

INSTITUT NATIONAL DES MINES
Frameries - Paturages

Rapport sur les travaux de 1949

ANNEXE I

**Recherches sur les propriétés des radicaux
intervenant dans la combustion du méthane.
Action du radical méthylène sur le méthane**

par M. VANPEE et F. GRARD (*)

RESUME

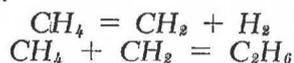
Dans ce travail, on étudie la photolyse du cétène en présence de méthane en vue de déterminer l'action du radical méthylène (CH_2) sur le méthane.

La formation d'éthane a été mise en évidence. Celle-ci augmente avec la concentration de méthane et est indépendante de l'intensité d'irradiation.

Ces faits sont en bon accord avec un mécanisme de réaction basé sur l'hypothèse d'une disparition monomoléculaire des radicaux CH_2 et sur l'existence de la réaction $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$, qui tient compte de la formation d'éthane.

Il est montré ensuite que, si l'on ne fait pas ces hypothèses (par exemple en supposant que les radicaux CH_2 se détruisent d'une façon bimoléculaire ou en supposant que la réaction $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ doit être remplacée par la réaction $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$), on obtient des formules cinétiques non vérifiées par l'expérience, en ce sens qu'elles font prévoir un effet d'intensité sur le rendement en éthane.

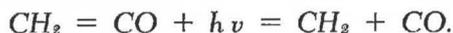
Les mesures cinétiques de Kassel (1) concernant la pyrolyse du méthane ont conduit cet auteur au mécanisme suivant :



où pour la première fois, il était fait mention du radical CH_2 .

La preuve directe de l'existence de ce radical est due à Norrish, Crone et Saltmarsh (2) qui ont étudié le spectre d'absorption du cétène. Ces auteurs ont montré que l'absorption de la lumière dans la région correspondant aux bandes diffuses, provoque la dissociation de la molécule avec formation d'éthylène et d'oxyde de carbone dans le rapport moléculaire de 1 à 2.

Ils interprétèrent ces résultats par la rupture du lien oléfinique suivant le processus primaire :



Cette conclusion fut confirmée par Rice et Glasebrook (3) et ensuite par Pearson, Purcell et Saigh (4) qui identifièrent le radical CH_2 par sa réaction avec le tellure et le sélénium.

Dans les expériences de Pearson, Purcell et Saigh (4), du cétène ou du diazométhane circulait rapidement dans un tube en quartz. Le gaz, d'abord soumis à l'action des rayons ultra-violet, passait ensuite sur un miroir de tellure qui était attaqué par le radical CH_2 . Le composé organo-métallique ainsi formé se déposait plus loin sur les

(*) Respectivement Docteur en sciences chimiques et Ingénieur technicien chimiste, tous deux attachés à l'Institut.

parois du tube, sous forme d'un polymère, de telluroformaldéhyde $(TeCH_2)_n$.

En reliant la vitesse de disparition du miroir à la vitesse du courant gazeux, ces auteurs sont parvenus également à déterminer la vie moyenne du radical libre. Dans le cétène pur, à la pression de quelques millimètres de Hg, celle-ci était supérieure à 0,05 seconde.

Les tentatives pour identifier le méthylène par spectroscopie (5) et par spectrographie de masse (6) se révélèrent d'abord infructueuses.

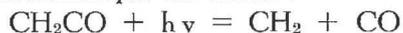
Un spectre de comète obtenu par Swings, Elvey et Babcock (7) présentait cependant un groupe de raies aux environs de 4050 Å, qui d'après Herzberg (8) devaient être émises par le radical CH_2 .

Enfin récemment Goldfinger, le Golf et Letort (9) ont photographié le spectre émis par le cétène soumis à la décharge électrique. Le spectre obtenu est complexe mais il comprend entre autres toutes les raies intenses que Herzberg attribue au radical CH_2 .

Ce fait nouveau renforce les conclusions de Pearson, Purcell et Saigh et ne laisse aucun doute sur l'existence du radical CH_2 à l'état libre.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'étudier l'action du radical méthylène sur le méthane (*).

A cet effet, ce radical fut préparé au sein même des mélanges (cétène + méthane) par décomposition photochimique du cétène :



Son action sur le méthane se manifestait par la formation d'éthane suivant la réaction :



Nos résultats numériques se montrèrent suffisamment précis pour nous permettre de déterminer quantitativement l'influence de la pression partielle du méthane et de l'intensité d'irradiation sur cette formation d'éthane.

Méthode expérimentale.

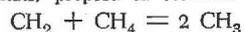
A. Préparation des gaz.

Le méthane fut préparé à partir d'un gaz riche (90 %) par fractionnement, à basse température. Ce gaz, considéré comme très pur (99,9 %), était conservé dans un réservoir muni d'un robinet protégé par un joint de mercure.

Le cétène fut obtenu par pyrolyse de l'acétone. Après passage dans un tube bourré de débris de porcelaine et porté à la température de 600° C, les gaz (acétone en excès + produits de décomposition de l'acétone) étaient débarrassés de l'acétone en excès au moyen d'un réfrigérant à boules. Ils étaient ensuite amenés dans un condensateur refroidi à - 80° C.

