

50376  
1974

N° d'ordre : 476

91

50376  
1974  
91

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE  
en Chimie Physique

par

**Alain MALINGREAU**  
Maître ès Sciences

**NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTECTION  
DES RADICAUX LIBRES EN PHASE GAZEUSE  
PAR PIÉGEAGE IN SITU ;  
APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION  
ET DE LA PYROLYSE DU BUTANE**



Soutenu le 9 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM.

M. LUCQUIN

Président

A. LABLACHE - COMBIER

Examinateur

J. C. DECHAUX

Examinateur

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislas	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
M <sup>le</sup> DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Remi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS

A MA FEMME

A OLIVIER

EN TEMOIGNAGE

DE RECONNAISSANCE

ET D'AFFECTION

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion dirigé par Monsieur le Professeur LUCQUIN. Il nous est agréable de lui exprimer ici notre profonde gratitude et nos respectueux remerciements pour nous avoir fait l'honneur de nous accueillir parmi ses chercheurs.

Monsieur le Professeur LABLACHE-COMBIER a accepté de juger notre travail. Nous lui en sommes très reconnaissant et tenons à lui manifester notre respectueuse gratitude.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur DECHAUX, Maître-Assistant, qui a dirigé notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de nos plus vifs remerciements pour nous avoir intéressé à la recherche et le témoignage de notre sincère amitié. Nous le remercions vivement pour l'attention constante qu'il a portée à ce travail ainsi que pour les conseils et l'aide qu'il nous a prodigués lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous remercions aussi tous nos camarades du Laboratoire pour leur grande sympathie et tout particulièrement Madame CALONNE, Gabriel MAILLE et Bernard LHOYEZ pour leur assistance technique efficace qu'ils nous ont généreusement prodiguée.

## PLAN

### INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES DE DETECTION ET DE DOSAGE DES RADICAUX LIBRES

#### A) METHODES CHIMIQUES

##### I - Méthodes en phase gazeuse

1. méthodes dérivant de l'expérience de PANETH et HOFEDITZ
2. méthodes de FRISTROM : "Scavenger probe technique"
3. méthodes utilisées en radiochimie

##### II - Méthodes en phase liquide

1. utilisation d'halogènes
2. utilisation de  $\text{FeCl}_3$
3. nitrones et dérivés nitrosés
4. radicaux stabilisés par résonance
5. divers corps

##### III - Méthodes en phase solide

#### B) METHODES PHYSIQUES

1. spectre optique
2. spectre infra-rouge
3. spectre R.P.E.
4. spectre de masse

### CONCLUSION



CHAPITRE II : DOSAGE DES RADICAUX LIBRES EN PHASE GAZEUSE PAR PIE-  
GEAGE IN SITU

I - Méthode utilisée

II - Méthode expérimentale

1. description de l'appareil

2. mode opératoire

3. essais préliminaires

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA METHODE A L'OXYDATION DU BUTANE A  
BASSE TEMPERATURE

I - Résultats expérimentaux

1. résultats obtenus par injection

2. influence du temps de séjour de  $\text{NO}_2$  et du volume injecté

a) *temps de séjour*

b) *volume injecté*

3. autres essais témoins

a) *nitration*

b) *effet sur la réaction*

II - Discussion des résultats

1. validité de l'allure qualitative

a) *cas de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$*

b) *cas de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$*

2. étalonnage des courbes

3. conséquences

- cinétique en générale

distribution des centres actifs

concentration partielle stationnaire de Semenov

- cas du pic d'arrêt - confrontation avec les travaux de simulation - confrontation avec la théorie du pic d'arrêt

- dosage du 1 NB

III - Application de la méthode à l'étude de la variation de la concentration en radicaux  $\text{CH}_3\text{O}_2$  en fonction de la température

1. résultats expérimentaux

- a) étude morphologique
- b) résultats des injections de peroxyde d'azote
- c) variation de la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  en fonction de la température
- d) variation de la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  en fonction de la température
- e) interprétation des résultats

CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA METHODE A LA PYROLYSE INDUITE DU BUTANE

I - Généralités sur la pyrolyse des hydrocarbures

II - Résultats expérimentaux

- 1. dosage des produits moléculaires
- 2. dosage des radicaux alcoyle
  - a) essais préliminaires
  - b) expériences témoins
  - c) interprétation des résultats
- 3. conséquences cinétiques

CONCLUSION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

--oO Oo--

Toutes les études des phénomènes d'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse aboutissent à la proposition de mécanismes basés sur des coupures homolytiques de liaisons, c'est-à-dire à l'existence de radicaux libres qui jouent le rôle de centres actifs propagateurs de chaînes. Les explications proposées reposent le plus souvent sur des preuves indirectes de l'existence de ces espèces; on essaie d'accumuler un faisceau convergent d'arguments et d'interprétations qui peuvent conduire, sinon à la quasi-certitude de la nature des mécanismes proposés, du moins à un édifice théorique proposant le maximum d'explications cohérentes des faits expérimentaux.

Plus généralement, la cinétique admet certains principes, qu'on justifie a posteriori lorsqu'on les utilise pour le traitement mathématique des schémas réactionnels en chaîne. Ces principes sont applicables à des réactions qui peuvent être très différentes de l'oxydation des hydrocarbures, tels que la synthèse du phosgène, la pyrolyse des alcanes, la réaction  $\text{Fe}^{2+}-\text{Tl}^{3+}$ , ou les mécanismes enzymatiques, pour citer quelques cas dans des domaines variés.

Le travail que nous avons entrepris a pour but essentiel de mettre au point une méthode chimique simple d'identification de certains radicaux, de suivre leur évolution en fonction de divers paramètres, et en dernier ressort d'essayer de déterminer leur concentration absolue. Nous avons choisi pour mettre au point cette méthode une réaction bien connue au Laboratoire, l'oxydation lente du butane. Nous avons également appliqué cette méthode à l'étude de la pyrolyse induite du butane en présence d'oxygène.

--oO Oo--

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES DE DETECTION ET DE DOSAGE DES RADICAUX LIBRES

--oO Oo--

Les méthodes de détection et de dosage des radicaux libres peuvent être classées en deux catégories essentielles : les méthodes physiques, essentiellement spectroscopiques, et les méthodes dites chimiques.

Nous nous sommes livrés à une étude bibliographique de ces méthodes. Nous examinerons en détail les méthodes chimiques, et très rapidement les méthodes physiques. Dans le cas des méthodes chimiques, nous avons divisé cette étude en trois parties distinctes, selon la phase à laquelle ces méthodes se rapportent : phase gazeuse, phase liquide, phase solide.

#### A) METHODES CHIMIQUES

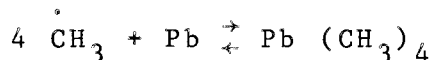
##### I - Méthodes en phase gazeuse

Le principe de ces méthodes consiste à faire réagir les radicaux libres avec un corps approprié, et à suivre la disparition de ce réactif ou l'apparition d'un produit obtenu par la réaction du radical avec le corps piège (1).

##### 1. méthodes dérivant de l'expérience de Paneth et Hofeditz

En fait, de nombreuses méthodes existant à l'heure actuelle dérivent de la méthode des miroirs de PANETH et HOFEDITZ, mise au point en 1929 (2). Cette méthode consiste à faire passer de l'hydrogène, saturé par du plomb tétraméthyle, dans un tube de verre à très basse pression (ordre du torr). On chauffe alors le tube en un point donné ce qui provoque le dépôt d'un miroir de plomb. On déplace ensuite la source de chaleur du côté où entrent les gaz, et on observe alors la

disparition du miroir à cause d'une attaque par les radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  formés :



Cette réaction peut servir de base à des mesures de concentration radicalaire.

Dans les années qui suivirent les travaux de PANETH et HOFEDITZ, diverses variantes de leur méthode furent proposées par d'autres auteurs. Il s'agit de l'utilisation de mercure solide (3, 4) qui, à partir d'un radical  $\text{R}^\cdot$ , conduit à la formation du composé  $\text{R}_2\text{Hg}$  que l'on dose ensuite. Le sodium a été également utilisé (3, 5), ainsi que le radium (6), ce dernier corps permettant l'utilisation d'une méthode de comptage radio-actif. FELDMAN, RICCI et BURTON en 1942 (7) ont repris l'expérience de PANETH et HOFEDITZ et l'ont appliquée à la photolyse de l'acétone ; une originalité du travail consiste en l'utilisation d'une méthode de micro-dosage du composé  $\text{Pb} (\text{R})_4$ . Les concentrations radicalaires déduites de ces travaux sont de l'ordre de  $10^{-12}$  mole par  $\text{cm}^3$ . HEIN et MESEE en 1943 (8) ont utilisé une méthode voisine, mais en dosant  $\text{Pb} (\text{R})_4$  par l'iode.

WITTINGHAM en 1947 (9) a utilisé une méthode astucieuse pour suivre l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps. Dans l'impossibilité de mesurer l'opacité du "miroir" à cause de la formation de fumées provenant de l'oxydation du "miroir" qui est de nature carbonneuse, l'auteur a utilisé la mesure de la conductivité électrique (10). Celle-ci étant liée à l'épaisseur du "miroir", on peut aisément suivre la réaction.

DURHAM, MARTIN et SUTTON en 1949 (11) ont proposé une méthode utilisant de l'iode radio-actif  $\text{I}_{131}$  servant de traceur. Cette méthode est applicable en systèmes dynamique et statique. Elle consiste à faire réagir les radicaux alcoyle avec l'iode ce qui donne des iodures d'alcoyle radio-actifs. Le tout est repris par un solvant, distillé, puis les fractions sont transformées en iodures d'argent dont on mesure la radio-activité. Les expériences en dynamique utilisent comme source de radicaux l'installation dite "à la flamme de sodium" de POLANYI (12), et ont permis de mesurer l'énergie d'activation de la réaction  $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$  (19 Kcal/mole).

Notons les travaux de LYONS (13) utilisant un miroir de zinc, ceux de MILLER et WINKLER utilisant le tellure (14), ainsi que ceux de GEVANTMAN et WILLIAMS (15) qui ont appliqué la méthode à l'iode radio-actif dans la radio-lyse des alcanes et des iodures d'alcoyle. HOLLIS et PANETH (16) en 1952 ont publié les caractéristiques d'une méthode utilisant des miroirs de radium E.

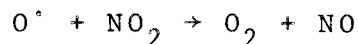
On a également utilisé un miroir de plomb radio-actif (17) ou d'iode (18). Les travaux de LEVY sont à mentionner (19) : capture des radicaux formés par pyrolyse du 2-2'-azo-isobutane au moyen de miroirs.

## 2. méthode de Fristrom : "scavenger probe technique"

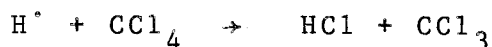
Les travaux de FRISTROM retiennent particulièrement l'attention. Il ne s'agit plus ici de l'utilisation de miroirs, ou de techniques apparentées, bien qu'en fait la méthode dite des miroirs ait subi diverses modifications jusqu'à la mise au point de méthodes qui en sont assez éloignées, telle que celle à l'iode. FRISTROM en 1963 (20, 21) a utilisé comme corps piège des dérivés chlorés dans le cas d'atomes d'hydrogène, ou du peroxyde d'azote dans le cas d'atomes d'oxygène. Cette méthode a été appliquée à l'étude de flamme de méthane. Elle consiste à introduire dans la flamme une micro-sonde permettant de prélever des radicaux libres. Les atomes d'hydrogène prélevés réagissent avec un dérivé chloré  $C_n Cl_{2n+2}$  en formant de l'acide chlorhydrique selon la réaction :



et l'acide est dosé par spectrométrie de masse, ce qui permet d'obtenir des profils radicalaires dans la flamme ; la concentration des atomes d'oxygène est mesurée au moyen de la réaction :



en détectant le NO formé par spectrométrie de masse. Cet auteur a également utilisé le tétrachlorure de carbone comme corps piège, en considérant la réaction :



Cette technique, dénommée par l'auteur "scavenger probe technique", aurait les avantages suivants : haute résolution spatiale dans la flamme étant donné le faible diamètre de la sonde de quartz utilisée (100 $\mu$ ) - obtention des concentrations absolues en radicaux - utilisation possible pour des systèmes à température élevée. Un schéma de l'appareil est représenté sur la figure 1a, ainsi qu'un schéma détaillé de la sonde sur la figure 1b. L'idée de cette méthode a été reprise par d'autres auteurs, tels que FONTIJN, MILLER et HOGAN (22), et KLEIN et HERRON (23). Un autre auteur a mis au point une méthode différente qui consiste à utiliser comme corps piège des radicaux  $C_2H_5$  marqués au carbone 14 (24). Cette méthode est appliquée à l'étude de la décomposition photochimique de divers alcanes sensibilisée par des vapeurs de mercure, et a permis en particulier de mesurer les rapports des constantes de vitesse de recombinaison et de dismutation de divers radicaux.

### 3. méthodes utilisées en radiochimie

Enfin, un domaine particulier de la chimie utilise des capteurs de radicaux. Il s'agit de la chimie des atomes chauds, c'est-à-dire de l'étude des réactions chimiques consécutives aux réactions nucléaires, le sujet desquelles une excellente mise au point vient de paraître (25). Cette chimie des atomes chauds concerne les réactions chimiques qui ont lieu dans le domaine d'énergie de l'électron-volt. Le qualificatif "chaud" est à lier à l'énergie cinétique élevée d'un atome. Le domaine d'énergie que recouvre ces atomes varie de 1 à 10 eV. Ces atomes proviennent en général de réactions nucléaires et si on voulait atteindre une énergie comparable par voie thermique, cela nécessiterait des températures au moins égales à 11.600 K (valeur correspondant à une énergie de 1 eV). Ces atomes chauds peuvent provoquer des réactions qui ne peuvent avoir lieu avec des atomes ordinaires, dits thermiques. Par exemple, les atomes d'hydrogène thermiques (H, D, T) réagissent avec les alcanes uniquement par arrachement d'atomes d'hydrogène :



alors que, s'il s'agit d'un atome de tritium chaud  $*T^\circ$  on peut avoir substitution à un atome d'hydrogène dans la molécule :



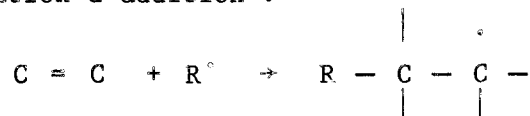
Lors des transformations nucléaires, il se produit de nouveaux noyaux qu'on appelle atomes de recul. Si cet atome de recul perd sa grande énergie sans réagir, il sort du domaine très énergétique de la chimie "chaude". Dans ce cas, suivant l'état du milieu, il peut alors se combiner avec des radicaux présents, ou bien s'échapper par diffusion car il est passé à un état d'équilibre thermique avec le milieu. Dans ce dernier cas il réagit à l'état de radical thermique, éventuellement avec un radical qu'il a lui-même créé. Lors de l'étude de ces réactions, les auteurs ont donc été amenés à placer dans le milieu des capteurs de radicaux ("scavengers"), en vue d'éliminer les espèces radicalaires thermiques (c'est-à-dire les atomes de recul thermalisés et les autres radicaux thermiques), afin que celles-ci ne puissent induire d'autres réactions. Ces capteurs de radicaux doivent avoir une énergie d'activation très faible dans leur réaction avec les radicaux, par rapport à celles des réactions avec les molécules du milieu ; c'est-à-dire que la constante de vitesse des réactions de capture doit être grande devant les constantes de vitesse des réactions possibles des radicaux avec les molécules du substrat. L'emploi de ces capteurs permet donc de distinguer les processus chauds des processus thermiques, et a été proposé par WILLARD et collaborateurs (26).

On utilise en pratique trois sortes de capteurs dont les réactions rapides de capture ont des énergies d'activation très faibles (de 0 à 5 Kcal par mole) :

- halogènes moléculaires, dont l'effet de capteur repose sur des réactions d'échanges rapides du type :



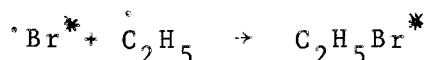
- composés non saturés, particulièrement les oléfines, dont l'effet de capteur est dû à une réaction d'addition :



- composés ayant des électrons non appariés et radicaux stabilisés par résonance ; en phase gazeuse on utilise NO et O<sub>2</sub> entre autres, et en phase liquide le DPPH. Par exemple si on irradie du bromure d'éthyle en présence de brome, les atomes de recul de brome thermalisé <sup>•</sup>Br\* sont éliminés, ainsi que les radicaux organiques, au moyen des réactions de capture :



et donc il n'existe plus de réactions secondaires du type :



Par ce moyen le rendement en composés organiques marqués par le brome diminue (composés dits de recul). Si la présence du capteur diminue le rendement en certains produits, on a ainsi la preuve que ces produits sont la conséquence de réactions thermiques et non pas de réactions chaudes. De nombreux travaux ont été publiés dans ce domaine (27 à 38).

On constate donc qu'en phase gazeuse les méthodes de détection des radicaux ne sont pas très nombreuses. Cependant, la radiochimie fait un usage assez large de ces méthodes et a fortement contribué à leur développement. En phase liquide par contre, les méthodes sont plus nombreuses et ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux que nous allons examiner.

## II - Méthodes en phase liquide

### 1. utilisation d'halogènes

L'iode est un corps qui a été très utilisé comme capteur de radicaux



en phase liquide. Les premiers travaux remontent à 1954, ce sont ceux de FORSYTH WEBER et SCHULER (39, 41) qui se rapportent à la radiolyse des hydrocarbures liquides. La radiochimie a, ici aussi, apporté une importante contribution à l'étude des capteurs de radicaux (40) de même qu'en phase gazeuse. HAMMOND, SEN et BOOZER ont fait des travaux analogues (42). L'iode radio-actif  $I^{131}$  a été également utilisé, et permet des mesures plus précises (43, 44). On l'a utilisé dans des études de radiolyse d'iodures d'alcoyle et d'alcanes (45 à 48) (98), ainsi que dans l'étude de la dégradation du polystyrène en solution (49).

D'autres halogènes ont été également utilisés (40) (94) mais sont moins satisfaisants. HANRAHAN et WILLARD (50) ont utilisé l'acide iodhydrique.

### 2. utilisation du chlorure ferrique

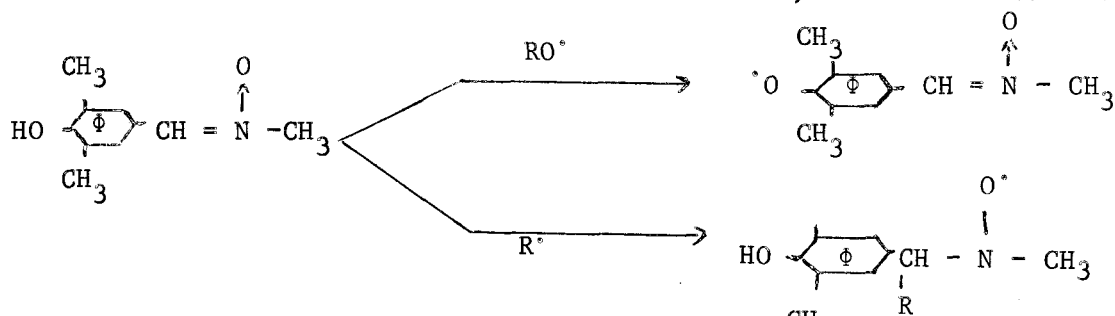
Le chlorure ferrique en solution peut également servir de capteur de radicaux. Il a été utilisé en 1958 par divers auteurs (56, 57, 58). En 1962 BETTS, DAINTON, et IVIN (108) l'ont utilisé lors de la décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile A.B.I.N en solution dans la diméthylformamide.  $FeCl_3$  capte les radicaux selon la réaction :



on peut suivre la réaction par dosage colorimétrique de divers complexes tels que ceux de l'orthophénanthroline.

