquence les concentrations radicalaires.

Pour $p = 10^{-1}$ torr (pression obtenue avec une trompe à diffusion de mercure), il faudra tenir compte des réactions dont l'énergie d'activation est telle que $E_1 < 16$ kcal ou $E_2 < 6$ kcal. Pour $p = 1$ mm Hg (pression obtenue avec une pompe à palettes seule), il faut considérer cette fois les réactions d'énergie d'activation $E_1 < 18$ kcal et $E_2 < 9,5$ kcal.

Parmi les réactions d'ordre 1, les réactions d'isomérisation dont l'énergie d'activation est voisine de 20 kcal.mole⁻¹ environ, auront peu de chance de se produire ; par contre, on ne pourra pas éviter les ruptures radicalaires à la paroi qui se produisent essentiellement dans la microfuite et au contact de la matrice.

Dans le cas des réactions du second ordre, les réactions radical + molécule d'énergie d'activation comprise généralement entre 7 et 10 kcal.mole⁻¹ seront par conséquent plus limitées. Par contre, quelques réactions, et en particulier,

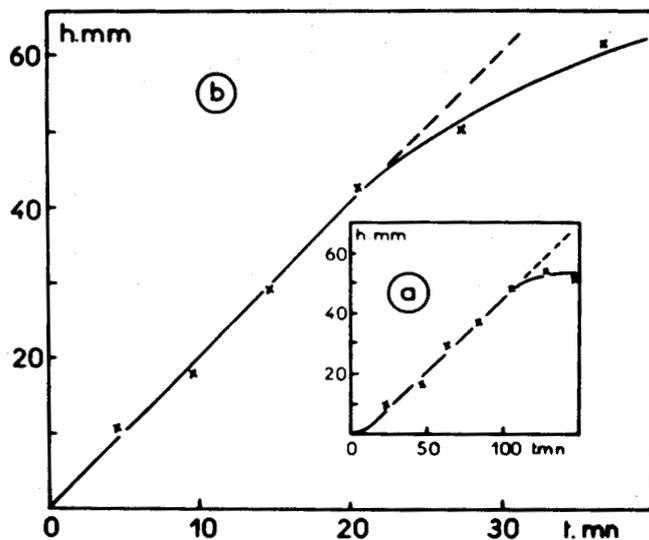


Fig. 31. Evolution de la hauteur h du signal en fonction du temps de piégeage $2\text{CH}_4\text{-O}_2$, 465°C , $d = 30\text{ cc/mn}$
 a) sans CO_2 , Ampl. de modulation $\times 10$
 b) avec CO_2 , Ampl. de modulation $\times 1$

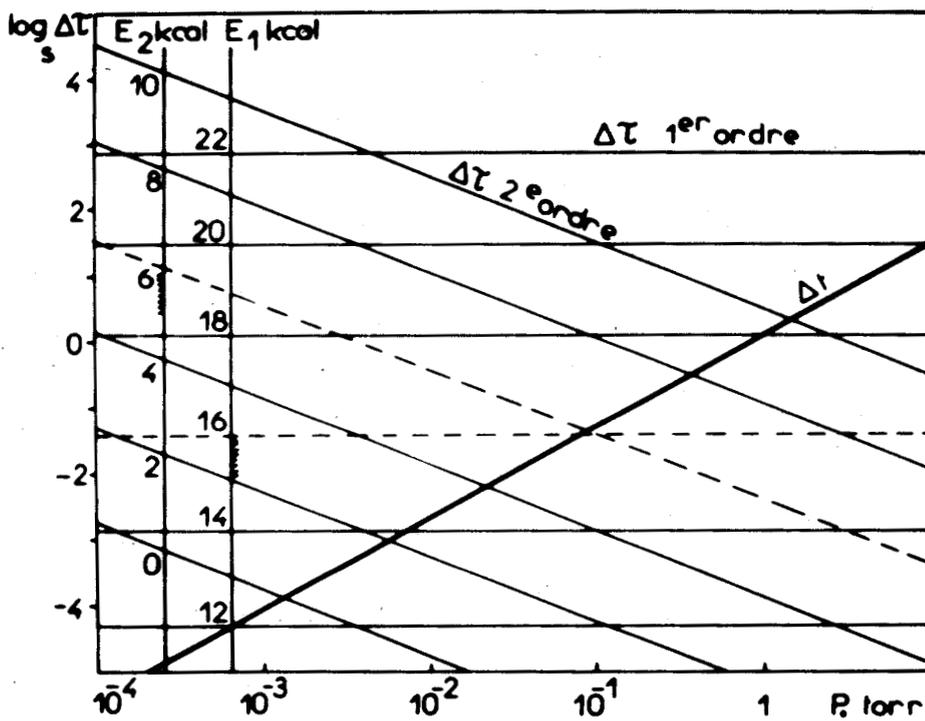


Fig. 32. Relations entre la durée de vie $\Delta\tau$, le temps de vol Δt , la pression P , et les énergies d'activation E_1 (1er ordre) et E_2 (second ordre)



la réaction $R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$, ont une énergie d'activation voisine de 0 et par conséquent pourront très facilement se produire pendant le temps de vol.

En conclusion, il faut retenir de cette étude que les ruptures à la paroi peuvent diminuer le coefficient de piégeage, mais surtout qu'on ne pourra observer, dans nos conditions expérimentales, **que des** radicaux peroxyde provenant, soit du milieu réactionnel, soit de tout radical pouvant réagir avec l'oxygène.

D'une façon générale, on pourra mettre à profit cette propriété. Par exemple, dans l'étude des réactions de pyrolyse des hydrocarbures, on transformera, et par conséquent dosera, les radicaux alcoyle à faible durée de vie sous la forme de radicaux peroxyde, par adjonction d'oxygène après la microfuite.

d) Piégeage à température variable (fig. 30b)

Nous avons mis au point un système de piégeage à température variable dont le schéma de principe est représenté sur la figure 30b. A l'aide de ce dispositif, nous pouvons opérer à des températures comprises entre 77°K et la température ordinaire. De l'azote gazeux, refroidi par passage dans un serpentín plongé dans l'azote liquide, passe sur un système de régulation "Varian" (résistance chauffante et thermistance de régulation), pour ensuite refroidir, à température désirée, le site de piégeage. La température est mesurée dans la cavité même, par un thermocouple Cu-Constantan placé sur le doigt froid et noyé dans la matrice.

La température de piégeage peut jouer un rôle sur la structure de la matrice, mais également sur la forme du spectre et la nature des radicaux piégés. On peut de cette façon espérer améliorer la sélectivité des espèces paramagnétiques piégées, en éliminant par exemple les radicaux moins stables à la température de piégeage utilisée.

La méthode expérimentale étant décrite et le rôle des différents paramètres précisé, envisageons les principaux résultats obtenus dans le cas de l'oxydation du propane et du méthane.

D - Résultats expérimentaux.

1° - Etude de l'oxydation du propane (71)

a) Nature des spectres.

Nous obtenons, dans les domaines paramétriques explorés, deux types de spectre R.P.E. qui présentent une anisotropie caractéristique de radicaux peroxyde, HO_2^\cdot et RO_2^\cdot .

Sur le spectre de la figure 33a apparaît d'autre part une structure hyperfine. Ce dédoublement particulier au radical HO_2^\cdot est du à l'interaction de l'électron non apparié avec l'atome H du radical. Les caractéristiques de ce spectre sont les suivantes : $g_{\parallel} = 2,030$, $g_{\perp} = 2,0041$, $a_{\parallel} = 13$ GS, $a_{\perp} = 7,5$ GS. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues en observant le radical HO_2^\cdot préparé par des méthodes spécifiques. Dans la méthode du cryostat rotatif (77°K), BENNETT, MILE et THOMAS (73) obtiennent $g_{\parallel} = 2,035$, $g_{\perp} = 2,0039$, $a = 11,5$ GS (matrice d'eau). Par photolyse de HI, réaction avec O_2 , piégeage à 4,2°K (matrice d'argon), ADRIAN et coll (74) donnent $g_{\parallel} = 2,0393$, $g_{\perp} = 2,0044$, $a_{\parallel} = 13,5$ GS et $a_{\perp} = 8,6$ GS. Les légères différences paramétriques observées peuvent être dues aux différentes matrices solides utilisées.

