

LE RÔLE DE LA PRESSION DANS LA DÉCOMPOSITION PHOTOSENSIBILISÉE DU BUTANE SOUS IRRADIATION LASER CONTINUE

J. TARDIEU DE MALEISSYE, F. LEMPEREUR, C. LALO et J. MASANET

Laboratoire de Chimie Générale, Equipe de Recherche associée au CNRS 070457, Tour 55, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 6 mars 1984; révisé le 5 mai 1984)

Résumé

L'irradiation continue à 10,6 μm et sous une puissance de 370 W de mélanges SF_6 -*i*- C_4H_{10} ou SF_6 -*n*- C_4H_{10} par un laser à CO_2 a été effectuée à des temps d'irradiation inférieurs à la seconde. La cinétique globale de décomposition de chaque isomère et de formation de ses produits a été analysée et discutée dans un domaine de pression initiale de l'hydrocarbure compris entre 60 et 550 Torr.

L'existence d'une vitesse maximum pour une pression particulière du réactif est une caractéristique essentielle du régime photosensibilisé sous irradiation continue. Elle est le résultat d'une compétition entre la photoexcitation de SF_6 dépendant directement de la thermodiffusion laser et la relaxation rotationnelle du réactif au cours des collisions. Au maximum de vitesse, la concentration initiale M_0 correspondante de l'hydrocarbure peut être approchée dans les conditions de l'expérience par le rapport des constantes β de thermodiffusion et γ de collision: $M_0 = (-\beta/\gamma)^{1/2}$. Au-delà de cette concentration, les transferts d'énergie vibration-translation qui thermalisent le milieu gazeux diminuent la vitesse de réaction jusqu'à l'inhibition complète de la décomposition comme ceci est le cas pour l'isobutane à 450 Torr.

La détermination de la température moyenne de réaction permet de discuter le rôle des différentes étapes de décomposition primaires dans la formation des produits sur la base du mécanisme en chaîne classique.

L'éthylène et le propylène qui sont formés à partir de la décomposition de l'isobutane semblent apparaître essentiellement par les décompositions unimoléculaires respectives des radicaux *i*- C_3H_7 et *i*- C_4H_9 .

L'éthylène et le méthane issus de la décomposition du *n*-butane dépendraient de la formation des radicaux *n*- C_3H_7 et CH_3 produits selon l'un des deux canaux primaires de dissociation de l'hydrocarbure. Les radicaux C_2H_5 provenant de l'autre canal seraient les précurseurs d'espèces se condensant à l'intérieur de la zone irradiée avant qu'elles ne se déposent sur les parois de la cellule. Dans ces conditions, la vitesse de la formation des produits condensés selon cette deuxième voie serait deux fois plus importante

que celle de formation des radicaux propyle et méthyle selon la première voie.

Summary

The irradiation of SF_6 -*i*- C_4H_{10} or SF_6 -*n*- C_4H_{10} mixtures at $10.6 \mu\text{m}$ and a light intensity of 370 W by a continuous wave CO_2 laser was carried out for times of less than 1 s.

The overall kinetics of the decomposition of each isomer and of its corresponding reaction products have been analysed and are discussed for initial pressures of the hydrocarbon of 60 - 550 Torr. The existence of a maximum rate for a particular pressure of reactant is an essential characteristic of laser-photosensitized conditions under continuous irradiation. Such an effect results from the competition arising between the photoexcitation of SF_6 which is directly dependent on the laser thermodiffusion and the rotational relaxation of the reactant during collisions.

At the maximum rate the initial concentration M_0 of the hydrocarbon under given experimental conditions may be estimated from the following ratio of the thermodiffusion constant β to the collision constant γ : $M_0 = (-\beta/\gamma)^{1/2}$.

For concentrations greater than M_0 , the increase in the vibration-translation energy transfers which thermalize the system decreases the reaction rate down to complete inhibition of the reaction, as is the case with isobutane at 450 Torr.

The determination of an average temperature of reaction allows us to discuss the role of the various primary decomposition steps during the formation of products on the basis of the classical chain mechanism.

Ethylene and propylene resulting from the decomposition of isobutane appear essentially through the unimolecular decomposition of the *i*- C_3H_7 and *i*- C_4H_9 radicals respectively. Ethylene and methane resulting from the decomposition of *n*-butane seem to depend on the formation of *n*- C_3H_7 and CH_3 radicals produced by one of the two primary channels of dissociation of the isomer. The C_2H_5 radicals generated from the other channel could be seen as precursors of species condensing inside the irradiated zone before they are deposited over the cell walls. Under these conditions, the rate of formation of condensed products by the latter method is twice as great as the rate of formation of propyl and methyl radicals by the former method.