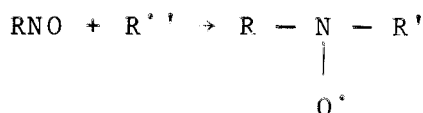
### 3. utilisation de nitrones et de dérivés nitrosés

Les nitrones, corps dans lesquels existe un groupement  $C = N \rightarrow O$ , peuvent servir de pièges. Il s'agit ici en fait d'une méthode mixte, dite de "spin-trapping", qui consiste à faire réagir un radical qu'on cherche à détecter avec un corps qui donne après réaction un radical stable déterminé, dont on mesure la concentration par R.P.E. (59, 60, 105, 106). L'utilisation des nitrones en "spin-trapping" a été introduite par JANSEN et ses collaborateurs (61) (97). Dans ce cas il se produit des radicaux nitroxydes stables. PACIFICI et BROWNING en 1970 (62) ont utilisé la  $\alpha$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-tert-butyl-nitron qui permet de faire la distinction entre un radical oxygéné et un radical hydrocarboné ; dans le premier cas, il se forme un radical phenoxy stable, dans le deuxième cas un radical nitroxyde stable, selon les deux réactions :



IWAMURA et INAMOTO ont utilisé une méthode voisine (96).

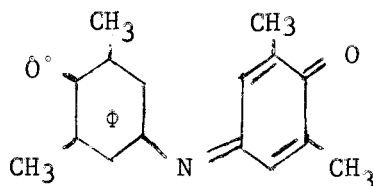
L'utilisation de dérivés nitrosés RNO a été introduite par HOFFMAN (65), puis MACKOR et ses collaborateurs (63). LAGERGRANTZ et FORSHULT (64) l'ont adaptée à une méthode de "spin-trapping" en irradiant en phase solide divers composés organiques polycristallins. Ces solides sont ensuite dissous dans une solution de dérivés nitrosés ce qui donne un radical à longue durée de vie qu'on étudie par R.P.E. La réaction répond à l'équation suivante, qui donne un radical nitroside :



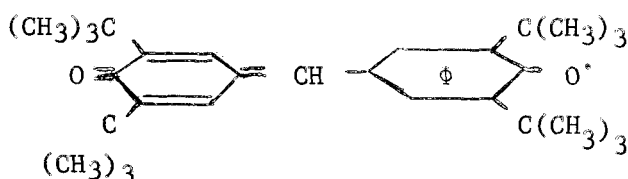
Ces mêmes auteurs ont par la suite appliqué cette méthode à l'étude de l'oxydation des acides carboxyliques et des alcools aliphatiques par le tétraacétate de plomb, ainsi que dans l'étude de la réaction des radicaux OH<sup>•</sup> avec divers composés organiques (66). Ces corps semblent de plus en plus utilisés si l'on en juge par les travaux récents qui s'y rapportent (88 à 93, 95).

#### 4. utilisation de certains radicaux stabilisés par résonance

Certains radicaux stabilisés par résonance sont également utilisables. Le cas le plus connu est celui du D.P.P.H : une méthode colorimétrique utilise ce radical diphenylpicrylhydrazyle, stable en solution, de couleur violette, mais dont la forme désactivée est jaune pâle. Lorsque le D.P.P.H. réagit avec les radicaux on peut ainsi suivre la réaction par colorimétrie. CHAPIRO et ses collaborateurs ont mis cette méthode au point (51), ainsi que MAGAT (52) et d'autres auteurs (53, 54, 55). A cet exemple on peut ajouter l'utilisation du 2 - 3' - 5' - 6 - tétra-*t*-butyl-indophenoxye ou B.I.P., proposée par BARTLETT et PURRINGTON (67) :



Il se produit une réaction d'addition qu'on suit par spectroscopie d'adsorption. BARTLETT et FUNAHASHI se sont également servis comme capteur d'un radical galvinoxyl (68), le 2,6-di-*tert*-butyl- $\alpha$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadiene-1-ylidène)-*p*-tolyloxy :



L'utilisation d'un radical galvinoxyl a été également préconisée par JANZEN (107). Le radical 1, 3, 5-triphénylverdazyl a été proposé par NEUGEBAUER (69). Il s'agit d'un radical coloré dont on peut suivre la disparition par photocolorimétrie. ANTOINE (82) a également utilisé d'autres radicaux ("spin-trapping" MURAYAMA et YOSHIOKA ont utilisé un radical nitroxyde stable (99).

#### 5. utilisation de diverses molécules

Il existe enfin une série de molécules particulières. Parmi celles-ci le sulfure d'hydrogène semble particulièrement intéressant. On se reportera aux études de MEISSNER et HENGLEIN (70), de NAUGHTON (71), et d'AUSLOOS, SCALA et LIAS (72). PRYOR et TONELLATO (73) en 1969 ont perfectionné la méthode en utilisant du sulfure d'hydrogène marqué au tritium pour l'étude de la radiolyse  $\gamma$  du benzène, du toluène et du cyclohexane. On peut ainsi réaliser des mesures précises d'activité radio-active basées sur la réaction :

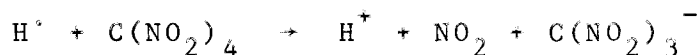


D'autres travaux ont été poursuivis avec  $H_2S$  (74 à 79).

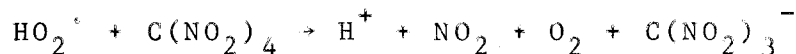
La N, N, N', N'-tétraéthylparaphénylènediamine réagit avec les radicaux en donnant un composé bleu foncé qu'on appelle le cation de WURSTER. Ce corps permet donc de suivre la réaction par photocolorimétrie (80) selon la réaction :



Le tétranitrométhane  $C(NO_2)_4$  peut servir à doser les radicaux  $H^{\bullet}$ ,  $OH^{\bullet}$  et  $R^{\bullet}$ , comme l'ont montré les travaux de HENGLEIN et collaborateurs (81). Les atomes  $H^{\bullet}$  le réduisent selon la réaction suivante en donnant du nitroforme, lequel produit un anion coloré en solution aqueuse :



ce qui permet un dosage photocolorimétrique. Pour les radicaux  $OH^{\bullet}$  on les convertit tout d'abord en radicaux  $HO_2^{\bullet}$  par action de  $H_2O_2$  ce qui conduit à une réaction analogue :



On pourrait éventuellement doser des radicaux du type  $RO_2^{\bullet}$  par cette méthode.

On a également utilisé de l'éthylène et de l'iodure de méthyle marqués (83), du butane-thiol (84), du thiophénol et de l'hexanethiol-1 (85), du nitrobenzène (86) dans le cas d'une méthode de "spin-trapping", et, très récemment

le 1-propanethiol selon les travaux de ESSER et STONE (87). Ces auteurs ont montré qu'il se formait alors du sulfure d'hydrogène dosable par réaction avec le bleu de méthylène, ce qui permet de remonter à la concentration des radicaux H<sup>•</sup> et R<sup>•</sup>. SO<sub>2</sub> a été testé par FARID (100), ainsi que par FEE, MARKOWITZ et GARLAND qui l'ont comparé à l'oxygène en tant qu'intercepteur radicalaire dans les systèmes tritium + cyclohexane, tritium + transbutène, et tritium + n butane (101).

Récemment une méthode de "spin-trapping" par l'aci-forme du nitrométhane a été proposée par deux groupes d'auteurs (102 et 103).

Enfin, GILBERT, MALATESTA et NORMAN (104) ont mis au point l'emploi de nitrile N-oxydes, qui donnent des radicaux iminoxyles dont on mesure la concentration par R.P.E.

### III - Méthodes en phase solide

La découverte des radicaux libres dans un milieu rigide est récente. C'est en 1954 que BENNET et INGRAM (109) ainsi que UEBERSFELD (110) ont mis en évidence l'existence de radicaux libres dans des charbons étudiés par R.P.E.

GARTEN et SUTHERLAND (111) ont proposé en 1955 pour la première fois une détermination chimique des radicaux libres superficiels d'un noir de carbone au moyen d'un dosage colorimétrique d'un composé d'oxydation de la benzidine qui est attaqué par les radicaux. Ils ont pu ainsi déterminer la quantité de radicaux qui se sont désactivés sur le noir.

SZWARC (112) a utilisé le noir de carbone pour déterminer le nombre de radicaux fixés. Pour cela il a proposé de faire réagir le noir de carbone avec les radicaux méthyle obtenus par décomposition thermique du peroxyde d'acétylène dans l'isooctane. Le nombre de radicaux fixés serait déterminé par mesure de la variation du taux d'hydrogène dans le noir de carbone.

HENRICH et DONNET (113) ont voulu déterminer comme GARTEN et SUTHERLAND (111) le taux de valences libres d'un noir de carbone. Pour cela ils ont traité en milieu solvant organique le noir de carbone par une substance donnant par chauffage des radicaux libres porteurs d'un atome ou d'un groupe d'atomes facilement dosables. Ces radicaux libres se combinent aux valences libres du noir de carbone. Ils ont procédé à trois séries d'expériences en utilisant comme substance productrice de radicaux respectivement le 2,2'-azobisisobutyronitrile, le 2,4-dichloroperoxyde de benzoyle et le peroxyde de lauroyle.

Cette méthode chimique peut être généralisée à d'autres surfaces solides et elle a été utilisée par DEGERMANN (114) pour déterminer le nombre de sites actifs dans l'oxyde de titane.

La méthode radiochimique d'étude de l'activité radicalaire d'un solide permet d'étendre la technique que nous venons de décrire, à des substances de faible surface spécifique ou à teneur peu élevée en radicaux. La méthode de dosage chimique est en effet limitée dans son application à des substances contenant de  $10^{19}$  à  $10^{20}$  radicaux par gramme de noir.

En utilisant un générateur de radicaux libres marqués au carbone 14, il semble possible d'améliorer considérablement la sensibilité de la méthode. Le nombre de radicaux libres fixés en surface à la fin du traitement est déterminé par dosage radiochimique du carbone 14 qu'ils contiennent ; on peut ainsi multiplier au moins par  $10^5$  à  $10^6$  la sensibilité de la méthode.

Cependant une difficulté immédiate se présente : il est extrêmement difficile d'obtenir et d'utiliser les produits marqués purs, on est amené à utiliser ces réactifs en mélange avec le même produit non marqué.

DONNET et LIBIS (1) ont utilisé l'azobisisobutyronitrile marqué en mélange avec de l'A.B.I.N. non marqué. Le noir de carbone est traité par l'A. B.I.N. comportant une quantité connue d'A.B.I.N. marqué. Le traitement est effectué à chaud en milieu solvant organique. Après traitement le noir est extrait aux solvants puis soumis aux dosages. (Dosage chimique par la méthode de KHELDAHL et dosage radiochimique par la technique de KALDERER et RUTSCHMANN (115)).

Nous noterons que la méthode à l'A.B.I.N. marqué semble pouvoir rendre de grands services sous réserve d'une étude détaillée de la cinétique de la réaction.

## B) METHODES PHYSIQUES

Une intéressante mise au point a été faite à ce sujet par KIRKACHARIAN (24).

### 1. spectre optique

Les premières mesures sur les radicaux piégés furent celles de leur spectre optique. G.N. LEWIS et LIPKIN (116) photolysèrent des molécules aromatiques

en solution et enregistrèrent les absorptions optiques des radicaux formés. Les spectres d'absorption et de fluorescence du radical  $C_6H_5CH_2^\circ$  sont bien établis (117 et 118) et correspondent sensiblement à ceux obtenus en phase gazeuse (119 et 120).

De nombreux radicaux ont été piégés puis identifiés par leurs spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet (121), en particulier dans le cas de l'émission spectroscopique des flammes (122).

Utile dans les travaux initiaux, la spectroscopie dans le visible et l'ultraviolet est maintenant renforcée par la spectroscopie d'absorption dans l'infra-rouge et par la R.P.E.

## 2. spectre infra-rouge

MILLIGAN et JACOX (123) ont préparé des radicaux  $HO_2^\circ$  par photolyse de l'acide iodhydrique en présence d'oxygène dans une matrice d'argon solide. Ils ont enregistré et interprété leurs spectres d'absorption infra-rouge en détail. Ces spectres de  $HO_2^\circ$  ont fait l'objet d'autres travaux (148 et 149). Notons que pour l'enregistrement de ces spectres tant dans le visible et l'ultraviolet que dans l'infra-rouge, on utilise essentiellement trois types de dispositifs qui sont : la spectrophotométrie cinétique, la spectroscopie par éclairs et la spectrographie cinétique (124).

## 3. spectre de R.P.E.

### a) principe

La technique la plus adaptée pour caractériser et identifier des radicaux piégés est la R.P.E. Cette technique a l'énorme avantage d'être sélective. En effet, seules les espèces possédant un électron non apparié peuvent être détectées. La R.P.E. mesure directement les propriétés paramagnétiques du radical qui sont elles-mêmes déterminées par l'électron non apparié, qui est aussi responsable de la réactivité.

Dans cette technique, l'échantillon est placé entre les pôles d'un très puissant électro-aimant. Sous l'influence du champ magnétique, les électrons non appariés des radicaux prennent une position parallèle ou antiparallèle au champ. Les électrons parallèles au champ sont dans un état énergétique plus bas que ceux qui sont antiparallèles. Si un rayonnement de fréquence appropriée est maintenant envoyé à travers l'échantillon, les électrons non appariés peuvent être excités à partir de l'état parallèle ou antiparallèle, et l'absorption du rayonnement indiquera la présence des radicaux. La différence d'énergie entre les états

de spin inférieurs et supérieurs est modifiée de façon appréciable par la présence de noyaux paramagnétiques avec lesquels les électrons non appariés dans leurs orbitales peuvent interagir. De telles interactions sont mises en évidence dans la structure fine du spectre d'absorption qui, par conséquent, donne une information considérable quant à la distribution de l'orbitale de l'électron non apparié dans le radical.

b) *travaux en R.P.E.*

- *phase gazeuse* -

BERINGER et ses collaborateurs (125 à 128) peuvent être considérés comme étant les pionniers de la R.P.E. Ils firent les premières expériences utilisant cette technique en 1949.

Par la suite, la R.P.E. se développe considérablement, étant utilisée dans de nombreux travaux et subissant continuellement des améliorations quant aux dispositifs expérimentaux. On peut citer les travaux de KRONGELS et STRANDBERG en 1959 (129), de HILDEBRANDT, BOOTH et BARTH (130), de MARSHALL et ses collaborateurs (131 et 132) et aussi ceux de WESTENBERG et ses collaborateurs (133 à 135). Notons qu'un examen très lucide de l'application de la R.P.E. à l'étude des radicaux libres a été fait par INGRAM (136). Actuellement des travaux intéressants sont effectués par l'équipe de NALBANDYAN en URSS (137 et 138). Au Laboratoire, des recherches sont effectuées sous la direction de SOCHET (139).

- *phase liquide* -

La R.P.E. peut également être utilisée en phase liquide mais la difficulté réside dans le fait que les radicaux se détruisent si rapidement que le spectre R.P.E., qui prend quelques minutes à être enregistré, ne peut être obtenu à moins que les radicaux soient fournis continuellement de manière à ce qu'une concentration constante mesurable soit maintenue.

FESSENDEN et SCHULER (140) exécutent un tel système par bombardement électronique continu d'un échantillon d'hydrocarbure tout en enregistrant un spectre R.P.E.

DIXON et NORMANS (141) ainsi que WATERS et ses collaborateurs (142) ont préparé des radicaux dans des systèmes à flux rapide par diverses réactions chimiques, le spectre R.P.E. étant enregistré.

- phase solide -

Il existe de nombreux travaux dans ce domaine, essentiellement en rapport avec des études de catalyseurs.

4. spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse peut être utilisée. On peut, bien que ce ne soit pas une obligation, travailler sous faible potentiel lorsqu'on étudie un mélange radicaux + molécules, ces dernières ne sont alors pas ionisées. Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par ELTENTON en 1942 (143 et 144). D'autres travaux suivirent, citons simplement ceux de LOSSING (145), de MEYER (146), et en France ceux de COMBOURIEU (147).

Enfin, nous pouvons faire allusion à diverses autres méthodes physiques telles que, le pompage optique (150, 151, 152), la mesure du temps de relaxation du noyau (153), et aussi la photolyse éclair de NORRISH et PORTER (154) particulièrement bien adaptée aux transformations rapides.

CONCLUSION

Les radicaux piégés, préparés à partir de divers systèmes ont été identifiés, tant par des techniques chimiques que physiques. L'information sur leur structure a été acquise par des mesures physiques directes. Dans le cas où on étudie des radicaux piégés dans des matrices solides, des données dignes de confiance sur les vitesses de réaction sont difficiles à obtenir, l'obstacle principal étant notre manque de connaissance des détails de la migration des radicaux et molécules au travers et sur la surface des solides.

D'autre part, les méthodes physiques et plus particulièrement la R.P.E. nécessitent évidemment un appareillage très coûteux. La complexité technique, jointe à la nécessité d'innovation et de perfectionnement, conduit souvent à des travaux assez laborieux.

Malgré ces remarques, il est tout à fait clair que les informations sur la structure et la réactivité des radicaux libres provenant de ces études peuvent aider beaucoup dans le problème de l'éclaircissement et de la compréhension des mécanismes des réactions compliquées de la combustion en phase gazeuse.



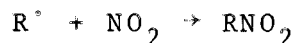
## CHAPITRE II

### DOSAGE DES RADICAUX LIBRES EN PHASE GAZEUSE PAR PIEGEAGE IN SITU

--oO Oo--

#### I - Méthode utilisée

La méthode que nous avons élaborée, qui s'applique à la phase gazeuse, et qu'on peut ranger dans la catégorie des méthodes chimiques, est en fait liée à des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, concernant l'influence du peroxyde d'azote sur l'oxydation de basse température du butane (155). Ces travaux ont montré que ce corps agissait comme un inhibiteur lorsqu'on l'ajoutait initialement, et que cette propriété était due à la formation de nitroalcanes par la réaction de  $\text{NO}_2$  avec les radicaux alcoyle présents dans le milieu, selon la réaction :



Les nitroalcanes ainsi obtenus sont stables et s'accumulent, ils conduisent à l'inhibition en bloquant certains porteurs de chaîne. L'idée de base de la méthode consiste donc à injecter à divers instants de la réaction, dans le mélange hydrocarbure-oxygène en évolution, du peroxyde d'azote par une technique adéquate. On obtiendra ainsi divers nitroalcanes dont le dosage devrait permettre une analyse qualitative et si possible quantitative des divers radicaux alcoyle présents dans le milieu.

Cette idée est séduisante à priori, mais néanmoins il importe d'être prudent pour l'exploiter. Examinons tout d'abord la méthode expérimentale.

#### II - Méthode expérimentale

##### 1. description de l'appareil

Nos expériences ont été réalisées dans un appareil statique classique,

déjà écrit dans les publications antérieures du laboratoire. Le côté original de l'installation concerne le réacteur et le four qui sont représentés sur la figure 2. Le four est un cylindre de laiton de 10 cm de diamètre. On y a creusé un alésage permettant de contenir un réacteur de Pyrex de 100 ml. Derrière le réacteur l'évidement est cylindro-conique. Un cordon chauffant entoure l'ensemble, lequel est calorifugé par plusieurs couches de laine de pyrex et de cordons d'amiante juxtaposés. La conductibilité thermique du laiton est très bonne ce qui donne un profil de température presque idéal. A l'arrière du four est placée une fenêtre en mica devant laquelle on dispose un photomultiplicateur qui permet d'enregistrer l'émission lumineuse. Le réacteur est soudé à un robinet à deux voies parallèles qui sert à la fois à introduire le mélange gazeux dans le réacteur et à vider celui-ci.

