

N° d'ordre 321

50376

1972

133

50376

1972

133

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur de spécialité Chimie Physique

par

Ghyslaine PICAVET-BERNARD



CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION

DE L'AZOTE ACTIVE SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE

Membres du Jury : MM. LUCQUIN, Président  
GOUDMAND, Examineur  
M<sup>e</sup> DESSAUX, Examineur  
M. PANNETIER, Membre Invité

Soutenu le 12 juillet 1972



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

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

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

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

#### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

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

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

M. SOMME Jean  
Mlle SPIK Geneviève  
M. THOMAS Daniel  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILETTE Michel  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géographie  
Chimie Biologique  
Chimie Minérale Appliquée  
Informatique  
Psychologie  
Chimie Minérale  
Génie Mécanique  
Géologie  
Mathématiques



Ce travail a été effectué au LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DES MOLECULES EXCITEES ET DES RADICAUX LIBRES, sous la Direction de Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces recherches.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur LUCQUIN, Président de mon Jury, et à Monsieur le Professeur PANNETIER de m'avoir fait l'honneur de participer à mon Jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mademoiselle O. DESSAUX, Maître Assistante, qui a suivi ce travail jusqu'à son achèvement en me faisant bénéficier de son expérience. Ses conseils m'ont été très profitables.

Enfin, je remercie sincèrement mes camarades de Laboratoire pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

## INTRODUCTION GENERALE

-----

Les réactions de l'azote activé dans une décharge présentent un vif intérêt. Depuis sa découverte par LEWIS en 1900, et les premières études sur sa réactivité par R. STRUTT (Lord RAYLEIGH), l'azote actif a été l'objet d'un nombre considérable de travaux.

Il nous a semblé par suite intéressant d'étudier spectroscopiquement l'action de cette variété d'azote sur l'acide azothydrique. Cette réaction a déjà fait l'objet de publications, d'abord par K. STEWART puis par H. GUENEBAUT. S'il est à présent prouvé que cette réaction conduit à l'observation du radical imine NH par contre, la nature des espèces chimiques excitées et du mécanisme intervenant dans la formation de ce radical est très controversée. H. GUENEBAUT attribue l'obtention de NH ( $^3\pi$ ) à une décomposition de l'acide azothydrique sous l'influence de la recombinaison des atomes d'azote :

$\text{HN}_3 + (\text{N} + \text{N}) \longrightarrow \text{NH} (^3\pi) + \text{N}_2$ , la molécule  $\text{HN}_3$  étant dans un état fondamental triplet.

D'après D.H. STEDMAN et D.W. SETSER, seul l'azote triplet est responsable de la formation du radical  $\text{NH} (^3\pi)$ .

La complexité de l'étude des réactions de l'azote actif réside dans la pluralité des espèces réagissantes, d'où l'intérêt d'étudier des réactions dans lesquelles une seule espèce excitée est impliquée ; aussi nous a-t-il paru intéressant de comparer les réactions avec l'acide azothydrique de l'azote :

- activé dans une décharge hyperfréquence.
- résultant de processus permettant d'obtenir la molécule d'azote triplet  $\text{N}_2 (^3\Sigma u^+)$  de façon prépondérante. Récemment, deux méthodes ont été signalées :

- l'une, mise au point par O. DESSAUX, conduit à l'obtention de l'azote triplet en l'absence d'atomes d'azote à l'état ( $^4S$ ) par trempe de l'azote actif.

- l'autre, due à D.H. STEDMAN et D.W. SETSER, fait intervenir un transfert d'énergie entre les atomes d'argon métastables  $^3P_2$ ,  $^3P_0$  et la molécule  $\text{N}_2$ .



Notre exposé se divise en trois chapitres :

- Le premier regroupe les points théoriques nécessaires à la compréhension de notre travail.

- le second est une description des dispositifs expérimentaux et des processus utilisés.

- le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réaction azote activé - acide azohydrique. L'emploi de diverses sources d'azote activé a permis de proposer un mécanisme réactionnel.

# C H A P I T R E I

## NOTIONS THEORIQUES

Le but de ce travail est d'établir une meilleure approche des mécanismes de la réaction de l'azote activé sur l'acide azothydrique, essentiellement par la mesure de températures vibrationnelles et rotationnelles sur le système triplet  $^3\Pi - ^3\Sigma$  de NH.

### I - DEFINITION SPECTROSCOPIQUE DE LA TEMPERATURE.

#### 1 - Système gazeux en équilibre. (1),(2).

a) Lorsqu'un système gazeux est en équilibre thermodynamique, il est caractérisé - d'une part, par le fait que son énergie se répartit également entre les différentes formes qu'elle peut prendre ; c'est le principe de l'équipartition de l'énergie.

- d'autre part : la quantité d'énergie mise en jeu est de  $1/2 kT$  pour chaque degré de liberté (ainsi, la translation met en jeu 3 degrés de liberté, l'énergie cinétique moyenne de translation est donnée par  $E_T = 3/2 kT$ ).

Mais cette quantité  $1/2 kT$  n'est utilisable que tant que les lois de la mécanique classique sont applicables (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de quantification d'énergie ou que celle-ci peut-être négligée).

b) Lorsqu'il y a des restrictions quantiques - et c'est le cas pour l'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle d'une molécule diatomique, cette quantité est réduite.

La loi de MAXWELL-BOLTZMANN intervient alors : Pour chaque degré de liberté, le nombre de molécules d'une espèce chimique donnée possédant une énergie  $E$  est proportionnelle à  $\exp(-E/kT)$ .

Cette relation permet de définir  $T$  comme la température correspondant au degré de liberté considéré.

L'énergie totale d'une espèce dans un niveau donné peut être mise, dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, sous la forme :

$$E = E_{\text{élect.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}} + \dots$$

Selon que l'on considérera la distribution des molécules dans les niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels, on pourra définir une température électronique, vibrationnelle ou rotationnelle.

Si le système est en équilibre, le principe de l'équipartition est respecté et on a :

$$T_{\text{élect.}} = T_{\text{vibr.}} = T_{\text{rot.}}$$

Cette température T unique définit alors entièrement la distribution de l'énergie. Elle est égale à la température de translation du système.

## 2 - Systèmes réactionnels.

Un système réactionnel est, par définition, le siège de réactions chimiques et de ce fait, ne peut être considéré en état d'équilibre thermodynamique.

Dans ce cas, la notion de température perd quelque peu de sa signification car la loi de MAXWELL-BOLTZMANN n'est plus vérifiée. Mais il peut arriver, cependant, que la distribution d'énergie parmi les niveaux d'un type particulier d'énergie suive cette loi. Alors, une "température" peut être obtenue. Ce n'est plus la température du système ; il s'agit simplement d'un nombre qui, indirectement, donne le rapport des populations des états excités correspondants. Ce nombre ne peut être appliqué à d'autres types d'énergies ou à d'autres espèces que celles utilisées pour sa détermination.

L'équilibre thermodynamique est alors partiel, et la "température" ainsi définie n'est pas égale à la température de translation du système.

Avant d'aborder la méthode de calcul des températures, il convient de faire un bref rappel théorique sur la structure des molécules diatomiques.

II - STRUCTURE ROTATIONNELLE DES MOLECULES DIATOMIQUES (3)

1 - Terme rotationnel.

Les transitions entre deux états électroniques donnés ont pour expression :

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (I,1)$$

Pour une transition vibrationnelle donnée, la quantité  $\nu_o = \nu_e + \nu_r$  est constante ; seule  $\nu_r$  varie.

Toutes les transitions possibles à partir d'un même niveau vibrationnel ( $\nu_o = \text{cte}$ ) forment une bande. Les nombres d'ondes correspondants sont donnés par la relation :

$$\nu = \nu_o + F'(J') - F''(J'')$$

où  $\nu_o$  est l'origine de la bande ou raie "zéro".

$F'(J')$  et  $F''(J'')$  sont les termes rotationnels des états électroniques supérieur et inférieur, respectivement.

Dans le cas le plus général, on peut établir :

$$F_v(J) = B_v(J)(J+1) + (A - B_v)\mathcal{L}^2 - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots$$

Pour un niveau vibrationnel d'un état électronique donné, le terme en  $\mathcal{L}^2$  est une constante ; on peut donc l'inclure dans la valeur de  $\nu_o$ .

$D_v J^2 (J+1)^2$  est un terme qui représente l'influence de la force centrifuge. Il est très faible devant  $B_v(J)(J+1)$  et est souvent négligé.

D'ou, selon (I,1) :

$$\begin{aligned} \nu = \nu_o + B'_v(J')(J'+1) - D'_v J'^2 (J'+1)^2 \dots \\ - \left[ B''_v(J'')(J''+1) - D''_v J''^2 (J''+1)^2 + \dots \right] \quad (I,2) \end{aligned}$$

2 - Branches d'une bande.

Les règles de sélection donnant les transitions existant effectivement, concernent le nombre quantique J.

Comme les états électroniques supérieurs et inférieurs peuvent avoir des moments angulaires  $\Lambda$  différents, deux cas sont à considérer :

a - Si au moins un des deux états a  $\Lambda \neq 0$ , la règle de sélection pour J est :

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \pm 1$$

b - Si  $\Lambda = 0$  pour les deux états (cas de transitions  $\Sigma - \Sigma$ )

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

Deux ou trois séries de raies peuvent donc apparaître :

$$(I, 3) \begin{cases} \Delta J = + 1 & \nu = \nu_0 + F'_v(J + 1) - F''_v(J) & \text{branche R} \\ \Delta J = 0 & \nu = \nu_0 + F'_v(J) - F''_v(J) & \text{branche Q} \\ \Delta J = -1 & \nu = \nu_0 + F'_v(J - 1) - F''_v(J) & \text{branche P} \end{cases}$$

où  $J = J''$  est le nombre quantique de l'état inférieur.