1. Introduction

La décomposition thermique, selon un mécanisme radicalaire, des alcanes légers semble aujourd'hui bien établie [1 - 11]. Les radicaux libres formés au cours des réactions élémentaires primaires propagent la chaîne par

une cinétique complexe comprenant plusieurs dizaines de réactions élémentaires d'importance inégale.

Depuis une dizaine d'années le laser est devenu une méthode d'activation réactionnelle de grande importance [12 - 14] pour les études de cinétiques chimiques. Cette technique présente l'avantage de résoudre d'une façon précise les paramètres réactionnels de temps et d'espace et de contrôler selon les conditions de pression les effets de parois.

Cependant l'activation laser se limite aux réactifs qui absorbent directement la radiation émise ainsi qu'aux systèmes photosensibilisés. Dans ce dernier cas l'on peut inclure un certain nombre d'alcanes que l'on désire décomposer après transfert d'énergie au moyen du rayonnement de $10,6 \mu\text{m}$ émis par un laser à CO_2 . Pour cela on utilise un mélange gazeux où SF_6 joue le rôle de l'absorbeur dont l'énergie captée est transférée collisionnellement à l'alcane.

Au cours de ces transferts, le chauffage rotationnel conduit à une décomposition partielle de l'hydrocarbure en fonction du temps d'irradiation. L'énergie lumineuse absorbée par SF_6 se répartit en quelques picosecondes sur les degrés de liberté internes de la molécule avant que n'interviennent des transferts intermoléculaires d'énergie vibration-vibration plus lents sous la dépendance directe de la fréquence collisionnelle. Les transferts d'énergie vibration-translation en général moins efficaces que les précédents conduisent finalement à la dégradation thermique de l'énergie captée. Il s'établit alors un bain thermique en équilibre local de Boltzmann.

Le mécanisme primaire responsable de la décomposition de l'hydrocarbure apparaît donc tributaire dans une large mesure des transferts d'énergie intermoléculaires.

L'absorption du rayonnement par le milieu gazeux réactif dans un volume limité à celui du faisceau laser crée en outre un gradient thermique élevé entre la zone irradiée et son environnement. Ce gradient conduit à un mode de relaxation de type diffusionnel où une part de l'énergie captée se trouve évacuée vers les parois par transport de chaleur et de masse. L'importance de cet effet, qui est fondamental en régime d'irradiation continue, varie en raison inverse de la pression totale.

En définitive, la vitesse d'une réaction complexe endothermique dépend à chaque instant de la quantité d'énergie présente dans le milieu. Sous irradiation laser continue, celle-ci est constante et dépend de la différence entre l'énergie laser absorbée par les molécules et celle qui est diffusée sous forme thermique vers les parois après des relaxations successives.

Dans ce qui suit il est important de noter que la photosensibilisation sous irradiation continue par une molécule absorbante et non réactive dissocie la fonction d'absorption de la décomposition proprement dite dans le système réactionnel. Cette dichotomie permet de préciser la nature et le rôle dévolu aux transferts d'énergie et de comparer les résultats avec ceux obtenus par activation thermique classique.

Ce travail concerne l'étude du comportement des isomères du butane en présence de SF_6 irradié sous plusieurs centaines de watts. Les raisons de ce

choix reposent notamment sur les propriétés physiques très voisines des isomères en contraste avec les mécanismes très différents de leur décomposition. En outre le *n*-butane et son isomère ont fait l'objet d'un certain nombre d'études cinétiques récentes sous activation thermique [2, 3, 10].

2. Méthode expérimentale

La méthode utilisée a déjà été décrite [15]; elle utilise un laser multi-mode CO₂ Cilas émettant en continu une puissance de 350 à 370 W à 10,6 μm correspondant à l'émission de la raie P₂₀ de la transition 00⁰1 \rightarrow 02⁰0.

Les mélanges ternaires irradiés sont composés d'hexafluorure de soufre, de gaz rare et de butane, les deux premiers présents aux pressions constantes respectives de 3,3 et 51,7 Torr tandis que la pression de butane varie entre 50 et 550 Torr. L'hexafluorure de soufre photosensibilisateur possède une section efficace d'absorption élevée sur la raie P₂₀ ($\epsilon \approx 2 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$). Sa stabilité thermique ($\Delta H = -1095 \text{ kJ mol}^{-1}$) lui évite toute décomposition observable pourvu que les temps d'irradiation restent inférieurs à la seconde. Dans les conditions où la concentration en SF₆ des mélanges reste en dessous de 1%, le niveau d'absorption se situe entre 20% et 60% de la puissance incidente selon la pression partielle du butane, bien que cet hydrocarbure soit transparent à la longueur d'onde utilisée.

L'analyse quantitative des produits formés en cours d'irradiation a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes d'alumine activée et gel de silice. L'hélium est le gaz vecteur et la détection est catharométrique.