Le condensat était rectifié par évaporation d'un tiers de la quantité accumulée. Le deuxième tiers

(*) Cette réaction a déjà été examinée par C. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 60, 2819 (1938), 23, 3522 (1941) qui, pour interpréter ses résultats, proposa la réaction.



(Pour la discussion de cette réaction, voir la dernière page de cette note.)

était recueilli dans un autre condenseur et le tiers restant était éliminé. Trois distillations successives à - 90° C terminaient la purification de ce gaz.

Comme Pearson, Purcell et Saigh (4), nous avons observé que la pureté du cétène obtenu dépend surtout du rendement de la réaction. Le meilleur résultat est atteint lorsque la vitesse du courant gazeux de telle sorte que 10 à 20 % de l'acétone soit décomposée.

Dans ces conditions, nous avons obtenu un corps dont les tensions de vapeur diffèrent très peu de celles renseignées par les auteurs précités (tableau 1).

TABLEAU I.
Tensions de vapeur du cétène.

Température en °C	Tensions de vapeur en mm de Hg	
	nos valeurs	Pearson, Purcell, Saigh
— 120	5,0	4
— 109	10,0	—
— 100	16,5	—
— 96	21,0	—
— 94	25,0	25
— 92	29,0	27
— 91	31,5	31
— 90	35,0	31
— 87	45,0	—
— 83,5	60,0	—
— 81	72,0	—
— 76	101,0	—
— 75	109,0	131
— 72	131,0	146
— 71	145,0	148
— 69	165,0	—

Après absorption à la soude, 10 cm³ de cétène donnaient en moyenne un résidu de 0,05 cm³ qui a pu être identifié avec le propylène. La pureté du cétène était donc de 99,5 % environ.

Afin d'éviter toute polymérisation, le cétène était conservé dans une ampoule maintenue à la température de l'air liquide; un joint de mercure le préservait en outre de tout contact avec la graisse de robinet.

B. Appareillage et marche d'une opération.

L'appareillage utilisé a été décrit antérieurement par A. Van Tiggelen (10). Pour la clarté de l'exposé, nous en rappelons ici les particularités essentielles (voir fig. 3).

La source lumineuse était constituée par un arc à vapeur de mercure (lampe Philips Philora H.P. 500), fonctionnant à haute température.

Le spectre d'émission de cette lampe s'étend jusque 1850 Å et est caractérisé par un élargissement considérable des raies du mercure et par une réabsorption complète de la raie de résonance 2537 (fig. 1, A).

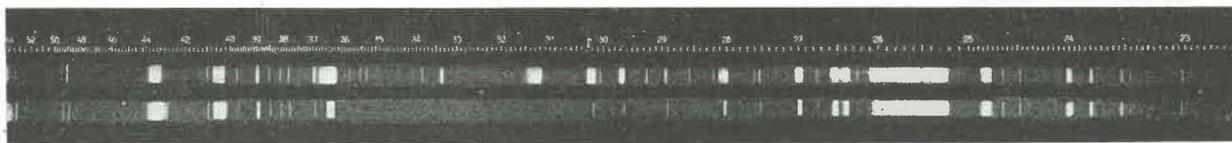


Fig. 1.

Le spectre B (fig. 1) a été obtenu en interposant, entre la lampe et le spectrographe, un tube d'absorption de 10 cm de longueur et contenant du cétène à la pression de 40·cm de Hg. On voit que les raies absorbées sont situées entre 3900 et 2500 Å.

La chambre de réaction était un tube en quartz de 18 cm de longueur et de 2,8 cm de diamètre. Elle communiquait avec le dispositif de remplissage et d'analyse par le robinet à trois voies r_1 (voir fig. 2).

Les quantités de gaz mises en œuvre à chaque expérience étaient mesurées à l'aide d'une burette constituée par un manomètre à mercure (M) et un réservoir (R) dont le volume, défini par l'espace compris entre la pointe de verre (p) et le robinet (r_1), était exactement connu.

Ce réservoir était relié aux canalisations conduisant aux gaz et aux pompes à vide par un tube latéral (t), muni d'un robinet (r_2).

Après avoir fait le vide dans tout l'appareil, les robinets r_1 , r_3 et r_4 sont fermés et le mercure est amené au niveau (n) dans le réservoir (R). Du cétène est ensuite condensé dans le tube latéral (s) refroidi à -180°C et est débarrassé par pompage de toute trace de gaz non condensable.

Cette opération terminée, on laisse s'évaporer lentement le cétène qui pénètre dans le réservoir (R).

Lorsque la quantité admise est jugée suffisante, le robinet (r_2) est fermé et le mercure est amené exactement au niveau de la pointe de verre (p). On note soigneusement la température et la pression données à partir desquelles on calculera le volume de cétène, ramené à 0°C et 76 cm de Hg.

Le robinet (r_1) est ensuite ouvert et le gaz est refoulé entièrement dans la cellule de réaction, au moyen du mercure.

On ferme alors le robinet (r_1) et l'on redescend le mercure pour recommencer la même suite d'opérations avec le méthane.

Après irradiation, le mélange gazeux est extrait quantitativement de la chambre de réaction, mise en communication avec le dispositif d'analyse.

C. Analyse des produits de la réaction.

Le mélange à analyser peut contenir en principe les gaz suivants : hydrogène, méthane, oxyde de carbone, éthane, éthylène, cétène et des composés à plus de deux atomes de carbone.