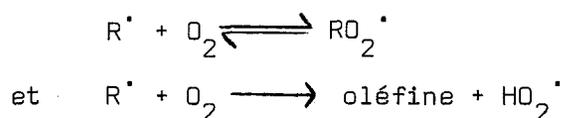
Par contre, l'autre type de spectre (fig. 33c) est constitué d'un singulet sans structure hyperfine. Sa forme évolue avec le temps de piégeage et tend à devenir symétrique. Nous pensons que ce phénomène est dû à un effet de matrice. Nous avons, en effet, déjà fait remarquer que le propane a un coefficient de piégeage assez faible. De plus, au cours du piégeage, il doit apparaître un gradient de température dans la matrice du propane qui en modifie la structure cristalline, et tend à faire disparaître l'anisotropie.

Nous avons attribué ce type de spectre au radical RO_2^{\cdot} . C'est le premier exemple dans la littérature de la mise en évidence de radicaux peroxyde dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse. Connaissant l'importance que l'on attribue aux radicaux RO_2^{\cdot} dans de telles réactions, cette méthode d'investigation apparaît particulièrement intéressante.

b) Interprétation :

Dans les domaines paramétriques étudiés, les concentrations en atomes d'hydrogène et en radicaux alcoyle sont négligeables. Les radicaux peroxyde HO_2^{\cdot} et RO_2^{\cdot} piégés ne peuvent donc pas provenir d'une réaction se produisant entre la microfuite et la matrice, mais sont formés dans le milieu réactionnel.

Ces résultats confirment l'existence des deux réactions compétitives dans l'oxydation des hydrocarbures :



On montre en effet que le rapport des concentrations $\frac{(HO_2^{\cdot})}{(RO_2^{\cdot})}$ augmente avec la température de l'expérience ; nous observons expérimentalement HO_2^{\cdot} à 350°C et RO_2^{\cdot} à 310°C.

Nos résultats ont été confirmés et précisés récemment par SACHIAN, NALBANDYAN et coll.(75) qui ont mis en évidence, dans un domaine de températures intermédiaires, un spectre complexe attribué à la superposition des raies des radicaux RO_2^{\cdot} et HO_2^{\cdot} . Dans une étude systématique en fonction de la température de la réaction, ils donnent l'évolution des deux espèces radicalaires. La distinction entre les deux types de radicaux a été faite par la température de piégeage : à 77°K les radicaux HO_2^{\cdot} et RO_2^{\cdot} sont piégés, alors qu'à 150°K, seuls les radicaux RO_2^{\cdot} peuvent être observés. Cette étude montre l'existence à basse température des radicaux peroxyde RO_2^{\cdot} qui disparaissent dans la zone du coefficient négatif de température et sont remplacés par les radicaux HO_2^{\cdot} à plus haute température.

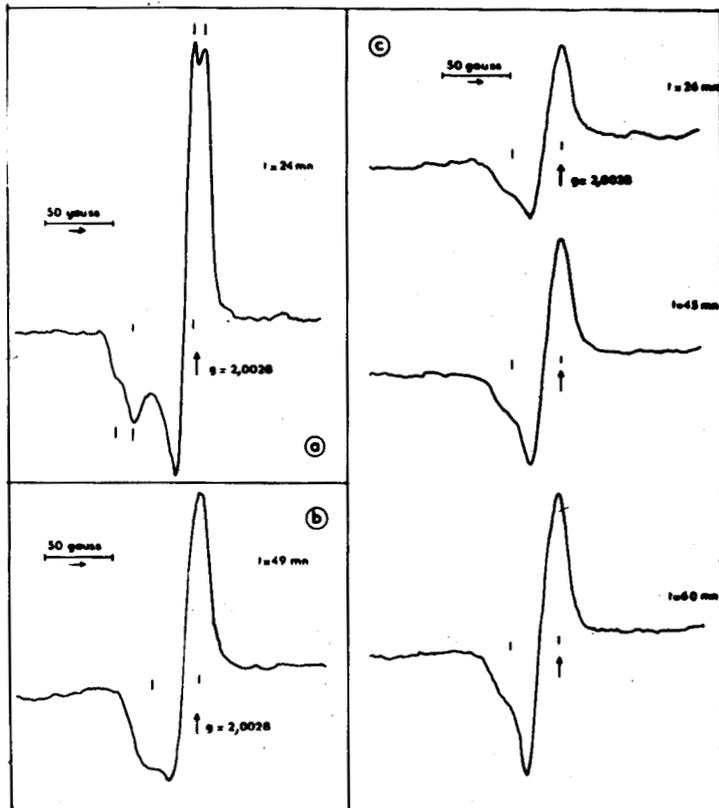


Fig. 33.

- a) Propane-oxygène : $C_{C_3H_8} = 56\%$
 $T = 350^\circ C, d = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$
- b) Méthane-oxygène : $C_{CH_4} = 68\%$
 (sans CO_2)
 $T = 523^\circ C, d = 31 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$
- c) Evolution du spectre en fonction du temps de piégeage t.
 Propane-oxygène : $C_{C_3H_8} = 59\%$
 $T = 311^\circ C ; d = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$

Fig. 34. Variations de la concentration de certaines espèces moléculaires, radicalaires, obtenues par intégration numérique (81)

- Les valeurs c_i des concentrations sont données sans unité :

$$c_i = N_i / N_0$$

avec N_i = nombre de moles de i à l'instant t

N_0 = nombre de moles initial ($p_0 = 760$ torrs).

Echelles :

527°C 1: $10 C_{CO_2}$ 2: $10 C_{CH_4}$ 3: $4 \cdot 10^3 C_{CH_2O}$

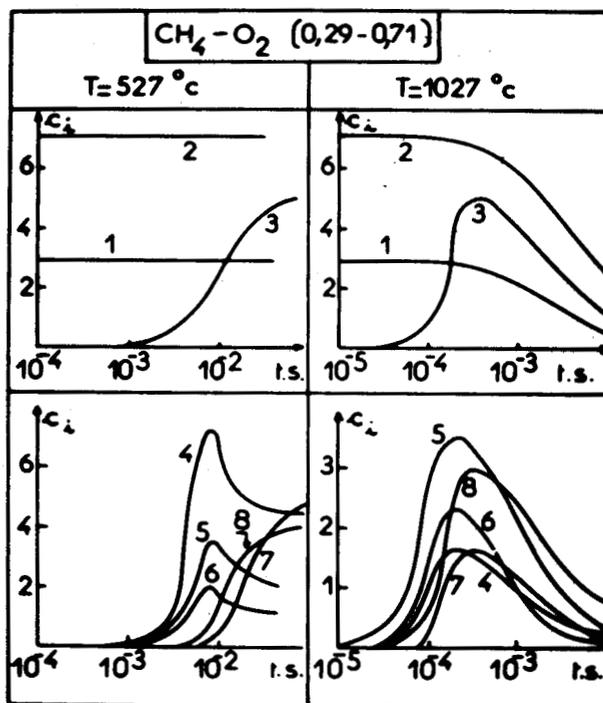
4: $10^8 C_{CH_3}$ 5: $4 \cdot 10^8 C_{OH}$ 6: $10^9 C_{CH_3O_2}$

7: $10^8 C_{HCO}$ 8: $10^6 C_{HO_2}$

1027°C 1: $10 C_{O_2}$ 2: $10 C_{CH_4}$ 3: $10^3 C_{CH_2O}$

4: $10^4 C_{CH_3}$ 5: $0,5 \cdot 10^6 C_{OH}$ 6: $10^8 C_{CH_3O_2}$

7: $10^4 C_{HCO}$ 8: $10^4 C_{HO_2}$



Ces résultats soulignent l'importance de telles expériences et ouvrent des domaines d'investigation très nouveaux dans l'oxydation des hydrocarbures. Envisageons maintenant d'une façon plus approfondie l'application de notre méthode à l'étude de l'oxydation du méthane.