L'originalité de l'appareil réside dans le système d'injection du peroxyde d'azote. A la sortie du réacteur nous avons soudé un raccord Rotulex 13/5 ; l'anneau de téflon normalement présent a été enlevé et nous y avons placé un septum à chromatographie en caoutchouc de silicone qui permet ainsi d'introduire l'aiguille d'une seringue à gaz dans le réacteur. Ce système constitue l'amélioration d'une technique déjà existante au laboratoire et qui utilise une vanne torion à la place d'un raccord Rotulex (156). La seringue utilisée est de la marque Pressure-Lock, type A, avec une aiguille de 8 cm. Afin d'éviter d'introduire de l'air, éventuellement présent dans l'aiguille, nous avons placé un deuxième joint Rotulex avec septum devant le premier, ce qui constitue un sas permettant de faire le vide dans l'aiguille avant l'injection. Nous remplissons la seringue de peroxyde d'azote au moyen d'un petit appareil annexe constitué par un ballon de réserve contenant du peroxyde d'azote, un manomètre à mercure permettant de mesurer la pression du gaz, (fixée à 720 torr) et une pompe à palettes pour faire le vide dans l'installation. Pour prélever du peroxyde d'azote nous avons monté sur le système un raccord Rotulex 13/5 avec septum, comme sur le réacteur.

## 2. mode opératoire

La réaction est suivie à la fois par mesure de l'effet lumineux et de la variation de pression. A un instant donné, on injecte dans le réacteur du peroxyde d'azote qu'on laisse séjourner un certain temps. Pour recueillir les produits on effectue un pompage direct dans le réacteur et on arrête les corps formés dans un tube en U refroidi par de l'azote liquide. Les produits sont repris par un solvant et injectés dans le chromatographe au moyen d'une seringue

à liquide.

Le choix du solvant nous a posé un problème, car les produits de la réaction sont très variés. Le solvant étant majoritaire donnera un pic très important qui risque de perturber la mesure des autres pics. Après de nombreux essais nous avons été obligés de procéder à deux séries d'expériences pour doser les nitroalcanes. D'une part nous reprenons les produits par 0,2 ml de pentanol -1, ce qui permet le dosage du nitrométhane et du nitroéthane ; d'autre part on utilise dans une deuxième série du méthanol, et on peut alors doser les nitro-propane et les nitro-butane. Un exemple des deux types de chromatogrammes obtenus est représenté sur les figures 3 et 4.

### 3. essais préliminaires

Nous avons cherché tout d'abord à vérifier si le système d'injection était adéquat. Il semble l'être à priori, car la longueur de l'aiguille est telle que son extrémité arrive au centre du réacteur lors de l'injection ; de plus les expériences sont conduites à des pressions relativement faibles et le peroxyde d'azote se trouvant dans la seringue à une pression voisine de la pression atmosphérique doit diffuser ainsi très aisément dans l'ensemble du réacteur.

Néanmoins nous avons fait quelques essais témoins, comme le montre la figure 5, où sont comparés 4 enregistrements d'émission lumineuse de la réaction. En l'absence d'injection (figure 5a), dans les conditions paramétriques indiquées, on a une réaction lente suivie d'un pic d'arrêt. L'introduction de l'aiguille seule (figure 5b) ne produit qu'une brève et faible diminution de l'émission lumineuse. L'injection de 1 ml d'azote, qui n'agit que par effet physique, provoque une diminution plus forte, mais également brève (figure 5c). Par contre, l'injection de 1 ml de peroxyde d'azote (figure 5d) conduit à une chute brutale de l'émission lumineuse qui reste ensuite pratiquement nulle. Cependant comme nous le verrons plus loin, cela ne signifie nullement que la réaction soit stoppée. Dans le cas considéré, on aboutit à un mélange contenant approximativement 10% de peroxyde d'azote.

Il est intéressant de comparer les effets de refroidissement obtenus dans les cas d'injection d'azote et de peroxyde d'azote. L'injection de 1 ml d'azote, de chaleur spécifique  $0,249 \text{ calorie g}^{-1}$ , et son passage de  $25^\circ\text{C}$  à  $278^\circ\text{C}$ , absorbent  $0,06 \text{ calorie}$ . Pour le peroxyde d'azote il y a lieu de considérer d'abord la chaleur de dissociation endothermique de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{NO}_2$  ( $-13600 \text{ cal. mole}^{-1}$ ) soit  $0,508 \text{ calorie}$ , puis la chaleur absorbée par réchauffement de  $\text{NO}_2$  ( $C_p = 0,183 \text{ calorie g}^{-1}$ ) qui est de  $0,157 \text{ calorie}$ , soit au total  $0,665 \text{ calorie}$ . L'effet de

refroidissement est donc dix fois plus fort avec le peroxyde d'azote qu'avec l'azote (refroidissements dus à la détente égaux), mais la persistance du phénomène d'inhibition observé avec le peroxyde d'azote indique probablement un effet chimique, ce que l'on sait déjà (155) et qui sera confirmé ensuite. Ajoutons que la molécule  $N_2O_4$  n'existe pas dans le réacteur, le temps de 1/2 réaction pour sa transformation en  $NO_2$  étant à  $300^\circ C$  voisin de  $10^{-5}$  seconde.

--oO Oo--

### CHAPITRE III

#### APPLICATION DE LA METHODE A L'OXYDATION DU BUTANE A BASSE TEMPERATURE

--oO Oo--

#### I - Résultats expérimentaux

##### 1. résultats obtenus par injection

A 278°C et 210 torr, pour un mélange contenant 50% de butane et 50% d'oxygène, nous avons injecté du peroxyde d'azote à divers moments de la réaction dans les conditions suivantes :

volume injecté 1 ml, temps de séjour 10 s (temps après lequel on piège les produits puis analyse les nitroalcanes formés). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 6 où nous voyons les courbes de variation des quantités de nitrométhane, nitroéthane et nitro-2-butane. On constate qu'on obtient peu de nitroalcanes en début et en fin de réaction ; il existe un maximum de concentration vers 4mn15s, c'est-à-dire un peu avant le pic d'arrêt. Au maximum d'émission lumineuse (confondu avec le pic d'arrêt) se produit une chute importante, surtout nette avec le nitrométhane dont la concentration est la plus élevée.

Pour une concentration de 30% en butane, le maximum d'émission lumineuse (à assimiler au maximum de vitesse) coïncide avec un maximum de nitroalcanes ; au moment du pic d'arrêt, qui est ici nettement séparé du maximum de vitesse, on a une chute dans la concentration de ces corps. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 7.

On peut penser à ce stade qu'il existe une relation entre l'allure des courbes obtenues et la variation de concentration des radicaux alcoyle en fonction du temps. Néanmoins, les concentrations radicalaires qu'on pourrait déduire de ces résultats sont trop fortes par rapport à ce que mentionne la littérature, essentiellement des travaux théoriques sur ordinateur, effectués pour le méthane et dans des conditions différentes des nôtres (157). En effet, les quan-

tités de nitroalcanes obtenues sont de l'ordre de  $10^{-6}$  mole, soit une concentration de  $10^{-5}$  mole/litre. Si on admet que les courbes ont une signification qualitative, il importe d'expliquer pourquoi les valeurs numériques sont aussi élevées. C'est le but des expériences suivantes.

## 2. influence du temps de séjour de $\text{NO}_2$ et du volume injecté

### a) temps de séjour

Sur la figure 8 sont tracées les courbes de variation des quantités de nitrométhane et de nitro-2-butane obtenues pour des temps de séjour de  $\text{NO}_2$  dans le réacteur allant de 1 à 50 s (volume injecté fixé à 1 ml). On constate au début une forte augmentation, pratiquement linéaire, qui tend vers une limite pour un temps de séjour de 25 s environ. Remarquons que les résultats de la figure 6 ont été obtenus en travaillant dans la partie linéaire du graphe.

### b) volume injecté

Pour un temps de séjour fixe de 10 s nous avons fait varier la quantité de peroxyde d'azote injectée. On remarque (figure 9) que les quantités de nitroalcanes obtenues augmentent. La courbe diffère notablement d'une droite et présente une pente maximale à l'origine.

## 3. autres essais témoins

A ce stade des résultats nous pensons que les quantités élevées de nitroparaffines qu'on obtient sont liées à deux phénomènes essentiels : d'une part le peroxyde d'azote réagit non seulement avec les radicaux présents, mais aussi avec le butane, et il existe ainsi une chaîne de nitration parallèle à la chaîne d'oxydation ; d'autre part, et c'est à notre avis le point le plus important, le peroxyde d'azote séjournant dans le réacteur pendant 10 s, soit un temps très supérieur à la durée de vie des radicaux alcoyle, va capter tout ou partie des radicaux alcoyle apparaissant dans le réacteur pendant ces 10 s ; cette "intégration" impose que la réaction reprenne après injection. Nous avons fait des expériences pour vérifier ces 2 hypothèses.

### a) existence d'un mécanisme de nitration : réaction du peroxyde d'azote et du butane. Cas des autres nitroalcanes

Nous avons injecté 1 ml de peroxyde d'azote dans un mélange de butane et d'azote, à même température et pression que les expériences d'injection sur le mélange butane + oxygène, en faisant varier le temps de séjour. Les résultats matérialisés par la figure 10 montrent qu'il se forme du nitro-2-butane dans ces

conditions. Un temps de séjour de 10 s conduit à l'obtention de  $5,8 \cdot 10^{-7}$  mole de nitro-2-butane. Il s'agit donc d'une quantité minimale en-dessous de laquelle le nitro-2-butane recueilli ne reflétera en aucune façon les radicaux  $\dot{C}_4H_9$  formés par la chaîne d'oxydation. On vérifie d'ailleurs que la quantité  $5,8 \cdot 10^{-7}$  mole correspond sensiblement à la quantité minimale de nitro-2-butane qu'on puisse obtenir en injectant 1 ml de peroxyde d'azote quel que soit le degré d'avancement de la réaction. Ce résultat important montre par ailleurs que notre façon de raisonner, consistant à séparer arbitrairement la chaîne d'oxydation de la chaîne de nitration, conduit cependant à des résultats satisfaisants.

Le cas du nitrométhane est différent car le méthane n'existe qu'en concentration très faible dans ces conditions, et n'apparaît qu'en fin de réaction (158). Néanmoins nous avons fait un essai d'injection dans un mélange contenant 50% d'azote, 49% de butane et 1% de méthane ; ce dernier pourcentage correspond environ à la quantité maximale de méthane se formant lors de la réaction entre le butane et l'oxygène (158). Dans ces conditions, pour 10 s de temps de séjour on obtient  $0,4 \cdot 10^{-7}$  mole de nitrométhane, quantité négligeable vis à vis de celles obtenues lors des injections dans le mélange butane-oxygène (67 fois plus au maximum). Le cas du nitroéthane est analogue à celui du nitrométhane.

#### *b) effet du peroxyde d'azote sur la réaction*

Comme nous l'avons vu l'injection de peroxyde d'azote inhibe complètement l'émission lumineuse ; des résultats obtenus semblent indiquer que le peroxyde d'azote injecté capte tout ou partie des radicaux R qui continuent à se former pendant son séjour dans le réacteur sous forme de nitroalcanes. Nous avons donc cherché à vérifier si la réaction reprenait après l'injection. Sur la figure 11 sont tracées deux courbes de disparition du butane en fonction du temps ; l'une est obtenue sans injection, l'autre présente une partie commune avec la précédente jusqu'à l'injection. A partir de ce moment les deux courbes divergent, mais on constate que la consommation du butane, bien que ralentie, n'est nullement stoppée. De plus, le dosage d'un produit final tel que l'anhydride carbonique (fig. 12) indique également que la réaction n'est pas stoppée. Dans ce cas d'ailleurs on obtient davantage de  $CO_2$  en présence de  $NO_2$  qu'en son absence ce qui avait déjà été constaté lors de l'étude de mélanges butane-oxygène-peroxyde d'azote (155). On peut donc penser que si la réaction est stoppée par injection de peroxyde d'azote, elle ne l'est que pendant un temps très bref, que nous ne décelons d'ailleurs pas expérimentalement. Quant à la disparition de l'émission lumineuse (ce qu'on pourrait prendre pour un critère d'inhibition de la réaction), remarquons qu'on a déjà observé au laboratoire que des mélanges butane-oxygène-peroxyde

d'azote assez riches en NO<sub>2</sub> réagissaient sans émettre aucune luminescence (159).

## II - Discussion des résultats

### 1. validité de l'allure qualitative des courbes

Il est nécessaire de distinguer d'une part les courbes de variation des quantités de nitrométhane et de nitroéthane, et d'autre part celles se rapportant au nitrobutane. En effet, comme nous l'avons vu CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> proviennent essentiellement de la réaction directe de NO<sub>2</sub> avec les radicaux correspondants, car la concentration de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est très faible. De plus la réaction du peroxyde d'azote avec la quantité maximale de méthane présente dans ces conditions ne produit que 1,5% de la quantité totale de nitrométhane obtenue au maximum. Par contre, pour le nitrobutane, ce dernier provient davantage de la réaction du peroxyde d'azote avec le butane, car celle-ci est d'une part plus rapide que la réaction NO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, et de plus le butane a une forte concentration dans le milieu.

#### a) cas de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

Les radicaux correspondants réagissent avec l'oxygène présent dans le milieu et avec le peroxyde d'azote injecté selon deux réactions pour lesquelles la constante de vitesse est voisine (160 et 161). Nous ne tenons pas compte des réactions du type R<sup>•</sup> + molécule qui sont lentes, ou des réactions du type R<sup>•</sup> + R<sup>•</sup> ou R<sup>•</sup> + RO<sub>2</sub><sup>•</sup> qui sont défavorisées par suite de la faible concentration en radicaux. Les réactions peuvent s'écrire respectivement :



Dans les deux cas nous avons toujours (O<sub>2</sub>) et (NO<sub>2</sub>) très supérieurs à (R<sup>•</sup>). Puisqu'il y a un gros excès d'un des deux réactifs, nous avons une dégénérescence d'ordre, ce qui donne :

$$v_1 = k'_1 (R^\bullet)$$

$$\text{et } v_2 = k'_2 (R^\bullet)$$

La vitesse ne dépend alors plus que de la concentration en radicaux. Les conditions (O<sub>2</sub>) et (NO<sub>2</sub>) très supérieures à (R<sup>•</sup>) étant évidemment toujours remplies, il semble donc qu'il existe un rapport donné entre les courbes de variation de concentration des nitroalcanes et celles des radicaux correspondants. Pour passer d'une catégorie de courbe à l'autre, il suffit de faire intervenir un facteur qui reste à déterminer. Comme nous allons le voir, ce facteur dépend du degré d'avancement de la réaction.

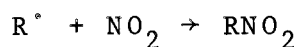


b) cas de  $C_4H_9NO_2$ 

Nous avons observé (fig. 10) que l'on n'obtient jamais moins de  $5,8 \cdot 10^{-7}$  mole environ de nitro-2-butane lors d'une expérience d'injection. La courbe de variation de concentration du nitro-2-butane en fonction du temps ne peut donc être tracée pour des valeurs inférieures à cette quantité, à savoir en début et en fin de réaction. Plus précisément cette quantité  $5,8 \cdot 10^{-7}$  mole n'est pas elle-même une constante, car la concentration du butane diminue dans le milieu, à cause de la consommation des réactifs. L'allure réelle de la courbe de variation de concentration du radical  $2-C_4H_9$  en fonction du temps n'est donc pas exactement homothétique de celle du nitro-2-butane contrairement aux cas des radicaux  $CH_3$  et  $C_2H_5$ . Elle est donc tracée légèrement par défaut, et ceci de façon croissante en fonction du temps.

## 2. étalonnage des courbes

Les nitroalcanes se forment par la réaction



pour laquelle la constante de vitesse est :  $3 \cdot 10^9 \text{ mole}^{-1} \text{ l s}^{-1}$  (160, 161). Calculons la durée de vie des radicaux alcoyle avant rupture dans leur réaction avec le peroxyde d'azote. L'injection de 1 ml de  $NO_2$  donne une concentration de  $7,4 \cdot 10^{-4}$  mole/l dans le réacteur (en négligeant en première approximation la dissociation de  $NO_2$ , faible à cette température), et la vitesse de réaction est alors :

$$v_2 = k'_2 (R^\bullet) \text{ avec } k'_2 = 3 \cdot 10^9 \cdot 7,4 \cdot 10^{-4} = 22,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

La durée de vie partielle est donc  $\Delta\tau_2 = 1/k'_2 = 0,45 \cdot 10^{-6}$  s. Pour calculer la durée de vie partielle par rapport à l'oxygène, nous avons dosé ce dernier en fonction du temps lors de la réaction, ce qui nous a permis de calculer ensuite la durée de vie globale à chaque instant de la réaction. Les résultats sont reportés sur la figure 13.

Remarquons que lorsque l'oxygène se consomme, on tend vers la durée de vie partielle par rapport à  $NO_2$  qui est de  $4,50 \cdot 10^{-7}$  s. Donc un radical, lors des expériences d'injection, met en moyenne de 1,06 à  $4,50 \cdot 10^{-7}$  s pour être capté. Nous avons vu que dans le cas du nitrométhane et du nitroéthane, nos résultats s'interprètent en admettant que le peroxyde d'azote injecté capte les radicaux alcoyle pendant son séjour dans le réacteur, soit 10 s. Comme on l'a vu (figure 8), il y a une relation linéaire entre le temps de séjour et la quantité de nitroalcanes formés. Pour étalonner nos résultats, nous procéderons donc de la façon suivante : par exemple pour un temps de réaction de 4mn et 15s, on obtient  $26,4 \cdot 10^{-7}$  mole de nitrométhane en 10 s, et la durée de vie globale de  $CH_3^\bullet$  est  $3,5 \cdot 10^{-7}$  s ; la quan-

tité de radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  présente dans le réacteur pendant un laps de temps correspondant à la durée de vie moyenne sera donc :

$$\frac{26,4 \cdot 10^{-7} \times 3,5 \cdot 10^{-7}}{10} = 9,24 \cdot 10^{-14} \text{ mole}$$

Le volume du réacteur étant de 100 ml, la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  est donc de  $9,24 \cdot 10^{-13}$  mole/l. On peut faire le même calcul avec un volume d'injection de 10 ml. A ce moment, le nombre de moles de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  s'obtient à partir de la figure 9, soit un nombre de moles de nitrométhane égal à  $26,4 \cdot 10^{-7}$  multiplié par 5,23 donc égal à  $13,8 \cdot 10^{-6}$ . La durée de vie partielle pour  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  est inchangée par rapport à l'oxygène, soit  $1,21 \cdot 10^{-6}$  s. Pour la durée de vie partielle par rapport au peroxyde d'azote, on a  $k'_2 = 3 \cdot 10^9 \cdot 7,4 \cdot 10^{-3}$ , d'où  $\Delta\tau_2 = 0,45 \cdot 10^{-7}$  s ce qui donne une durée de vie globale de  $4,34 \cdot 10^{-8}$  s. On obtient ainsi pour le radical une concentration de  $5,98 \cdot 10^{-13}$  mole/l (au lieu de  $9,24 \cdot 10^{-13}$ ). Ce calcul peut être fait pour des injections de 1 à 10 ml ce qui donne le tableau suivant :

volume injecté en ml	1	2	3	4	5	6	7
concentration de $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ en mole/l $\times 10^{-13}$	9,24	8,68	8,18	7,92	6,92	6,61	5,98

On aboutit à des variations de concentration en radical assez faibles passant de  $5,98$  à  $9,75 \cdot 10^{-13}$  mole/l à la limite. Cette valeur nous semble la plus adéquate car on n'a évidemment pas intérêt à perturber le milieu en injectant de fortes quantités de peroxyde d'azote. Le même calcul fait pour  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$  et  $2\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$  donne les valeurs  $4,1 \cdot 10^{-13}$  et  $5,6 \cdot 10^{-13}$  mole/l. Ces résultats sont reportés sur la figure 14.