On procède d'abord à un fractionnement à basse température selon la technique couramment utilisée dans ce laboratoire (11).

Le mélange est ainsi séparé en quatre groupes :

- 1) Le cétène et les hydrocarbures supérieurs retenus à -180°C .
- 2) L'éthane et l'éthylène retenus à -200°C .
- 3) Le méthane et l'oxyde de carbone adsorbés quantitativement par la silice à -180°C .
- 4) L'hydrogène non condensé.

L'analyse se poursuit dans chaque groupe de la façon suivante :

Groupe 1. — (CH_2CO , hydrocarbures supérieurs).

Le cétène est absorbé par la soude à 30 %. Les gaz non dissous sont traités par le réactif au sulfate d'uranyle pour l'absorption des éthyléniques. Sur le résidu, on effectue une combustion eudiométrique, suivie d'une absorption du CO_2 à la soude pour la détermination des hydrocarbures saturés. Dans les premières expériences, la séparation entre hydrocarbures saturés et non saturés n'a pas toujours été réalisée. Le mélange était soumis comme tel à une combustion eudiométrique, afin de déterminer le carbone moyen.

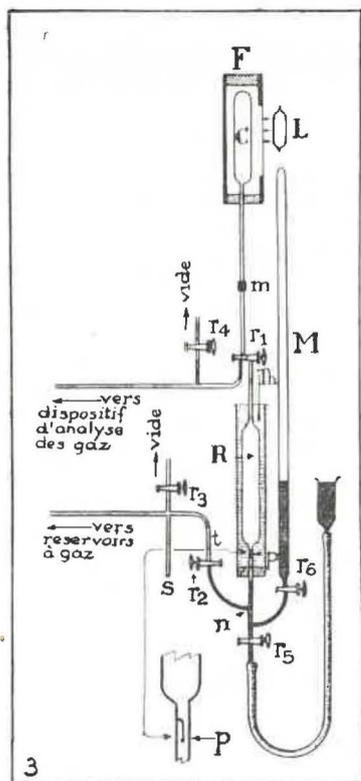


Fig. 2. — Schéma de l'appareil.

- C : chambre à réaction en quartz
- L : lampe à vapeur U-V
- F : four électrique avec fenêtre en quartz
- R : réservoir jaugé pour la mesure des volumes gazeux
- M : manomètre à mercure
- p : pointe en verre
- m : joint de picéine
- Th : thermomètre.

Toutes les analyses ont montré que le résidu du groupe 1, non soluble dans la soude, ne contient pratiquement d'autres hydrocarbures que le propane et le propylène. Nous rappelons que le cétène contenait comme impureté 0,5 % de propylène. Il fallait donc retrancher du propylène, trouvé à l'analyse, celui provenant du cétène mis en œuvre.

Groupe 2. — (C₂H₄, C₂H₆).

L'éthylène est mesuré par différence après absorption par le réactif au sulfate d'uranyle. Pour la détermination de l'éthane, on effectue sur le résidu une combustion eudiométrique, suivie d'une absorption à la soude.

Groupe 3. — (CH₄, CO).

On effectue une combustion au capillaire de platine, suivie d'une absorption du CO₂ à la soude.

Groupe 4. — (H₂).

L'hydrogène étant isolé est mesuré directement.

D. Résultats numériques.

Nos résultats numériques sont consignés dans le tableau II. Dans les cinq premières colonnes figurent les données générales relatives à chaque expérience. Parmi celles-ci se trouvent : le numéro d'ordre (colonne 1), le temps d'exposition (colonne 2), la distance entre la cellule et la lampe (colonne 3), les volumes initiaux de cétène et de méthane (colonnes 4 et 5).

Les six colonnes suivantes donnent les résultats de l'analyse après irradiation. On y distingue : l'oxyde de carbone, le méthane, l'éthylène, le propylène, l'éthane et le propane.

Les deux dernières colonnes donnent des grandeurs calculées à partir des valeurs expérimentales précédentes.

ΔC (colonne 12) représente le carbone passé sous forme d'hydrocarbure non volatil. Il apparaît ici comme un déficit si l'on suppose que les seuls produits de la réaction sont :



Le rapport R (colonne 13) est défini par l'équation (*) :

$$R = \frac{2 [(C_2H_4) + (C_3H_6)]}{2 [(C_2H_4) + (C_3H_6)] + (C_2H_6) + (C_3H_8)} \quad (1)$$

et représente en quelque sorte le rendement en hydrocarbures volatils non saturés.

Les expériences de 1 à 17 sont des essais d'orientation en vue de constater l'influence des conditions expérimentales sur le comportement de la réaction.

Les expériences de 18 à 28 montrent l'influence sur le rendement R de quantités croissantes de méthane ajoutées au mélange; on peut observer que l'intensité d'irradiation et la pression de cétène y ont été maintenues constantes.

Dans les expériences de 29 à 36, nous avons fait varier l'intensité d'irradiation, en plaçant la lampe à différentes distances de la chambre de réaction. Le temps d'exposition y a été choisi de manière

(*) Les symboles chimiques entre parenthèses désignent les concentrations.

à décomposer dans la mesure du possible la même quantité de cétène.