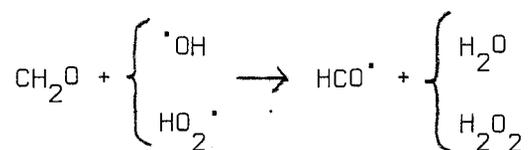
2° - Etude de l'oxydation du méthane.

Envisageons maintenant l'oxydation du méthane qui a fait l'objet de nombreux travaux, notamment au laboratoire (76). Pour de multiples raisons, il est en effet très intéressant d'étudier l'oxydation de ce composé et en particulier de mesurer la concentration des radicaux. En effet, la concentration maximale en formaldéhyde est limitée par l'attaque radicalaire de ce composé, si bien que le rendement en formaldéhyde dépasse rarement 1% (76).

A partir d'un mécanisme classique que nous justifierons sur certains points, nous estimerons la concentration des espèces radicalaires présentes dans le milieu réactionnel, et nous confronterons ces calculs aux résultats expérimentaux, à la fois spectroscopiques et cinétiques.

a) Calcul des concentrations radicalaires.

Il est bien connu que l'oxydation du méthane est une réaction en chaînes, à ramification indirecte, qui, dans la terminologie de VAN TIGGELEN (77) est désignée plus précisément par le vocable dégénérée. Le composé intermédiaire à l'origine de la ramification (le formaldéhyde) est attaqué par les radicaux selon les réactions (5) et (9).



Nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude des mélanges $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$, c'est-à-dire à un mélange présentant le phénomène de "flames froides" (76a). Les réactions principales sont celles indiquées sur le tableau I

TABLEAU I

Étapes réactionnelles		A s^{-1} ou $mole \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	E $kcal \cdot mole^{-1}$	K ($460^\circ C$) s^{-1} ou $mole \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
Initiation	$CH_4 + O_2 \xrightarrow{1} \cdot CH_3 + HO_2 \cdot$	10^{11}	55	$5 \cdot 10^{-6}$
	$CH_3 + O_2 \xrightarrow{2} \cdot CH_3O_2$	10^8	0	10^8
Propagation	$CH_3O_2 \xrightarrow{3} \cdot CH_2O + \cdot OH$	10^{13}	20	$1,25 \cdot 10^7$
	$CH_4 + \cdot OH \xrightarrow{4} \cdot CH_3 + H_2O$	10^{11}	8,5	$3,2 \cdot 10^8$
	$CH_2O + \cdot OH \xrightarrow{5} \cdot HCO + H_2O$	10^{12}	6,3	$14 \cdot 10^{10}$
Processus dégénère →	$CH_2O + O_2 \xrightarrow{6} \cdot HCO + HO_2 \cdot$	10^{11}	32	32
	$HCO \cdot + O_2 \xrightarrow{7} CO + HO_2 \cdot$	10^8	0	10^8
	$CH_4 + HO_2 \cdot \xrightarrow{8} \cdot CH_3 + H_2O_2$	10^{11}	19,7	$1,25 \cdot 10^5$
Processus dégénère →	$CH_2O + HO_2 \cdot \xrightarrow{9} \cdot HCO + H_2O_2$	10^{11}	8,5	$3,2 \cdot 10^8$
	$\cdot OH \xrightarrow{10}$			
Rupture hétérogène	$HO_2 \cdot \xrightarrow{11}$			

BUS
L'ÉLÉ

pour lesquelles nous avons donné les valeurs des constantes de vitesse, généralement admises dans la littérature.

Nous ferons d'abord quelques remarques.

Remarques préliminaires :

— Dans les calculs qui vont suivre, nous considérons le mélange réactionnel $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$ avec $(\text{CH}_4) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ et $(\text{O}_2) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$. La concentration maximale en formaldéhyde $(\text{CH}_2\text{O})_M$ est alors voisine de $10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$ (valeur expérimentale), elle est obtenue pour une consommation négligeable des réactifs.

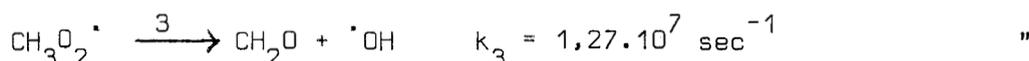
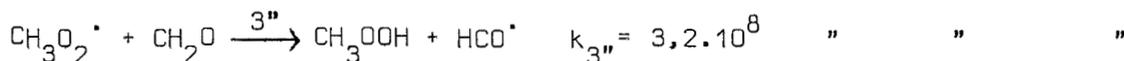
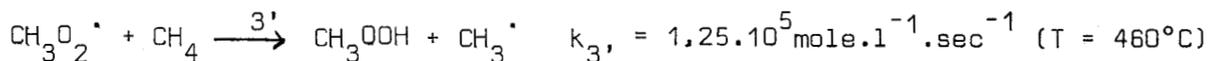
— Comparons la réaction d'initiation de vitesse v_i à la réaction de ramification $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$ de vitesse v_f . Nous avons :

$$\frac{v_i}{v_f} = \frac{k_1(\text{CH}_4)}{k_6(\text{CH}_2\text{O})}$$

v_f devient supérieure à v_i pour $(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{k_1(\text{CH}_4)}{k_6} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mole.l}^{-1}$.

Nous pourrions donc par la suite négliger la vitesse d'initiation devant la vitesse de ramification.

— Les considérations suivantes montrent qu'il est inutile de tenir compte des réactions (3') et (3'') ($A_{3'} = A_{3''} = 10^{11} \text{ mole.l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $E_{3'} = 19,7 \text{ kcal mole}^{-1}$; $E_{3''} = 8,5 \text{ kcal. mole}^{-1}$) par rapport à la réaction (3) :



En effet, nous avons, en prenant $(\text{CH}_4) = (\text{CH}_4)_0$ et $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_M$

$$\frac{v_3}{v_{3'}} = \frac{k_3}{k_{3'}(CH_4)} = 3 \cdot 10^3$$

$$\frac{v_3}{v_{3''}} = \frac{k_3}{k_{3''}(CH_2O)} = 4 \cdot 10^2$$

et par conséquent :

$$v_3 \gg v_{3''} \gg v_{3'}$$

- Il faut cependant noter que le schéma ne rend pas compte de la formation de méthanol, qui pourrait être formé par des réactions biradicalaires, ni de la réaction de ramification éventuelle par le peroxyde d'hydrogène, qui **ne** devient prépondérante qu'à haute température.

- D'autre part, les constantes de vitesse des ruptures hétérogènes ne peuvent pas être connues a priori. En effet, elles dépendent du régime dynamique, mais surtout de l'état des parois au moment de l'expérience.

Détermination des concentrations radicalaires en appliquant le principe des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV.

Nous appliquons l'état stationnaire à tous les composés intermédiaires sauf un, le formaldéhyde. Nous obtenons ainsi cinq équations linéaires à partir desquelles, nous déterminons les concentrations relatives des radicaux libres. Nous prendrons comme référence la concentration en HO_2^{\cdot} .