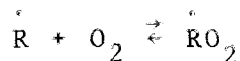
On a procédé de la même façon pour un mélange contenant 30% de butane et 70% d'oxygène. Nous avons dosé l'oxygène en fonction du temps lors de la réaction, afin d'établir la courbe de variation de la durée de vie globale en fonction du temps (la durée de vie par rapport au peroxyde d'azote étant la même que précédemment à savoir  $0,45 \cdot 10^{-6}$  s). Cette courbe nous est donnée par la figure 15.

Pour le radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , on obtient une concentration maximale de  $3,4 \cdot 10^{-13}$  mole/l figure 16.

Il faut remarquer que nous n'avons pas tenu compte de la réaction  $R^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RONO$  pour la détermination des concentrations. La raison essentielle en est que la littérature renferme des résultats assez éloignés les uns des autres en ce qui concerne l'importance de cette réaction vis à vis de la réaction  $R^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RNO_2$ . Bien que les travaux de GRAY (162) et d'ALLEN et BAGLEY (163) semblent indiquer que la réaction de formation des nitrites soit négligeable dans nos conditions, TOPCHIEV, ALANYA, PATSEVITCH et SHTERN (164) ont adopté une position contraire. Ceci introduit une imprécision sur nos résultats et peut faire varier les concentrations du simple au double, sans cependant modifier l'allure qualitative, et en conservant l'ordre de grandeur obtenu. Afin de prendre position, il serait préférable d'entreprendre une étude expérimentale dans ce domaine.

### III - Application de la méthode à l'étude de la variation de la concentration en radicaux $CH_3O_2$ en fonction de la température

L'étude entreprise jusqu'alors nous a permis de déterminer des concentrations en radicaux  $R^{\cdot}$ . Il nous a semblé intéressant de chercher à mesurer d'autres concentrations radicalaires et en particulier celle des radicaux  $RO_2^{\cdot}$ . En effet, les radicaux  $RO_2^{\cdot}$  semblent jouer un rôle très important dans tous les phénomènes d'oxydation mais leur comportement, sinon leur existence est très controversé. Selon la théorie développée par BENSON (209 et 210) les radicaux  $RO_2^{\cdot}$  sont en équilibre avec les radicaux  $R^{\cdot}$  et l'oxygène présents dans le milieu suivant la réaction



cet équilibre évoluant avec la température.

Il était donc intéressant d'étudier la variation de concentration des radicaux  $RO_2^{\cdot}$  en fonction de la température. Pour cela nous avons procédé à quelques expériences complémentaires.

#### 1. résultats expérimentaux

##### a) étude morphologique

Nous avons tout d'abord été amenés à faire une étude morphologique afin de situer le meilleur domaine de travail. La figure 17 nous donne les limites d'explosions froides pour des mélanges butane-oxygène 50%-50% et 30%-70%. Nous constatons que ces limites sont pratiquement confondues à haute pression et basse température mais que les minima sont décalés à basse pression et haute température (335°C à 50% en butane et 355°C à 30%). Notons que ce phénomène a déjà été observé dans une étude antérieure faite au laboratoire (203).

*b) résultats des injections de NO<sub>2</sub>*

Utilisant notre méthode, nous avons procédé à des injections de 1 ml de peroxyde d'azote (pression 720 torr) dans un mélange butane-oxygène 30%-70% en gardant le rapport  $\frac{P_0}{T}$  constant c'est-à-dire le nombre de moles introduit constant en fonction de la température.  $P_0$  est la pression initiale du mélange introduit dans le réacteur (115 torr à 300°C) et T la température de l'expérience exprimée en degrés Kelvin. Les injections de peroxyde d'azote sont toujours faites au même moment c'est-à-dire au maximum de vitesse de la réaction qui correspond toujours sensiblement au maximum d'émission lumineuse. Nous avons alors dosé le nitro-méthane en faisant varier la température initiale. Pour cela nous avons utilisé un chromatographe AEROGRAPH type 2800 équipé d'une colonne de PORAPAK Q 80-100, 1/4 de pouce, et de longueur 3,60m. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 18. Nous observons une décroissance pratiquement linéaire des quantités de nitro-méthane recueillies lorsque la température augmente. Notons que nos expériences sont limitées à haute température par la limite de flammes froides et à basse température par la durée trop élevée des périodes d'induction (35 minutes à 260°C). Des essais effectués à basse pression et à température plus élevée (jusque 410°C) dans le domaine situé sous la zone de flammes froides se sont révélés inexploitable. Ceci est en partie dû à la faiblesse de l'émission lumineuse mais surtout aux difficultés analytiques rencontrées. En effet, la quantité de nitro-méthane recueillie étant assez faible, son pic chromatographique est passablement perturbé par la présence d'un pic voisin, celui de l'acétone.

D'autres expériences, utilisant une autre colonne, ou un mélange plus riche en hydrocarbure devraient permettre d'étudier le comportement des radicaux RO<sub>2</sub> dans la zone du coefficient négatif de température.

*c) variation de la concentration en radicaux  $\dot{C}H_3$  en fonction de la température*

Nous avons dosé l'oxygène en fonction de la température lors de la réaction afin d'établir la courbe de variation de la durée de vie globale en fonction de la température (la durée de vie par rapport au peroxyde d'azote étant la même que précédemment c'est-à-dire  $0,45 \cdot 10^{-6}$  s). Cette courbe nous est donnée par la figure 19. Pour le radical  $\dot{C}H_3$  on obtient une variation pratiquement linéaire de sa concentration en fonction de la température. Les résultats sont reportés sur la figure 20.

*d) variation de la concentration en radicaux  $\dot{C}H_3O_2$  en fonction de la température*

Si on admet que le système des deux équations  $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$  et  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot + O_2$  n'est pas éloigné de l'équilibre selon l'hypothèse avancée par BENSON (207 et 208), on peut alors calculer la concentration en radicaux  $CH_3O_2$  connaissant celle des radicaux  $CH_3$  et celle de l'oxygène présents dans le milieu.

En effet, considérons l'équilibre :  $R^\cdot + O_2 \rightleftharpoons RO_2^\cdot$  ayant pour constante d'équilibre  $K^\theta$

on peut écrire :

$$K^\theta = \frac{(RO_2^\cdot)}{(R^\cdot)(O_2)}$$

BENSON à la suite d'une étude thermodynamique donne pour  $\text{Log } K^\theta$  l'expression suivante :

$$\text{Log } K^\theta = \frac{\Delta S^\circ - \Delta C_p^\circ - \Delta C_p^\circ \text{Log } T^\circ}{R} + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \text{Log } T - \frac{\Delta H^\circ - T^\circ \Delta C_p^\circ}{RT}$$

où les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction sont représentées comme suit :

$\Delta S^\circ$  = variation d'entropie

$\Delta H^\circ$  = variation d'enthalpie

$\Delta C_p^\circ$  = variation de capacité calorifique molaire standard

$T^\circ$  = 298 K

T = température de l'expérience en K

Ces grandeurs thermodynamiques sont données dans l'étude de BENSON (207) et ont pour valeur dans le cas du radical  $CH_3$

$$\Delta S^\circ = -30,6 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 26 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ = -1,3 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Appliquant l'équation thermodynamique donnée par BENSON, nous avons calculé  $K^\theta$  pour les différentes températures utilisées lors de nos expériences. Le tableau, ci-dessous, rend compte des résultats obtenus.

T°K	:	534	:	545	:	555	:	568	:	573
$K^\theta \text{ atm}^{-1}$	:	7817	:	4743	:	3069	:	1783	:	1456

Connaissant  $K^\theta$  aux différentes températures expérimentales ainsi que les variations de la concentration en oxygène et en radicaux  $CH_3$  données par les figures

19 et 18, nous pouvons calculer les concentrations en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  pour les différentes températures étudiées. Les résultats nous sont donnés par la figure 20. Nous constatons une décroissance très importante de la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  quand la température augmente. Cette concentration passe de  $3 \cdot 10^{-10}$  mole<sup>-1</sup> à 261°C à  $0,3 \cdot 10^{-10}$  mole l<sup>-1</sup> à 300°C c'est-à-dire suit une variation proportionnelle à un facteur voisin de 10.

### e) interprétation des résultats

Nos résultats laissent entrevoir deux hypothèses. Cette décroissance de la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  peut être simplement due au fait que la réaction  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{O}_2$  devient plus importante lorsque la température augmente. Mais on peut aussi penser qu'elle reflète l'accroissement de la vitesse d'isomérisation du radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  lorsque la température augmente. Pour préciser l'hypothèse la plus probable, il conviendrait de poursuivre une étude quantitative, en dosant par exemple le formaldéhyde produit lors de nos expériences, car on pense en général que la réaction d'isomérisation de  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}_2$  conduit à la formation de formaldéhyde et de radicaux OH.

Notons enfin qu'une étude antérieure faite au laboratoire (203) sur le dosage en fonction de la température des produits carbonylés dans un mélange butane-oxygène 20%-80% donnait des résultats qu'il est intéressant de confronter aux nôtres, c'est-à-dire par exemple, une décroissance très importante dans la zone de température considérée des concentrations en acétone, que l'on suppose provenir de l'isomérisation de radicaux  $\text{RO}_2$  ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à  $\text{CH}_3\text{O}_2$ .

## 3. conséquences de nos résultats

### a) conséquences cinétiques générales

- principe de la distribution des centres actifs en régime non stationnaire :

SEMENOV (201) a énoncé le principe suivant ; quand le facteur de ramification d'une réaction en chaîne ramifiée est supérieur à zéro, les concentrations des centres actifs lors de la réaction augmentent selon une loi exponentielle, mais restent dans un rapport constant. En effet dans le cas simple d'une réaction en chaîne ramifiée à 3 centres actifs par exemple, les équations différentielles rendant compte de la variation de concentration  $n_i$  des centres actifs en fonction du temps sont :

$$\frac{dn_1}{dt} = -a_1 n_1 + L_{21} a_2 n_2 + L_{31} a_3 n_3 = v_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = L_{12} a_1 n_1 - a_2 n_2 + L_{32} a_3 n_3 = v_2$$

$$\frac{dn_3}{dt} = L_{13} a_1 n_1 + L_{23} a_2 n_2 - a_3 n_3 = v_3$$

équation où L est un coefficient d'induction chimique indiquant la filiation d'un centre à un autre, par exemple du centre actif 1 au centre actif 2 pour  $L_{12}$  ;  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les facteurs de vitesse des réactions.

Si on introduit en plus des coefficients tenant compte des réactions d'initiation et de rupture, les vitesses de rupture des centres actifs seront  $a'n_1$ ,  $a'n_2$  et  $a'n_3$ . Les coefficients  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  supérieurs ou égaux à zéro sont définis par les relations :

$$A_1 = \left(1 + \frac{a'_1}{a_1}\right), A_2 = \left(1 + \frac{a'_2}{a_2}\right) \text{ et } A_3 = \left(1 + \frac{a'_3}{a_3}\right)$$

et on aboutit aux équations :

$$\frac{dn_1}{dt} = -A_1 a_1 n_1 + L_{21} a_2 n_2 + L_{31} a_3 n_3 = v'_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = L_{12} a_1 n_1 - A_2 a_2 n_2 + L_{32} a_3 n_3 = v'_2$$

$$\frac{dn_3}{dt} = L_{13} a_1 n_1 + L_{23} a_2 n_2 - A_3 a_3 n_3 + \text{vitesse d'initiation} = v'_3 + v_i$$

La résolution du système quand le facteur de ramification positif, montre que les concentrations des centres actifs répondent à des équations de la forme

$$n_1 = -n_1^0 (e^{\lambda_3 t} - 1), n_2 = -n_2^0 (e^{\lambda_3 t} - 1) \text{ et } n_3 = -n_3^0 (e^{\lambda_3 t} - 1)$$

On voit donc que les concentrations augmentent exponentielle et restent dans un rapport constant. Les résultats que nous avons obtenus (figure 14) permettent une vérification expérimentale partielle de ce principe. On remarquera d'ailleurs que le rapport sensiblement constant entre les concentrations en centres actifs est maintenue pendant toute la durée de la réaction, et non pas seulement pendant la phase de croissance exponentielle.

- principe des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV :

D'après ce principe, dans un schéma réactionnel à ramification indirecte

comportant  $j$  centres actifs, de concentrations  $n_1, n_2, \dots, n_j$ , il est possible de réduire le système d'équations différentielles représentant le système à la résolution de  $(j - 1)$  équations algébriques :

$$\frac{dn_1}{dt} = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} = 0, \dots, \quad \frac{dn_{j-1}}{dt} = 0$$

et d'une équation différentielle  $\frac{dn_j}{dt} = v_j$ , ainsi que d'une équation des réactifs initiaux. C'est le cas des réactions en chaîne à ramification indirecte quand le facteur de ramification est positif.

Ce principe revient à écrire que parmi tous les centres actifs, la vitesse de réaction de l'un d'entre eux  $A_j$  est très inférieure à la vitesse de réaction des autres. Les concentrations des centres très réactifs pourront donc être considérées comme stationnaires, ce qui se traduit par les mêmes équations. On considère ici que le centre actif  $A_j$  est la molécule responsable de la ramification, c'est-à-dire en général l'hydroperoxyde moléculaire  $RO_2H$ . Or la concentration des radicaux alcoyle étant d'après nos résultats de l'ordre de  $10^{-14}$  mole/litre, celle des hydroperoxydes est beaucoup plus élevée, de l'ordre de  $10^{-6}$  mole/l (202). On pourra donc négliger la variation de concentration  $\frac{dn}{dt}$  des radicaux alcoyle par rapport aux variations de concentration de l'hydroperoxyde, ce qui justifie expérimentalement le principe des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV.

#### *b) confrontation avec le mécanisme du pic d'arrêt*

Comme on l'a remarqué l'apparition du pic d'arrêt se traduit par une chute de la concentration des radicaux alcoyle. Cette chute très nette à 50% de butane (figure 14) est mise encore plus nettement en évidence à 30% en butane (figure 16) où le pic d'arrêt est nettement séparé du maximum d'émission lumineuse.

Ces résultats demandent à être confrontés avec le mécanisme antérieurement proposé pour le pic d'arrêt à la suite de travaux expérimentaux. Par ailleurs la confrontation s'impose également avec des travaux de simulation sur ordinateur analogique.

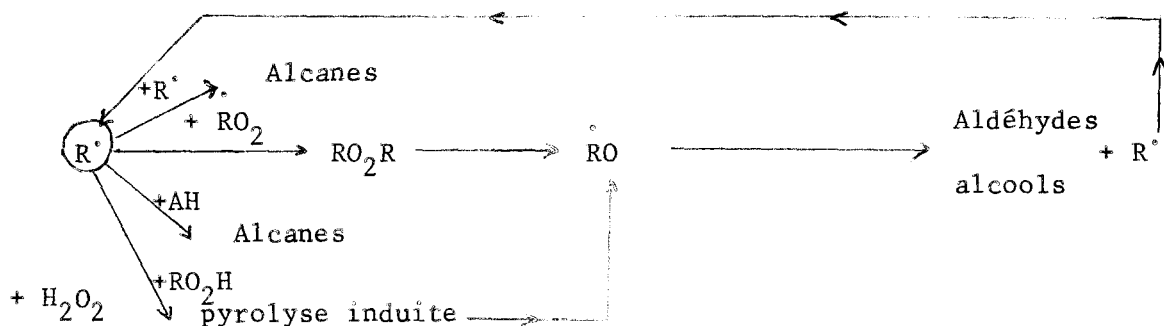
#### - théorie du pic d'arrêt :

Comme il a été proposé antérieurement (158, 203), la réactivité du milieu



au moment du pic d'arrêt apparaît fortement tributaire du comportement des radicaux alcoyle à cet instant.

En effet, lorsque le milieu contient suffisamment d'oxygène, la réaction la plus importante des radicaux alcoyle est la combinaison avec l'oxygène :  $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$ . Si la quantité d'oxygène diminue, cette réaction perd de son importance, et alors les radicaux alcoyle donneront lieu à d'autres réactions. On a effectivement montré qu'au moment du pic d'arrêt il ne subsiste plus dans le milieu qu'une très faible concentration en oxygène (204). Ceci entraîne l'apparition, ou l'accélération de la disparition de divers produits. La réactivité du milieu à cet instant semble devoir être représentée par le schéma suivant :



Le pic d'arrêt, qui est le résultat macroscopique de cette réactivité, prend un certain caractère explosif. On peut donc penser qu'à ce moment la vitesse de disparition des radicaux alcoyle devient très supérieure à leur vitesse de formation, et il semble donc normal que leur concentration diminue fortement, comme on l'observe expérimentalement. Ce résultat est donc en accord avec les théories antérieures.

- Simulation du pic d'arrêt sur calculateur analogique :

PEREZ (205) et CARLIER (206) ont traité sur calculateur analogique un schéma réactionnel fortement simplifié, lequel est censé représenter les caractères essentiels des phénomènes d'oxydation des hydrocarbures gazeux à basse température. Deux cas ont été traités : soit une ramification due uniquement à la décomposition de l'hydroperoxyde  $RO_2H$ , soit une ramification assurée à la fois par l'hydroperoxyde  $RO_2H$  et le peroxyde  $RO_2R$ . Dans le premier cas on constate qu'en fin de réaction, alors que l'oxygène a une concentration sensiblement nulle, la concentration en radicaux  $R$  passe par un maximum, alors que celle en radicaux  $RO_2$  est pratiquement nulle ; des faits analogues sont relevés lorsque la ramification est assurée à la fois par  $RO_2H$  et  $RO_2R$ . Néanmoins, la ramification par  $RO_2H$  et  $RO_2R$  conduit à une accélération en fin de réaction, ce que les auteurs rapprochent d'expériences selon lesquelles il y avait une accélération

de la consommation de l'oxygène à cet instant (207). Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et ceux obtenus par simulation ne sont donc pas en accord, ces derniers montrant un maximum de concentration radicalaire, alors que pour notre part nous avons observé une chute brutale, nous pensons qu'il serait peut-être souhaitable de rechercher les causes de ce désaccord dans le choix des constantes de vitesse, ou des hypothèses simplificatrices utilisées en simulation. PEREZ (205) signale d'ailleurs que les résultats obtenus ne sont en fait pas concluants, à cause des simplifications de mécanisme et des conditions initiales très particulières.

*c) dosage du 1 NB*

Nous avons également dosé le nitro-1-butane avec des difficultés dues aux faibles quantités de produits. Le rapport entre les concentrations de nitro-2-butane et nitro-1-butane est d'environ 10. Il semble donc que l'on puisse en conclure en première approximation que l'attaque sur le carbone secondaire est 10 fois plus rapide que celle sur le carbone primaire.

## CHAPITRE IV

### APPLICATION DE LA METHODE A LA PYROLYSE INDUITE DU BUTANE

--oO Oo--

Nous avons étudié dans le chapitre précédent une réaction en chaîne ramifiée ; l'oxydation lente du butane. Il serait intéressant maintenant d'appliquer notre méthode à l'étude d'une réaction en chaîne linéaire. Pour cela, nous avons choisi le cas de la pyrolyse induite du butane car elle a déjà fait l'objet de nombreux travaux. D'autre part, elle a l'avantage sur la pyrolyse pure de se produire avec une vitesse beaucoup plus grande, ce qui facilite les expériences.

#### I - Généralités sur la pyrolyse du butane

La pyrolyse du butane normal est étudiée depuis 1930 environ (165) (166) (167). RICE (168) a suggéré, en 1931, que cette réaction relève d'un mécanisme radicalaire en chaîne, comme la décomposition de nombreuses autres substances organiques. En effet, cette question a suscité de nombreuses controverses.

En 1932, RICE, JOHNSTON et EVERING (169) par la méthode des miroirs, ont découvert la présence de radicaux libres dans la pyrolyse du butane.