Les durées d'irradiation furent fixées entre 0,2 et 0,8 s afin d'éviter toute décomposition du SF₆ ainsi que la photolyse secondaire des produits formés, tels que certains composés éthyléniques qui absorbent de façon notable à 10,6 μm .

3. Résultats expérimentaux

3.1. Cinétique de décomposition de l'isobutane et du *n*-butane

La vitesse de décomposition de l'isobutane et du *n*-butane n'apparaît constante que pour un temps d'irradiation compris entre 0,2 et 0,8 s. Elle varie avec la pression partielle initiale de l'hydrocarbure et passe par un maximum pour une pression voisine de 300 Torr (Fig. 1). Cet extremum est caractéristique de toutes les réactions de décomposition photosensibilisées que nous avons pu étudier jusqu'ici [15].

Les isomères ont cependant un comportement différent aux pressions supérieures à celles du maximum; si la vitesse de décomposition du *n*-butane décroît lentement, celle de disparition de l'isobutane décroît beaucoup plus vite. Au-delà de 450 Torr l'isobutane, dans des conditions thermiques encore peu différentes de celles qui existent à 300 Torr, cesse de se décomposer

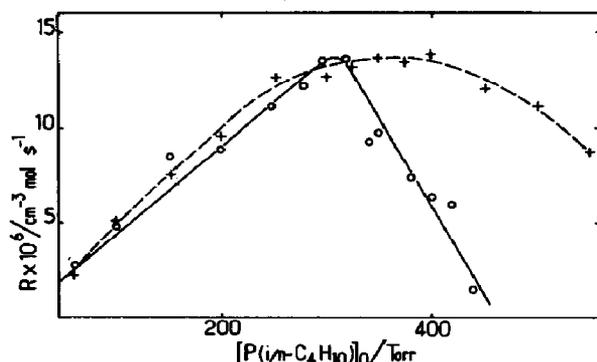


Fig. 1. Vitesse de décomposition de l'isobutane (○) et du *n*-butane (+) en fonction de leurs pressions initiales.

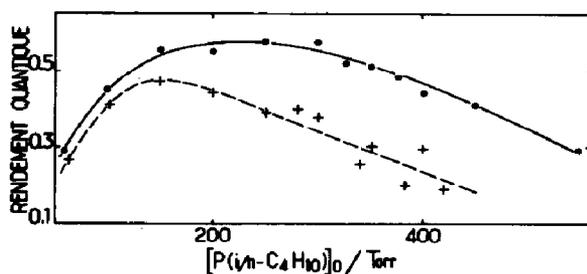


Fig. 2. Evolution des rendements quantiques de décomposition en fonction des pressions initiales: ●, —, *n*-butane; +, ---, isobutane.

alors que le *n*-butane dans les mêmes conditions se décompose encore de façon notable.

Le rendement quantique IR de photodécomposition a été déterminé après 0,5 s d'irradiation et correspond à

$$\Phi = \frac{M_0 - M}{I_{\text{abs}}}$$

M_0 étant la concentration initiale en butane et M sa concentration mesurée après 0,5 s, exprimées en moles par centimètre cubique. I_{abs} est l'intensité absorbée exprimée en einsteins. Elle est identique pour les deux isomères à pression égale.

L'étude du rendement quantique de décomposition en fonction de la pression (Fig. 2) montre que la loi de variation présente un maximum dans le cas des deux isomères, les valeurs obtenues restant toujours plus faibles dans le cas de l'isobutane. Les différences observées reflètent celles qui existent entre les cinétiques de décomposition du *n*-butane et son isomère et notamment l'écart observé entre les énergies d'activation des étapes primaires de décomposition égales respectivement à 323,22 kJ mol⁻¹ et 357,64 kJ mol⁻¹ [2, 3].

Le rôle des gaz rares sur la cinétique de décomposition de l'isobutane (Fig. 3) a été étudié. L'addition de pressions constantes (300 Torr) d'argon

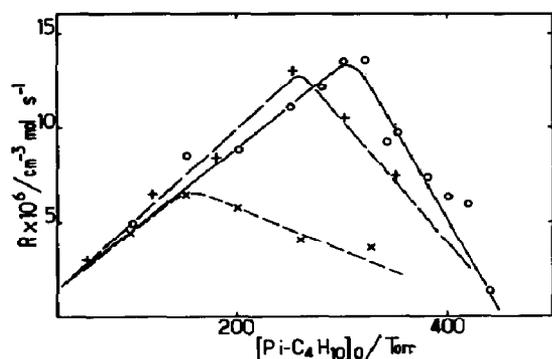


Fig. 3. Action de diluants inertes (300 Torr) sur la décomposition de l'isobutane: \circ , sans diluant; $+$, argon; \times , hélium.