Nous obtenons :

$$\frac{(\cdot OH)}{(HO_2^{\cdot})} = \frac{a_8}{k_5(CH_2O) + k_{10}}$$

Quelle que soit la valeur de k_{10} , nous avons :

$$\boxed{\frac{(\cdot OH)}{(HO_2^{\cdot})} < \frac{a_8}{k_5(CH_2O)}}$$

$$\frac{(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} = \frac{a_8}{k_3} \left(\frac{a_4}{k_{10} + k_5(\text{CH}_2\text{O})} + 1 \right)$$

quel que soit k_{10} ,

$$\frac{a_8}{k_3} < \frac{(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} < \frac{a_8}{k_3} \left(\frac{a_4}{k_5(\text{CH}_2\text{O})} + 1 \right)$$

$$\frac{(\text{CH}_3^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} = \frac{a_2 a_8}{k_3^2} \left(\frac{a_4}{k_{10} + k_5(\text{CH}_2\text{O})} + 1 \right)$$

et donc, quel que soit k_{10}

$$\frac{a_2 a_8}{k_3^2} < \frac{(\text{CH}_3^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} < \frac{a_2 a_8}{k_3^2} \left(\frac{a_4}{k_5(\text{CH}_2\text{O})} + 1 \right)$$

$$a_8 \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{k_{10}}{k_5(\text{CH}_2\text{O})}} \right) + 2 k_9(\text{CH}_2\text{O}) + k_{11}$$

$$\frac{(\text{HCO}^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} = \frac{a_8 \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{k_{10}}{k_5(\text{CH}_2\text{O})}} \right) + 2 k_9(\text{CH}_2\text{O}) + k_{11}}{2 a_7}$$

Si, mathématiquement, k_{10} varie de 0 à $+\infty$, le terme $\frac{1}{1 + \frac{k_{10}}{k_5(\text{CH}_2\text{O})}}$

varie entre 0 et 1.

De plus, a_8 devient négligeable devant $k_9(\text{CH}_2\text{O})$ pour

$$(\text{CH}_2\text{O}) = 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1} = \frac{(\text{CH}_2\text{O})_M}{10}$$

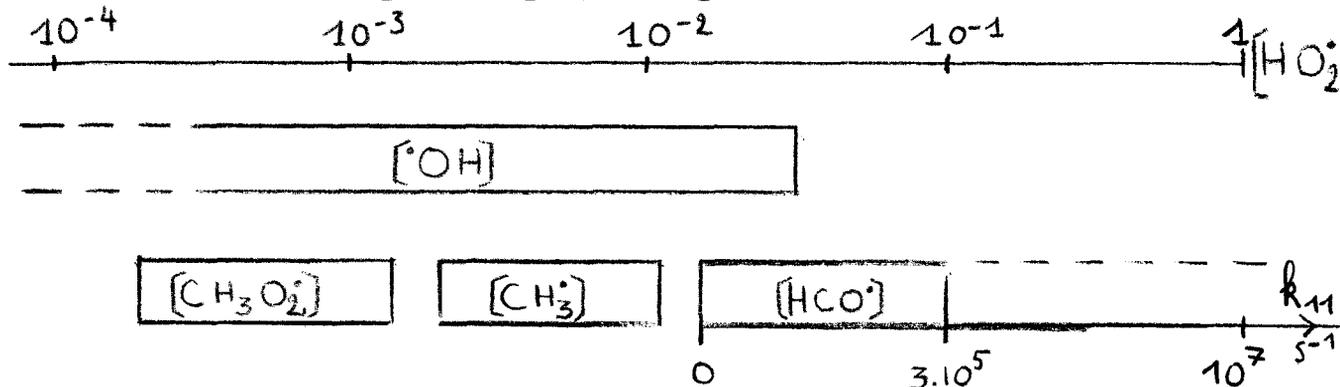
Nous avons donc approximativement :

$$\frac{(\text{HCO}^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} = \frac{k_9(\text{CH}_2\text{O})}{a_7} + \frac{k_{11}}{2a_7}$$

et

$$\frac{(\text{HCO}^\bullet)}{(\text{HO}_2^\bullet)} > \frac{k_9(\text{CH}_2\text{O})}{a_7}$$

Nous avons récapitulé les résultats précédents dans le diagramme qui suit, en prenant $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_M$ et $(\text{HO}_2^\cdot) = 1$, comme référence.



A la suite de cette étude, il y a lieu de faire les constatations suivantes :

- les concentrations en $^\cdot\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ et CH_3^\cdot sont toujours **négligeables** devant celle de HO_2^\cdot .
- si la rupture de HO_2^\cdot à la paroi est importante, la concentration en HCO^\cdot devient **comparable** à la concentration en HO_2^\cdot . En fait, on admet généralement (78) que k_{11} est 10^3 fois plus faible que k_{10} , si bien que, chimiquement, $(\text{HCO}) \ll (\text{HO}_2^\cdot)$.

Détermination des concentrations radicalaires par intégration numérique.

Il nous a semblé intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par intégration numérique du système d'équations différentielles, par la méthode classique et fondamentale développée par POLAK et coll (79). Il faut d'ailleurs remarquer qu'il s'agit d'une généralisation de la méthode des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV, dans laquelle $(k-n)$ centres actifs, au lieu de $(k-1)$, entrent successivement dans un état stationnaire.

En appliquant cette méthode au mécanisme d'oxydation du méthane (80) avec un schéma similaire au nôtre, quoique plus complet, ces auteurs ont déterminé l'évolution des concentrations de 15 espèces, moléculaires et radicalaires, en fonction du temps.

Nous reproduisons une partie de leurs résultats sur la figure 34 et présentons, sur le tableau II et le diagramme joint, les valeurs des concentrations maximales, **absolues** et relatives, des radicaux que l'on peut tirer de leurs travaux,

Tableau II / Concentrations maximales (mole.l⁻¹) des radicaux, obtenues par **intégration numérique sur ordinateur** d'un schéma complexe d'oxydation du méthane (3CH₄-7 O₂ ; T = 527°C et 1027°C). Valeurs tirées de (81).

T°C		(HO ₂ [•])	(CH ₃ [•])	(HCO [•])	(OH [•])	(CH ₃ O ₂ [•])
527°C	mole.l ⁻¹	6.10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	7.10 ⁻¹⁰	5.10 ⁻¹⁰	3.10 ⁻¹¹
		1	2.10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	5.10 ⁻⁴
1027°C	mole.l ⁻¹	2.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	9.10 ⁻⁷	6.10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹
		1	5.10 ⁻¹	4,5.10 ⁻¹	3.10 ⁻²	10 ⁻³

T = 527°C

T = 1027°C

Nous retrouvons sensiblement les mêmes résultats et nous remarquons que la concentration des radicaux HO₂[•] est toujours nettement supérieure à celle des autres espèces et ceci même à haute température.

b) Etude spectroscopique.

Nous avons analysé les radicaux formés dans l'oxydation du méthane à la fois, dans la matrice des produits réactionnels, et dans une matrice artificielle formée d'anhydride carbonique que l'on ajoute soit dans le mélange initial (10% de CO_2), soit après la microfuite. Le méthane étant très peu piégé à 77°K, les produits réactionnels et plus particulièrement les produits oxygénés ne sont pas en quantité suffisante pour permettre une bonne isolation des espèces radicalaires. Ainsi l'adjonction de CO_2 permet d'augmenter le coefficient de piégeage de 10 au moins.

Il est d'ailleurs très intéressant de comparer les spectres obtenus dans des conditions paramétriques voisines, en employant ou non de l'anhydride carbonique et de mettre ainsi en évidence l'effet de matrice dont nous avons déjà parlé (p. 48). Le spectre représenté sur la figure 33b a été obtenu dans le cas de l'oxydation d'un mélange $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$ à 523°C ; au contraire, celui reproduit sur la figure 35 correspond à l'oxydation à $T = 479^\circ\text{C}$ d'un mélange $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$ à 10% de CO_2 . Outre la concentration plus importante, il faut noter la meilleure résolution dans le second cas. Nous avons, par conséquent, généralement travaillé en présence d'anhydride carbonique.