Le tableau II montre tout d'abord que les produits gazeux de la décomposition du cétène pur sont l'oxyde de carbone et l'éthylène et, en moins fortes proportions, le propylène. Si la moitié du carbone provenant du cétène était passée entièrement sous forme de ces deux hydrocarbures, l'équation :

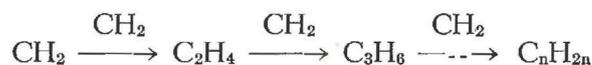


devrait être vérifiée. En réalité, les volumes d'hydrocarbures renseignés au tableau II sont toujours inférieurs à ceux exigés par cette équation. Comme, d'autre part, nous n'avons jamais pu constater la présence d'hydrogène qu'en très faible quantité, les déficits en carbone et en hydrogène doivent nécessairement se retrouver sous forme d'hydrocarbures non volatils, non extraits de la chambre de réaction :

$$\Delta C = \sum n (\text{C}_n\text{H}_{2n}) \quad n > 20$$

En conformité avec les résultats d'autres expérimentateurs (12), ces déficits croissent avec l'avancement de la réaction. Pour des temps d'exposition très courts, ils deviennent négligeables et les seuls produits de la décomposition sont alors l'oxyde de carbone et l'éthylène dans le rapport moléculaire de 2 à 1.

Ces observations suggèrent immédiatement que la formation des hydrocarbures a lieu suivant des étapes successives, présentant à chacune d'elles la fixation d'un groupement CH₂ conformément au schéma :



Ce phénomène de condensation allait de pair avec une diminution sensible de la vitesse de réaction (fig. 3), indiquant par là qu'une fraction de la lumière incidente était absorbée par la couche mince de polymère déposée aux parois.

Pour rendre à la cellule sa transparence primitive, il fallait la soumettre à haute température à l'action de l'oxygène. Le polymère était ainsi éliminé sous forme d'eau et de CO₂.

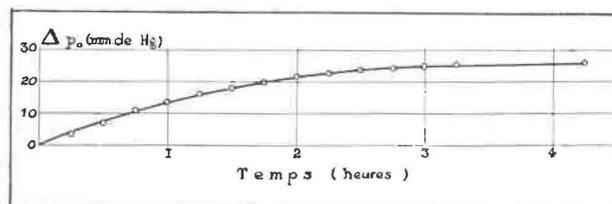


Fig. 3. — Variation de la pression totale en fonction du temps, durant la photolyse du cétène.

p initiale : 15 cm Hg, t° ordinaire. — Volume cellule : 80 cm³.
— Distance de la lampe à la cellule : 9,2 cm.

Dans les expériences effectuées en présence de méthane, il se forme, à côté des produits normaux de la décomposition du cétène, de l'éthane et de petites quantités de propane.

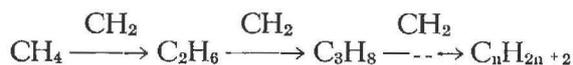
La formation d'éthane est un indice certain de l'attaque du méthane par le radical CH₂. La pré-

TABLEAU II.

Conditions expérimentales					Analyse des produits de réaction						Grandeurs significatives		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	6	7	8	9	10	11	12	13	
N°	Temps d'exposition	Distances de la cellule à la lampe en cm	CH ₂ CO initial (cm ³)	CH ₄ initial (cm ³)	CO (cm ³)	CH ₄ (cm ³)	C ₂ H ₄ (cm ³)	C ₃ H ₆ (cm ³)	C ₂ H ₆ (cm ³)	C ₃ H ₈ (cm ³)	ΔC	R	
1	6 h 20'	(1)	15,48	—	2,22	—	1,08	(1)	—	—	>	0,04	1,000
2	6 h 30'	(1)	5,55	—	1,42	—	0,62	(1)	—	—	>	0,18	1,000
3	id	(1)	6,57	—	2,06	—	1,05	(1)	—	—	0	1,000	
4	id	(1)	15,39	—	4,11	—	1,77	(1)	—	—	>	0,57	1,000
5	id	(1)	5,56	—	1,17	—	0,43	(1)	—	—	>	0,31	1,000
6	22'30"	9,2	15,54	—	1,96	—	0,65	0,15	—	—	0,27	1,000	
7	45'	id	15,61	—	3,75	—	1,42	0,15	—	—	0,52	1,000	
8	1 h 30'	id	15,51	—	5,91	—	2,07	0,27	—	—	0,96	1,000	
9	3 h	id	16,09	—	8,28	—	2,65	0,60	—	—	1,22	1,000	
10	id	id	15,50	—	8,44	—	2,57	0,58	—	—	1,56	1,000	
11	4 h 30'	id	15,05	—	9,28	—	2,54	0,69	—	—	2,13	1,000	
12	6 h	id	15,61	—	10,47	—	2,74	0,90	—	—	2,19	1,000	
13	90 h	50,4	15,57	—	7,94	—	2,58	0,52	—	—	1,62	1,000	
14	id	id	15,08	—	8,68	—	2,48	0,58	—	—	1,98	1,000	
15	22 h	9,2	14,40	14,92	8,84	15,57	2,19	0,61	0,57	0,58	1,50	0,855	
16	24 h	id	15,43	44,05	4,92	42,05	1,52	0,08	0,95	0,18	0,75	0,717	
17	id	id	15,58	28,71	9,47	26,62	2,27	0,66	0,85	0,65	0,82	0,798	
18	3 h	9,2	15,25	7,59	2,50	7,40	0,97	0,06	0,10	0,02	0,24	0,945	
19	id	id	15,58	7,68	5,95	7,54	1,50	0,24	0,16	0,04	0,01	0,947	
20	id	id	14,98	14,99	5,91	14,56	1,39	0,18	0,29	0,05	0,20	0,922	
21	id	id	15,15	15,15	4,21	14,65	1,41	0,17	0,59	0,06	0,57	0,875	
22	id	id	15,44	28,85	4,25	28,01	1,54	0,15	0,58	0,07	0,46	0,819	
23	id	id	15,28	54,61	5,64	55,81	1,07	0,10	0,58	0,05	0,52	0,787	
24	id	id	16,30	54,26	5,09	55,90	1,07	0,07	0,45	0,04	0,25	0,829	
25	id	id	15,59	42,88	2,95	42,15	1,04	0,09	0,49	0,04	0,01	0,810	
26	1 h	id	15,08	42,66	5,40	42,05	0,87	0,08	0,60	0,05	0,76	0,750	
27	3 h	id	15,45	60,25	2,54	59,50	0,86	0,08	0,65	0,05	0,09	0,754	
28	1 h 15'	id	15,58	60,55	5,56	59,61	0,89	0,11	0,70	0,05	0,69	0,755	
29	3 h	9,2	15,28	54,61	5,64	55,81	1,07	0,10	0,58	0,05	0,52	0,787	
30	id	id	16,30	54,26	5,09	55,90	1,07	0,07	0,45	0,04	0,25	0,829	
31	12 h	18,4	15,02	54,02	5,88	55,49	1,27	0,12	0,65	0,05	0,24	0,805	
32	90 h	50,4	15,95	55,58	4,78	52,78	1,60	0,17	0,78	0,09	0,11	0,805	
33	1 h	9,2	15,08	42,66	5,40	42,05	0,87	0,08	0,60	0,05	0,76	0,750	
34	3 h	id	15,59	42,88	2,95	42,15	1,04	0,09	0,49	0,04	0,01	0,810	
35	24 h	18,4	15,22	42,77	4,91	41,74	1,71	0,21	0,95	0,15	0,27	0,78	
36	90 h	50,4	15,25	42,57	2,95	41,52	0,88	0,12	0,55	0,05	0,18	0,80	