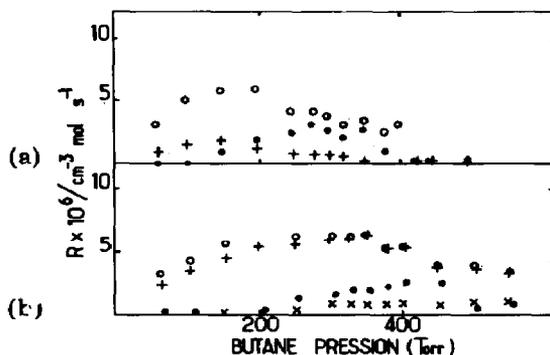


Fig. 4. Influence de la pression initiale d'hydrocarbure sur la vitesse de formation des produits (a) de l'isobutane et (b) du *n*-butane: \bullet , C_3H_6 ; $+$, C_2H_4 ; \times , C_2H_6 ; \circ , CH_4 .

ou d'hélium aux pressions variables d'hydrocarbure montre que l'action du premier inerte n'a guère d'influence sur la cinétique de disparition, tandis que l'hélium inhibe fortement la vitesse globale de décomposition: la vitesse maximum dans ces conditions est divisée par deux.

3.2. Les produits gazeux formés

La nature des principales espèces formées par voie thermique [2, 3, 10] ou par activation laser reste la même. Seule l'évolution dans le temps des produits diffère selon la méthode d'activation. En outre, l'éthane ainsi que les oléfines en C_4 (butadiène) n'apparaissent qu'à l'état de traces dans nos conditions d'expérience.

Les lois de vitesse dépendent de la nature de l'isomère (Fig. 4) et présentent aussi un maximum à pression donnée.

Il existe un couplage étroit entre le méthane et l'éthylène issus de la décomposition du *n*-butane: ce même couplage est inexistant pour l'isobutane bien que l'éthylène et le méthane formés présentent leur maximum de vitesse à la même pression.

Le rapport des vitesses d'apparition des produits à celle de disparition de l'hydrocarbure varie linéairement avec la pression initiale de ce dernier (Figs. 5 et 6). L'accroissement de pression favorise la production de propylène à partir des deux isomères et légèrement l'éthane issu du *n*-butane, mais il défavorise nettement la formation du méthane et de l'éthylène qui sont plus légers.

3.3. Les produits condensés

Ce qui précède montre que les produits gazeux formés ne représentent qu'une fraction de l'hydrocarbure disparu, le complément ne pouvant être que sous forme condensée.

Le taux $\rho(t)$ de conversion à un instant donné s'exprime comme le rapport des quantités de carbone présentes dans les espèces gazeuses formées à

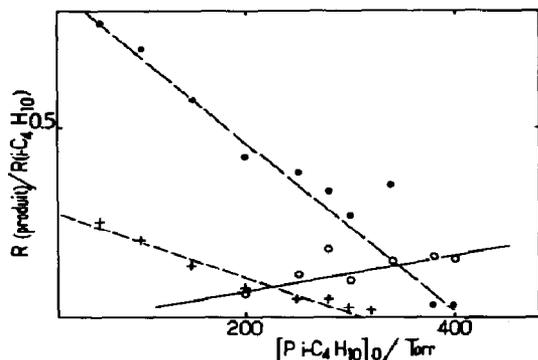


Fig. 5. Influence de la pression initiale d'isobutane sur le rapport des vitesses d'apparition des produits et de décomposition de l'isobutane: \bullet , CH_4 ; \circ , C_3H_6 ; $+$, C_2H_4 .

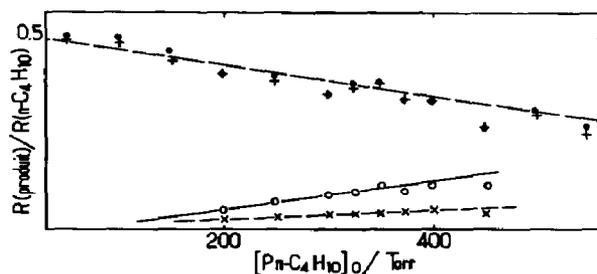


Fig. 6. Influence de la pression initiale de *n*-butane sur le rapport des vitesses d'apparition des produits et de décomposition du *n*-butane: \times , C_2H_6 ; \circ , C_3H_6 ; \bullet , CH_4 ; $+$, C_2H_4 .

celles transformées par consommation de l'isomère:

$$\rho(t) = \frac{[\text{CH}_4] + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + 3[\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{autres espèces gazeuses formées}]}{4([\text{C}_4\text{H}_{10}]_{t=0} - [\text{C}_4\text{H}_{10}]_t)}$$

Le taux de conversion en espèces gazeuses est indépendant de la pression initiale du *n*-butane, mais il diminue lorsque celle de l'isobutane augmente (Fig. 7).