Quelles que soient les conditions paramétriques (température et temps de contact), nous obtenons toujours le même type de spectre : celui représenté sur la figure 35. Les deux raies latérales sont dues à l'oxygène moléculaire gazeux. La partie centrale du spectre présente une dissymétrie caractéristique de l'anisotropie due aux radicaux peroxy. Il apparaît en outre une structure hyperfine, que l'on retrouve dans le spectre du radical HO_2^{\cdot} . Nous remarquons également des épaulements mal résolus sur tout le spectre. A notre connaissance, il n'existe pas de spectres équivalents dans la littérature.

Dans le but de préciser la nature de ce spectre, nous l'avons étudié à des températures de matrice différentes. Au bout d'un certain temps de piégeage, nous arrêtons la réaction et isolons la matrice en faisant le vide dans le réacteur : le spectre n'évolue plus. Si nous augmentons la température de la matrice, à l'aide du dispositif à température variable, des raies nouvelles apparaissent et la structure du spectre devient de plus en plus complexe

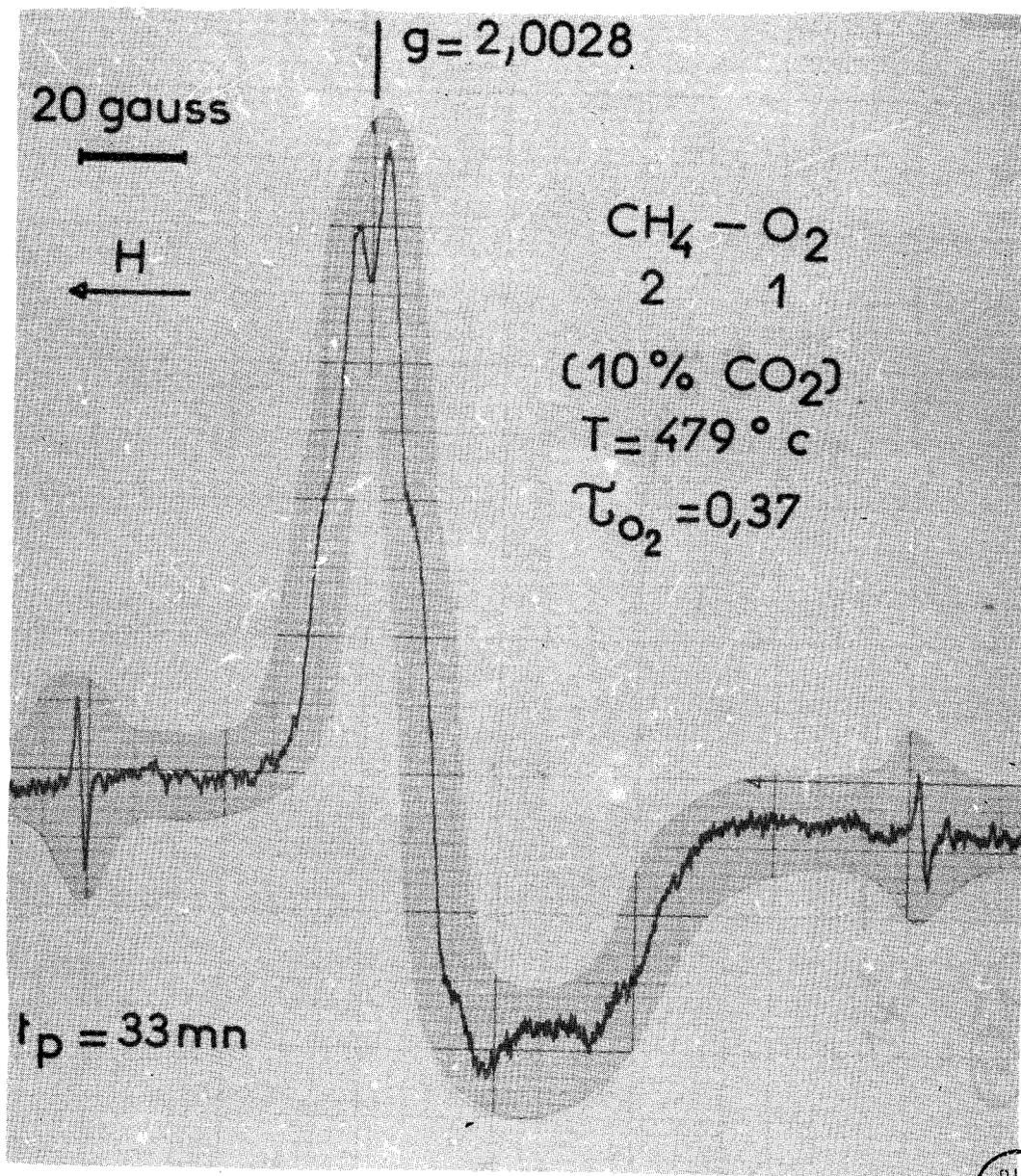


Fig. 35

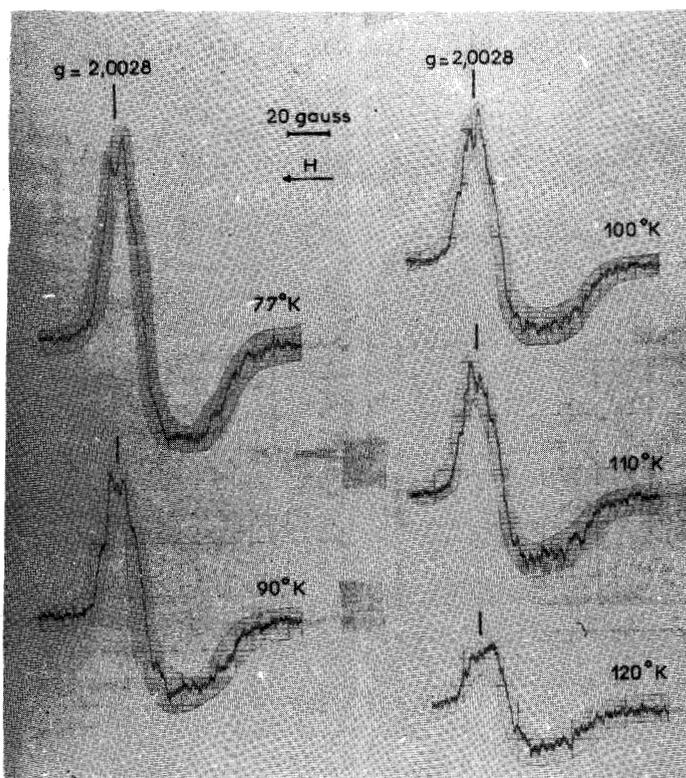


Fig. 36. Evolution du spectre pendant le réchauffement de la matrice (oxydation du méthane).