(1) Non mesuré.

sence de propane suggère que l'éthane subit également la même attaque. On est ainsi conduit à admettre, pour les hydrocarbures saturés, un processus de condensation en tous points analogue à celui des hydrocarbures non saturés :



De même qu'en absence de méthane, les produits de la réaction ne contiennent que des traces d'hydrogène. Si tout le carbone était resté sous forme de composés volatils, le CO formé devrait satisfaire à la relation :

$$(\text{CO}) = 2(\text{C}_2\text{H}_4) + 3(\text{C}_3\text{H}_6) + (\text{C}_2\text{H}_6) + 2(\text{C}_3\text{H}_8)$$

On trouve de nouveau un déficit en hydrocarbures, ce qui ne peut s'expliquer que par la formation de composés non volatils, le carbone manquant devant cette fois satisfaire à la relation :

$$\Delta\text{C} = \sum n(\text{C}_n\text{H}_{2n}) + \sum (n-1)(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) \quad n > 20 \quad (3)$$

Bien que les valeurs de ΔC , correspondant aux expériences en présence de méthane, soient très irrégulières (*), on peut encore s'apercevoir qu'elles diminuent avec le temps d'exposition comme pour le cétène pur.

Afin d'exprimer la compétition entre le radical CH_2 lui-même et le méthane, pour s'associer aux CH_2 avec formation de composés éthyléniques dans le premier cas et de composés saturés dans le second, nous avons été amenés à considérer le rendement Φ_r , défini par l'équation :

$$\Phi_r = \frac{2 \sum (\text{C}_n\text{H}_{2n})}{2 \sum (\text{C}_n\text{H}_{2n}) + \sum (\text{C}_n\text{H}_{2n+2})} \quad n > 1 \quad (4)$$

Les hydrocarbures non volatils figurant dans cette expression peuvent être négligés car, d'après la relation (3), les concentrations (C_nH_{2n}) et ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) tendent rapidement vers zéro lorsque n augmente. D'autre part, les seuls hydrocarbures volatils décelés à l'analyse sont : C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8 . Φ_r se réduit donc aux deux premiers termes de son développement et peut ainsi être confondu avec le rapport R défini plus haut (équation (1)).

Le tableau II montre que Φ_r croît légèrement avec la quantité totale de cétène décomposé. Il décroît lorsque la pression partielle de méthane augmente, mais est pratiquement indépendant de l'intensité d'irradiation.

(*) Cette irrégularité est due principalement aux erreurs commises dans la détermination du CH_4 et du CO. Elle n'apparaît pas lorsque le méthane est absent, car alors l'oxyde de carbone est isolé et mesuré directement.

Interprétation des résultats.