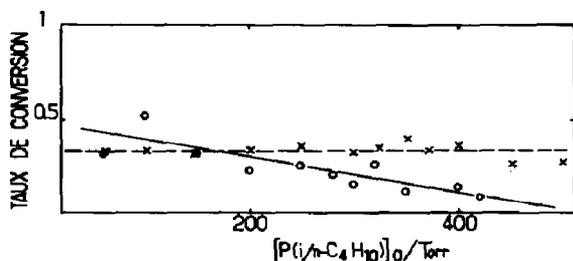


Fig. 7. Evolution du taux de conversion en produits gazeux en fonction de la pression initiale de l'hydrocarbure: \times , *n*-butane; \circ , isobutane.

4. Discussion

4.1. Influence des effets thermodiffusionnels et collisionnels sur la vitesse de décomposition

La décomposition photosensibilisée des hydrocarbures présente un maximum de vitesse pour une pression et une intensité déterminées en régime continu [15]. Ce maximum apparaît donc vers 300 Torr pour les isomères du butane dans nos conditions d'expérience (Fig. 1).

L'énergie captée se répartit pour l'essentiel sous forme vibrationnelle et translationnelle. Lorsque la pression diminue, l'équilibre de Boltzmann se déplace en faveur de l'énergie vibrationnelle en raison d'une efficacité plus grande des transferts vibration-vibration par rapport aux transferts vibration-translation. Il semble que ce déplacement tende vers une limite aux environs d'une dizaine de torrs [16], qui se situe nettement en dessous de notre domaine de pression. Le transfert de l'énergie captée de l'hexafluorure de soufre sur le butane dépend du couplage entre les niveaux vibrationnels des deux partenaires collisionnels. Or la densité $\rho(E)$ d'états augmente très vite pour le butane, passant de 5 après transfert d'un quantum à 100 pour deux quanta et plus de 10^8 pour dix quanta. Ceci permet un couplage très efficace entre les deux molécules, même à basse énergie.

A partir de ce système photosensibilisé, nous avons mis en évidence le rôle de la diffusion thermique sur l'absorption de SF_6 [17]. Cet effet observé par ailleurs de façon directe [18] influe fortement sur la vitesse globale de décomposition.

Nous avons pu montrer [17] que l'action d'espèces gazeuses non absorbantes sur l'intensité absorbée par le système pouvait se mettre sous la forme d'un polynôme. La concentration M_0 en espèces non absorbantes représente donc la variable et les coefficients du polynôme sont déterminés par régression linéaire multiple:

$$(I_{\text{abs}})_{M_0} = \frac{\beta}{M_0} + \gamma M_0 + \delta \quad (1)$$

β et γ représentent respectivement les coefficients thermodiffusionnels et collisionnels, et δ correspond à l'intensité normalement absorbée par le photosensibilisateur en l'absence des effets qui précèdent.

Dans nos conditions d'expérience, nous trouvons ainsi

$$\beta = -4,72 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma = 3,163 \times 10^2 \text{ cm s}^{-1}$$

et

$$\delta = 3,63 \times 10^{-2} \text{ einsteins cm}^{-2}$$

Le signe négatif de β donné par la régression indique que SF_6 excité thermodiffuse radialement vers la zone non irradiée.

L'intensité absorbée est une fonction croissante de M_0 puisque sa dérivée est toujours positive en raison du signe négatif de β et l'expression (I) traduit bien l'absorption résultant des actions antagonistes de la thermodiffusion et de la relaxation collisionnelle. Ces deux effets s'annulent pour une concentration initiale critique en isobutane ou *n*-butane telle que

$$M_{0 \text{ crit}} = (-\beta/\gamma)^{1/2}$$

Dans nos conditions d'expérience cette concentration équivaut à 260 Torr d'hydrocarbure, soit une pression intermédiaire entre celle du maximum de vitesse à 300 Torr et celle du rendement quantique maximum à 230 Torr (Figs. 1 et 2).

On peut donc penser que la diffusion thermique très active entre 60 et 200 Torr abaisse la concentration en absorbeur dans le faisceau et diminue l'énergie disponible pour l'activation réactionnelle. Dès leur sortie de la zone irradiée, les espèces sont collisionnellement trempées en raison du gradient thermique élevé entre cette zone et la partie non irradiée. L'action fortement inhibitrice de l'hélium (Fig. 3) va dans le sens de cette hypothèse. Sa masse est 30 fois plus faible que celle du butane et 70 fois plus faible que celle de l'hexafluorure de soufre. L'atome d'hélium ne peut relaxer l'énergie du système que sous forme translationnelle, mais sa conductivité thermique, trois à quatre fois supérieure à celle de l'hydrocarbure, lui permet d'évacuer plus rapidement cette énergie hors de la zone irradiée. La présence de l'hélium abaisse donc fortement l'adiabaticité du milieu et avec elle la quantité d'énergie présente dans la zone réactionnelle.