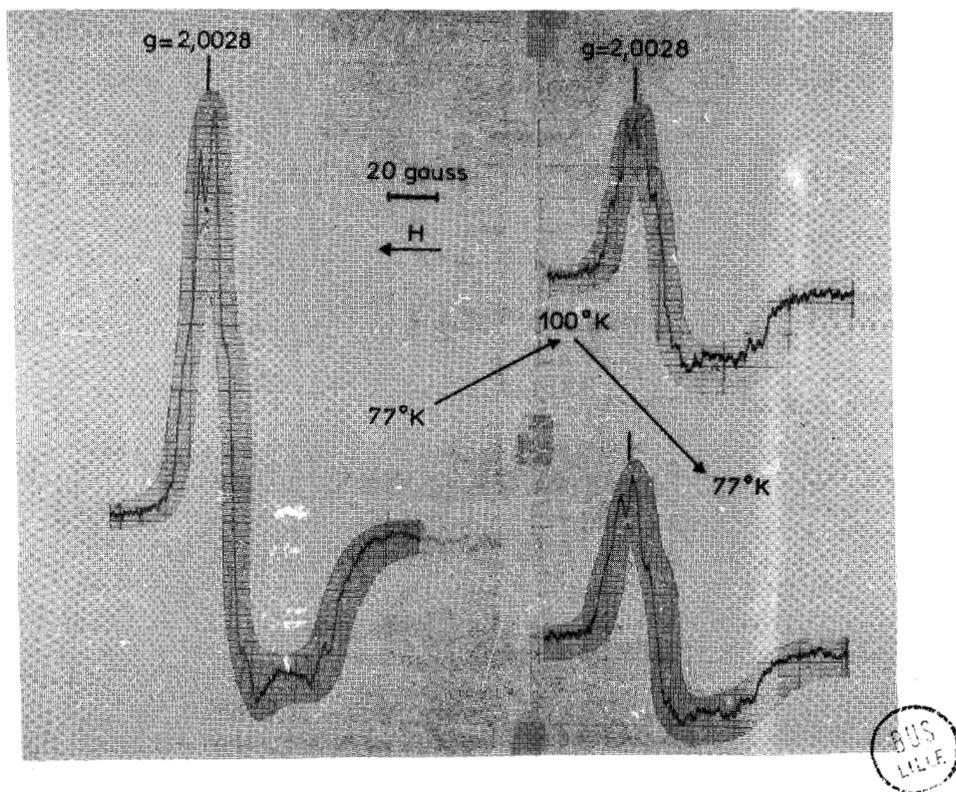


Fig. 37. Evolution du spectre pendant la transformation :
 77°K → 100°K → 77°K
 (oxydation du méthane)

BUS
M.L.E.

(fig. 36). En particulier, la nouvelle structure apparaît comme une meilleure résolution des épaulements trouvés à 77°K. Si nous revenons à 77°K (fig. 37), le spectre initial réapparaît avec la même forme, quoique légèrement atténué en amplitude.

Cette étude laisse supposer que le réchauffement de la matrice ne fait pas apparaître de nouveaux radicaux, mais provoque uniquement une levée de dégénérescence. D'autre part, si le spectre initial était formé par la superposition de plusieurs espèces paramagnétiques piégées, les concentrations relatives des radicaux auraient évolué irréversiblement avec la température de piégeage, et nous n'aurions pas retrouvé le spectre initial.

La première conclusion de cette étude est que le spectre est formé d'une seule espèce radicalaire et que sa structure hyperfine est très sensible aux effets de matrice. D'autre part, l'anisotropie et le doublet hyperfin observé à 77°K sont caractéristiques du spectre d'un radical hydroperoxyde HO_2^\cdot .

c) Etude cinétique :

Pour un mélange $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$ (10% de CO_2) à la température de 460°C, nous avons dosé la concentration en radicaux pour différents temps de contact du mélange réactionnel. Nous avons d'autre part suivi l'évolution de la disparition de l'oxygène et de la formation de formaldéhyde (fig. 38).

Le formaldéhyde, agent de ramification, augmente exponentiellement, passe par un maximum pour un taux de conversion d'oxygène faible, puis décroît. Cette évolution du formaldéhyde déjà signalée par ailleurs (76b) est caractéristique du composé intermédiaire d'une réaction en chaînes à ramification indirecte dégénérée : le formaldéhyde formé, à l'origine de la ramification, disparaît principalement par l'attaque des radicaux $^\cdot\text{OH}$ et HO_2^\cdot .

La forme du spectre n'évolue pas quel que soit le temps de contact, l'amplitude du spectre est donc proportionnelle à la concentration de spins

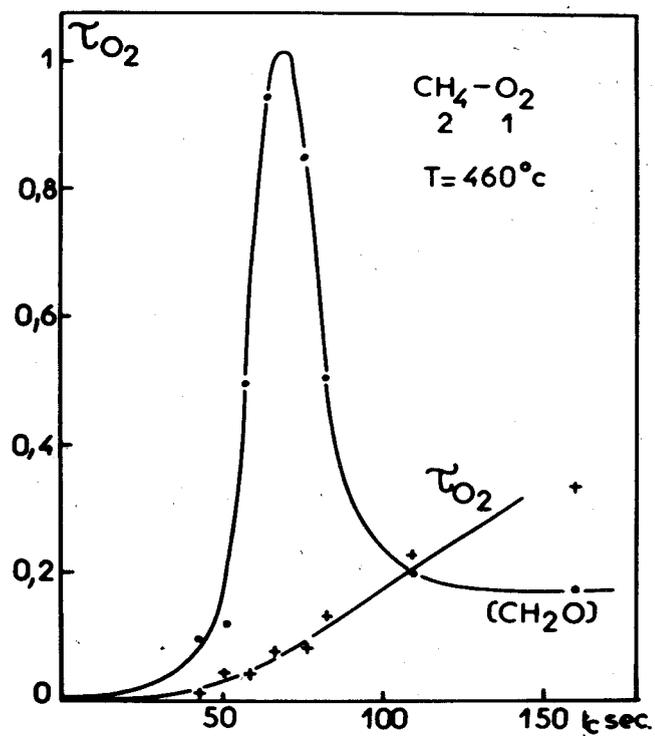


Fig. 38

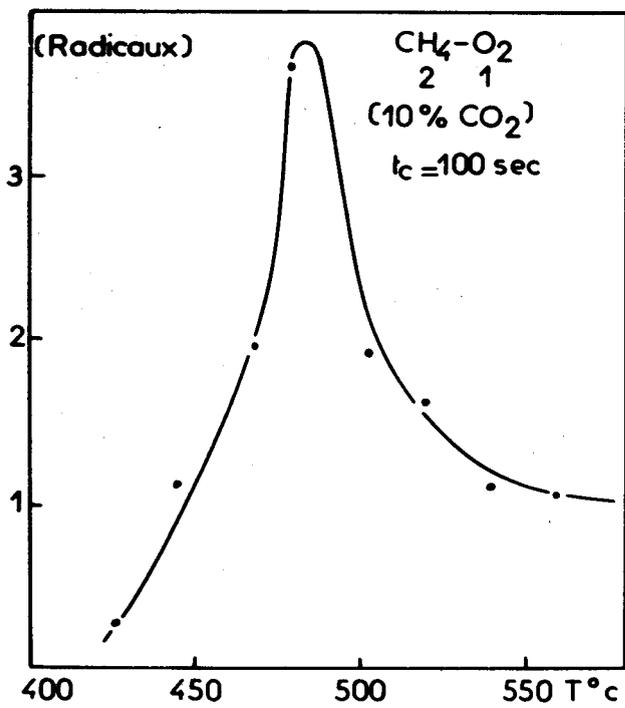


Fig. 39



et donne ainsi l'évolution de la concentration radicalaire. Nous obtenons le maximum de radicaux pour un temps de contact correspondant au maximum de formaldéhyde.

Toujours pour le même mélange, nous avons étudié le comportement des radicaux pour un temps de contact donné (100 sec), mais cette fois en fonction de la température du réacteur. Le spectre est également le même quelle que soit la température, et l'évolution de la concentration des radicaux représentée sur la figure 39, passe par un maximum à 485°C pour ce temps de contact.

d) Discussion :

Nous avons montré (p.51) que seuls pouvaient être observés, dans nos conditions expérimentales, les radicaux peroxyde provenant, soit du milieu réactionnel, soit d'une réaction pouvant se produire après la microfuite.

D'un point de vue spectroscopique, les spectres obtenus présentent une anisotropie caractéristique des radicaux peroxyde. D'autre part, l'étude à température variable montre que la matrice ne renferme qu'un seul type de radical, résultat par ailleurs confirmé par l'observation d'un seul type de raie, quelles que soient les conditions de la réaction.