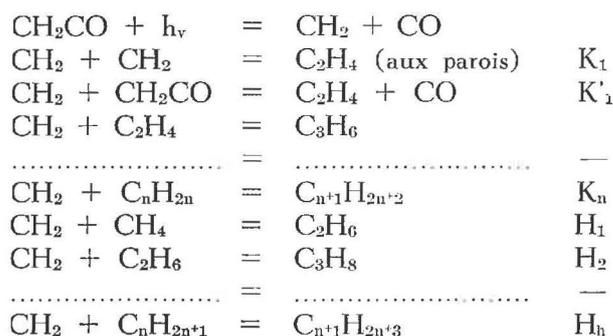
Nous avons admis, pour la formation des hydrocarbures, des réactions d'addition du type :



Cet ensemble d'hypothèses indépendantes, mais se soutenant mutuellement par raison d'analogie, exclut la présence, dans le système irradié, de tout autre radical libre que le méthylène. Il implique en outre que les radicaux CH_2 , donnant naissance aux hydrocarbures autres que l'éthylène, disparaissent dans des réactions du premier ordre par rapport à eux-mêmes.

Le fait que le rendement en éthylène reste inchangé lorsqu'on modifie l'intensité d'irradiation et par conséquent la concentration de CH_2 , suggère qu'il en est de même pour les radicaux donnant naissance à l'éthylène.

Ces considérations nous amènent à proposer, pour la photolyse du cétène en présence de méthane, le mécanisme suivant où l'on reconnaît que toutes les réactions sont du premier ordre par rapport à CH_2 :



Parmi ces réactions, plusieurs sont des réactions de parois, notamment la réaction K_1 et les réactions K_n et H_n relatives aux hydrocarbures condensés.

Nous supposons que la vitesse de ces réactions est proportionnelle à la concentration de CH_2 , ce qui implique l'homogénéité de cette concentration dans tout le volume irradié.

Ce point de vue est justifié par les expériences de Pearson, Purcell et Saigh (4), qui ont montré que la vie moyenne de CH_2 dans les mélanges de cétène et de méthane est supérieure à 0,05 seconde, temps largement suffisant pour l'établissement d'une concentration homogène. En d'autres termes, le facteur de recombinaison aux parois est très petit et un grand nombre de collisions sont nécessaires avant qu'un radical CH_2 puisse y disparaître suivant une des réactions hétérogènes mentionnées.

Soit $k_1, k_1', k_2, \dots, h_1, \dots, h_n$, les constantes de vitesse des réactions $K_1, K_1', \dots, H_1, \dots, H_n$, nous aurons dès lors pour les vitesses d'accumulation des différents hydrocarbures :

$$\begin{aligned} \frac{d(C_2H_4)}{dt} &= k_1(CH_2) + k_1'(CH_2CO)(CH_2) - k_2(C_2H_4)(CH_2) \\ &= \dots\dots\dots \\ \frac{d(C_nH_{2n})}{dt} &= k_{n-1}(C_{n+1}H_{2n-2})(CH_2) - k_n(C_nH_{2n})(CH_2) \quad n > 2. \\ \frac{d(C_2H_6)}{dt} &= h_1(CH_4)(CH_2) - h_2(C_2H_6)(CH_2) \\ &= \dots\dots\dots \\ \frac{d(C_nH_{2n+1})}{dt} &= h_{n-1}(C_{n-1}H_{2n})(CH_2) - h_n(C_nH_{2n+1})(CH_2) \quad n > 2. \end{aligned}$$

En passant à la forme intégrée, on obtient les quantités d'hydrocarbures formées à la fin (t) de l'expérience et, en additionnant ces nouvelles équations d'une façon adéquate, il vient pour la somme des hydrocarbures non saturés :

$$\Sigma(C_nH_{2n}) = [k_1 + k_1'(CH_2CO)] \int_0^t (CH_2) dt - k_n \int_0^t (C_nH_{2n})(CH_2) dt \quad n > 2$$

et pour les hydrocarbures saturés :

$$\Sigma(C_nH_{2n+2}) = h_1(CH_4) \int_0^t (CH_2) dt - h_n \int_0^t (C_nH_{2n+2})(CH_2) dt \quad n > 2$$

Il est clair que le dernier terme du second membre de chacune de ces équations est négligeable devant les autres (voir équation 3).

En le supprimant et en remplaçant :

$$(C_nH_{2n}) \text{ et } (C_nH_{2n+2})$$

par leur valeur dans l'expression du rendement Φ_r (voir équation 4), il vient finalement :

$$\Phi_r = \frac{1}{1 + \frac{h_1(CH_4)}{2[k_1 + k_1'(CH_2CO)]}} \quad (5)$$

Cette formule rend bien compte des faits expérimentaux sur lesquels nous avons insisté plus haut. Elle montre en effet que le rendement est indépendant de l'intensité d'irradiation et que, pour les expériences se rapportant à une même pression partielle de cétène, il décroît lorsque la concentration de méthane augmente.

En posant pour ces dernières expériences :

$$\frac{h_1}{2[k_1 + k_1'(CH_2CO)]} = A \text{ (nouvelle constante),}$$

l'expression (5) se réduit à :

$$\Phi_r = \frac{1}{1 + A(CH_4)} \quad (5')$$

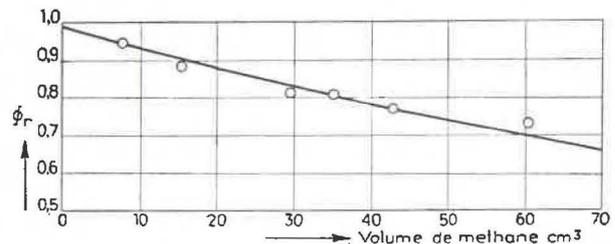


Fig. 4.