Au-delà du maximum de vitesse, le rôle des collisions devient prédominant; elles désactivent le photosensibilisateur ou l'hydrocarbure avant que ce dernier ne se dissocie.

Dans le cas de l'isobutane on observe une désactivation beaucoup plus efficace que chez son isomère et l'inhibition totale de sa décomposition est atteinte à partir de 450 Torr. Comme ceci a été noté sous irradiation pulsée [19 - 21], il semble que cette décroissance soit reliée à une désactivation vibrationnelle plus efficace. Il est vraisemblable que la symétrie particulière de l'isobutane permet aux transferts vibration-rotation de s'opérer de façon plus efficace que les transferts vibration-translation à partir de la fréquence vibrationnelle la plus basse (225 cm^{-1}) [22]. Et c'est par cette voie plus rapide que l'énergie vibrationnelle transférée serait finalement relaxée collisionnellement.

4.2. La température réactionnelle

La température de réaction peut s'estimer soit au moyen de mesures interférométriques [23, 24], qui concernent dans ce cas la zone irradiée, soit à partir des mesures des vitesses qui correspondent à une température moyenne de la zone réactionnelle. Dans ce dernier cas, la température moyenne est tirée de la relation d'Arrhénius

$$\tilde{T} = \frac{E}{R} \left(\frac{\ln A - \ln V_{RH}}{[RH]} \right)^{-1} \quad (\text{II})$$

TABLEAU 1

Calcul des températures T_{RH} réactionnelles moyennes à partir de la vitesse de disparition du *n*-butane et de son isomère et des températures T_{CH_4} réactionnelles moyennes à partir de la vitesse de formation du méthane

<i>Isobutane</i>			<i>n-butane</i>		
<i>P</i> (Torr)	T_{RH} (K)	T_{CH_4} (K)	<i>P</i> (Torr)	T_{RH} (K)	T_{CH_4} (K)
60	1168	1170	60	1068	1084
100	1168	1171	100	1080	1075
150	1180	1168	150	1086	1077
200	1164	1152	200	1078	1060
250	1165	1135	250	1080	1058
280	1164	1130	300	1075	1053
300	1166	1153	325	1072	1059
320	1164	1124	350	1072	1045
340	1149	1114	375	1068	1041
350	1147	1135	400	1068	1039
380	1140	1172	450	1059	1026
400	1133	1113	500	1054	1023
420	1130	1103	550	1044	1015
440	1088	1096			

Les énergies d'activation utilisées sont [4, 5] $E(\text{isobutane}) = 357,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E(\text{n-butane}) = 323,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

où l'énergie d'activation E et le facteur préexponentiel A correspondent à l'étape primaire de décomposition de l'isomère à la concentration $[RH]$ dont on mesure la vitesse de disparition V_{RH} .

Le Tableau 1 montre que la température reste sensiblement constante entre 60 et 300 Torr et que le *n*-butane présente à son maximum de vitesse une température nettement plus faible que l'isobutane dans les mêmes conditions ($\Delta T \approx 94 \text{ K}$). La température moyenne peut aussi se déterminer en substituant dans l'éqn. (II) la vitesse d'apparition du méthane à V_{RH} . On néglige alors les réactions inverses de recombinaison radicalaire des étapes primaires en raison de la pression élevée, et l'on constate que les températures moyennes ainsi obtenues restent voisine de celles calculées à partir de $[RH]$ (Tableau 1).

Ces températures cinétiques correspondent à celles mises en oeuvre dans les techniques d'activation thermique classique et notamment dans les réactions en tube de choc. Ceci permet de discuter le rôle des étapes primaires de décomposition, sur la base des mécanismes réactionnels décrits antérieurement.

4.3. Analyse des étapes primaires de décomposition

4.3.1. Isobutane

Le stade primaire de décomposition de cet hydrocarbure est représenté par les étapes suivantes:



où l'on constate l'apparition du méthane qui est le plus stable des produits finals observés (Fig. 4). Sa formation à d'autres stades de la décomposition radicalaire ne peut s'opérer qu'avec des vitesses négligeables en raison des concentrations beaucoup plus faibles des radicaux secondaires. C'est pourquoi il est possible de considérer la vitesse globale de formation du méthane comme représentative de la vitesse d'initiation de la décomposition en chaîne de l'isobutane.