Considérons le cas qui nous intéresse dans ce travail : la transition  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$  du radical NH.

$$\begin{array}{lll} \text{Etat inférieur } \Sigma & ; \Lambda = 0 & J'' = J = 0, 1, 2, 3 \dots \\ \text{Etat supérieur } \Pi & ; \Lambda = 1 & J' = 1, 2, 3, 4 \dots \end{array}$$

Les niveaux les plus bas des états supérieurs et inférieurs ont pour nombres quantiques  $J = 1$  et  $J = 0$  respectivement, et les premières raies des branches R, Q, P qui apparaissent sont :

$$\left. \begin{array}{l}
 R_0 \quad (J'' = 0 \rightarrow J' = 1) : \nu = \nu_0 + 2B'_v - 4D'_v \\
 Q_1 \quad (J'' = 1 \rightarrow J' = 1) : \nu = \nu_0 + 2B'_v - B''_v \\
 \qquad \qquad \qquad - 4(D'_v - D''_v) \\
 P_2 \quad (J'' = 2 \rightarrow J' = 1) : \nu = \nu_0 + 2(B'_v - 3B''_v) \\
 \qquad \qquad \qquad - 4(D'_v - 9D''_v)
 \end{array} \right\}$$

Trois raies manquent donc :

- la raie  $Q_0$  ( $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$  et  $\nu = \nu_0$ ) : l'origine de bande n'apparaît donc pas sur le spectre.

- la raie  $P_0$  ( $J'' = 0$ ) qui n'existe jamais .

- la raie  $P_1$  ( $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$  ;  $\nu = \nu_0 - 2B''_v + 4D''_v$ )

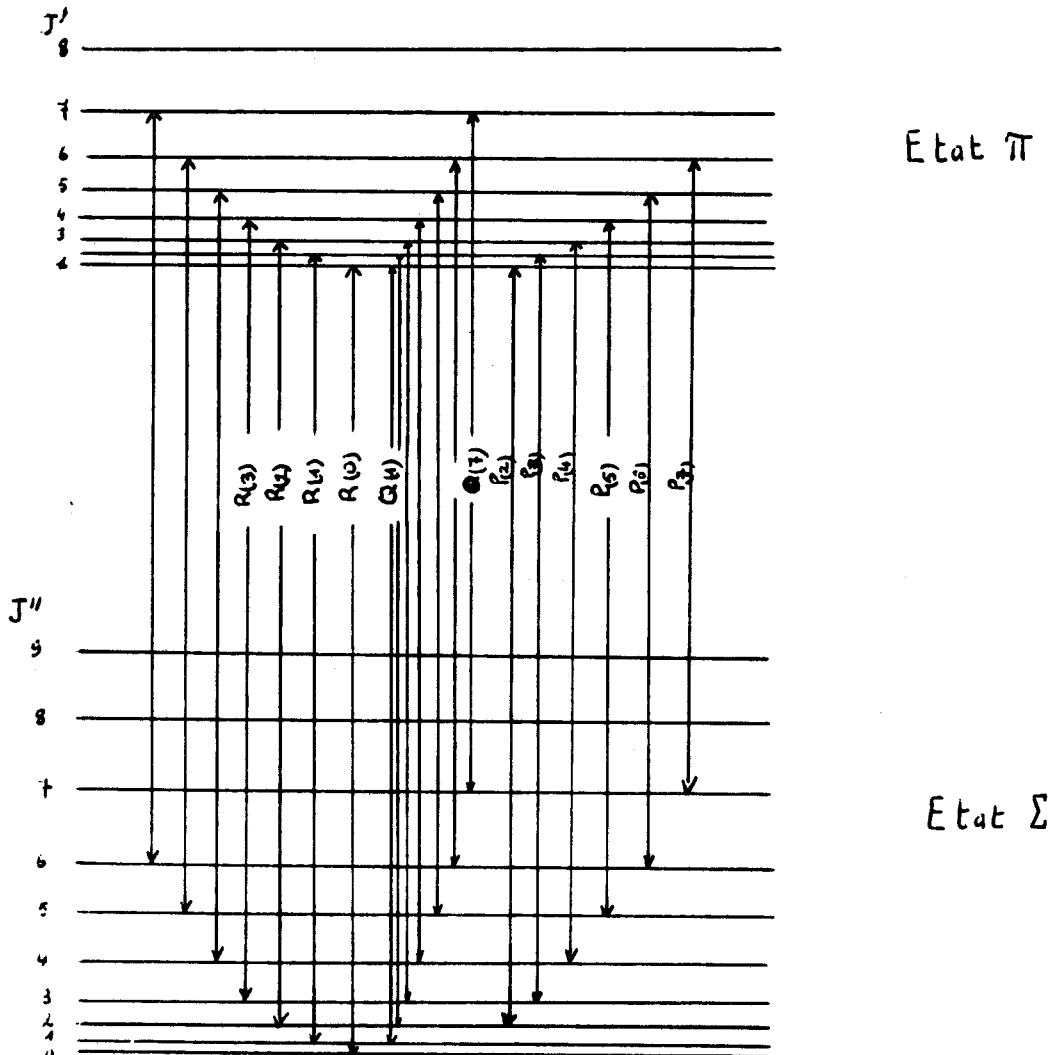


Fig. 1 : Diagramme des niveaux d'énergie pour une bande où existent les branches P, Q, R.

III - DETERMINATION DES TEMPERATURES VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES (3)

1 - Loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN.

Considérons que la population des différents niveaux rotationnels ou vibrationnels d'une molécule diatomique est conforme à la loi de MAXWELL-BOLTZMANN. Les nombres  $n_i$  et  $n_j$  de particules d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  respectivement, sont alors dans le rapport :

$$\frac{n_i}{n_j} = \exp. \left( \frac{-E_i + E_j}{kT} \right) \quad (I,4)$$

Cette loi ne s'applique qu'aux niveaux non dégénérés ; c'est le cas des niveaux vibrationnels.

Les niveaux rotationnels  $J$  sont  $2J + 1$  fois dégénérés. Ces  $2J + 1$  sous-niveaux n'étant eux-mêmes pas dégénérés, l'équation précédente (I,4) peut leur être appliquée :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{n_i g_i}{n_j g_j} = \frac{g_i}{g_j} \frac{\exp.(-E_i/kT)}{\exp.(-E_j/kT)} \quad (I,5)$$

$N_i$  = nombre de particules d'énergie  $E_i$

$g_i = 2J + 1$  = poids statistique du niveau  $E_i$ .

Ces deux relations (I,4) et (I,5) peuvent s'exprimer sous une forme différente. En effet, la quantité  $\exp. -(E_v/kT) = e^{(-G_o(v)hc/kT)}$  donne le nombre relatif de molécules dans les différents niveaux de vibration, par rapport au nombre de molécules dans l'état vibrationnel le plus bas.

Si on se réfère au nombre total  $N$  de molécules sur tous les niveaux vibrationnels de l'état électronique considéré,  $N$  est alors proportionnel à la somme des facteurs de BOLTZMANN sur tous ces états. Cette somme  $Q_v$  est appelée fonction statistique de partition des niveaux de vibration.

D'où

$$\frac{N_v}{N} = \frac{1}{Q_v} e^{-E_v/kT} = \frac{1}{Q_v} e^{-G_o(v)hc/kT} \quad (I,6)$$

avec  $N_v$  = population du niveau  $v$   
 $N$  = population totale des niveaux de vibration de l'état électronique considéré.

$$Q_v = \sum_v e^{-G_0(v)hc/kT} = 1 + e^{-G_0(1)hc/kT} + e^{-G_0(2)hc/kT} + \dots$$

De même  $\frac{N_J}{N} = \frac{1}{Q_r} (2J + 1) \exp. \left( \frac{-E_J}{kT} \right)$  (I,7)

$N_J$  = population du niveau rotationnel  $J$  d'énergie  $E_J$

$N$  = population totale des niveaux rotationnels

appartenant aux mêmes niveaux vibrationnel et électronique.

$Q_r$  = fonction statistique de partition des niveaux rotationnels

$$Q_r = \sum_J g_J \exp.(-E_J/kT) = 1 + 3e^{-2Bhc/kT} + 5e^{-6Bhc/kT} \dots$$

## 2 - Intensité d'une raie. Coefficient d'Einstein.

L'intensité d'une raie est définie comme l'énergie émise par la source par seconde.

Soit :  $N_n$  particules dans l'état initial  $n$

$A_{nm}$  fraction de ces  $N_n$  particules portée à l'état final  $m$  par seconde.

On a :

$$I_{nm} = N_n hc \nu_{nm} \cdot A_{nm} \quad (I,8)$$

où  $hc \nu_{nm}$  est l'énergie du photon de nombre d'ondes  $\nu_{nm}$  émis dans la transition.

$A_{nm}$  est le coefficient d'Einstein relatif à l'émission spontanée.



$$A_{nm} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{nm}^3 \left| R^{nm} \right|^2 \quad (\text{cas de transitions entre niveaux non dégénérés}) \quad (I,9)$$

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{nm}^3 \frac{\sum \left| R^{n_i m_k} \right|^2}{d_n} \quad (I,10) \quad (\text{cas de transitions entre 2 niveaux de dégénérescence } d_n \text{ et } d_m)$$

$R_{nm}$  est l'élément de matrice de la transition  $m \rightarrow n$  appelé moment de transition. Dans le cadre de l'approximation de BORN - OPPENHEIMER, on peut écrire :

$$E^{E'.V'.J'.E''.V''.J''} = \int \psi'_{el} \cdot \psi'_{v'} \cdot \psi'_{r'} \cdot M \cdot \psi''_{el}^* \cdot \psi''_{v''}^* \cdot \psi''_{r''}^* \cdot d\tau_n \cdot d\tau_e$$

où  $\psi_{el}$  et  $\psi_v$  sont les fonctions d'onde électronique et vibrationnelle,  $\psi_r$  la fonction rotationnelle, et où  $d\tau_n$  et  $d\tau_e$  se rapportent respectivement aux coordonnées nucléaire et électronique.  $M$  est le moment de transition.

