

Comptes rendus  
hebdomadaires des séances  
de l'Académie des sciences.  
Séries A et B, Sciences  
mathématiques et Sciences  
[...]

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Séries A et B, Sciences mathématiques et Sciences physiques. 1967/07-1967/08.

**1/** Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

- La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE](#)

**2/** Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

**3/** Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

**4/** Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

**5/** Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

**6/** L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

**7/** Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisationcommerciale@bnf.fr](mailto:reutilisationcommerciale@bnf.fr).

PHOTOLYSE. — *Action d'un laser à gaz carbonique sur différents hydrocarbures gazeux insaturés.* Note (\*) de MM. CAMILLE COHEN, CHRISTIAN BORDÉ et LUCIEN HENRY, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous avons étudié la nature des produits de décomposition obtenus à partir de certains hydrocarbures insaturés soumis au rayonnement émis par un laser à gaz carbonique.

L'éthylène, le propylène et l'allène absorbent le rayonnement émis à  $10,6 \mu$  par un laser à gaz carbonique. Il se produit alors une émission intense jaune rougeâtre accompagnée de la formation de goudrons (<sup>1</sup>). Nous avons repris l'étude des effets du rayonnement laser sur ces trois hydrocarbures et également sur le butadiène. Ces quatre gaz absorbent le rayonnement laser si l'élargissement des raies dû aux collisions est suffisant.

Les phénomènes observés dépendent de la géométrie donnée au faisceau émis par le laser, de la puissance du rayonnement laser et de la pression du gaz irradié. Le faisceau émis par le laser a une section de  $3 \text{ cm}^2$ ; dans une première série d'expériences, nous l'avons focalisé au moyen d'une lentille de sel de 5 cm de distance focale au niveau de la lame d'entrée d'une cuve contenant le gaz étudié. La puissance du rayonnement utilisé est d'environ 100 W.

Dans ces conditions les résultats expérimentaux obtenus avec l'éthylène sont les suivants :

— pour des pressions inférieures à 12 cm de mercure on constate une absorption partielle du rayonnement qui entraîne un échauffement du gaz sans décomposition. On n'observe pas d'émission visible;

— pour des pressions comprises entre 12 et 20 cm de mercure l'absorption n'est toujours pas accompagnée d'émission visible mais l'analyse par spectrométrie infrarouge des produits gazeux restant dans la cuve après passage du rayonnement a permis de constater que l'éthylène est en partie décomposé et qu'il se forme de l'hydrogène, de l'acétylène, du benzène, du méthane et du butadiène pour l'essentiel;

— pour des pressions supérieures à 20 cm de mercure l'absorption du rayonnement laser provoque l'émission intense jaune rougeâtre déjà mentionnée et la formation de goudrons. On constate également après l'irradiation la présence dans la cuve d'hydrogène, d'acétylène, de méthane, de benzène et de butadiène.

Les mélanges de goudrons obtenus ont été fractionnés par chromatographie sur support d'alumine. L'analyse par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire des fractions obtenues a montré qu'il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à plusieurs noyaux condensés. Une analyse par spectrométrie de masse du mélange a confirmé

ce résultat et révélé que le mélange se composait notamment de phénanthrène, de phénylanthracène, de pyrène et de plusieurs dérivés homologues. Il se forme également des produits très riches en carbone.

Nous avons obtenu des résultats analogues pour les autres hydrocarbures étudiés : l'allène, le propylène et le butadiène soumis sous la pression de 1 atm au rayonnement émis par le laser se décomposent en donnant lieu à la formation des mêmes gaz et des mêmes goudrons que ceux obtenus à partir de l'éthylène.

Nous avons vérifié que les goudrons absorbent le rayonnement émis par le laser et sont portés par lui à l'incandescence. Ils sont donc probablement responsables de l'émission observée.

Une analyse par spectrométrie de masse a permis de doser le mélange de gaz obtenus après passage du faisceau laser pendant 1 mn sur de l'éthylène à la pression de 1 atm.

TABLEAU I.