La décomposition du radical primaire $i\text{-C}_3\text{H}_7$ conduit à la formation d'éthylène et de propylène ainsi que du propane en quantités non significatives dans nos expériences:



Les radicaux butyle apparus secondairement sont également responsables de la formation des oléfines légères:



Les températures moyennes obtenues à partir des vitesses de formation de CH_4 permettent d'estimer les rapports des constantes de vitesse k_3/k_4 et k_7/k_6 égaux respectivement à 2×10^4 et 60 à 1150 K [3]. Ces valeurs indiquent que l'éthylène dans nos conditions d'expérience serait formé essentiellement selon la voie (3) tandis que le propylène apparaîtrait surtout selon l'étape (7). Ceci explique l'accroissement du propylène avec la pression initiale d'hydrocarbure via l'étape (5) tandis que l'éthylène diminue.

Toutefois aux pressions les plus faibles, les effets thermodiffusionnels favorisent la formation des produits oléfiniques, probablement par une trempe plus rapide des espèces réactives, qui évite une évolution ultérieure des produits dans la zone irradiée (Fig. 4).

La comparaison entre les quantités de produits formés et les concentrations en hydrocarbure disparu indique qu'une fraction de l'isobutane s'est transformée en produits condensables. Ceux-ci se déposent sur les parties froides de la cellule, mais ils n'ont pu être analysés en raison de leur faible quantité liée aux temps d'irradiation trop brefs. Il s'agit vraisemblablement de condensations radicalaires conduisant à la formation de paraffines dont le nombre de carbones s'étend de 7 à 12. Cette fraction condensée augmente linéairement avec la pression (Fig. 7), ce qui semble en accord avec l'hypothèse d'une condensation dans la zone même d'irradiation au détriment des oléfines légères formées.

4.3.2. *n*-butane

A la différence de son isomère, cet hydrocarbure se décompose selon deux voies primaires:



L'étude de la décomposition sous très faible pression [12] semble indiquer que les voies (8) et (9) sont à l'origine respectivement de deux et une molécule d'éthylène. Dans ces conditions, le rapport de formation de ce produit à la disparition du *n*-butane s'exprime par

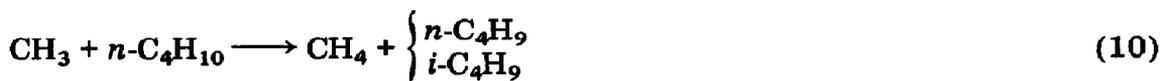
$$\frac{\Delta(\text{C}_2\text{H}_4)}{-\Delta(n\text{-C}_4\text{H}_{10})} = 1 + a \quad (\text{III})$$

où $a = k_8/(k_8 + k_9)$ est le facteur de partage de l'éthylène entre ces deux voies. Sous basse pression et dans les conditions d'activation classique, 80% de l'éthylène serait formé selon l'étape (8).

Les résultats de la décomposition sous activation laser diffèrent, car le rapport des variations respectives d'éthylène formé au butane consommé conduisent à des valeurs négatives de a .

Par contre, le rapport des vitesses de formation de l'éthylène et du méthane reste égal à l'unité quelle que soit la pression initiale du *n*-butane (Fig. 6). Il est vraisemblable que ces deux produits se forment en quantités égales à partir de l'étape (9).

L'éthylène serait issu de la décomposition du radical *n*-C₃H₇, tandis que le méthane résulterait de l'étape bimoléculaire:



La comparaison des deux étapes monomoléculaires



avec

$$k_{11} \approx 10^{13,6} \exp\left(-\frac{16460}{T}\right)$$

$$k_{12} \approx 10^{13,5} \exp\left(-\frac{20200}{T}\right)$$

montre qu'à la température de 1050 K correspondant à une pression initiale de 300 Torr d'hydrocarbure k_{11}/k_{12} est voisin de 45.

Les radicaux éthyle dont la décomposition est donc plus lente peuvent dans ces conditions se condenser avec le *n*-butane dans la zone irradiée. Son

taux de conversion en produits gazeux est égal à 33,2% (Fig. 7). Ceci peut indiquer que 67% du butane consommé se transforme globalement en produits condensés par la voie (8). Dans un premier stade, un radical en C_6 pourrait se former, lui-même susceptible de se condenser ou de subir une réaction de terminaison avant que l'espèce résultante ne se dépose sur les zones froides de la cellule.

Il semble par ailleurs que le radical propyle produit dans la zone irradiée se décompose préférentiellement en éthylène dans la zone non irradiée, car le rapport $\Delta(C_2H_4)/\Delta(n-C_4H_{10})$ (Fig. 6) diminue lorsque la pression augmente et sa variation quasi-linéaire avec l'inverse de la pression indique l'existence d'un effet diffusionnel.

On notera donc que l'importance respective des voies (8) et (9) pour la décomposition du *n*-butane dépend du mode d'activation employé, puisque les méthodes classiques [1, 2, 10] attribuent à la voie (8) une efficacité respectivement quatre et trois fois plus grande qu'à la voie (9) alors qu'elle n'est plus que le double dans le présent travail.