### 3 - Calcul de la température rotationnelle.

En remplaçant dans (I,8) d'une part :  $N_n$  par sa valeur tirée de (I,7) d'autre part :  $A_{nm}$  par sa valeur (I,10) et en tenant compte que  $d_n = 2J + 1$ , on déduit que :

$$I_{nm} = \frac{64 \pi^4 \nu_{nm}^4}{3 Q_r} cN \sum \left| R^{n_i m_k} \right|^2 e^{(-E_n/kT)}$$

$$\text{ou} \quad I_{nm} = \frac{2 \text{Cem. } \nu_{nm}^4}{Q_r} S_J e^{(-E_n/kT)} \quad (I,11)$$

$S_J$  (facteur de probabilité de transition) est cette part de  $\sum \left| R^{n_i m_k} \right|^2$  qui dépend de  $J$ . Il peut être calculé au moyen des formules théoriques de HÖNL-LONDON.

Le facteur constant correspond à la grandeur du moment de transition est inclus dans la constante Cem.

Si on néglige la variation des nombres d'ondes à l'intérieur d'une même branche de rotation, on déduit :

$$I = \text{cte. } S_J \cdot e^{-E'_{(J)}/kT} \quad (\text{I, 12})$$

Rappelons que  $E'_{(J)}$  est l'énergie du niveau initial de la transition donc du niveau de rotation supérieur. Elle est reliée au terme rotationnel  $F'_{(J)}$  par :

$$E'_{(J)} = F'_{(J)} \cdot hc$$

$$F'_{(J)} = B'_v (J)(J+1) - D'_v J^2 (J+1)^2$$

D'où

$$\text{Log } I - \text{Log } S_J = \text{Log } I/S_J = \text{cte} - F'_{(J)} hc/kT \quad (\text{I, 13})$$

On remarque que la représentation graphique de  $\text{Log } I/S_J$  en fonction de  $F'_{(J)} hc/k$  doit donner une droite dont la pente  $-1/T$  permet de caractériser la température de rotation  $T$ .

Remarque.

$$\text{On a vu que } N_J \propto (2J+1) e^{-E_J/kT}$$

En négligeant le terme en  $D_v$  dû à la force centrifuge :

$$E_{(J)} = B_v J (J+1) hc$$

$$\text{D'où : } N_J \propto (2J+1) \exp \left( - \frac{B_v J (J+1) hc}{kT} \right)$$

Le nombre de molécules dans les différents niveaux rotationnels passe donc par un maximum donné par :  $dN_J/dJ = 0$ .

soit 
$$J_{\max} = (kT/2hc B_v)^{1/2} - 1/2 \quad (1,14)$$

T étant connu, nous pouvons donc en déduire facilement  $J_{\max}$ .

4.- Calcul de la température vibrationnelle.

Soit une transition entre 2 niveaux vibrationnels  $v'$  et  $v''$ .  
Considérons à nouveau le coefficient d'Einstein.

$$A_{v',v''} = \frac{64 \pi^4}{3h} \nu_{v',v''}^3 \left| R^{v',v''} \right|^2$$

On montre que  $R^{v',v''}$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$R^{v',v''} = \text{Re}(\bar{r}_{v',v''}) \int \psi'_{v'} \psi''_{v''} dr$$

Re est le moment électronique de la transition. Il est fonction de la distance internucléaire  $r$  ; mais on admet que puisque  $r$  varie peu au cours d'une transition, Re est fonction de la distance internucléaire moyenne  $\bar{r}$ .

$\int \psi'_{v'} \psi''_{v''} dr$  est l'intégrale relative au produit des fonctions d'onde vibrationnelles des deux états  $v'$  et  $v''$ , appelée intégrale de recouvrement.

Le carré de ce terme représente le facteur de FRANCK-CONDON  $q_{v',v''}$ .

D'où 
$$\left| R^{v',v''} \right|^2 = \left| \text{Re}(\bar{r}_{v',v''}) \right|^2 q_{v',v''}$$

Il en résulte que d'après (1,8) :

$$I_{v',v''} = N_{v'} \nu^4 \left| \text{Re}(\bar{r}_{v',v''}) \right|^2 q_{v',v''} \frac{64\pi^4 c}{3}$$

En remplaçant  $N_{v'}$  par sa valeur tirée de : (1,6)

$$I_{v',v''} = \frac{64 \pi^4 \nu^4}{3} \frac{N}{Q_v} \exp(-E_{v'}/RT_v) \left| \text{Re}(\bar{r}_{v',v''}) \right|^2 q_{v',v''} \quad (1,15)$$

$N$  : population totale des niveaux vibrationnels de l'état électronique considéré.

Soit 2 transitions vibrationnelles  $v'_0 \rightarrow v''_0$  et  $v'_1 \rightarrow v''_1$  faisant intervenir les mêmes états électroniques E' et E''.

D'après (I,15) on a :

$$(I,16) \quad \frac{I_{v'_0 v''_0}}{I_{v'_1 v''_1}} = \frac{v_{v'_0 v''_0}^4}{v_{v'_1 v''_1}^4} \frac{\exp(-E_{v'_0}/kT) \left| \text{Re}(\bar{F}_{v'_0 v''_0}) \right|^2}{\exp(-E_{v'_1}/kT) \left| \text{Re}(\bar{F}_{v'_1 v''_1}) \right|^2} \frac{q_{v'_0 v''_0}}{q_{v'_1 v''_1}}$$

Si on choisit convenablement les deux transitions  $v'_0 v''_0$  et  $v'_1 v''_1$  ce rapport peut se simplifier. Il faut pour cela : (4).

- Deux bandes très voisines telles que leurs nombres d'ondes soient considérés comme égaux par rapport à la précision de la mesure.

- que les deux courbes d'énergie potentielle des états E' et E'' soient sensiblement superposables : les rapports des facteurs de FRANCK-CONDON sont alors dans une bonne approximation égaux à l'unité.

- des transitions mettant en jeu de faibles niveaux vibrationnels car dans ce cas, Re varie très peu.

Ces trois conditions étant réunies , (I,16) donne :

$$\frac{I_{v'_0 v''_0}}{I_{v'_1 v''_1}} = \frac{\exp(-E_{v'_0}/kT)}{\exp(-E_{v'_1}/kT)} = \frac{I_0}{I_1} \quad (I,17)$$

d'où

$$T_v = \frac{E_{v'_1} - E_{v'_0}}{k(\text{Log } I_0 - \text{Log } I_1)} \quad (I,18)$$

Application à NH.

Les réserves précédentes peuvent s'appliquer aux bandes 0-0 et 1-1 de la transition  $^3\Pi - ^3\Sigma$  de NH.

-1. Les distances d'équilibre des états  ${}^3\Pi$  et  ${}^3\Sigma$  de NH sont identiques (5) et les fréquences de vibration des deux états sont voisines.

$$\begin{aligned} \text{état } {}^3\Pi : w_e &= 3188 \text{ cm}^{-1} \\ \text{état } {}^3\Sigma : w_e &= 3266 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

Leurs courbes d'énergie potentielle sont donc superposables.

-2. Les deux autres conditions (bandes très voisines et faibles niveaux rotationnels) sont également remplies.

Une détermination grossière de la température vibrationnelle pourra donc être obtenue en mesurant les intensités de ces bandes.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

DESCRIPTION ET PRINCIPE

I - DISPOSITIF D'EXCITATION ELECTRONIQUE DE COMPOSES GAZEUX.

Les gaz activés sont obtenus au moyen d'une décharge haute fréquence fournie par un générateur d'ondes décimétriques dont le magnétron fonctionne sur la bande autorisée par les conventions internationales de  $2450 \pm 50$  Mc/s avec une puissance variable de 0 à 200 W. Il est relié par un câble coaxial à une cavité résonnante construite au laboratoire selon les plans de H.P. BROIDA (6) (fig. 2).

La cavité résonnante consiste en un conducteur creux, en laiton, traversé dans sa partie supérieure par un tube en pyrex. L'entrée des ondes se fait par l'intermédiaire d'un injecteur relié à l'adaptateur du câble coaxial. Dans la partie inférieure, un piston réglable permet d'accorder ce circuit oscillant sur la fréquence du magnétron.

Un courant d'air est nécessaire pour refroidir le tube à décharge.

L'utilisation d'une cavité résonnante présente l'avantage sur les appareils d'excitation classique de fournir des décharges non contaminées par des électrodes métalliques, ainsi qu'un rendement supérieur en atomes ou radicaux libres.

II - CHAMBRES REACTIONNELLES ET DISPOSITIFS ANNEXES POUR L'ETUDE DE LA "CHIMILUMINESCENCE" DE NH.

Après activation les gaz sont introduits dans une chambre cylindrique en quartz. Divers types ont été essayés :

- chambre où le réactif arrive perpendiculairement au flux du gaz activé.

- chambre à arrivées coaxiales.