Ensuite des travaux se rapportant à l'inhibition de la pyrolyse du butane par le propylène (170) et par NO (171) (172) (173) ont prouvé l'existence d'une réaction, en partie au moins, radicalaire en chaîne.

L'étude de mélanges isotopiques (174) (175) tend à montrer qu'elle est entièrement radicalaire. Néanmoins, HINSHELWOOD et ses collaborateurs, ayant mis

en évidence une inhibition limite avec NO (173) y voient la preuve qu'une partie de la réaction se fait "moléculairement".

Des études analytiques par chromatographie en phase gazeuse (176 à 180) précisèrent par la suite certains aspects analytiques et cinétiques de la pyrolyse du butane normal pur mais sans que leurs auteurs fussent tout à fait d'accord sur :

- la nature exacte du mécanisme,
- l'hétérogénéité ou non de certains processus élémentaires. Par ailleurs, de nombreuses controverses subsistèrent quant à :

- l'origine de l'influence accélératrice ou inhibitrice de substances hydrogénées,

- l'influence complexe de traces d'oxygène.

En France, NICLAUSE et ses collaborateurs étudient les problèmes de pyrolyse des hydrocarbures depuis plusieurs années. LARGE en particulier (181) entreprit en 1966 d'essayer de répondre aux questions restées en suspens. Il commença donc l'étude de la pyrolyse du butane normal et étudia l'influence de substances hydrogénées telles  $H_2S$ ,  $C_3H_6$  ou  $C_2H_4$ . Ensuite, il s'intéressa à la pyrolyse du butane normal en présence de traces d'oxygène.

En effet la pyrolyse de nombreux produits organiques gazeux peut être provoquée à température plus basse et être accélérée en ajoutant une petite quantité d'inducteur (182). Ainsi de nombreux corps ont été utilisés comme inducteur. Citons l'azométhane, l'oxyde d'éthylène, le diacétylène, le diéthyléther, les bromure et iodure d'éthyle, l'iodure de méthyle, le peroxyde de dibutyle tertiaire, l'iode, le brome et l'oxygène (183). L'oxygène a été le plus souvent utilisé vu sa commodité d'emploi et son bas prix.

LETORT (184) semble avoir été le premier à mettre en évidence l'action inductrice de l'oxygène. Etudiant la pyrolyse de l'acétaldéhyde entre 470 et 580°C il a montré qu'il suffisait d'un volume d'oxygène pour 100.000 volumes d'acétaldéhyde pour doubler la vitesse initiale de décomposition à 477°C.

NICLAUSE et LETORT (185) (186) (187) ont montré l'action de traces d'oxygène à des températures plus basses (150-400°C) et ont établi qu'il suffisait de 1/10.000 d'oxygène pour abaisser le seuil de décomposition thermique de l'acétaldéhyde de 450°C à environ 150°C. Mais l'acétaldéhyde n'a pas été le

seul composé organique employé pour l'étude de la pyrolyse induite par des traces d'oxygène (environ 1%).

Ainsi STYLE et SUMMERS (188) utilisèrent le formaldéhyde, BOYERS (189) le propionaldéhyde, RICE et WALTERS l'acétone (190) et de nombreux composés halogénés (191 à 194) furent également étudiés.

Enfin différents auteurs (195) (196) (197) montrèrent l'effet accélérateur de l'oxygène sur la pyrolyse du butane normal, du moins dans un réacteur en pyrex vide (rapport s/v voisin de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mais dans ces derniers travaux, les auteurs n'avaient pas recherché si les parois des réacteurs jouaient ou non un rôle, ni si la présence d'oxygène modifiait ou non la composition des produits de pyrolyse de l'hydrocarbure ; l'influence cinétique de la pression initiale d'oxygène n'avait pas été étudiée non plus.

LARGE (181) a tenté d'interpréter, d'un point de vue analytique et cinétique, après une étude expérimentale, l'influence complexe de traces d'oxygène sur la pyrolyse du butane à faible avancement.

Dans notre travail, nous avons également étudié la pyrolyse du butane normal induite par 1% d'oxygène. Examinons les résultats expérimentaux.

## II - Résultats expérimentaux

### 1. dosage des produits moléculaires

Nous avons dosé les produits moléculaires principaux présents lors de la pyrolyse induite du butane en présence de 1% d'oxygène par chromatographie en phase gazeuse.

Pour cela nous avons utilisé un chromatographe AEROGRAF modèle 90P4 à catharomètre.

Les produits gazeux recueillis dans un tube en U sont injectés dans l'appareil par une vanne à gaz. Les produits piégés dans l'azote liquide doivent être réchauffés à température ambiante avant l'injection. Toutes ces opérations sont standardisées au maximum.

Les hydrocarbures sont séparés sur une colonne à 20% d'hexadécane sur firebrick 42/60, dont la longueur est 2 mètres environ. L'ensemble est à température ambiante. Le gaz porteur utilisé est l'hydrogène, de débit 60 ml/mn.

Nous constatons dans toutes les courbes de dosage (figures 21, 22, 23, 24) une consommation de butane sans période d'induction caractéristique des réactions en chaîne linéaire. Notons que cette consommation reste dans tous les cas assez faible ; il reste en effet en fin de réaction près de 80% du butane initial. De même, ces figures nous montrent une accumulation de butène 1, sans période d'induction.

Par contre les figures 21, 22a, et 22b obtenues à basse température (342 et 363°C) montrent une accumulation de propylène, d'éthylène et d'éthane avec période d'induction tandis que les figures 23a, 23b, 24a et 24b obtenues à température plus élevée (387 et 405°C) nous montrent une accumulation de ces mêmes produits pratiquement sans période d'induction.

Les figures 22b, 23a et 24a montrent l'accumulation du propane qui présente également à 363°C une période d'induction, celle-ci diminuant pour disparaître quand on passe respectivement à 387 et 405°C.

Notons que pour des températures inférieures à 350°C, nous constatons l'absence de propane dans les produits dosés.

La figure 25 montre la variation des quantités dosées de propylène et d'éthylène en fonction de la température pour des temps de réaction allant de 30 minutes à 2 heures.

Nous constatons que les courbes passent par un maximum aux environs de 350°C. Cette température présente le caractère d'être également une température critique pour le comportement du butène 1 lors de l'oxydation du mélange butane-oxygène (198). Il ne s'agit peut être là que d'une coïncidence, mais ce fait mérite d'être relevé.

Nous avons également cherché à établir un rendement massique en carbone en fonction de la température. Ces résultats sont reportés sur la figure 27 où nous constatons une croissance exponentielle de ce rendement lorsque la température augmente. Cette courbe indique que nous ne dosons pas tous les composés

carbonés à basse température. En fait ce phénomène a déjà été observé par d'autres auteurs ; FUSY, MARTIN, DZIERZYNSKI et NICLAUSE (199) dans l'étude de la pyrolyse de l'isobutane pur. Ces auteurs proposent la formation d'un composé plus lourd qui échappe aux analyses. MARTIN, DZIERZYNSKI et NICLAUSE (200) dans l'étude de la décomposition thermique du propane pur supposent qu'il se forme des polymères  $(CH_2)_n$  qui tendent ensuite à se décomposer.

Nous pouvons donc penser que dans les expériences que nous effectuons la variation du rendement massique en carbone est liée à ces deux causes.

#### Remarques

- Le dosage des butènes 2 cis et trans est difficile, car leurs pics chromatographiques se situent dans la descente du pic principal du butane. Ces produits n'ont donc pas été dosés.

- On note la présence de petites quantités de propane et d'isobutane dans le butane de départ. Les proportions de ces substances par rapport au butane demeurent constantes d'une expérience à l'autre. Nous avons donc tenu compte de cette teneur en propane dans le butane initial pour établir les courbes d'accumulation du propane données par les figures 22b, 23a et 24a.

#### 2. dosage des radicaux alcoyle

##### a) essais préliminaires

Nous avons ensuite tenté le dosage des radicaux alcoyle formés lors de la pyrolyse induite du butane.

Le mélange étudié est le même : 99 % de butane et 1% d'oxygène, mais les conditions paramétriques sont différentes : 313°C et 200 torr. Les conditions de pression plus élevées nous permettront d'obtenir une quantité suffisamment grande de nitroalcanes, ce qui facilitera le dosage, effectué sur le chromatographe à catharomètre.

Le dosage des produits moléculaires a été fait également. Nous avons séparé les hydrocarbures et l'anhydride carbonique sur la colonne à hexadécane utilisée précédemment. Nous avons placé en même temps en colonne extérieure un tamis moléculaire 5A de 2 mètres permettant de doser l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone ; ce tamis a également été parfois utilisé seul en colonne intérieure.

Les résultats sont reportés sur les figures 28a et 28b et montrent une évolution analogue aux résultats obtenus précédemment figures 21, 22a et 22b. Utilisant ensuite les mêmes conditions paramétriques nous avons injecté du peroxyde d'azote à divers moments de la réaction dans les conditions suivantes : volume injecté 1 ml, temps de séjour 10 s (temps après lequel on piège les produits puis analyse les nitroalcanes formés).

Nous avons alors obtenu quel que soit le temps de réaction des quantités de nitroparaffines constantes. Dans le cas du nitrométhane et du nitroéthane ces quantités sont en moyenne respectivement égales à  $1,56 \cdot 10^{-7}$  et  $3,16 \cdot 10^{-7}$  mole.

Dans le cas du nitro-2-butane, les résultats des injections de peroxyde d'azote, obtenus lors de la pyrolyse induite, sont donnés dans le tableau suivant

temps de	:	15'	:	12'30	:	10'	:	7'30	:	5'	:	2'30
réaction	:		:		:		:		:		:	
nbre de	:	1,520	:	1,367	:	1,578	:	1,287	:	1,487	:	1,465
mole x $10^{-9}$	:		:		:		:		:		:	

Ce qui nous donne une moyenne de  $1,451 \cdot 10^{-9}$  mole de nitro-2-butane recueillie pendant la pyrolyse.

#### b) expériences témoins

Voulant déterminer l'importance de la réaction de nitration produite par action directe du peroxyde d'azote sur les hydrocarbures présents dans le milieu, nous avons procédé à l'injection de peroxyde d'azote dans un mélange synthétique.

Nous avons préparé un mélange M reflétant la composition du milieu obtenu lors de la réaction de pyrolyse. La composition exacte de ce mélange M est la suivante :

$C_4H_{10}$ :	90,78 %	$C_2H_6$ :	0,11 %
$CH_4$ :	1,33 %	CO :	1,25 %
$CO_2$ :	0,83 %	$C_2H_4$ :	1,26 %
$C_3H_6$ :	0,46 %	$C_4H_8$ :	3,97 %



Cette répartition des produits moléculaires dans le milieu, nous a permis par ailleurs d'effectuer un bilan massique en carbone dont le résultat est reporté sur la figure 27 (point triangulaire 6,4%). Notons que ce résultat concorde avec la série de bilans massiques établie précédemment.

Nous avons injecté dans ce mélange synthétique du peroxyde d'azote dans les mêmes conditions que précédemment et séparé les nitroalcanes sur une colonne PORAPAK Q 80-100, 1/8e de pouce, de longueur 11 pieds. L'analyse a été faite sur un chromatographe AEROGRAPH à ionisation de flamme.

Nous avons alors constaté qu'il existait entre les quantités de nitro-paraffines obtenues en pyrolyse et celles obtenues par injection dans le mélange M, les rapports suivants :

$$\frac{\text{CH}_3\text{NO}_2 \text{ pyrolyse}}{\text{CH}_3\text{NO}_2 \text{ mélange M}} \# 15,9 \qquad \frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \text{ pyrolyse}}{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \text{ mélange M}} \# 5,5$$

Lors de l'injection dans le mélange M nous avons obtenu :  $1,113 \times 10^{-9}$  mole de nitro-2-butane, c'est-à-dire une quantité qui représente environ 76% de celle obtenue lors d'injection dans le mélange réactionnel 99% de butane + 1% d'oxygène. On voit donc que les quantités de nitro-2-butane produites lors de la pyrolyse sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors d'injection dans le mélange synthétique.

### c) interprétation des résultats

Nous pouvons maintenant calculer les quantités de radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  et  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$  présents lors de la pyrolyse induite. Nous appliquons la même méthode de calcul que lors de l'oxydation mais cette fois l'oxygène n'interviendra pas dans le calcul de la durée de vie globale, sa quantité étant négligeable vis à vis de celle du peroxyde d'azote introduit. La durée de vie globale sera donc de :  $4,386 \cdot 10^{-9}$  s. Donc un radical R mettra en moyenne  $4,386 \cdot 10^{-9}$  s pour être capté. Nous avons vu lors de l'étude de l'oxydation lente du butane que l'on interprétait les résultats en admettant que le peroxyde d'azote introduit "intégrait" les radicaux alcoyle pendant 10 s. Nous reprenons dans le cas de la pyrolyse le même raisonnement.

Par exemple nous obtenons quel que soit le temps de réaction une quantité de nitrométhane égale à  $1,56 \cdot 10^{-7}$  mole. La quantité de radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  présente pendant un laps de temps correspondant à la durée de vie sera donc :

$$\frac{1,56 \times 10^{-7} \times 4,386 \cdot 10^{-9}}{10} \approx 6,85 \cdot 10^{-17} \text{ mole}$$

Le volume du réacteur étant de 100 ml, la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  est donc de  $6,85 \cdot 10^{-16}$  mole/l.

Nous avons vu que les injections donnaient toujours les mêmes quantités de nitroalcanes quel que soit le temps de réaction. Il existe donc une concentration stationnaire en radicaux dans le milieu.

Un calcul analogue nous donne la concentration en radicaux  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ . Celle-ci est égale à  $13,9 \cdot 10^{-16}$  mole/l. Nous constatons donc qu'à l'inverse de l'oxydation, la pyrolyse donne une quantité de radicaux  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$  plus élevée que celle de  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  (environ le double). Les résultats sont reportés sur la figure 29.

Nous n'avons pas calculé la concentration en radicaux  $2\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$  puisqu'on a vu que la majorité du nitro-2-butane formé provenait de la réaction directe de  $\text{NO}_2$  sur les hydrocarbures. Notre méthode ne peut donc s'appliquer de manière précise au calcul de la concentration radicalaire en  $2\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$ . Notons que nous avons déjà rencontré ce genre de difficulté (mais moins gênante) lors de l'étude de l'oxydation lente du butane.



### 3. conséquences cinétiques

Une étude par simulation de la pyrolyse du n-butane faite en 1969 par J.E. BLACKEMORE et W.H. CORCORAN (208) montre en fonction du temps une augmentation très rapide de la concentration radicalaire, celle-ci atteignant une valeur constante après un temps de réaction très faible (environ 8000  $\mu$  sec). Expérimentalement une telle étude n'est pas possible. Cependant, nous avons pu également mettre en évidence une concentration radicalaire constante pour des temps de réaction allant jusque 15 minutes.

Les résultats que nous avons obtenus (figure 29) permettent donc une vérification expérimentale du principe de l'état stationnaire appliqué à la pyrolyse induite du butane.

### CONCLUSION GENERALE

La méthode présentée dans ce mémoire nous a permis d'obtenir des courbes donnant la variation de concentration des radicaux alcoyle en fonction du temps, dans un réacteur statique ; la littérature ne renfermait jusqu'à présent aucun résultat de ce genre. Ces résultats nous ont permis d'une part de donner une valeur numérique aux concentrations radicalaires qui sont dans nos conditions de l'ordre de  $10^{-13}$  mole/l et d'autre part de vérifier certains principes de la cinétique.

Cette méthode nous a permis également d'étudier l'influence de la température sur le radical  $\text{CH}_3$  et de déterminer l'évolution de la concentration des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}_2$  en fonction de la température ainsi qu'une valeur numérique de cette concentration qui est dans nos conditions de l'ordre de  $10^{-10}$  mole/l.

Elle a pu être utilisée dans un autre type de réaction, à savoir une réaction en chaîne linéaire. Elle nous a permis, là aussi, de donner une valeur numérique des concentrations radicalaires, de l'ordre de  $10^{-16}$  mole/l et de vérifier la validité de l'approximation de l'état stationnaire appliquée à la pyrolyse du butane.

Néanmoins, nous devons constater que la méthode semble assez sûre pour les radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$ , mais nettement moins satisfaisante pour les radicaux à même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure initial, soit ici les radicaux  $\text{C}_4\text{H}_9$ . En effet, nous avons vu que le nitrobutane dosé, donnant la quantité de radicaux  $\text{C}_4\text{H}_9$  provient davantage de la réaction du peroxyde d'azote avec le butane, car celle-ci est plus rapide que la réaction  $\text{NO}_2 + \text{CH}_4$  par exemple. De plus le butane a une forte concentration dans le milieu.

L'ensemble de notre travail doit plutôt être considéré comme une étude exploratoire des possibilités de la méthode expérimentale utilisée. A l'avenir celle-ci pourrait subir certains perfectionnements, par exemple, nous pourrions essayer d'injecter des quantités de peroxyde d'azote plus faibles. Cependant de telles améliorations nécessiteraient un matériel analytique mieux adapté au dosage des faibles quantités de nitroalcanes. Nous pensons que la méthode devrait alors pouvoir contribuer efficacement à éclaircir un domaine de recherche passablement controversé.