La figure 4 reproduit les valeurs expérimentales de Φ_r tirées du tableau II (expériences 18 à 28) et portées en fonction de la pression partielle de méthane. Chaque point représente la moyenne de deux expériences.

La courbe en trait plein est celle que l'on déduit de la formule (5') en donnant à A la valeur de $0,0067 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$. On voit que les points expérimentaux ne s'en écartent pas trop.

On obtient donc une formule cinétique vérifiée par l'expérience, à condition de supposer que la destruction des radicaux CH_2 suit une loi monomoléculaire.

Il nous reste à montrer que si l'on ne fait pas cette hypothèse, la cinétique est profondément mo-

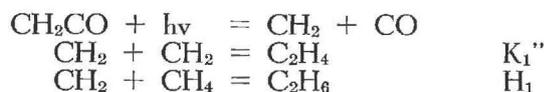
difiée et qu'elle est alors incompatible avec les faits expérimentaux.

A cet effet, négligeons les réactions K_n et H_n pour $n > 1$. Cette approximation est nécessaire pour la résolution du problème, mais elle ne diminuera en rien la valeur générale de nos conclusions.

Supposons enfin que les réactions K_1 et K_1' , donnant naissance à l'éthylène, soient remplacées par la réaction bimoléculaire en phase gazeuse :



En définitive, nous nous proposons d'examiner le mécanisme simplifié suivant :



Nous supposons, comme Bodenstein (15) a montré qu'il était justifié de le faire, que la variation des produits intermédiaires (ici CH_2) est négligeable devant celle des produits initiaux. Cette hypothèse (hypothèse de l'état stationnaire) fournit l'équation :

$$Q = 2 k_1'' (\text{CH}_2)^2 + h_1 (\text{CH}_2) (\text{CH}_4) \quad (6)$$

où Q est le nombre de quanta absorbés par unité de temps et où k_1'' et h_1 sont les constantes de vitesses des réactions K_1'' et H_1 .

Les équations différentielles :

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = k_1'' (\text{CH}_2)^2$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = h_1 (\text{CH}_2) (\text{CH}_4)$$

donnant les vitesses de formation d'éthylène et d'éthane pourront cette fois s'intégrer immédiatement, car d'après l'équation (6) (CH_2) ne varie pas avec le temps.

Nous aurons donc au temps t (fin de l'expérience) :

$$\begin{aligned} (\text{C}_2\text{H}_4) &= k_1'' (\text{CH}_2)^2 t \\ \text{et } (\text{C}_2\text{H}_6) &= h_1 (\text{CH}_2) (\text{CH}_4) t \end{aligned}$$

En introduisant ces valeurs dans l'expression du rendement qui se réduit ici à :

$$\Phi_r = \frac{2 (\text{C}_2\text{H}_4)}{2 (\text{C}_2\text{H}_4) + (\text{C}_2\text{H}_6)}$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \Phi_r &= \frac{2 k_1'' (\text{CH}_2)^2}{2 k_1'' (\text{CH}_2)^2 + (h_1 (\text{CH}_2) (\text{CH}_4))} \\ &= \frac{2 k_1'' (\text{CH}_2)^2}{Q} \quad (7) \end{aligned}$$

En éliminant (CH_2) entre (6) et (7), il vient finalement :

$$\frac{\Phi_r}{(1 - \Phi_r)^2} = \frac{2 k_1'' Q}{h_1^2 (\text{CH}_4)^2} \quad (8)$$

On observera immédiatement dans cette formule approchée la présence du facteur Q , qui entraîne la dépendance de Φ_r à l'égard de l'intensité d'irradiation.

Dans le tableau III, nous résumons les données expérimentales relatives à l'influence de l'intensité d'irradiation.

Les valeurs de Φ_r , calculées à partir de la formule (8), sont placées en regard des valeurs expérimentales. On remarquera que, pour la première position de la lampe, on a posé :

$$\Phi_r \text{ calculé} = \Phi_r \text{ expérimental.}$$

TABLEAU III

Effet de l'intensité d'irradiation sur le rendement en hydrocarbures non saturés.

Distance de la cellule à la lampe (en cm)	Intensité d'irradiation (unités arbitraires)	Φ_r exp.	Φ_r calculé d'après l'hypothèse de la recombinaison bimoléculaire
Cétène : 15 cm ³ ; Méthane : 53 cm ³ Volume de la cellule : 80 cm ³ Température : 25° C			
9,2	1	0,81-0,83	0,81
18,4	1/4	0,81	0,66
50,4	1/30	0,80	0,25
Cétène : 15 cm ³ ; Méthane : 42 cm ³ Volume de la cellule : 80 cm ³ Température : 25° C			
9,2	1	0,82	0,82
18,4	1/4	0,78	0,67
50,4	1/30	0,80	0,20

L'examen du tableau III montre combien la cinétique est modifiée lorsqu'on envisage la recombinaison bimoléculaire des radicaux CH_2 ; elle prévoit, dans le cas extrême, bien entendu, un effet d'intensité considérable, non vérifié par l'expérience.

Si l'on voulait toutefois tenir compte de la légère diminution que les valeurs expérimentales semblent indiquer, on trouverait, pour le pourcentage de radicaux se recombinant par choc triple, une valeur inférieure à 0,5 %.