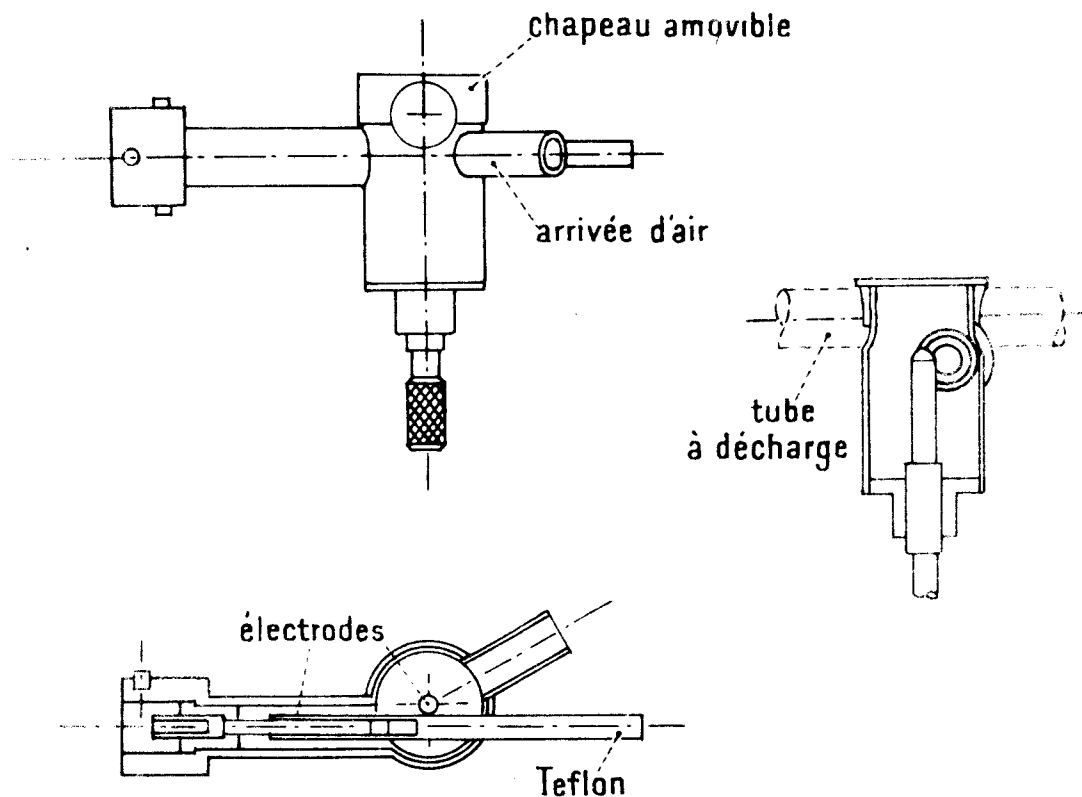


Fig. 2. Cavité résonnante pour ondes décimétriques.

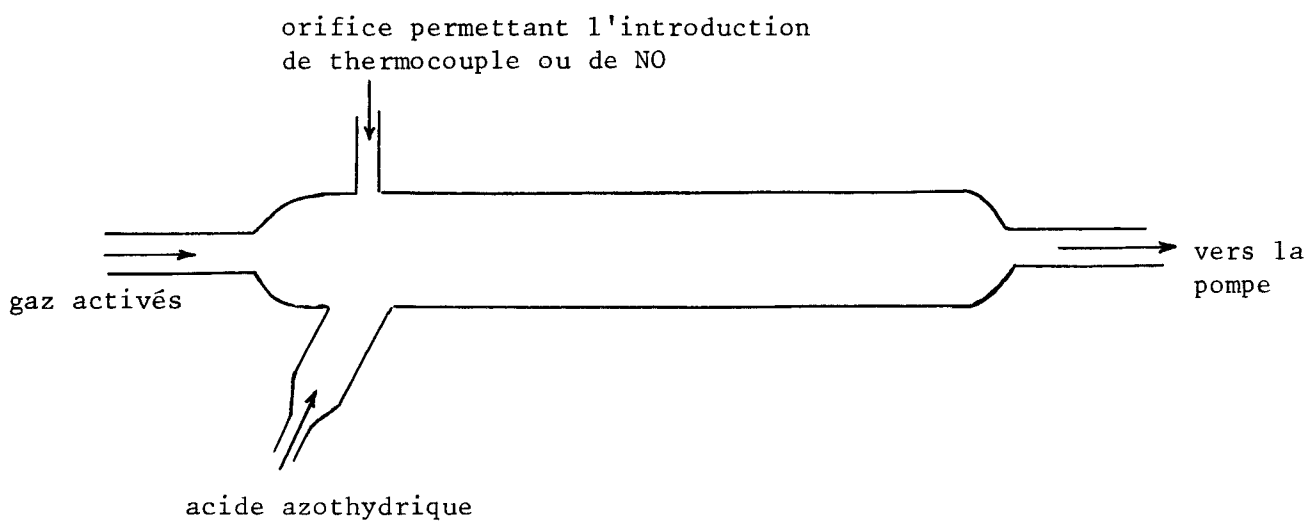


Fig. 3. Chambre réactionnelle pour l'étude de la chimiluminescence de NH.



- chambre où le réactif arrive sous un angle voisin de 30° par rapport au flux du gaz activé.

Seul ce dernier type a été retenu, car il permet d'obtenir une meilleure formation de la luminescence de NH (fig. 3).

L'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe à palette à un étage : Alcatel de type 1025 possédant les caractéristiques suivantes :

- puissance : 1 cV
- débit : 25 m<sup>3</sup>/h à la pression de 1 mm de Hg.
- réalise un vide primaire dans l'enceinte.

La pression totale est repérée au moyen d'une jauge de MAC LEOD. Elle varie selon les expériences de un à quelques millimètres de mercure.

La température réelle de la chimiluminescence de NH est mesurée dans la chambre réactionnelle au moyen d'un thermocouple chromel-alumel relié à un galvanomètre.

### III - PRODUITS CHIMIQUES.

#### 1) Gaz commerciaux :

Les gaz activés employés - Ar ou N<sub>2</sub> - sont de qualité U. Leur teneur en humidité et en oxygène est inférieure à 5 VpM (parties par million par volume). Ils sont de plus débarrassés de leurs traces de vapeur d'eau résiduelle par passage dans un piège à azote liquide.

L'oxyde azotique NO (utilisé pour le dosage des atomes d'azote) a la propriété de se dismuter spontanément en peroxyde d'azote NO<sub>2</sub>.

Les vapeurs de NO<sub>2</sub>, très gênantes pour le dosage sont éliminées par passage dans un piège maintenu à température inférieure à 0°C où elles se liquéfient.



2) Préparation de l'acide azohydrique :

Nous avons repris la préparation proposée par H. GUENEBAUT (7) qui a l'avantage, sur les méthodes habituelles (8), de fournir un acide relativement sec : il s'agit de la décomposition de l'azoture de sodium par l'acide orthophosphorique :

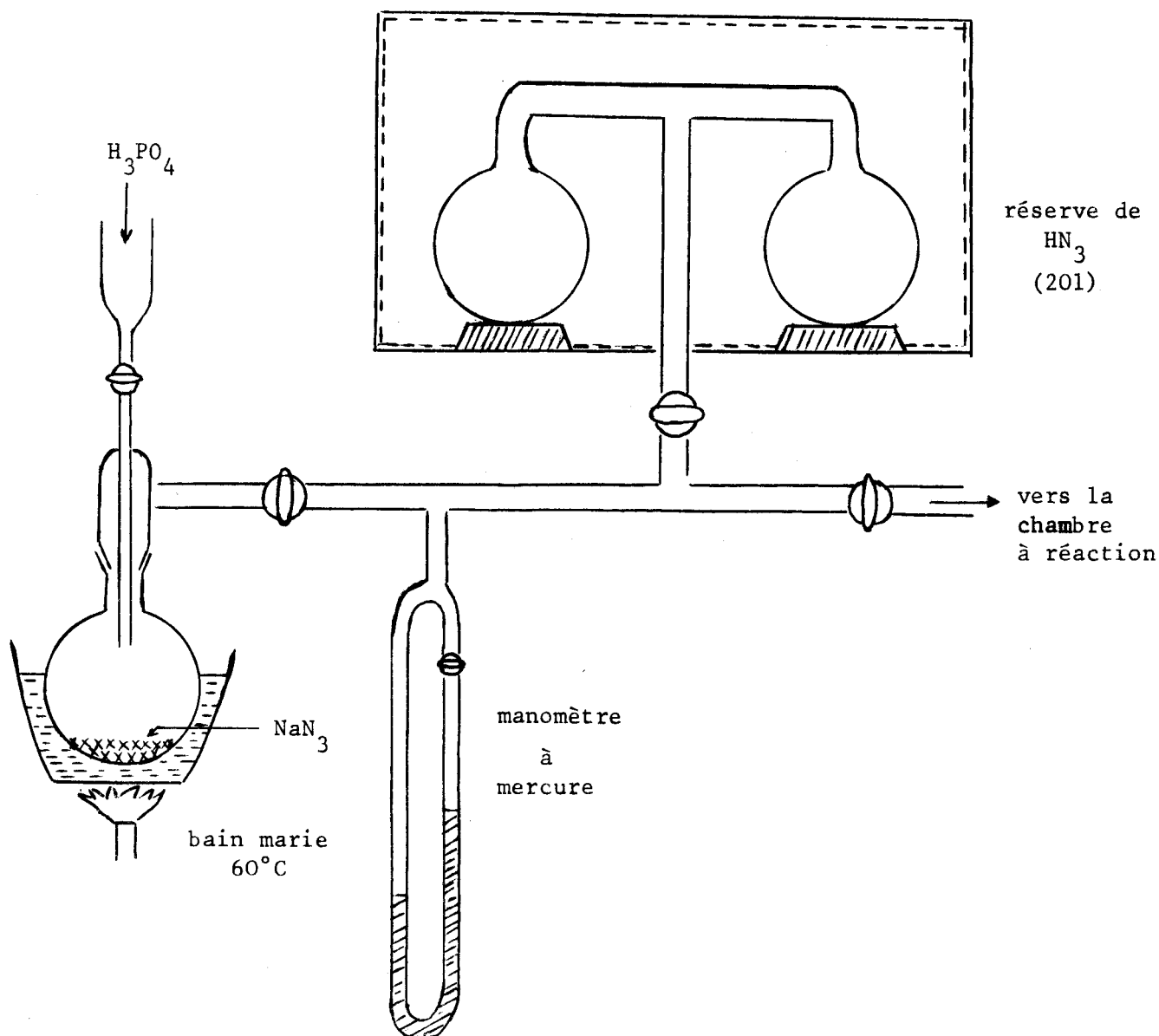
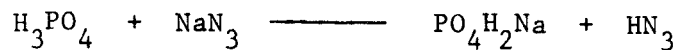


Fig. 4. Dispositif pour la préparation et le stockage de l'acide azohydrique.