De plus :

- l'existence d'un doublet hyperfin caractéristique,
- l'étude théorique du schéma proposé qui montre que la concentration des radicaux HO_2^{\cdot} est de loin la plus importante,
- la contribution par conséquent négligeable des autres espèces radicalaires même sous leur forme peroxydée,

nous conduisent à attribuer les spectres observés au radical perhydroxyle HO_2^{\cdot} .

A partir du schéma proposé, nous pouvons exprimer la concentration en HO_2^{\cdot} en fonction de celle de formaldéhyde, en négligeant la rupture à la paroi des radicaux HO_2^{\cdot} . Nous obtenons :

$$(\text{HO}_2^*) = \frac{2 a_6 (\text{CH}_2\text{O})}{a_8} \left(1 + \frac{a_5 (\text{CH}_2\text{O})}{k_{10}} \right)$$

En considérant a_6 et a_8 comme constant, c'est-à-dire en négligeant la consommation des réactifs, ce qui est tout à fait légitime ($\tau_{\text{O}_2} = 0,1$ quand $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_M$) nous pouvons exprimer la variation de la concentration des radicaux en fonction du temps :

$$\frac{d(\text{HO}_2^*)}{dt} = \frac{2 a_6}{a_8} \left(1 + \frac{a_5}{a_{10}} (\text{CH}_2\text{O}) \right) \frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt}$$

Cette expression montre que la concentration des radicaux hydroperoxyde passe par un maximum en même temps que la concentration en formaldéhyde, ce que nous avons observé expérimentalement.

C O N C L U S I O N

Nous avons mis au point un dispositif expérimental pour étudier, par résonance paramagnétique électronique, des réactions en phase gazeuse dans des domaines paramétriques très divers. Il faut d'ailleurs remarquer que cette méthode est applicable, non seulement aux réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures, mais également à tout système réactionnel en phase gazeuse mettant en jeu des radicaux libres.

Le rôle de la microfuite, par sa forme et par sa taille, est de créer une décompression rapide et un refroidissement instantané du mélange réactionnel. C'est elle également qui fixe le débit molaire de fuite indépendamment de la pression qui règne dans l'enceinte de piégeage.

La matrice doit avoir un bon coefficient de piégeage et être inerte vis-à-vis des produits piégés. La forme du spectre d'un radical donné est fonction du type de matrice utilisée et de la température de piégeage.

Afin de déterminer les radicaux susceptibles d'être piégés, nous avons réalisé une étude comparée du temps de vol et de la durée de vie des radicaux, en envisageant les réactions chimiques pouvant les détruire ou les transformer. Dans les réactions d'oxydation, nous ne pouvons observer que des radicaux peroxy provenant soit directement du milieu réactionnel, soit d'une réaction avec l'oxygène entre la microfuite et le site de piégeage. Ceci permet par ailleurs de stabiliser tout radical type alcoyle à faible durée de vie en le transformant en radical peroxy. Cette méthode pourra être utilisée dans toute réaction en phase gazeuse dans laquelle l'oxygène n'intervient pas comme réactif, en introduisant ce dernier après la microfuite.

Nous avons illustré notre méthode en l'appliquant à l'étude de l'oxydation du propane et du méthane.

Nous avons observé dans l'oxydation du propane, suivant le domaine de température réactionnelle, des radicaux hydroperoxy et alkylperoxy. Il s'agit du premier exemple dans la littérature de la mise en évidence de radicaux RO_2^* dans les réactions d'oxydation thermiques des hydrocarbures.

L'étude de l'oxydation du méthane, envisagée tout d'abord de manière théorique, a montré que la concentration en radicaux hydroperoxyde était largement la plus importante dans un domaine de température très étendue. Ce résultat a été confirmé spectroscopiquement. Nous avons relié la concentration en radicaux hydroperoxyde à la concentration en formaldéhyde et montré la dépendance cinétique de ces espèces radicalaire et moléculaire.

Ces premiers résultats révèlent tout l'intérêt que peut présenter l'étude des réactions d'oxydation et de combustion par R.P.E., surtout si le problème est envisagé à la fois par des méthodes d'analyse traditionnelles des composés moléculaires, et par analyse spectroscopique des radicaux libres.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) N.M. EMANUEL, E.T.DENISOV, Z.K. MAIZUS, Liquid Phase Oxydation of hydrocarbons - Plenum Press, New York, 1967.
- (2) A.A. REVINA, N.A. BAKH, Proc.Acad.Sci.USSR, 141,881, 1961
- (3) D.E.G. AUSTEN, D.J.E. INGRAM, Chem.and Ind., 981, 1956
- (4) J.N. SEN, C.E. BOOZER, G.S. HAMMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, **3244**, 1955
- (5) Z.N. KULITSKI, L.M. TERMAN, V.F. TSEPALOV, V.Ya.SHLYAPINTOKH, Izv.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Khim. 253,1963.
- (6) J.P. VAN HOOK, A.V. TOBOLSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 80,779, 1958
- (7) R.G. NORRISH, M.H. SEARBY, Proc.Roy.Soc., A 237,464, 1956
- (8) BLANCHARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 81,4548, 1959
- (9) L. BATEMAN, G.GEE, Trans.Farad.Soc., 47,155, 1951
- (10) L.BATEMAN, G.GEE, Trans.Farad.Soc.,47,274, 1951
- (11) J.C. ROBB, M.SHAHIN, *J. Inst. Petrol.*, 44, **233**, 1956
- (12) J.C. ROBB, M.SHAHIN, Trans.Farad.Soc.,55,1753, 1959
- (13) J.A.HOWARD, J.C.ROBB, Trans.Farad.Soc.,59,1590, 1963
- (14) J. BETTS, J.C. ROBB, Trans.Farad.Soc., 64,2402, 1968
- (15) D.J.CARLSSON, J.C.ROBB, Trans.Farad.Soc., 62,3403, 1966
- (16) R.F. VASSIL'EV, A.A.VICHUTINSKII, Nature, 48,1276, 1962
- (17) A.A.VICHUTINSKII, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 157 (1),150, 1964
- (18) R.F. VASSIL'EV, Kinetika i Kataliz, 6 (6),990, 1965
- (19) V.Ya.SHLYAPINTOKH, Russian.Chem.Rev., 35(4),292, 1966

- (20) R.F. VASSIL'EV, Progress in Reaction Kinetics, G.PORTER Editor : 4, 305, 1967, Pergamon Press, Oxford.
- (21) Ya.S.LEBEDEV, V.F.TSEPALOV, V.Ya.SHLYAPINTOKH, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 139, 1409,1961.
- (22) Ya.S.LEBEDEV, V.F.TSEPALOV, V.Ya.SHLYAPINTOKH, Kinetics and Catalysis, 5(1),53,1964
- (23) V.F. SHUVALOV, Ya.S.LEBEDEV, V.F.TSEPALOV, V.Ya.SHLYAPINTOKH, Russian J.Phys.Chem., 38(5),699,1964
- (24) J.J.ZWOLENIK, J.Phys.Chem.,71,2464,1967
- (25) J.A.HOWARD, K.ADAMIC, K.U.INGOLD, Canadian.J.Chem.47(20),3795 et 3803, 1969
- (26) J.E. BENNET, D.M.BROWN, B.MILE, Trans.Farad.Soc., 66 (2), 386 et 397,1970
- (27) K.ADAMIC, M.DUNN, K.U.INGOLD, Canadian J.Chem.,47,297,1969
- (28) J.ALAGY, G.CLEMENT, J.C.BALACANEU, Bull.Soc.Chim., p:**1495**,1960
- (29) R.A. LLOYD, Trans.Farad.Soc., 61,2173,1965
- (30) A.A. VICHUTINSKII, Doct.Th. Moscou ,1965
- (31) J.UEBERSFELD, E.ERB, C.R.Acad.Sc.Paris, 254(4), 363,1956
- (32) J.UEBERSFELD, E.ERB, C.R.Acad.Sc.Paris, 243(25),2043,1956
- (33) J.Chim.Phys. 57(10),938,1960
- (34) L.R.SOCHET, La Cinétique des réactions en chaînes, Dunod,Paris 1971,p.92-102
- (35) A.PEREZ, Thèse 3ème cycle, Lille, 1970
- (36) L.R.SOCHET, M.LUCQUIN, Comb.and Flame, 13(3),319,1969
- (37) J.P.SAWERYSYN, L.R.SOCHET,M.LUCQUIN, C.R.Acad.Sc.Paris, 268,1564,1969
- (38) F.K.KNEUBÜHL, J.Chem.Phys.,33,1074,1960
- (39) Ya.S.LEBEDEV, Zhur.Strukt.Khim., 3,151,1962