	Gaz obtenus.						
	Éthylène.	Hydrogène.	Acétylène.	Méthane.	Butadiène.	Benzène.	Diacétylène.
Pourcentage de ces gaz . . . . .	86,7	8,5	2,8	1,2	0,5	0,3	Traces

D'autre part, dans cette expérience le rendement global obtenu pour la formation de goudrons à partir de l'éthylène est de l'ordre de 5 %. Il faut cependant considérer ces données quantitatives comme secondaires. En effet, la zone réactionnelle n'occupe qu'une petite fraction de la cuve contenant l'éthylène irradié. Par suite de sa lente diffusion, tout l'éthylène contenu dans la cuve n'est pas concerné pendant la durée de l'expérience. Nous avons d'ailleurs constaté que, toutes choses égales par ailleurs, le pourcentage d'éthylène décomposé augmente lorsqu'on diminue le volume de la cuve irradiée. Ceci signifie que les irradiations n'ont pas été poursuivies pendant un temps suffisant.

Il a été impossible de prolonger l'expérience au-delà de 1 mn en cuve fermée. Les goudrons formés se déposent en effet en partie sur la lame d'entrée de la cuve et nous avons déjà vu que ces goudrons absorbent le rayonnement émis par le laser. Cet inconvénient nous a conduits à travailler en flux selon un dispositif décrit par R. C. Millikan (<sup>2</sup>).

Un flux d'éthylène est envoyé à travers un disque en poral. L'éthylène est isolé du milieu extérieur par un flux d'argon qui traverse une couronne en poral concentrique au disque. En réalisant des conditions d'aspiration convenables au-dessus du flux on parvient effectivement à isoler totalement l'éthylène sur un trajet correspondant à la zone d'irradiation. Le rayonnement est focalisé au centre de la colonne d'éthylène par une lentille en sel de 5 cm de distance focale.

Pour l'étude présente nous avons utilisé ce dispositif lors de l'enregistrement du spectre d'émission visible de la flamme observée. Nous avons ainsi confirmé que ce spectre est constitué par un fond continu dont l'intensité maximale se situe dans l'infrarouge.

C'est également dans ces conditions, avec des débits de l'ordre de 2 l/mn d'éthylène et 5 l/mn d'argon que nous avons mesuré la température approximative de la flamme à l'aide d'un pyromètre optique en effectuant la correction relative au coefficient d'émissivité du carbone. La température ainsi évaluée est de l'ordre de 1200°C. Il faut noter que la température de la flamme dépend beaucoup de la géométrie du faisceau laser envoyé dans le flux d'éthylène, et de l'intensité de ce flux.

Les résultats globaux sont en accord avec ceux obtenus lors de la pyrolyse d'hydrocarbures (méthane, éthylène, acétylène) [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)].

Nous avons déjà remarqué que pour que l'éthylène, par exemple, absorbe une fraction importante du rayonnement émis par le laser, il faut un élargissement par collisions suffisant de ses raies spectrales. Ceci impose des pressions où la transformation en énergie de translation de l'énergie de vibration communiquée aux molécules par l'irradiation joue un rôle important. La zone réactionnelle est donc portée à de hautes températures qui sont fonction de la pression du gaz dans la cuve. Lorsque la température est suffisante on constate la décomposition de l'éthylène et la formation des différents hydrocarbures gazeux observés. Pour des températures encore supérieures l'acétylène formé par décomposition de l'éthylène se polymérise et donne les goudrons aromatiques observés.

(\*) Séance du 17 juillet 1967.

(<sup>1</sup>) C. BORDÉ, A. HENRY et L. HENRY, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 619.

(<sup>2</sup>) R. C. MILLIKAN, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2855.

(<sup>3</sup>) I. D. GAY, G. B. KISTIAKOWSKY, T. V. MICHAEL et H. NIKI, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1720-1726.

(<sup>4</sup>) L. S. KASSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3949.

(<sup>5</sup>) J. TARDIEU DE MALEISSYE, H. MELLOOTTE et R. DELBOURGO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2268.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,  
Tour 13, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)