Pour assurer une déshydratation et une pureté aussi complète que possible à l'acide formé, nous avons utilisé de l'azoture de sodium R.P. cristallisé et maintenu sous vide plusieurs jours en présence d'anhydride phosphorique, et de l'acide orthophosphorique commercial (d = 1,70) R.P. concentré par addition de son anhydride. Le choix de cet acide est justifié par le fait que sa tension de vapeur est quasi nulle.

La production d'acide azothydrique est réalisée directement sous vide en maintenant le ballon de préparation à une température de 50 à 60°C. Pour diminuer les risques d'explosion, un manomètre à vide et à mercure est ajouté au dispositif, permettant un contrôle continu de la pression en acide azothydrique et celui-ci est stocké dans deux réserves de 10 litres placées à l'extérieur du laboratoire (Fig. 4).

#### IV - DOSAGE DES ATOMES D'AZOTE N(<sup>4</sup>S) PAR L'OXYDE AZOTIQUE.

La mesure de la concentration en atomes d'azote N(<sup>4</sup>S) dans les luminescences de LEWIS-RAYLEIGH a attiré l'attention des chercheurs depuis longtemps, cette détermination étant importante pour l'étude des réactions chimiques de l'azote activé, évaluation de constantes de vitesse etc... Dans notre cas, le dosage s'est révélé nécessaire à la poursuite de notre travail : nous avons en effet comparé les spectres de NH obtenus pour diverses concentrations en N(<sup>4</sup>S) , dans le but de dégager les mécanismes de la réaction de l'acide azothydrique sur l'azote activé.

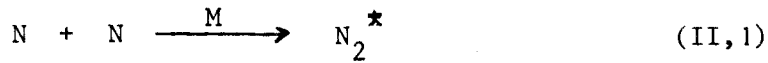
Plusieurs méthodes de mesure ont été mises au point. Nous avons employé une méthode chimique utilisant l'oxyde azotique NO.

##### 1) Principe.

Cette méthode est basée sur les travaux de M.L. SPEALMAN et W.H. RODEBUSH (1935) (9). Ces auteurs observent des changements de coloration dans la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH lorsqu'ils ajoutent des quantités croissantes de NO. En 1957, G.B. KISTIAKOWSKY et G.G. VOLPI (10) d'une part, F. KAUFMAN et J.R. KELSO d'autre part (11), suggèrent que ces changements peuvent être utilisés en vue d'un dosage en phase gaz des atomes d'azote à l'état (<sup>4</sup>S).

La technique repose sur une succession de réactions chimiluminescentes :

- Avant toute addition de NO, la réaction :



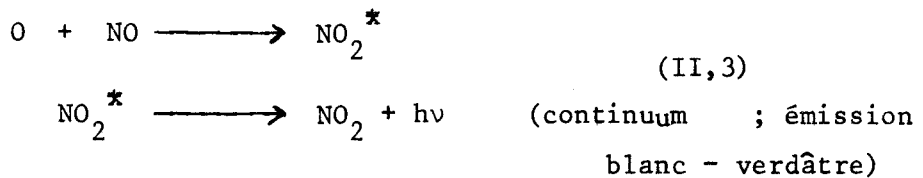
conduit à l'émission jaune de LEWIS-RAYLEIGH.

En présence de NO, les atomes de  $N(^4S)$  présentent une réaction excessivement rapide :

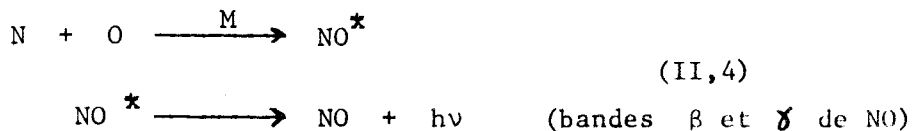


$$k_2 \gg 4.10^{11} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}. \quad (10)$$

- Si NO est en excès, ces molécules, non consommées par la réaction (II,2) réagissent sur les atomes d'oxygène formés :



- Si NO est en défaut, les atomes de  $N(^4S)$  non consommés par la réaction (II,2) réagissent avec les atomes d'oxygène en donnant la luminescence bleue caractéristique des bandes  $\beta$  et  $\gamma$  de NO.



- Si la vitesse d'écoulement de NO est égale à celle des atomes d'azote  $N(^4S)$ , ces deux espèces sont rapidement détruites par la réaction (II,2) très rapide. Les réactions luminescentes (II,1), (II,3) et (II,4) qui sont des réactions lentes, ne peuvent alors se produire et le courant gazeux est pratiquement incolore. A partir de ce stade, une concentration en atomes  $N(^4S)$  peut être calculée.

2 - Réalisation pratique.

a - L'oxyde azotique est introduit dans la chambre réactionnelle sous très faible pression par l'intermédiaire d'un capillaire et d'une vanne permettant de régler finement l'écoulement gazeux. Il est stocké dans un ballon de 300 ml; la pression régnant entre le ballon et la vanne est mesurée à l'aide d'un manomètre à huile (  $d=0,8$  ). Le volume de cet ensemble a été déterminé : 367 ml. ( fig.5 )

b - Dès l'admission de NO dans la chambre réactionnelle, la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH disparaît, aussitôt remplacée par l'émission blanc-verdâtre de  $\text{NO}_2^*$  ; les réactions (II,2) et (II,3) se produisent. On diminue progressivement le débit du gaz envoyé jusqu'à l'apparition de la luminescence bleue de  $\text{NO}^*$ . On règle alors plus finement l'écoulement de l'oxyde azotique au stade où l'émission verdâtre diminue et où la flamme bleue apparaît : le nombre de molécules de NO introduit dans le milieu est alors égal à celui des atomes d'azote à l'état  $^4\text{S}$  présents dans ce milieu.

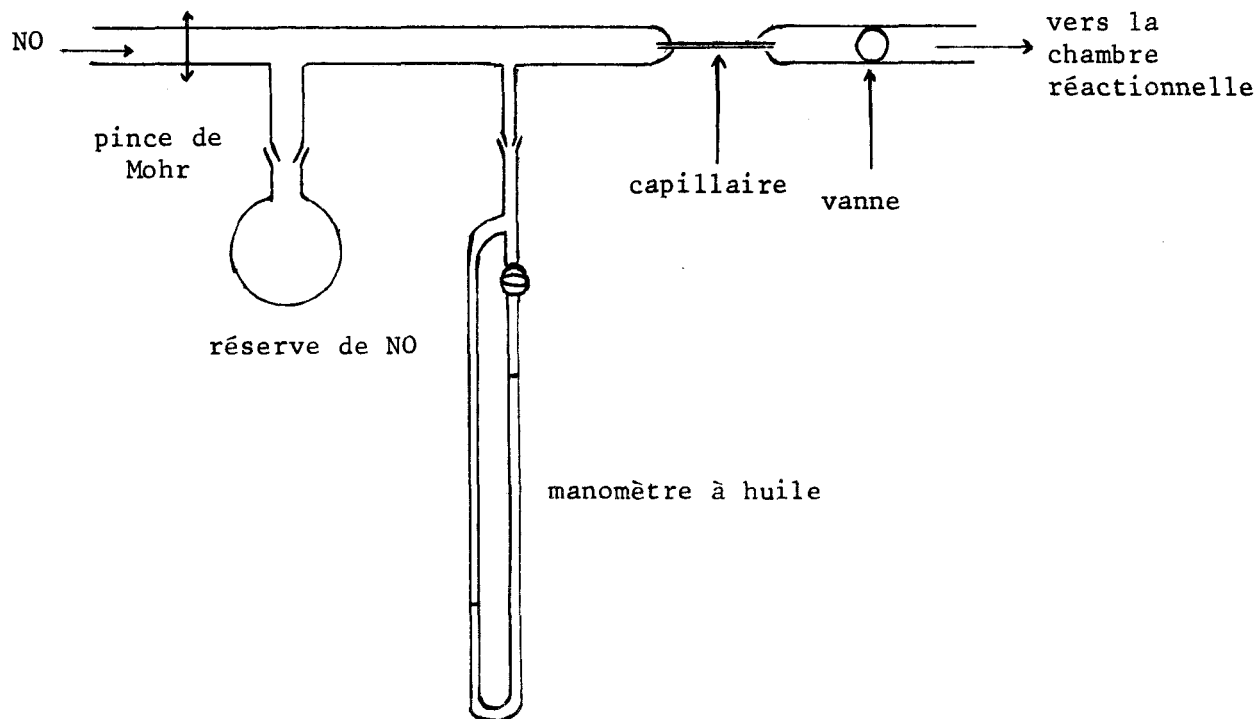


Fig.5. Dispositif de stockage de l'oxyde azotique.

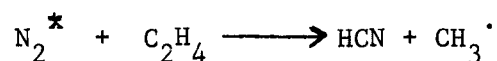
En lisant sur le manomètre à huile, la diminution de pression  $\Delta P_{NO}$  pendant un intervalle de temps donné  $\Delta T$  et en utilisant l'équation des gaz parfaits  $\Delta P.V = \Delta n . RT$ , on déduit la concentration relative en atomes d'azote.