5. Conclusion

La décomposition photosensibilisée sous irradiation continue des isomères du butane s'opère en trois stades: une activation photochimique de l'absorbeur, des transferts d'énergie vibrationnelle conduisant à la dissociation du réactif, et une thermalisation du système qui évacue une partie de l'énergie captée.

Mis à part les produits condensés en quantités importantes, les espèces gazeuses formées ne diffèrent pas par leur nature des espèces gazeuses obtenues à partir de l'irradiation laser pulsée ou des modes d'activation classique. La pression totale est déterminante pour l'évolution du système au cours du temps et son rôle est mis clairement en évidence par le maximum de vitesse de réaction à une certaine pression du réactif. Ce maximum est caractéristique de l'activation photosensibilisée sous irradiation laser.

Aux pressions inférieures la thermodiffusion laser diminue d'autant plus la concentration stationnaire en espèces absorbantes dans la zone irradiée, que la pression globale est faible dans la cellule.

Lorsque l'on augmente la pression partielle du réactif non absorbant la diffusion thermique décroît et la concentration stationnaire en espèces irradiées augmente jusqu'à atteindre la concentration normale avant l'irradiation. Cet accroissement en espèces absorbantes à l'intérieur du faisceau diminue par relaxation rotationnelle, la saturation d'absorption. L'accroissement d'énergie captée qui en résulte entraîne l'augmentation de vitesse globale de la décomposition.

Lorsque la pression de réactif est suffisamment élevée, la thermodiffusion diminue; les processus de désactivation vibrationnelle par collision, de l'espèce réactive, deviennent prédominants et diminuent la vitesse de réaction allant jusqu'à l'inhibition complète.

Cette analyse globale de la photosensibilisation en régime d'irradiation continue reste encore très qualitative en raison du nombre d'atomes présents dans l'absorbeur et les hydrocarbures choisis. Pour cette raison, la modélisation fine du mécanisme décrit dans ce travail est extrêmement difficile, mais l'étude de systèmes photosensibilisés plus simples, dans les mêmes conditions d'expérience, est actuellement en cours.

Remerciements

Les auteurs remercient Madame N. Turillon pour son assistance technique.

Références

- 1 K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 2 G. L. Pratt et D. Rodgers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 75 (1979) 2688.
- 3 G. L. Pratt et D. Rodgers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 76 (1980) 1694.
- 4 K. Sundaram et G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 17 (1978) 174.
- 5 J. E. Blakemore et W. H. Corcoran, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 8 (1969) 206.
- 6 J. E. Blakemore, J. R. Barker et W. H. Corcoran, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 12 (1973) 147.
- 7 D. J. Allara et D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 7 (1975) 479.
- 8 P. D. Pacey et J. H. Purnell, *Int. J. Chem. Kinet.*, 4 (1972) 657.
- 9 A. G. Buekens et G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 10 (1971) 309.
- 10 D. M. Golden, B. Alfassi et P. L. Beadle, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6 (1974) 359.
- 11 J. M. Purnell et C. P. Quinn, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 270 (1970) 267.
- 12 A. H. Zewail, *Advances in Laser Chemistry*, Springer, Berlin, 1979.
- 13 K. L. Kompa et S. D. Smith, *Laser Induced Processes in Molecules*, Springer, Berlin, 1979.
- 14 W. Braun, J. R. McNesby et M. J. Pilling, *J. Photochem.*, 17 (1981) 281.
- 15 H. Pazendeh, C. Marsal, F. Lempereur et J. Tardieu de Maleissye, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 595.
- 16 R. N. Zitter, D. F. Koster, A. Ringwelski et A. Cantoni, *Appl. Phys. B*, 30 (1983) 19.
- 17 J. Tardieu de Maleissye et F. Lempereur, *Appl. Opt.*, 21 (1982) 334.
- 18 Y. V. Brzhazovskii, L. S. Vasilenko et N. N. Rubsova, *JETP Lett.*, 35 (1982) 652.
- 19 W. Fuss et T. P. Cotter, *Appl. Phys.*, 12 (1977) 55.
- 20 A. Baldwin et H. van der Bergh, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 1012.
- 21 J. E. Eberhardt, R. B. Knott, A. W. Pryor et R. G. Gilbert, *Chem. Phys.*, 69 (1982) 45.
- 22 B. Stevens, *Collisional Activation in Gases*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1962.
- 23 R. W. Zitter, D. F. Koster, A. Cantoni et A. Ringwelski, *High Temp. Sci.*, 12 (1980) 209.
- 24 R. W. Zitter, D. F. Koster, A. Cantoni et A. Ringwelski, *Chem. Phys.*, 57 (1981) 11.