(a)

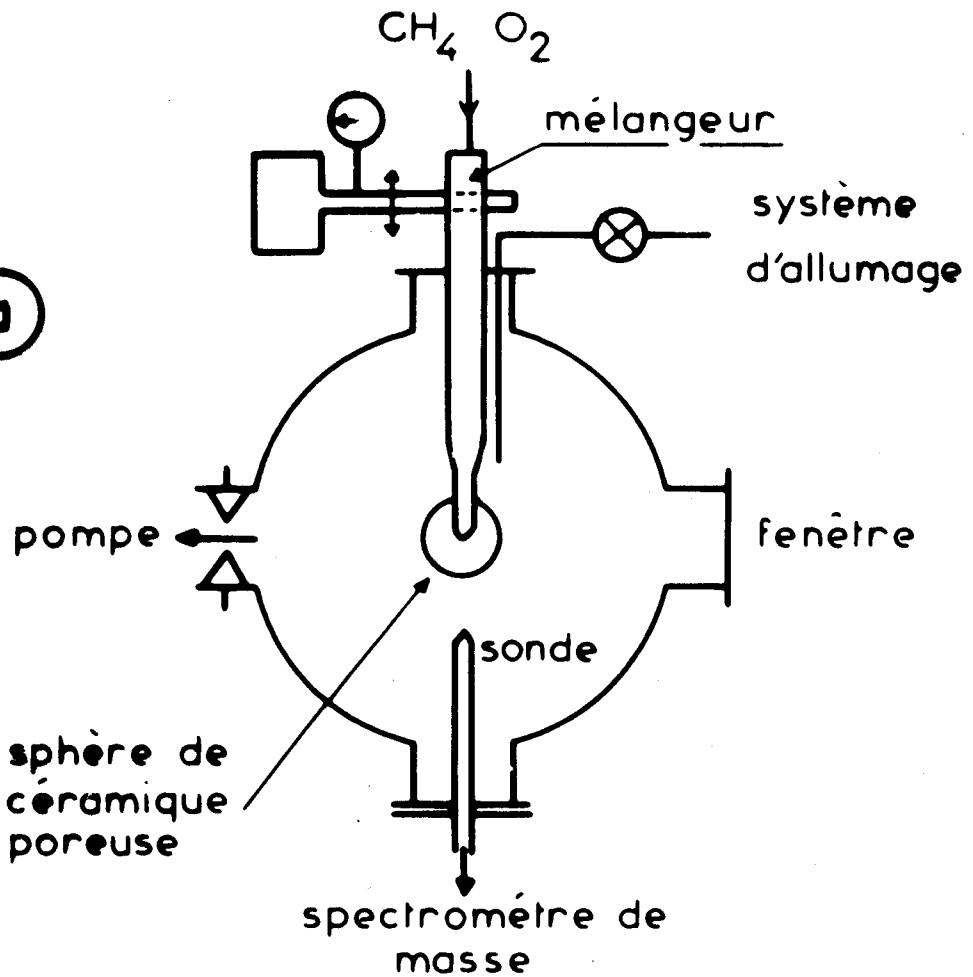


Schéma de l'appareil

(b)

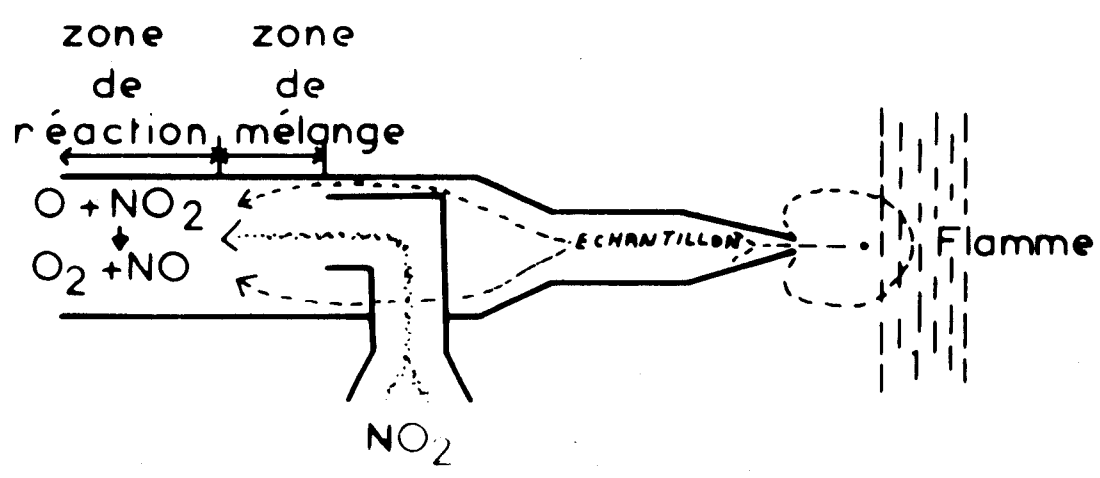


Schéma de la sonde

BUS  
LIRE

Figure 1

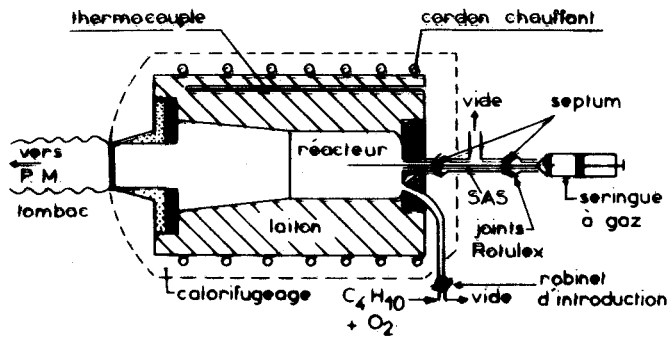


Figure 2

SCHEMA DU REACTEUR ET DU FOUR

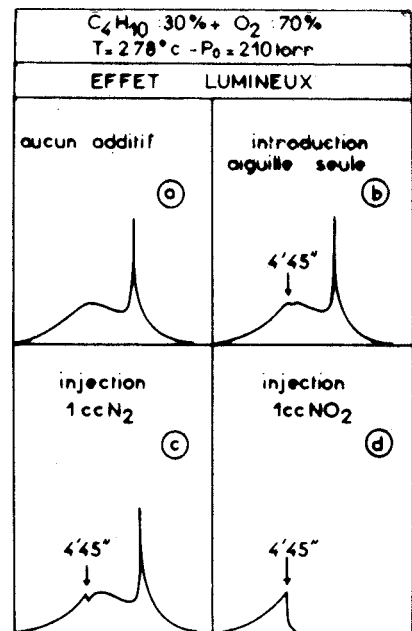


Figure 5

ESSAIS TEMOINS

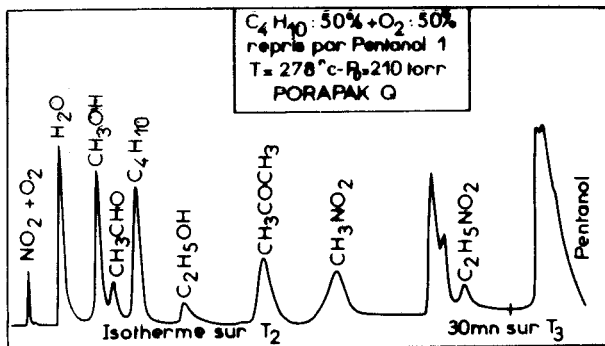


Figure 3

CHROMATOGRAMME DES PRODUITS  
REPRIS PAR DU PENTHANOL 1

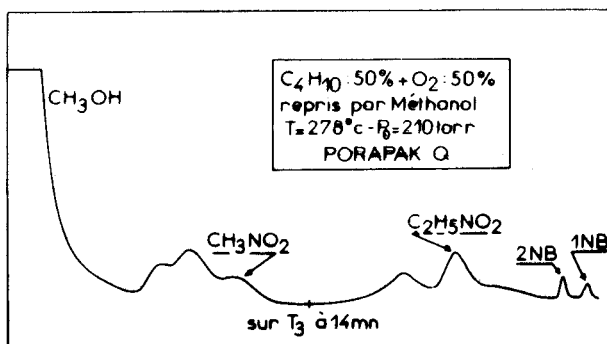


Figure 4

CHROMATOGRAMME DES PRODUITS  
REPRIS PAR DU METHANOL

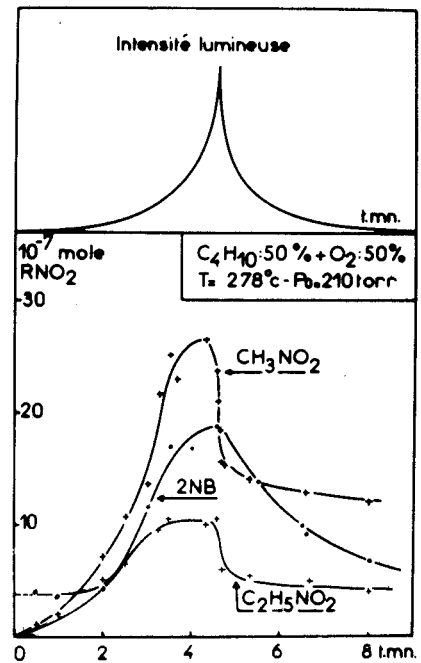


Figure 6

EVOLUTION DES NITROALCANES  
FORMES EN FONCTION DU TEMPS



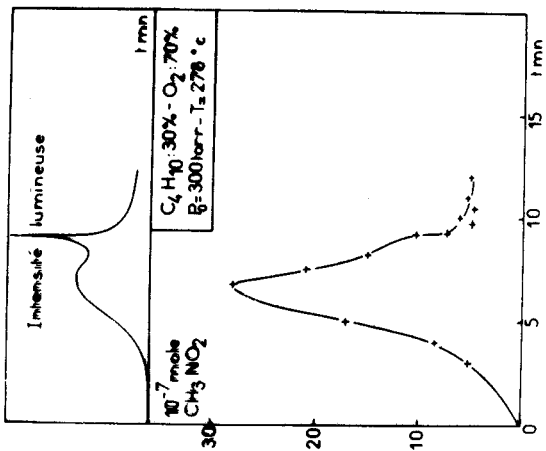


Figure 7

EVOLUTION DU NITROMETHANE EN FONCTION DU TEMPS

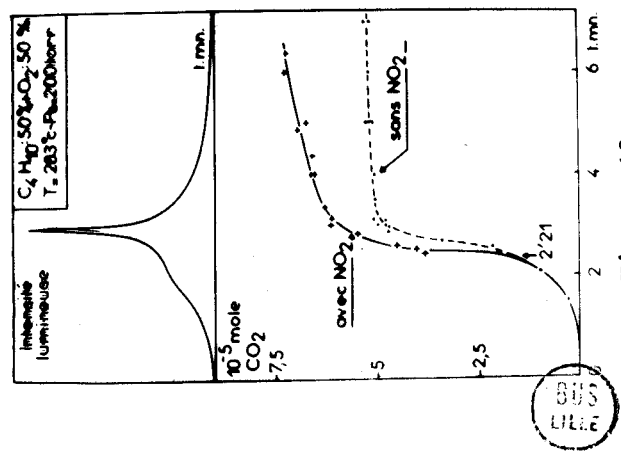


Figure 12

COURBES D'APPARITION DE L'OXYDE DE CARBONE

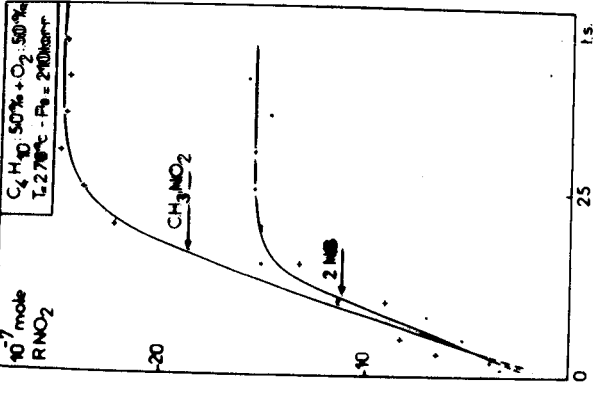


Figure 8

INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR

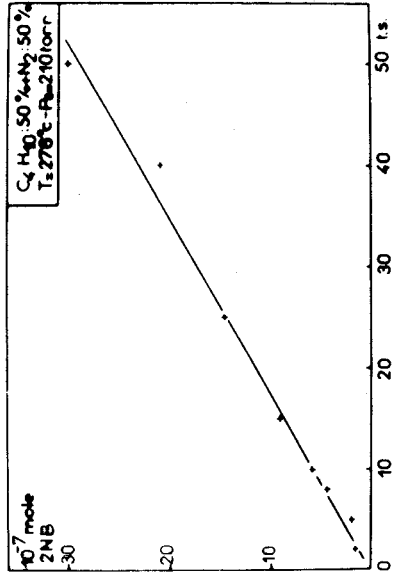


Figure 10

INJECTIONS DANS UN MELANGE BUTANE-AZOTE

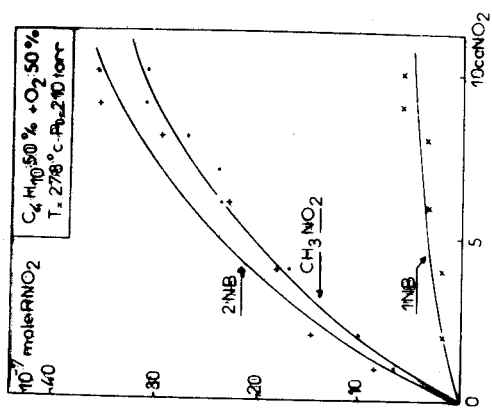


Figure 9

INFLUENCE DU VOLUME INJECTE

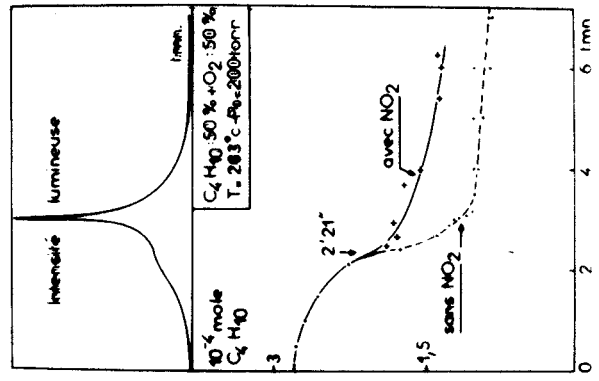


Figure 11

COURBES DE CONSUMATION DE BUTANE

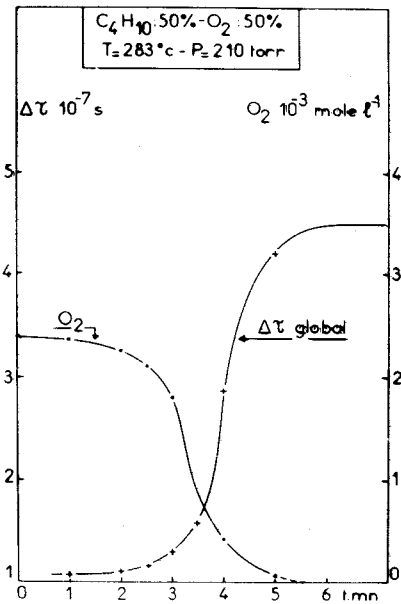


Figure 13  
 COMPORTEMENT DE L'OXIGENE  
 ET DE LA DUREE DE VIE  
 GLOBALE EN FONCTION DU TEMPS

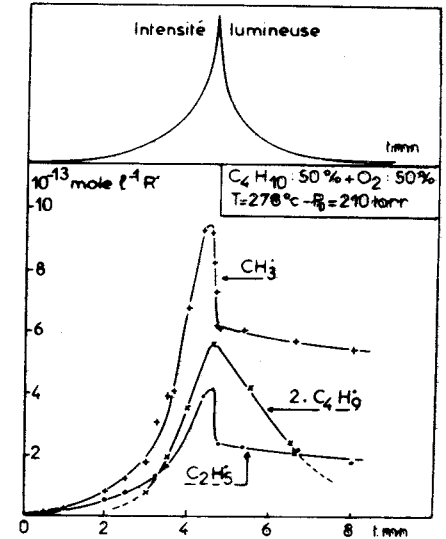


Figure 14  
 EVOLUTION DES RADICAUX  
 ALCOYLE EN FONCTION  
 DU TEMPS

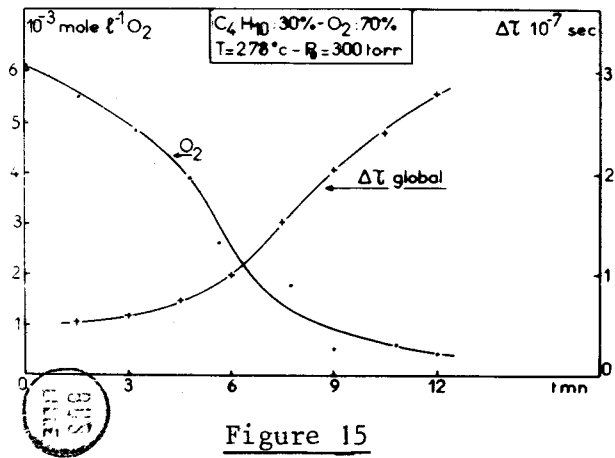


Figure 15  
 COMPORTEMENT DE L'OXIGENE ET DE LA  
 DUREE DE VIE GLOBALE EN FONCTION  
 DU TEMPS

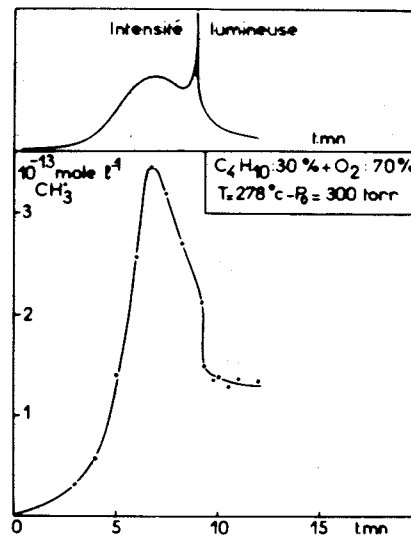


Figure 16  
 EVOLUTION DES RADICAUX  
 METHYL EN FONCTION DU TEMPS

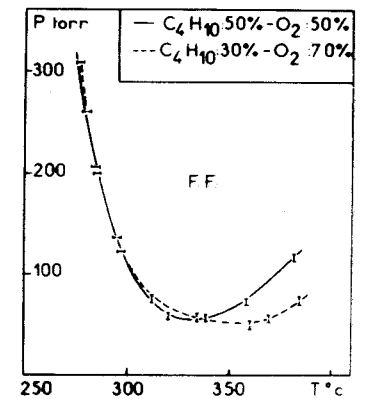


Figure 17  
 LIMITES D'EXPLOSIONS  
 FROIDES

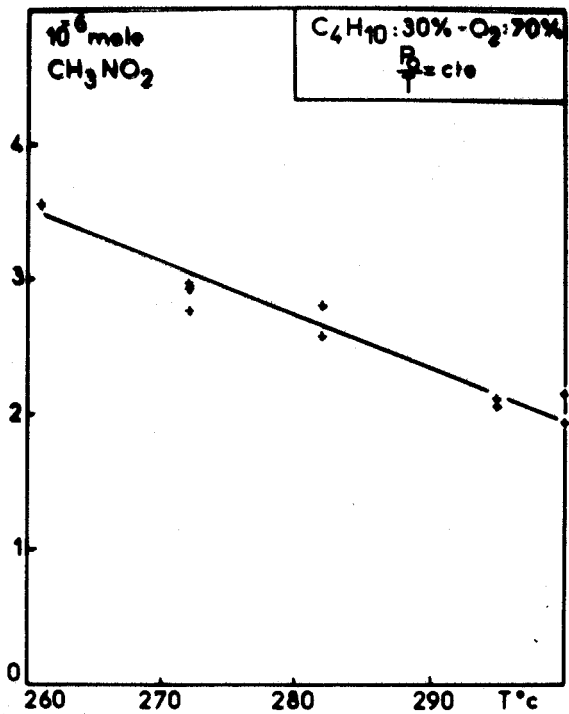


Figure 18

EVOLUTION DU NITROMETHANE  
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

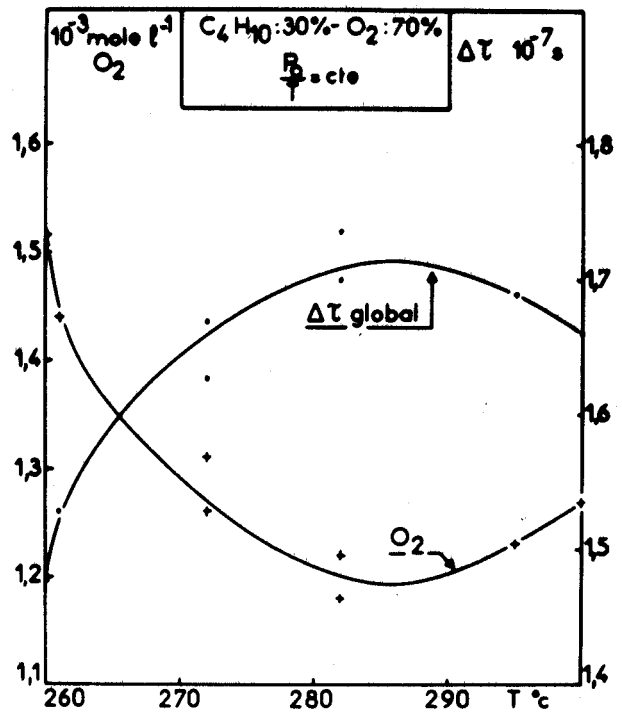


Figure 19

COMPORTEMENT DE L'OXYGENE ET DE LA DUREE  
DE VIE GLOBALE EN FONCTION  
DE LA TEMPERATURE

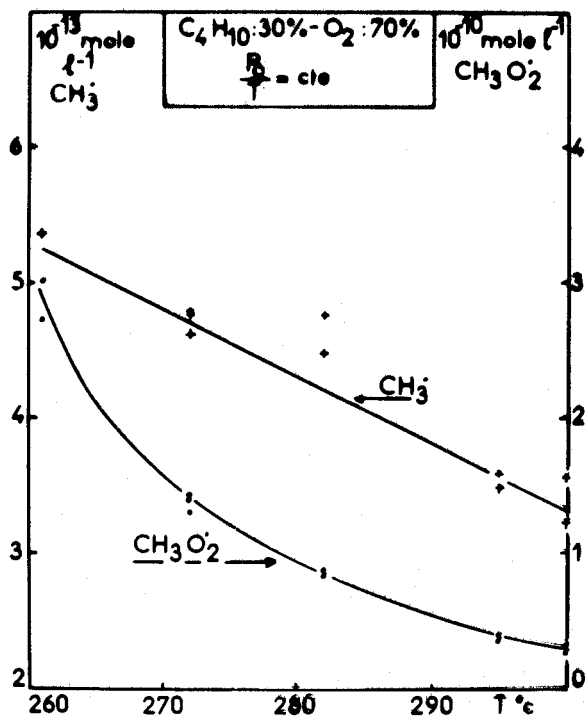


Figure 20

EVOLUTION DES RADICAUX  $\text{CH}_3$  ET  $\text{CH}_3\text{O}_2$   
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