### 3 - Avantages et limites de cette méthode - Les autres méthodes :

Parmi les autres méthodes, citons - en deux, également employées couramment :

#### a - Méthode chimique employant l'éthylène (12)

Elle repose sur la réaction quantitative suivante :



A une température donnée, on observe que, lorsque la vitesse d'écoulement d'éthylène augmente, le rendement en acide cyanhydrique augmente jusqu'à une valeur constante. Si la réaction se fait en cellule sphérique, cette valeur croît avec la température ( $t^{\circ} > 300^{\circ}C$ ) mais jusqu'à une limite indépendante de la température. Dans le cas d'une chambre cylindrique, le maximum est atteint sans chauffer. Le rendement maximum en HCN, indépendant de la vitesse d'écoulement du gaz et de la température, permet de mesurer la concentration en atomes d'azote présents dans l'azote activé.

#### b - Méthode utilisant la résonance paramagnétique électronique.

Elle a été mise au point par A.A. WESTENBERG et N. DE HAAS en 1964 (13).

Elle repose sur une théorie générale qui relie les intensités mesurées et intégrées des pics d'absorption RPE à la concentration pour des espèces possédant un électron non apparié.

c - La méthode de dosage par l'oxyde azotique présente l'avantage d'être extrêmement simple dans sa réalisation pratique et d'être très rapide. Cependant elle est limitée par les constatations suivantes :

- Pour de très faibles concentrations en  $N(^4S)$  - luminescence jaune très peu intense - le dosage n'est plus possible, l'appréciation du point d'équivalence devenant trop incertaine.
- La réaction (II,2) fournit de l'azote, d'où formation additionnelle possible de  $N(^4S)$  (14).
- La luminescence rose intense existant juste après la décharge contient des concentrations élevées en espèces hautement excitées (14). Ces espèces pourraient être entraînées jusqu'à la zone de dosage et contribuer ainsi à la disparition de NO.

Néanmoins, la comparaison de ce procédé avec la méthode utilisant la résonance paramagnétique électronique montre un bon accord pour des pressions comprises entre 0,4 et 3 mm (14). Il a été également prouvé que, dans le cas d'azote actif produit par microondes, les techniques employant l'éthylène et l'oxyde azotique donnent des résultats analogues (15).

On peut avancer que la méthode est valable à condition de prévoir un intervalle suffisamment grand entre la décharge et la zone de dosage pour permettre la désactivation des espèces excitées interférant avec le processus de dosage.

## V - SPECTROGRAPHES.

Nous avons utilisé les spectrographes suivants :

- HILGER & WATTS E 258 muni de son optique de quartz ouvert à 1/7 et de dispersion :  $15 \text{ \AA} / \text{mm}$  vers  $3000 \text{ \AA}$ , et  $50 \text{ \AA} / \text{mm}$  vers  $4500 \text{ \AA}$ .

- JARRELL ASH CZERNY TURNER équipé

- . en 3/4 m d'un réseau plan blazé à 1180 traits/mm donnant une dispersion de  $11 \text{ \AA} / \text{mm}$
- . en 2 m : du même réseau donnant une dispersion de  $4 \text{ \AA} / \text{mm}$ .

Les spectres sont obtenus sur plaques Hilford HP 3 et films Hilford HP 4. Ils sont enregistrés à l'aide d'un microdensitomètre JOYCE donnant directement les densités optiques. Leur étude nécessite la connaissance de quelques notions de photométrie photographique .

#### VI - PHOTOMETRIE PHOTOGRAPHIQUE (1) (16) (17)

Au point de vue pratique, la mesure des températures se ramène à celle des intensités relatives des raies enregistrées sur films photographiques. Il est alors important de connaître la relation existant entre le noircissement du film et l'intensité des raies.

Ce noircissement est lié à la notion de densité optique  $D$  , définie comme le logarithme décimal du rapport du flux  $F_0$  transmis après passage à travers une plaque non impressionnée, noircie seulement par le fond continu, au flux  $F$  traversant une zone impressionnée de la plaque.

$$D = \log_{10} \frac{F_0}{F}$$

##### 1 - Loi du noircissement :

Comme l'ont montré HURTER et DRIFFIELD (1), la courbe donnant la variation de la densité  $D$  en fonction de l'exposition  $E$  a l'allure générale suivante :

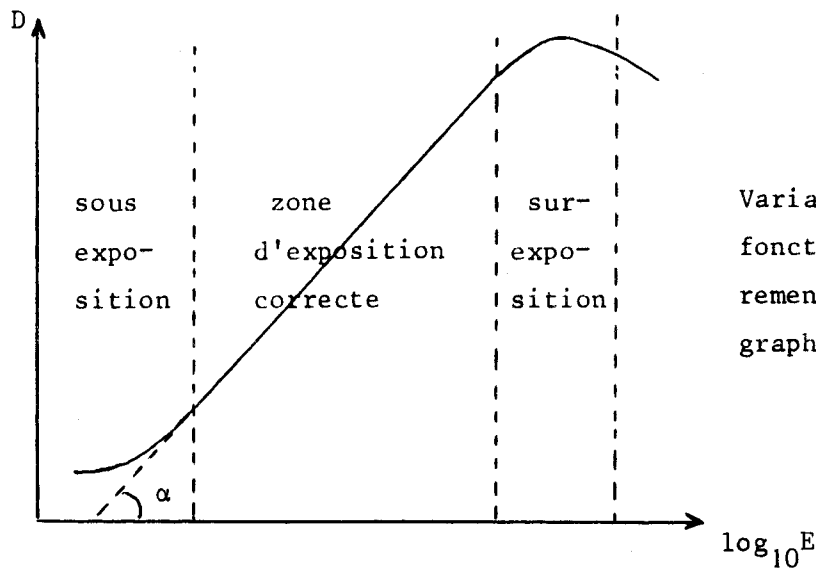


Fig. 6

Variation de la densité  $D$  en fonction du logarithme de l'éclairement  $E$  d'une émulsion photographique.

Dans la partie linéaire de cette courbe, la densité optique  $D$  satisfait à la relation :

$$D = \gamma \log_{10} E \quad \text{avec} \quad \gamma = \text{tg } \alpha$$

Par définition

$$E(\text{exposition}) = i(\text{éclairement}) \times t(\text{temps de pose})$$

lux x sec.

$\gamma$  est le facteur de contraste ou de développement. En effet  $\gamma$  dépend, pour une émulsion donnée, de la façon dont est conduit le développement :

- nature du révélateur.
- mode d'agitation
- temps de développement
- température du bain etc...

Comme il est impossible de développer les films dans des conditions rigoureusement identiques, ceux-ci sont donc calibrés individuellement. Cette opération consiste à tracer, pour chaque longueur d'onde utilisée (toutes les propriétés des émulsions et en particulier la sensibilité sont fonction de la longueur d'onde qu'elles reçoivent) la courbe de noircissement ou caractéristique de plaque :  $D = f(\log_{10} E)$ .



2 - Détermination du  $\log_{10} E$ .

Elle est réalisée en utilisant un secteur logarithmique à échelons tournant à grande vitesse et placé immédiatement devant la fente du spectrographe, cette fente étant soumise sur toute sa hauteur à un rayonnement uniforme et stable. Le spectre obtenu présente six dégradés, chacun d'eux étant relatif à un temps de pose déterminé par l'ouverture de l'échelon correspondant du secteur. Soit  $\alpha$  l'angle au centre d'un échelon et  $r$  la constante du secteur. Les échelons sont tels que : (Fig. 7)

$$r = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2} = \frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{\alpha_5}{\alpha_4} = \frac{\alpha_6}{\alpha_5}$$

d'où  $\alpha_n = \alpha_1 r^{n-1}$

Si la rotation du secteur est uniforme, les temps de pose mis en jeu sont proportionnels aux angles  $\alpha$  :

$$t_n = k \alpha_n = k \alpha_1 r^{n-1} \quad \text{où } k \text{ et } \alpha_1 \text{ sont des constantes}$$

d'où  $\log t_n = k' + (n - 1) \log r$

on en déduit que  $\log E_{n-1} = k'' + n \log r$

Pour  $r = 2,53$  on a  $\log E_{n-1} = k'' + 0,923 n$

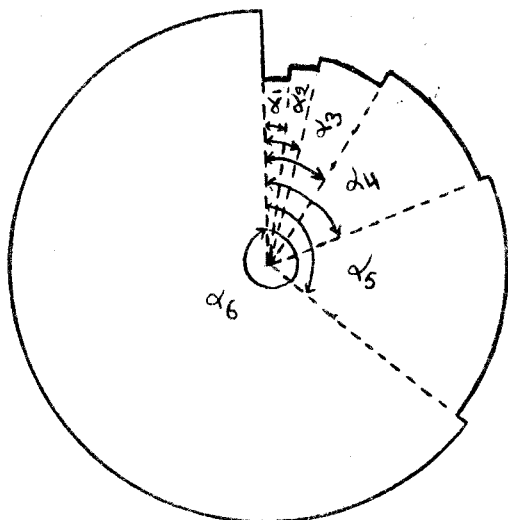


Fig. 7

Secteur tournant à échelons.

### 3 - Mesure des intensités.

Nous cherchons à déterminer les intensités  $I$  relatives des raies spectrales enregistrées, contrairement au cas du secteur, à temps de pose constant.

Dans la mesure où l'on peut admettre la loi de réciprocité, ce qui est le cas des émulsions utilisées, pour un éclairage  $E = it$  donné, le noircissement  $D = \gamma \log E$  ne dépend pas des valeurs de  $i$  ou de  $t$ .

La caractéristique de plaque peut alors être utilisée. Elle fait correspondre à la densité optique mesurée d'une raie quelconque, en utilisant le facteur correctif  $\gamma$ , un nombre proportionnel à l'intensité de la radiation correspondante.