- (40) J.E.BENNET, B.MILE, R.SUMMERS, Nature, 225(5236), 9232, 1970
- (41) A.B.NALBANDYAN, Russian.Chem.Rev., 35 (4), 243, 1966
- (42) V.I.PANFILOV, V.N.TSVETKOV, V.V.VOEVOODSKII, Kinetika i Kataliz, 1, 333, 1960
- (43) V.I. PANFILOV, Kinetika i kataliz, 3, 643, 1962
- (44) L.S.SINGER, W.H.SMITH, G.WAGONER, Rev.Sci.Instr., 32, 213, 1961
- (45) A.M.CHAIKIN, Priroda i Tekh.Eksper., 6, 178, 1963
- (46) V.P.BALAKHNIN, Yu.M.GERSHENZON, V.N.KONDRAT'EV, A.B.NALBANDYAN, Dokl.Akad. Nauk.SSSR, 154, 883, 1964
- (47) V.P.BALAKHNIN, Yu.M.GERSHENZON, V.N.KONDRAT'EV, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad. Nauk.SSSR, 154, 1142, 1964
- (48) Yu.M.GERSHENZON, Zhur.Fiz.Khim., 40, 781, 1966
- (49) V.P.BALAKHNIN, Yu.M.GERSHENZON, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 172(2) 375, 1967
- (50) V.V.AZATYAN, V.N.PANFILOV, A.B. NALBANDYAN, Kinetika i kataliz, 2, 295, 1961
- (51) V.V.AZATYAN, L.A.AKOPYAN, A.B.NALBANDYAN, B.V.OZHEREL'EV, Dok.Akad.Nauk. SSSR, 141, 129, 1961
- (52) Yu.M.GERSHENZON, D.I.GLEBOVA, V.V.AZATYAN, V.P.BALAKHNIN, A.B. NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 168, 851, 1966
- (53) V.P.BALAKHNIN, V.I.EGOROV, P.I.VAN TIGGELEN, V.V. AZATYAN, Yu.M.GERSHENZON, V.N.KONDRAT'EV, Kinetika i kataliz, 9(3), 676, 1968
- (54) E.N. SARKISYAN, V.V.AZATYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 168, 1354, 1966
- (55) E.N.SARKISYAN, V.V.AZATYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 158, 179, 1964
- (56) G.A.SACHYAN, A.B.NALBANDYAN, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 7, 1341, 1964
- (57) Yu.M.GERSHENZON, G.A.SACHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 163, 927 1965

- V.V.AZATYAN, Yu.M.GERSHANZON, E.N.SARKISSYAN, G.A. SACHYAN, A.B. NALBANDYAN, 12th Int.Symp.on Combustion, p.989,1969
- (58) V.N. PANFILOV, Kinetika i kataliz, 5(1),60,1964
- (59) T.A.GARIBYAN, G.L.GRIGORYAN, A.A.MANTASHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 176(4),866,1967
- (60) T.A.GARIBYAN, A.A.MANTASHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 177(1) 149,1967
- (61) T.A.GARIBYAN, A.A.MANTASHYAN, A.B.NALBANDYAN, A.S.SAHAKYAN, Arm.Chim.J. 13(9),858,1970
- (62) T.A. GARIBYAN, A.A.MANTASHYAN, A.B.NALBANDYAN, A.S. SAHAKYAN, Arm.Chim.J. 24(1),13,1971
- (63) T.A. GARIBYAN, A.A.MANTASHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR,186(5) 1114,1969
- (64) A.A.WESTENBERG, R.M.FRISTROM, 10th.Int.Symp.on Combustion, p.473,1965
- (65) A.B.NALBANDYAN, Vest.Akad.Nauk.,11,46,1969
- (66) L.R.SOCHET, Rapport de mission en URSS, 1971
- (67) G.A. SACHYAN, I.K.SHAKHNAZARYAN, A.B.NALBANDYAN, Arm.Chim.J.,12(4),371,1969
- (68) G.A.SACHYAN, I.K.SHAKHNAZARYAN, A.B. NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR,185(3) 647,1969
- (69) I.A.VARDYANYAN, G.H.SACHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR,191(1) 130,1970
- (70) I.A.VARDANYAN, G.H.SACHYAN, A.B.NALBANDYAN, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 193(1),123, 1970
- (71) M.CARLIER,L.R.SOCHET, C.R.Acad.Sci.Paris, 271,114,1970
- (72) R.M.FRISTROM, Experimental Methods in Combustion Research (Agard.NATO,Paris: Pergamon Press, 1963
- (73) J.E.BENNET, B.MILE,A.THOMAS, 11th Int.Symp.on Combustion, p.853,1967

- (74) F.J.ADRIAN, E.L.COCHRAN, V.A.BOWERS, J.Chem.Phys., 47, 5441, 1967
- (75) G.A.SACHYAN, A.B.NALBANDYAN et coll., sous presse.
- (76) (a) J.EGRET, L.R.SOCHET, M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim., p:2205, 1969
(b) B.MERIAUX, M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim., p:3581, 1968
(c) B.MERIAUX, M.C.VANDEVELDE, M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim., p:3846, 1970
(d) S.ANTONIK, M.LUCQUIN, Bull.Soc.Chim., p:2861, 1970
- (77) A.VAN TIGGELEN et coll. Oxydations et combustions, Editions Technip, Paris 1968
- (78) A.B.NALBANDYAN, V.V.VOEVDOSKII, The Oxidation and Combustion Mechanisms of Hydrogen. Izv.Akad.Nauk.SSSR, 1949
- (79) F.A.BUKHMAN, V.G.MELAMED, L.S.POLAK, Yu.L.KHAIT, Dok.Akad.Nauk.SSSR, 177 876, 1967 ; Proc.Acad.Sci.USSR, 177, 846, 1967 ; Kinetika i kataliz, 9, 412, 1968 ; Kinetics and Catalysis, 9, 339, 1968
- V.G.MELAMED, L.S.POLAK, Yu.L.KHAIT, Trans.Farad.Soc., 64, 1877, 1968
- (80) F.A.BUKHMAN, V.G.MELAMED, L.S.POLAK, Khim.Vys.Energ.SSSR, 2, 395, 1968
High Energy Chem., 2, 339, 1968
- (81) L.S. POLAK, Application des méthodes de calcul mathématique à la cinétique des processus physiques et chimiques, p.46, Moscou, 1969

OUVRAGES GENERAUX.

- D.J.E.INGRAM, Free radicals as studied by Electron Spin Resonance. Butterworth, Londres, 1958.
- R.FREYMAN, M.SOUTIF, La spectroscopie hertzienne appliquée à la Chimie - Dunod, Paris 1960
- P.B. AYSCOUGH, Electron Spin Resonance in chemistry. Methuen, Londres, 1967
- I. URSU, La résonance paramagnétique électronique - Dunod, Paris 1968
- P. HEDWIG, G.ZENTAI, Microwave study of chemical structures and reactions Iliffe, Londres, 1969.