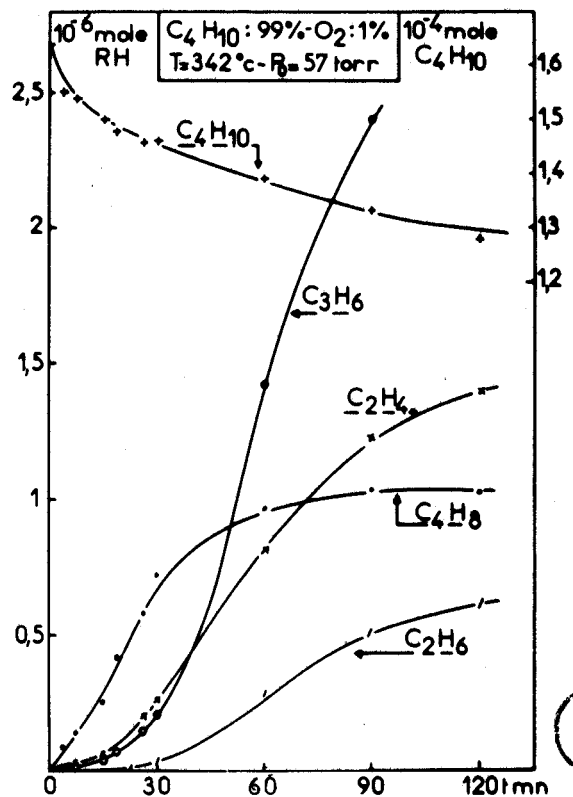


Figure 21

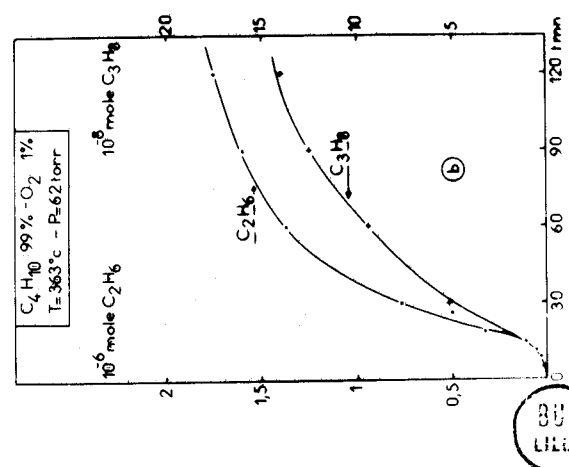
DOSAGES DE PRODUITS MOLECULAIRES





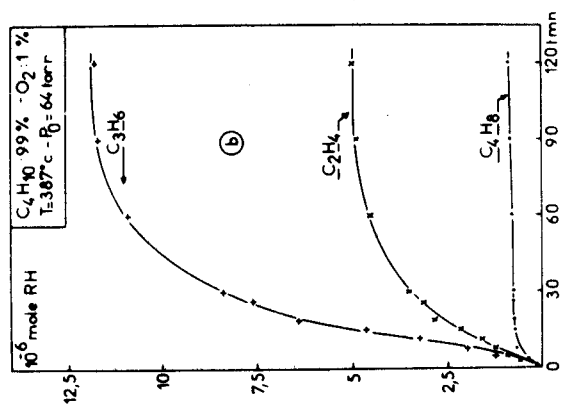
DOSAGES DE PRODUITS

Figures 22a et 22b



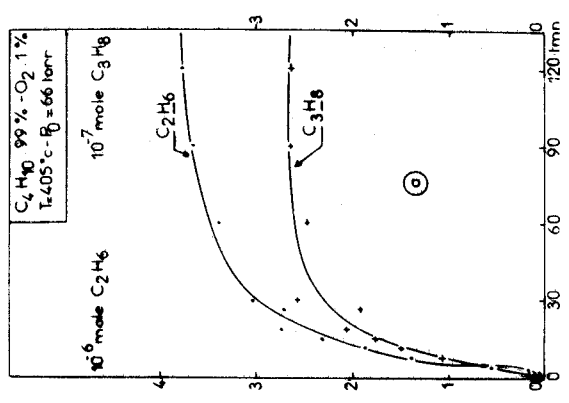
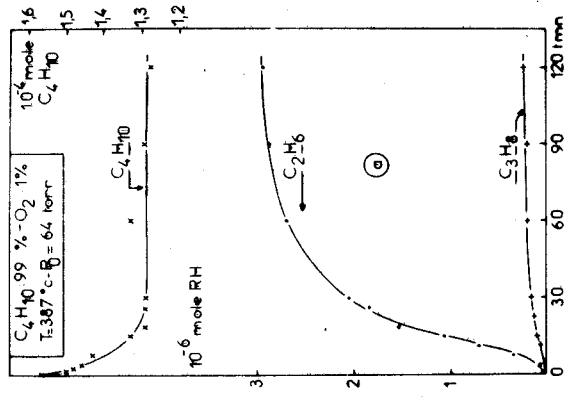
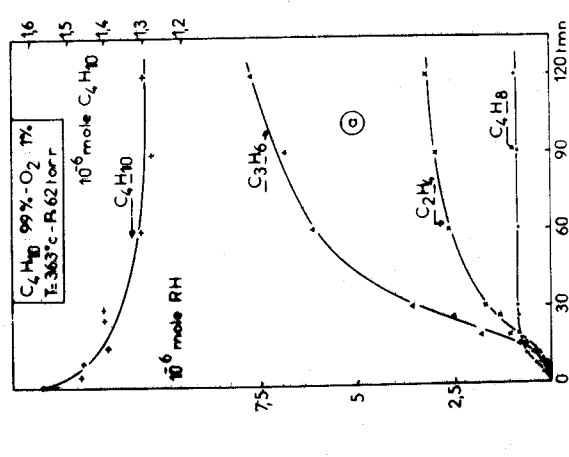
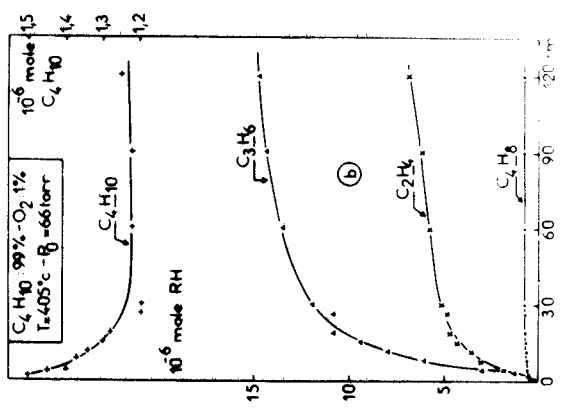
DOSAGES DE PRODUITS

Figures 23a et 23b



DOSAGES DE PRODUITS

Figures 24a et 24b



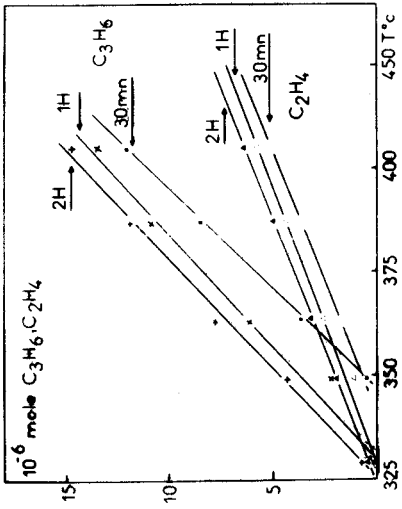


Figure 25  
EVOLUTION DE L'ETHYLENE ET DU  
PROPYLENE EN FONCTION  
DE LA TEMPERATURE

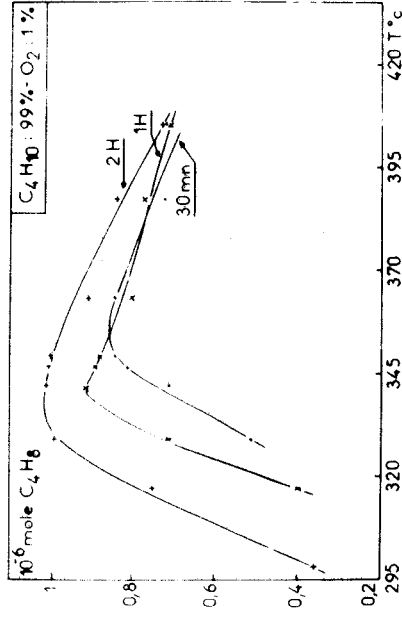


Figure 26  
EVOLUTION DU BUTENE EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTS  
TEMPS DE REACTION

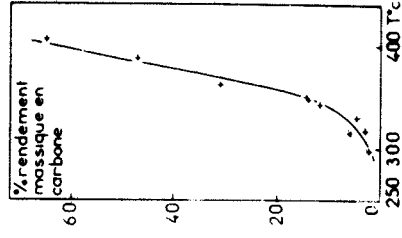


Figure 27  
EVOLUTION DU RENDEMENT  
MASSIQUE EN CARBONE EN  
EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE

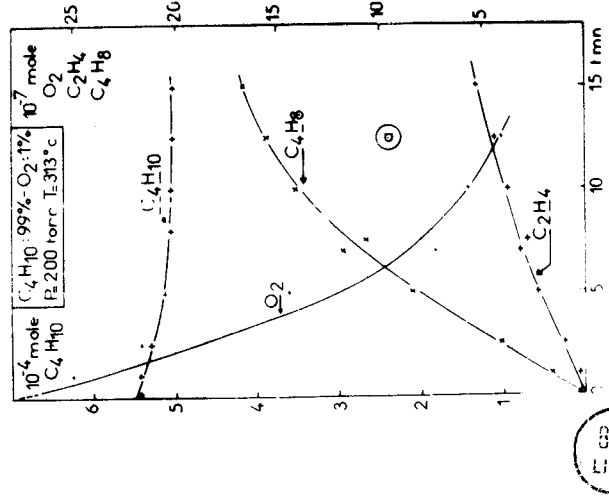


Figure 28a  
DOSAGES DES PRODUITS  
MOLECULAIRES

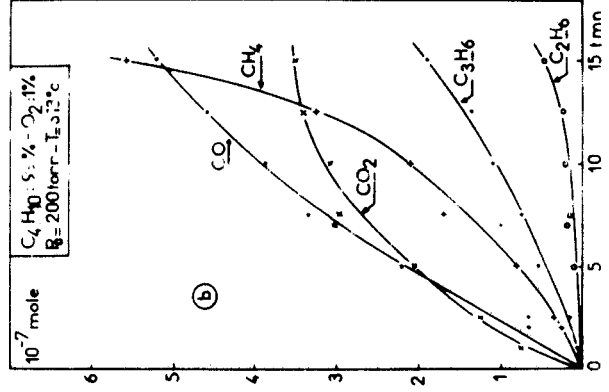


Figure 28b  
DOSAGES DES PRODUITS  
MOLECULAIRES

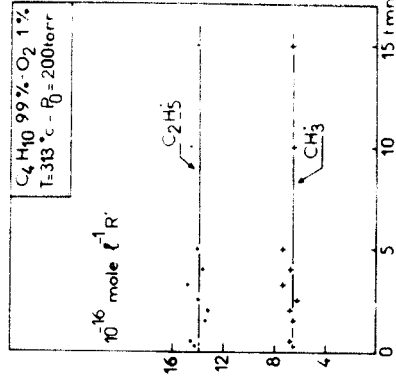


Figure 29  
EVOLUTION DES RADICAUX  
ALCOYLE EN FONCTION  
DU TEMPS

505  
LIT. 11

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. B. DONNET et L. A. LIBIS  
*J. Chim. Phys.*, 61, 1477, 1964
- 2 - F. PANETH et W. HOFEDITZ  
*Ber.*, 62 B, 1335, 1929
- 3 - J. H. SIMON et M. F. DULL  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2696, 1933
- 4 - T. G. PARSON et R. H. PURCELL  
*Nature*, 136, 221, 1935
- 5 - E. HORN, M. POLANYI et D. W. G. STYLE  
*Ber.*, 23, 291, 1933
- 6 - P. A. LEIGHTON et R. A. MORTENSEN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 448, 1936
- 7 - M. H. FELDMANN, J. E. RICCI et M. BURTON  
*J. Chem. Phys.*, 10, 618, 1942
- 8 - F. HEIN et H. J. MESEE  
*Ber.*, 76 B, 430, 1943
- 9 - G. WHITTINGHAM  
*Nature*, 160, 671, 1947
- 10 - A. DOOLEY et G. WHITTINGHAM  
*Trans. Faraday Soc.*, 42, 354, 1946
- 11 - R. W. DURHAM, G. R. MARTIN et H. C. SUTTON  
*Nature*, 164, 1052, 1949
- 12 - V. HARDEL et M. POLANYI  
*Z. Phys. Chem.*, B 11, 97, 1930
- 13 - L. E. LYONS  
*Australian J. Sci.*, 11, 29, 1948
- 14 - D. M. MILLER et C. A. WINKLER  
*Can. J. Chem.*, 29, 537, 1951
- 15 - L. H. GEVANTMAN et R. R. WILLIAMS JR  
*J. Phys. Chem.*, 56, 569, 1952
- 16 - A. HOLLIS et F. PANETH  
*Nature*, 169, 618, 1952

- 17 - M.J. MOLERA, J.M. GAMBOA, E. GARCIA et C. GUIJARRO  
*Anales real soc. Span. fis. y quim.*, 54 B, 553, 1958
- 18 - E. BELCHETZ et E.K. RIDEAL  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1168 et 2466, 1955
- 19 - J.B. LEVY  
*The Trapping of free alkyl radicals*, U.S. Govt. Res. Report., 39, 20, 1964
- 20 - R.M. FRISTROM  
*Science*, 19, 297, 1963
- 21 - R.M. FRISTROM  
*9ème Symposium International sur la Combustion*, Academic Press, New York  
1963, p. 560
- 22 - A. FONTIJN, W.J. MILLER et J.M. HOGAN  
*10ème Symposium International sur la Combustion*, The Combustion Institute,  
Pittsburgh, 1965, p. 545
- 23 - F.S. KLEIN et J.T. HERRON  
*J. Chem. Phys.*, 41, 1285, 1964
- 24 - R.A. HOLROYD et G.W. KLEIN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 2273, 1963
- 25 - G. STOCKLIN  
*Chimie des Atomes chauds*, Masson et Cie, Paris 1972
- 26 - S. GOLDHABER, R.S.H. CHIANG et J.E. WILLARD  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2271, 1951  
  
J.F. HORNIG et J.E. WILLARD  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 461, 1953  
  
J.C.W. CHIEN et J.E. WILLARD  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4872, 1957
- 27 - M. MILMAN et P.F.D. SHAW  
*J. Chem. Soc.*, 1303, 1957
- 28 - A. ROSENBERG et R. WOLFGANG  
*J. Chem. Phys.*, 41, 2159, 1964
- 29 - H. SCHULER  
*J. Chem. Phys.*, 22, 2026, 1954
- 30 - A.J. COLE, M.D. MIA, G.E. MILLER et P.F.D. SHAW  
*Radio-chimica Acta*, 6, 150, 1966
- 31 - G. STOCKLIN, F. SCHMIDT-LEE et W. HERR  
*Chemical Effects of Nuclear Transformations*, vol. 1, International Atomic  
Energy Agency, Vienne 1961, p. 245

- 32 - C.M. WAI et F.S. ROWLAND  
J. Phys. Chem., 71, 2752, 1967
- 33 - C.M. WAI, C.T. TING et F.S. ROWLAND  
J. Amer. Chem. Soc., 86, 2525, 1964
- 34 - Y.N. TANG et F.S. ROWLAND  
J. Phys. Chem., 72, 707, 1968
- 35 - P.R. GEISSLER et J.E. WILLARD  
J. Phys. Chem., 67, 1675, 1968
- 36 - F. CACACE et A.P. WOLF  
J. Amer. Chem. Soc., 87, 5301, 1965
- 37 - P. AUSLOOS et S.G. LIAS  
J. Chem. Phys. 44, 521, 1966
- 38 - R. WOLFGANG  
*The Hot Atom Chemistry of Gas-Phase Systems*, dans "Progress in Reaction Kinetics", G. Porter éditeur, Pergamon, Oxford, 1965, p. 97
- 39 - P.F. FORSYTH, E.N. WEBER et R.H. SCHULER  
J. Chem. Phys., 22, 66, 1954
- 40 - R.H. SCHULER  
J. Amer. Chem. Soc., 62, 37, 1958
- 41 - E.N. WEBER, P.F. FORSYTH et R.H. SCHULER  
*Radiation Research*, 3, 68, 1955
- 42 - G.S. HAMMOND, J.N. SEN et E. BOOZER  
J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244, 1955
- 43 - R.R. WILLIAMS et W.H. HAMIL  
J. Amer. Chem. Soc., 72, 1857, 1950  
W.H. HAMIL, R.R. WILLIAMS et E.E. VOILAND  
*Jr. Brookhauen Conf. Ret. Chem. Conf.*, n°4, Janvier 1950, p. 7891
- 44 - R.W. DURHAM, G.R. MARTIN et H.C. SUTTON  
*Nature*, 164, 1052, 1949
- 45 - L.H. GEVANTMAN et R.R. WILLIAMS  
J. Phys. Chem., 56, 569, 1952
- 46 - R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER  
J. Amer. Chem. Soc., 79, 273, 1957
- 47 - C.E. Mc CAULEY et R.H. SCHULER  
J. Amer. Chem. Soc., 79, 4008, 1957
- 48 - R.H. SCHULER et R. PETRY  
J. Amer. Chem. Soc., 78, 3954, 1956

- 49 - J.B. LAURENCE et N.A. WEIR  
*Int. J. of Applied Radiat. Isotopes*, 19, 888, 1968
- 50 - R.J. HANRAHAN et J.E. WILLARD  
*J. Amer. Chem. Soc.* 79, 24, 1957
- 51 - A. CHAPIRO  
*J. Chim. Phys.*, 51, 165, 1954  
A. CHAPIRO  
*C.R. Acad. Sci.*, 233, 792, 1951  
L. BOUTRY et A. CHAPIRO  
*J. Chim. Phys.*, 52, 645, 1955  
A. CHAPIRO  
*Radiation Research*, 6, 11, 1957
- 52 - A. PREVOST-BERNAS, A. CHAPIRO, C. COUSIN, Y. LANDLER et M. MAGAT  
*Disc. Faraday Soc.*, 12, 18, 1952
- 53 - W. WILD  
*Disc. Faraday Soc.*, 12, 127, 1952
- 54 - R.H. BREITON et J. ZWIEBEL  
*U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv. PBR rept.*, 161, 849, 37, 1960
- 55 - C.E.H. BAWN et S.F. MELLISH  
*Trans. Faraday Soc.*, 47, 12, 1951
- 56 - R.A. BACK, E.A. CHERNIAK, E. COLLINSON, W. COOPER, F.S. DAINTON,  
G.M. MEABURN, V. MILLER, W.H. STAFFORD, G.A. SWAN, P.S. TIMMONS,  
D.C. WALKER et D. WRIGHT  
*Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2 nd, Genève, 29,  
115, 1958
- 57 - G.E. ADAMS et J.H. BAXENDALE  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4215, 1958
- 58 - E.A. CHERNIAK, E. COLLINSON, F.S. DAINTON et G.M. MEABURN  
*Proc. Chem. Soc.*, 54, 1958
- 59 - C. LAGERGRANTZ et S. FORSHULT  
*Nature*, 218, 1247, 1968
- 60 - G.R. CHALFONT, M.J. PERKINS et A. HORSFIELD  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 7141, 1968
- 61 - E.G. JANZEN et B.J. BLACKBURN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 5909, 1968  
E.G. JANZEN et J.L. GERLOCK  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 3108, 1969  
E.G. JANZEN et B.J. BLACKBURN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 4481, 1969
- 62 - J.G. PACIFICI et H.L. BROWNING JR.  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 5231, 1970