La densité  $D$  est mesurée directement à l'aide du microdensitomètre en tarant celui-ci au zéro pour le flux  $F_0$  transmis par le fond continu seul.

CHAPITRE III - ETUDE EXPERIMENTALE

DE LA REACTION DE L'AZOTE ACTIVE SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE .

L'étude des mécanismes réactionnels intervenant dans des milieux excités implique la connaissance des réactions élémentaires susceptibles de se produire à partir des composés instables - atomes ou radicaux libres - présents dans ce milieu.

Avant d'entreprendre l'étude expérimentale des réactions de l'azote activé sur l'acide azothydrique, il importe donc de préciser la nature de l'azote actif. Celle-ci a été très discutée et sa complexité même exige une mise au point préalable pour aborder avec une certaine rigueur le mécanisme de ses réactions.

I - NATURE DE L'AZOTE ACTIF.

1 - Généralités.

L'azote activé se présente à la sortie de la décharge comme une luminescence jaune intense qui s'étend dans les canalisations de l'appareil sans diminution appréciable d'intensité, indiquant ainsi une désactivation de cinétique très longue. Elle est désignée sous le nom de luminescence de LEWIS-RAYLEIGH (18) et est due à l'émission visible du système

$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  de l'azote.

Ce gaz activé a été l'objet depuis sa découverte par LEWIS en 1900 (19), de très nombreux travaux expérimentaux et des théories, souvent contradictoires ont été élaborées, quant à la nature et à la réactivité de ses différents constituants (20). Nous ne rappellerons ici que ses caractéristiques essentielles nécessaires à la compréhension de notre travail.

2 - Les différentes espèces constituant l'azote actif : durée de vie et réactivité (21)

Il est à présent bien établi que les atomes d'azote dans leur état fondamental  $^4S$ , considérés à tort par certains auteurs (22) comme l'espèce unique de l'azote actif, n'en sont en fait que l'entité réactive prépondérante (23). Leur cinétique de recombinaison très longue et leur caractère de triradicaux (trois électrons p célibataires) leur assurent en effet une réactivité très importante.

L'existence de molécules d'azote excitées capables de donner lieu à des réactions chimiques a été très discutée, compte tenu de leurs durées de vie d'ordinaire trop courtes et de leurs concentrations trop faibles. En fait, seules celles dont le passage à un état inférieur constituent une transition interdite, ont une durée de vie suffisante pour exister en concentration notable et jouer ainsi un rôle actif. Ce sont :

- la molécule d'azote dans son état fondamental, vibrationnellement excitée:  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .
- la molécule  $N_2(a^1\Pi_g)$  - transition g - g vers l'état fondamental interdite.
- la molécule  $N_2(^5\Sigma_g^+)$ .
- la molécule  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  - transition vers l'état fondamental singulet interdite - à laquelle nous nous attacherons plus particulièrement.

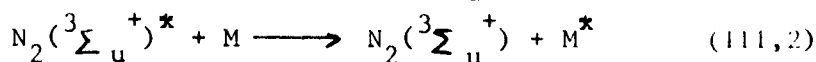
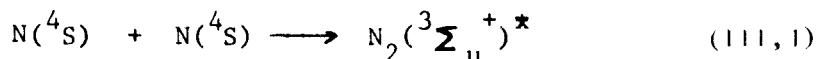
De nombreuses preuves de l'existence d'azote triplet en quantité détectable dans l'azote actif ont été données :

- observation en absorption du système  $A^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$  (24)
- détection par RPE (25).

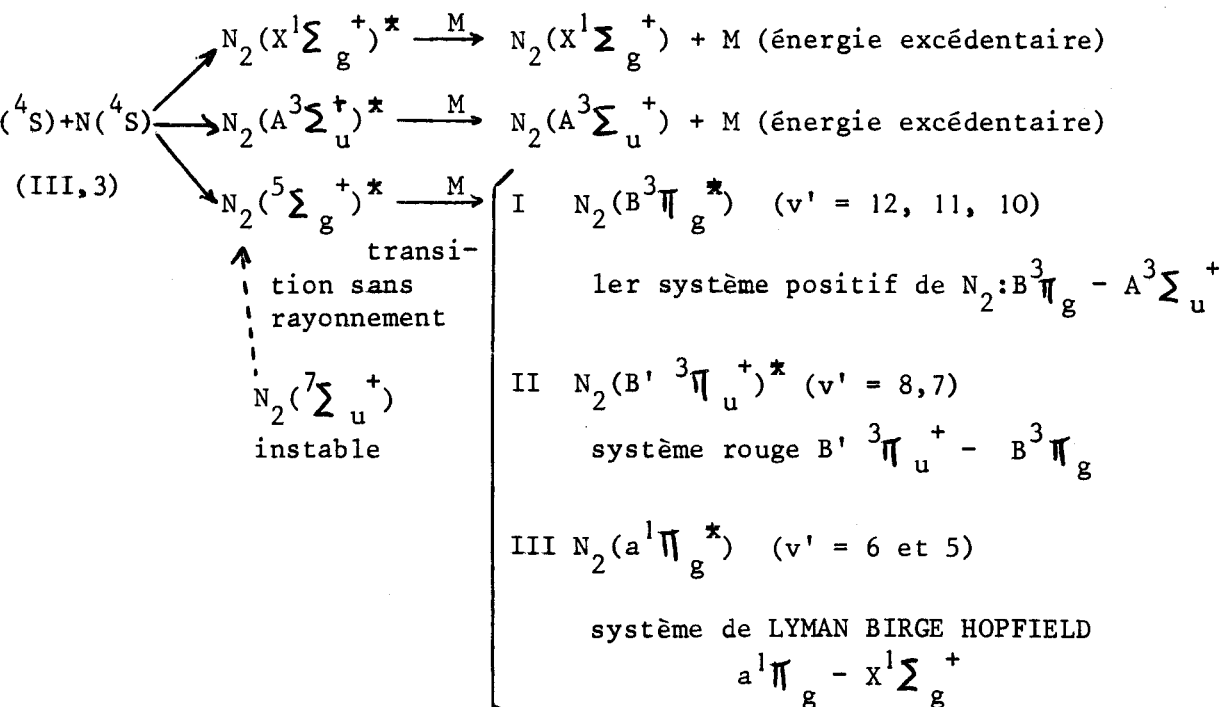
Sa présence dans l'azote actif pourrait résulter :

- de l'excitation directe dans la décharge.
- de la recombinaison des atomes d'azote  $N(^4S)$  :

Soit directement



Soit indirectement par l'intermédiaire de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH (fig. 8).



Si la présence de  $N_2(^3\Sigma_u^+)$  dans l'azote actif n'est plus contestée, par contre, sa durée de vie a été l'objet de résultats très controversés, sans doute dûs à l'existence de processus de désactivation par collision encore mal définis.

Récemment, W.R. BRENNEN (26) a donné comme limite inférieure de durée de vie radiative :  $12 \pm 2,4$  sec, valeur confirmée par la suite par différents auteurs (27).

Cette longue durée de vie confère donc à  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  une réactivité chimique importante et cette espèce a été postulée comme étant, après les atomes  $N(^4S)$  l'espèce chimique la plus abondante de l'azote actif (28).

3 - Méthodes d'obtention sélective des espèces constituant l'azote actif.

L'approche des mécanismes de réaction faisant intervenir l'azote actif est rendue difficile du fait de la pluralité des entités pouvant réagir. De nombreux auteurs ont alors cherché à obtenir sélectivement ces diverses espèces. Mais souvent, les méthodes employées présentent l'inconvénient soit d'introduire dans la réaction des corps étrangers (29) dont l'influence est mal connue, soit de donner de trop faibles rendements en espèces actives (30). Récemment, deux procédés ont été mis au point, conduisant tous deux à l'obtention prépondérante d'azote triplet  $N_2(^3\Sigma_u^+)$  en quantité suffisante pour l'étude des réactions de cette importante espèce chimique.

a - Procédé par trempage.

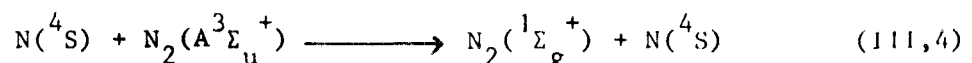
Il a été mis au point par O.DESSAUX (21) et est basé sur les constatations suivantes:

Le passage de l'azote actif dans un piège à azote liquide, entraîne une augmentation importante de l'intensité de la luminescence jaune émise; à la sortie du piège, cette émission disparaît complètement, caractérisant l'absence d'atomes d'azote  $N(^4S)$ .

Or, à basses températures, la recombinaison des atomes d'azote ( qui constituent l'espèce la plus importante à température ordinaire) est favorisée, d'où :

- formation accrue des molécules d'azote triplet, selon les réactions (III,1) (III,2), (III,3).

- diminution de la probabilité de réaction par désactivation des molécules  $N_2(^3\Sigma_u^+)$  selon :



Les molécules de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  deviennent donc prépondérantes. Nous avons utilisé cette méthode comme source d'azote triplet. Elle présente l'avantage d'être simple et très facilement réalisable, et de n'introduire dans le système aucun réactif étranger à l'azote.