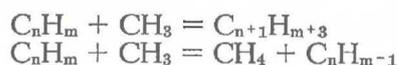
Jusqu'à présent, nous avons écarté implicitement la réaction $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2 \text{CH}_3$, suggérée

par Rosenblum (*) pour expliquer la formation des hydrocarbures saturés.

Cette réaction ne doit cependant pas être importante à la température ordinaire, car Pearson, Purcell et Saigh (4) ne sont pas parvenus à déceler le radical CH₃ dans les mélanges de méthane et de cétène soumis à l'action des rayons ultra-violet.

Néanmoins, si l'on voulait envisager la possibilité de cette réaction, la cinétique que nous avons proposée ne resterait valable que si les radicaux CH₂ se recombinaient tous pour donner naissance à l'éthane selon : CH₂ + CH₃ = C₂H₆.

Mais cette supposition est toute gratuite et il faudrait plutôt s'attendre à ce que CH₃ réagisse également avec les hydrocarbures présents dans le mélange, suivant les deux types de réactions bien connues :

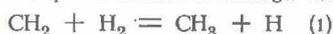


Les nouveaux radicaux formés (C_{n+1}H_{m+3} et C_nH_{m-1}) pourraient, soit se recombinaient entre eux, soit réagir avec un groupement méthyl. Il faudrait aussi considérer la réaction :



admise par Rosenblum et, avec elle, la suite de réactions que comporte l'introduction du radical C₂H₅. On conçoit aisément que, dans ces conditions, une déduction analogue à celle que nous avons faite plus haut, dans l'hypothèse où

(*) Les expériences de Rosenblum (Cf : ci-avant) ont surtout porté sur l'action du méthylène sur l'hydrogène. Dans ce cas, il est incontestable que la réaction à envisager est :



et non :



car on ne trouve pas de méthane parmi les produits de décomposition. C'est par analogie avec la réaction (1) que Rosenblum conclut à la réaction :

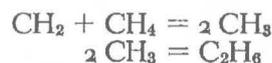


Les trois essais de cet auteur, se rapportant au méthane et dont les résultats concordent d'ailleurs avec les nôtres, ne constituent cependant pas une base suffisante pour arriver à une conclusion définitive.

le seul radical libre présent était le méthylène, deviendrait bien difficile, si pas impossible.

On peut toutefois montrer qualitativement qu'un tel mécanisme ferait prévoir un effet d'intensité et est, par conséquent, incompatible avec l'expérience. En effet, les équations exprimant que la concentration des radicaux est stationnaire ne constitueraient plus cette fois un système homogène et leur résolution ferait nécessairement intervenir des termes dépendant de Q.

Nous arrivons ainsi à la conclusion que la formation d'éthane n'est pas due à la suite de réactions :



mais bien à la réaction :



Les auteurs remercient M. FALLY pour son aide désintéressée et pour les avoir fait bénéficier de son expérience en ce qui concerne la partie analytique de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Kassel, J. Am. Chem. Soc. 54, 3949 (1932).
- (2) R.G.W. Norrish, H.G. Crone et O.D. Saltmarsh, J. Chem. Soc. 1933 (1933).
- (3) F.O. Rice et A.L. Glasebrock, J. Am. Chem. Soc. 55, 4329 (1933) 56, 2881 (1934).
- (4) T.G. Pearson, R.H. Purcell et G.S. Saigh, J. Chem. Soc. 409 (1938).
- (5) Mecke, Trans. Faraday Soc. 30, 176 (1934).
- (6) G.C. Eltenton, J. Chem. Phys. 10, 403 (1942).
- (7) Swings, Elvey et Babcock, Astroph. J. 94, 320 (1941).
- (8) Herzberg, Astroph. J. 96, 314 (1942).
- (9) Goldfinger, Le Golf et Letort. 3^me Symposium Combustion Madison, 1949, p. 447.
- (10) A. Van Tiggelen, Ann. Mines Belg. 1942, p. 117.
- (11) L. Coppens, Bull. Soc. Chim. Belg. T. 43, p. 335 (1934).
- (12) W.F. Ross et G.B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 56, 1112 (1934).
- (13) Bodenstein, IX^me Congrès. Intern. Quimica pura y applic. (1934).

SAMENVATTING

In dit werk wordt de photolyse van cetheen in aanwezigheid van methaan bestudeerd met het oog op de bepaling van de werking van de methyleenradikaal (CH₂) op methaan.

De vorming van ethaan werd aangetoond. Ze vermeerderd met de concentratie van methaan en ze is onafhankelijk van de sterkte der bestraling.

Deze feiten stemmen goed overeen met een reactiemechanisme, dat gesteund is op de hypothese van een monomoleculaire verdwijning der CH₂-radikalen en op het bestaan der reactie :



die met de vorming van ethaan rekening houdt.

Vervolgens wordt aangetoond dat, ingeval men die hypothesen niet maakt, b.v. door te veronderstellen dat de CH₂-radikalen op bimoleculaire wijze vernietigd worden of door te veronderstellen dat de reactie CH₂ + CH₄ = C₂H₆ door de volgende moet vervangen worden :



men niet proefondervindelijk geverifieerde kinetische formules bekomt, in dien zin dat zij een uitwissel van de sterkte der bestraling laten voorzien op de gevormde hoeveelheid ethaan.