- 63 - A. MACKOR, Th. A. WAJER, Th. J. de BOER et J.D.W. VAN VOORST  
*Tetrahedron Letters*, 2115, 1966 et 385, 1967  
A. MACKOR, Th. A. WAJER et Th. J. de BOER  
*Tetrahedron*, 24, 1623, 1968
- 64 - C. LAGERCRANTZ et S. FORSHULT  
*Nature*, 218, 1247, 1968
- 65 - A.K. HOFFMAN, A.M. FELDMAN, E. GELBLUM, W.G. HODGSON  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 639, 1964
- 66 - S. FORSHULT, G. LAGERCRANTZ et K. TORSSELL  
*Acta Chem. Scandinavia* 23, 522, 1969
- 67 - P.D. BARTLETT et S.T. PURRINGTON  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3303, 1966
- 68 - P.D. BARTLETT et T. FUNAHASHI  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2596, 1962
- 69 - F.A. NEUGEBAUER  
*Monatsh. Chem.*, 97, 853, 1966
- 70 - G. MEISSNER et A. HENGLEIN  
*Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 69, 264, 1965  
G. MEISSNER et A. HENGLEIN  
*Z. Naturforsch.*, 20b, 1005, 1965
- 71 - G.S. Mc NAUGHTON  
*Trans. Faraday Soc.*, 62, 1812, 1966
- 72 - P. AUSLOOS, A.A. SCALA et S.C. LIAS  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 3677, 1967
- 73 - W.A. PRYOR et U. TONELLATO  
*J. Phys. Chem.* 73, 850, 1969
- 74 - P. RIESZ, P.H. WHITE et H. KON  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 872, 1966  
P.H. WHITE, P. RIESZ et H. KON  
*Radiation Research*, 32, 744, 1967
- 75 - W. KARMANN, G. MEISSNER et A. HENGLEIN  
*Z. Naturforsch.*, 22b, 273, 1967
- 76 - J.C. AMPHLETT et E. WHITTLE  
*Trans. Faraday Soc.*, 63, 2695, 1967
- 77 - N.L. ARTHUR et T.N. BELL  
*Can. J. Chem.*, 44, 1445, 1966
- 78 - N. IMAI et O. TOYAMA  
*Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 652, 1960
- 79 - G. MEISSNER et A. HENGLEIN  
*Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 69, 3, 1965

- 80 - V. FRANZEN  
*Ber.*, 88, 1697, 1955
- 81 - A. HENGLEIN et J. JASPERT  
*Z. Phys. Chem.*, 12, 324, 1957  
A. HENGLEIN et J. LANGHOFF et G. SCHMIDT  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 980, 1959
- 82 - M. ANTOINE  
*C.R. Acad. Sci.*, 258, 4742, 1964
- 83 - R.A. HOLROYD et G.W. KLEIN  
*Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 13, 493, 1962  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4000, 1962  
*J. Phys. Chem.*, 69, 194, 1965
- 84 - T.D. NEVITT et L.P. REMSBERG  
*J. Phys. Chem.*, 64, 969, 1960
- 85 - A. BERGDOLT et D. SCHULTE-FROHLINDE  
*Z. Naturforsch.*, 22b, 270, 1967  
*Z. Phys. Chem.*, 56, 254, 1967
- 86 - R.N. DIEBEL  
*U.S. At. Energy Comm.*, 1968, BNWL-SA-1841  
*Nucl. Sci. Abstract.*, 22, 35828, 1968
- 87 - J. ESSER et J.A. STONE  
*Can. J. Chem.*, 51, 192, 1973
- 88 - S. TERABE et R. KONAKA  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5655, 1969
- 89 - C. LAGERCRANTZ et S. FORSHULTZ  
*Acta Chem. Scand.*, 23, 811, 1969
- 90 - I.H. LEAVER et G.C. RAMSAY  
*Tetrahedron*, 25, 5669, 1969
- 91 - S. TERABE et R. KONAKA  
*J. Chem. Soc.*, 14, 2163, 1972
- 92 - C.M. CAMAGGI, R.J. HOLMAN et M.J. PERKINS  
*J. Chem. Soc.*, 5, 501, 1972
- 93 - E.G. JANZEN et I.G. LOPP  
*J. Phys. Chem.*, 76, 2056, 1972
- 94 - I.B. ALFASSI et S. AMIEL  
*Radiochim. Acta.*, 15, 201, 1971
- 95 - S. TERABE et R. KONAKA  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4306, 1971



- 96 - M. IWAMURA et N. INAMOTO  
*Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 860, 1970
- 97 - E.G. JANZEN et B.J. BLACKBURN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 4481, 1969
- 98 - R. ERNSTBERGER, J.G. KUHRy et C. HEITZ  
*Radiochem. Radioanal. Letters*, 12, 345, 1972
- 99 - K. MURAYAMA et T. YOSHIOKA  
*Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1942, 1969
- 100 - S. FARID  
*Chem. Communic.*, 2, 73, 1971
- 101 - D.C. FEE, S.S. MARKOWITZ et J.K. GARLAND  
*Radiochim. acta.*, 17, 135, 1972
- 102 - B.C. GILBERT, J.P. PARKIN et R.O.C. NORMAN  
*J. Chem. Soc.*, 9, 1272, 1972
- 103 - D. BEHAR et R.W. FESSENDEN  
*J. Phys. Chem.*, 76, 1710, 1972
- 104 - B.C. GILBERT, V. MALATESTA et R.O.C. NORMAN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 3290, 1971
- 105 - D.J. MALCOLME-LAWES  
*Radiochim. Acta.*, 16, 57, 1971
- 106 - E.G. JANZEN, I.G. LOPP et T.V. MORGAN  
*J. Phys. Chem.*, 77, 139, 1973
- 107 - E.G. JANZEN, C.A. EVANS et Y. NISHI  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8236, 1972
- 108 - J. BETTS, F.S. DAINTON et K.J. IVIN  
*Trans. Faraday. Soc.* 58, 1209-11, 1962
- 109 - G.J. INGRAM et J.E. BENNET  
*Phil. Mag.*, 45, 545, 1954
- 110 - J. HEBERSFELD, A. ETIENNE et J. COMBRISSE  
*Natura*, 174, 614, 1954
- 111 - V.A. GARTEN et G.K. SUTHERLAND  
*Austral. J. Chem.*, 8, 68, 1955  
*Proceedings of the Third Rubber Technologie Conference*, 1954
- 112 - M. SZWARC  
*J. Polymer. Sci.*, 19, 589, 1956
- 113 - J.B. DONNET et G. HENRICH  
*C.R. Acad. Sci.*, 246, 3230, 1958
- 114 - F. DEGERMANN  
*Physicochimie superficielle de l'oxyde de titane*, Thèse Université de  
Strasbourg, Février 1964

- 115 - F. KALBERER et S. RUTSCHMANN  
*Helv.*, 44, n°22, 1961
- 116 - G.N. LEWIS et D. LIPKIN  
*J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2801, 1942
- 117 - G. PORTER et E. STRACHAN  
*Spectrochim. Acta.*, 12, 302, 1958
- 118 - L. GRAJCAR et S. LEACH  
*C.R. Acad. Sci.*, 252, 1014, 1961
- 119 - G. PORTER et F.T. WRIGHT  
*Trans. Faraday Soc.*, 51, 1469, 1955
- 120 - R.H. SCHULER et J. KUSJAKOW  
*Spectrochim. Acta.*, 17, 356, 1961
- 121 - G.W. ROBINSON et H. Mc CARTY Jr.  
*Informal Discussion on Free Radicals Stabilisation, Faraday Society, Sheffield*, 58, 1958
- 122 - A.G. GAYDON  
*The Spectroscopy of Flames, Chapman et Hall, Londres*, 1957
- 123 - D.E. MILLIGAN et M.E. JACOX  
*J. Chem. Phys.*, 38, 2627, 1963
- 124 - B.S. KIRKACHARIAN  
*Ann. Chim.*, 3, 403-414, 1968
- 125 - R. BERINGER et J.G. CASTLE Jr.  
*Phys. Rev.*, 75, 1963, 1949  
81, 82, 1951
- 126 - R. BERINGER et E.B. RAWSON  
*Phys. Rev.*, 87, 228, 1952
- 127 - E.B. RAWSON et R. BERINGER  
*Phys. Rev.*, 88, 677, 1952
- 128 - M.A. HEALD et R. BERINGER  
*Phys. Rev.*, 96, 645, 1954
- 129 - S. KRONGELB et M.W.P. STRANDBERG  
*J. Chem. Phys.*, 31, 1196, 1959
- 130 - A.F. HILDEBRANDT, C.A. BARTH et F.B. BOOTH  
*J. Chem. Phys.*, 31, 273, 1959
- 131 - T.C. MARSHALL  
*Phys. Fluids*, 5, 743, 1962
- 132 - D.S. HACKER, S.A. MARSHALL et M. STEINBERG  
*J. Chem. Phys.*, 35, 1788, 1961
- 133 - A.A. WESTENBERG et N. de HASS  
*J. Chem. Phys.*, 40, 3087, 1964

- 134 - G. DIXON-LEWIS, W.E. WILSON et A.A. WESTENBERG  
*J. Chem. Phys.*, 44, 2877, 1966
- 135 - A.A. WESTENBERG  
*J. Chem. Phys.*, 43, 1544, 1965
- 136 - D.J.E. INGRAM  
*Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths, Londres 1958
- 137 - A.A. MANTASHYAN et A.B. NALBANDYAN  
*Rus. J. Phys. Chem.*, 46, 1731, 1972
- 138 - T.A. GARIBJAN, G.L. GRIGORJOU, A.A. MANTASHYAN et A.B. NALBANDYAN  
*Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 176, 866, 1967  
T.A. GARIBJAN, A.A. MANTASHYAN et A.B. NALBANDYAN  
*Arm. Khim. Z.*, 24, 559, 1971
- 139 - M. CARLIER et L.R. SOCHET  
*C.R. Acad. Sci.*, 271, 114, 1970
- 140 - R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER  
*J. Chem. Phys.*, 39, 2147, 1963
- 141 - W.T. DIXON et R.O.C. NORMAN  
*J. Chem. Soc.*, 3119, 1963
- 142 - P.L. KOLKER, T.J. STONE et W.A. WATERS  
*6th International Symposium on Free Radicals*, Cambridge, *Papier Z.*, 1963
- 143 - G.C. ELTENTON  
*J. Chem. Phys.*, 10, 403, 1942
- 144 - G.C. ELTENTON  
*J. Chem. Phys.*, 15, 455, 1947
- 145 - F.P. LOSSING  
*Bull. Soc. Chim. Belges.*, 81, 125, 1972
- 146 - R.T. MEYER  
*J. Chem. Phys.*, 46, 967, 1967
- 147 - J. COMBOURIEU et G. LE BRAS  
*C.R. Acad. Sci.*, 271, 1160, 1970
- 148 - T.T. PAUKERT et H.S. JOHNSTON  
*J. Chem. Phys.*, 56, 2824, 1972
- 149 - T.V. YAGODOUSKAYA et L.I. NEBRASOV  
*Rus. J. Phys. Chem.*, 41, 108, 1967
- 150 - D.R. CROSLLEY et R. BERSOHN  
*J. Chem. Phys.*, 45, 4353, 1966
- 151 - R.J. NEAL, R.A. BERNHEIM, R. BERSOHN  
*J. Chem. Phys.*, 40, (6), 1678-83, 1964

- 152 - R. BERSOHN  
*Accounts Chem. Research*, 5, 200, 1972
- 153 - A.I. ZHERNOVOI  
*Khim. Pererab. Drev.*, 9, 11, 1967
- 154 - R.G.W. NORRISH et G. PORTER  
*Nature*, 164, 658, 1949
- 155 - J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN  
*13e Symposium International sur la Combustion. The Combustion Institute*  
205, 1971
- 156 - S. ANTONIK, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN  
*Bull. Soc. Chim.*, 902, 1972
- 157 - F.A. BUKHMAN, V.G. MELAMED, L.S. POLAK et Y.U.L. KHAIT  
*Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 177, 876, 1967  
*Kinetics and Catalysis*, 9, 339, 1968  
*Trans. Faraday Soc.*, 64, 1877, 1968
- 158 - J.C. DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMANT et M. LUCQUIN  
*Bull. Soc. Chim.*, 10, 4031, 1968
- 159 - J.L. FLAMENT  
*Thèse de 3ème cycle, Lille*, 1970
- 160 - V. Ya. SHTERN  
*Moskva, Izdat. Nauk S.S.S.R.*, 286, 1966
- 161 - L. PHILLIPS et R. SHAW  
*10e Symposium International sur la Combustion, Pittsburgh*, p. 453,  
1965
- 162 - P. GRAY  
*Trans. Faraday Soc.*, 394, 51, 1955
- 163 - E.R. ALLEN et K.W. BAGLEY  
*Ber. Bunsen, Phys. Chem.*, 72, 227, 1968
- 164 - A.V. TOPCHIEV et V.P. ALANYA  
*Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 67, 297, 1949  
A.V. TOPCHIEV, I.V. PATSEVITCH et V.Y. SHTERN  
*Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 123, 696, 1958
- 165 - C.D. HURD et L.U. SPENCE  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 3353, 1929
- 166 - R.N. PEASE et E.S. DURGAN  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1262, 1930
- 167 - E.W.R. STEACIE et I.E. PUDDINGTON  
*Can. J. Res.*, B 16, 411, 1938
- 168 - F.O. RICE  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1959, 1931

- 169 - F.O. RICE, W.R. JOHNSTON et B.L. EVERING  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3529, 1932
- 170 - F.O. RICE et O.L. POLLY  
*J. Chem Phys.*, 6, 278, 1938
- 171 - E.W.R. STEACIE et H.O. FOLKINS  
*Can. J. Res.*, B 18, 1, 1940
- 172 - L.S. ECHOLS et R.N. PEASE  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 766, 1937  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1701, 1938  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1024, 1939
- 173 - F.J. STUBBS, K.U. INGOLD et C.N. HINSHELWOOD  
*Proc. Roy. Soc.*, A 214, 20, 1952  
F.J. STUBBS et C.N. HINSHELWOOD  
*Proc. Roy. Soc.*, A 200, 458, 1949  
*Proc. Roy. Soc.*, A 201, 18, 1950  
*Proc. Roy. Soc.*, A 224, 283, 1954  
K.U. INGOLD, F.J. STUBBS et C.N. HINSHELWOOD  
*Proc. Roy. Soc.*, A 203, 486, 1950
- 174 - C.D. HURD et J.L. AZORLOZA  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 33, 1951
- 175 - J.G. LARSON  
*Dissertation Abstr.*, 23, n°2, 460, 1962
- 176 - J.H. PURNELL et C.P. QUINN  
*Proc. Roy. Soc. (London)* A 270, 267, 1962
- 177 - N.H. SAGERT et K.J. LAIDLER  
*Can. J. Chem.*, 41, 838, 1963
- 178 - Y.L. WANG, R.G. RINKER et W.H. CORCORAN  
*I and E.C. Fundamentals*  
2, n°3, 161, 1963
- 179 - J.H. PURNELL et C.P. QUINN  
*J. Chem. Soc.*, 4128, 1961
- 180 - S. SANDLER et M.A. LANEWALA  
*J. Chem. and Engineering data* 8, 258, 1963
- 181 - J.F. LARGE  
*Thèse, Nancy, 1970*
- 182 - E.W.R. STEACIE  
*Atomic and Free Radicals Reactions*, 2ème édition, NEW YORK, Reinhold Publ. Corp., 1954
- 183 - M. NICLAUSE  
*Cinétique et mécanisme de décomposition des aldéhydes acétique et propionique gazeux. Rev. Inst. Fr. Petrole* 9, 327, 419, 1954-Thèse, Nancy, 195

- 184 - M. LETORT  
C.R. Acad. Sci., 197, 1042, 1933  
200, 312, 1935  
J. Chim. Phys., 34, 428, 1937
- 185 - M. NICLAUSE et M. LETORT  
C.R. Acad. Sci., 226, 77, 1948
- 186 - M. LETORT et M. NICLAUSE  
Rev. Inst. Fr. du Pétrole 4, 319, 1949
- 187 - M. NICLAUSE  
Thèse Nancy 1953  
Publ. Sc. et techn. du Ministère de l'Air, n°292, 1954
- M. NICLAUSE, A. COMBE et M. LETORT  
J. Chim. Phys., 49, 605, 1952
- 188 - D.W.G. STYLE et D. SUMMERS  
Trans. Faraday. Soc., 42, 388, 1946
- 189 - A. BOYERS  
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy, 1951
- 190 - F.O. RICE et W.D. WALTERS  
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1701, 1941
- 191 - C.F. CULLIS, C.N. HINSHELWOOD et M.F.R. MULCAHY  
Proc. Roy. Soc., A 196, 160, 1949
- 192 - D.H.R. BARTON  
J. Chem. Soc., 148, 1949
- 193 - A. MACCOL et P.T. THOMAS  
J. Chem. Phys., 19, 977, 1951
- 194 - P. FUGASSI et F. DANIELS  
J. Amer. Chem. Soc., 60, 771, 1938
- 195 - J. ENGEL, A. COMBE, M. LETORT et M. NICLAUSE  
Bull. Soc. Chim., 1202, 1954  
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 12, 627, 1957
- 196 - W.G. APPLEBY, W.H. AVERY, W.K. MEERBOTT et A.F. SARTOR  
J. Amer. Chem. Soc., 75, 1809, 1953
- 197 - F.O. RICE et O.L. POLLY  
Trans. Faraday. Soc., 35, 850, 1939  
Z.K. MAIZUS, V.G. MARKOVICH et M.B. NEIMAN  
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 66, 1121, 1949
- 198 - J.C. DECHAUX, J.L. FLAMENT et M. LUCQUIN  
Combustion and Flame 17, 205, 1971
- 199 - J. FUSY, R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE  
Bull. Soc. Chim. 12, 3783, 1966

- 200 - R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE  
*J. Chim. Phys.* 286, 1964
- 201 - N.N. SEMENOV  
*Zh. Fiz. Khim.*, 17, 187, 1943
- 202 - J.P. SAWERYSYN et M. LUCQUIN  
*Journées d'études sur la Chromatographie, Lille, 1971, conférence B-3*
- 203 - J.C. DECHAUX  
*Thèse Lille 1971*
- 204 - J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN  
*J. Chim. Phys.*, 65, 982, 1968
- 205 - A. PEREZ  
*Thèse de 3ème cycle, Lille, 1970*
- 206 - M. CARLIER  
*Thèse de 3ème cycle, Lille 1972*
- 207 - J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN  
*C.R. Acad. Sci., C*, 268, 1564, 1969
- 208 - J.E. BLACKEMORE et W.H. CORCORAN  
*I & EC Process Design. and Development* 8, 206, 1969
- 209 - S.W. BENSON  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 972, 1965
- 210 - S.W. BENSON  
*Oxydation of organic compounds, Vol 2, American Chemical Society.  
Publication, Washington, 1968, p. 143*