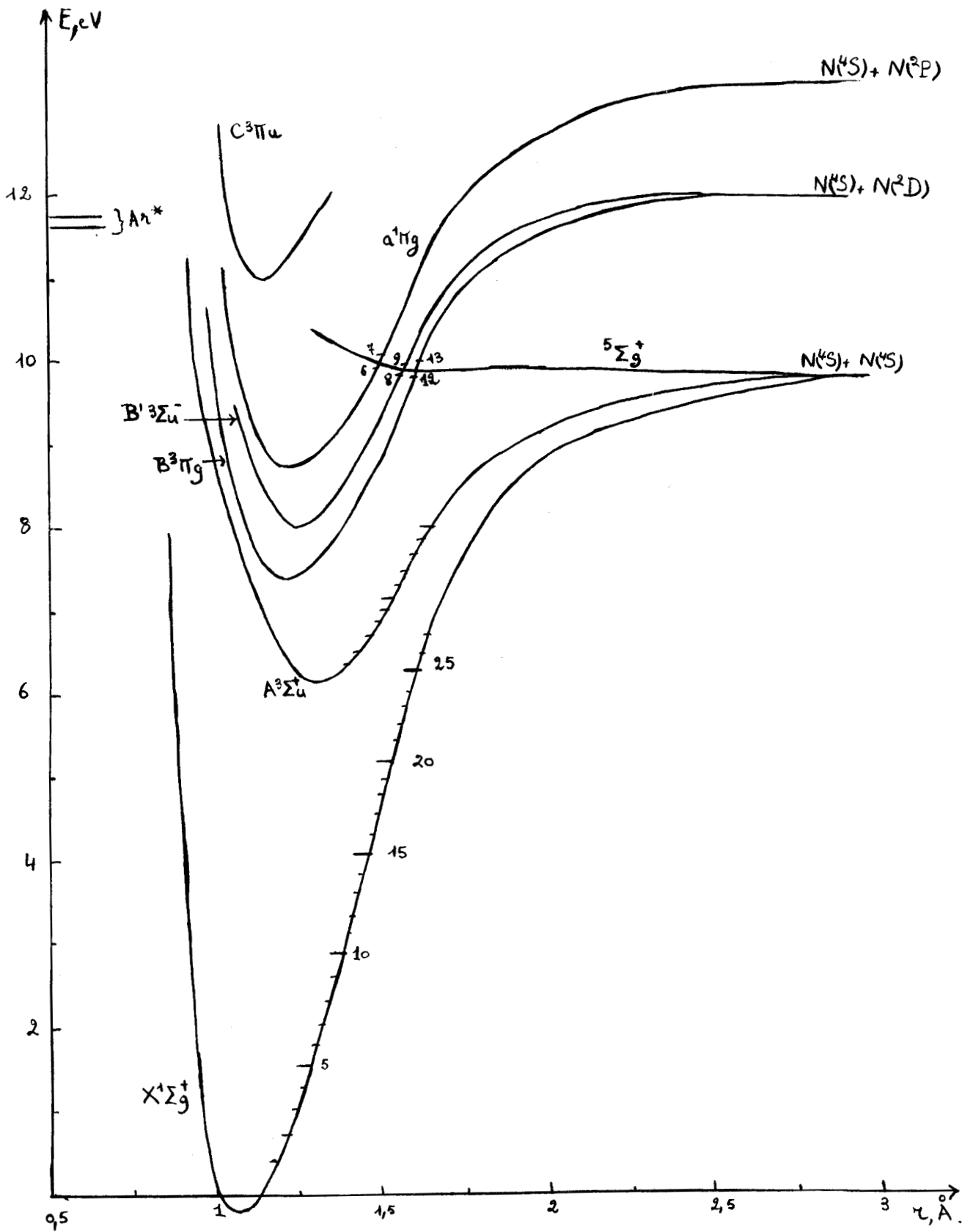
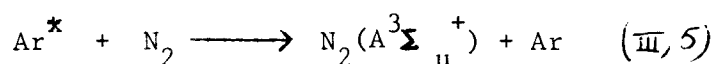


Fig.8 . Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$ .



b - Procédé par transfert.

Il a été mis au point par D.H. STEDMAN et D.W. SETSER (31). Ces auteurs produisent l'azote à l'état métastable  $A^3\Sigma_u^+$  à partir d'une réaction de transfert d'énergie entre les atomes d'argon excités et la molécule d'azote :



Le dispositif expérimental employé est le suivant :

Un courant d'argon sec et pur passe à travers une décharge électrique produisant des atomes d'argon métastables  $^3P_2$ ,  $^3P_0$ . L'azote est introduit dans le flux gazeux juste après cette décharge et présente une flamme violette qui, dans les conditions optimales de production d'azote triplet a une longueur d'un demi à un centimètre. D.H. STEDMAN et D.W. SETSER détectent -à l'aval de cette luminescence et en l'absence d'autres spectres d'émission - les bandes de VEGARD - KAPLAN  $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ , très faibles du fait du caractère interdit de cette transition, prouvant ainsi la présence de molécules de  $\text{N}_2(^3\Sigma_u^+)$  en quantité appréciable.

Une interprétation de ces résultats est donnée ; la flamme violette de l'azote consiste en l'émission très intense des bandes du second système positif  $\text{N}_2(C^3\Pi_u) - (B^3\Pi_g)$ , et celles plus faibles, du premier système positif  $\text{N}_2(B^3\Pi_g) - (A^3\Sigma_u^+)$ .

L'émission de  $\text{N}_2(C-B)$  ayant une durée de vie radiative de  $5,8 \cdot 10^{-8}$  sec et la transition  $\text{N}_2(B^3\Pi_g) - (A^3\Sigma_u^+)$  se faisant à la fois par un processus radiatif ( $\tau \sim 10^{-6}$  sec) et par collision non radiative, il se produit un peuplement rapide du niveau  $A^3\Sigma_u^+$ .

Nous avons repris ce procédé, mais en tenant compte du fait qu'il présente les inconvénients suivants :

- l'emploi d'atomes d'argon excités peut interférer avec la réaction étudiée: azote actif - acide azohydrique.



- d'autre part, nous ne sommes pas parvenus à obtenir les molécules d'azote triplet en l'absence totale d'atomes d'azote à l'état  $^4S$ . Dans les conditions optimales de formation de cette molécule excitée, la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH indiquant la présence d'atomes d'azote est éteinte dans les canalisations de l'appareillage, mais les pièges protégeant la pompe restent jaunâtres. Il semble donc que la méthode produise, outre des molécules d'azote  $N_2(3\Sigma_u^+)$ , des atomes de  $N(^4S)$  en faibles quantités.
- l'obtention d'azote triplet en présence d'une concentration minimale en atomes d'azote, n'est observée que pour des valeurs bien déterminées du rapport des pressions d'argon et d'azote, de la pression totale, de la puissance dissipée par la décharge. Si ces conditions ne sont pas respectées, la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH apparaît dans les canalisations de pompage avec une plus ou moins grande intensité. Pour une puissance de la décharge et une pression d'argon données, elle passe par un maximum en fonction de la pression d'azote ; pour un rapport  $P_{Ar} / P_{N_2}$  fixé, elle diminue avec la puissance dissipée par la décharge. Nous avons d'ailleurs utilisé ce procédé par transfert comme source d'azote activé au même titre que l'excitation directe de l'azote.

## II - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.

L'action de l'azote activé sur l'acide azothydrique a été signalée dès 1945 par K.STEWART (32). Cet auteur, utilisant un acide dilué dans un excès d'azote, ou des mélanges de ce gaz avec l'hydrogène, l'éthylène, ou le benzène met en évidence la formation intermédiaire du radical imine qui réagit ensuite avec les gaz diluants  $H_2$  ou  $C_6H_6$  pour donner respectivement l'ammoniac ou l'aniline. Dans ces conditions expérimentales, aucun phénomène lumineux n'est détecté.

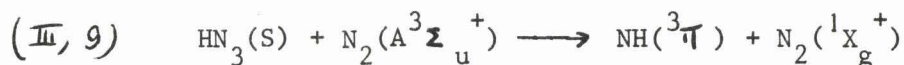
En 1959, H.GUENEBAUT (33), faisant réagir l'azote activé par décharge haute tension sur l'acide azothydrique pur, anhydre observe une luminescence intense grise orangée. Le spectre obtenu est celui du radical  $NH$  - bandes de la transition  $^3\Pi - ^3\Sigma$ , notamment les bandes 0-0 et 1-1 à 3360 et 3370 Å ; bande 0-0 du système  $^1\Pi - ^1\Delta$  à 3240 Å ; l'émission du radical  $NH_2$ , beaucoup moins intense, est également observée vers 4200 Å, de même que les

bandes, très faibles, du second système positif de l'azote. Le refroidissement à 78°K des produits réactionnels engendre l'apparition d'un abondant dépôt solide bleu que H. GUENEBAUT identifie au "corps bleu de RICE" (34).

Cet auteur, se référant à une étude approfondie sur une réaction analogue  $\text{HN}_3/\text{H}$  (35) attribue la formation de  $\text{NH(T)}$  à une décomposition de l'acide azothydrique sous l'influence de la recombinaison des atomes d'azote:

(III, 8)  $\text{HN}_3 + \text{N} + \text{N} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{NH(T)}$  , la molécule  $\text{HN}_3$  étant dans un état fondamental triplet .

En 1968, D.H. STEDMAN et D.W. SETSER, faisant réagir sur l'acide azothydrique un mélange d'argon excité et d'azote, signalent l'émission intense de la bande 0-0 du système triplet de  $\text{NH}$  à  $3360 \text{ \AA}$  . Selon ces auteurs, seule la molécule d'azote triplet  $\text{N}_2(^3\Sigma_u^+)$  est responsable de l'obtention du radical imine excité dans son premier état triplet :



C'est un des rares cas où l'azote triplet est impliqué dans une réaction, de façon sélective (31)(21)(36).

La formation du radical imine par action de l'azote actif sur l'acide azothydrique semble donc bien établie. Mais, jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune étude approfondie sur le mécanisme de cette réaction, n'a été tentée.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### 1 - Observations générales :

##### a - Réaction azote actif - acide azothydrique.

Les résultats expérimentaux suivants sont mis en évidence :

- par action de l'azote actif sur l'acide azothydrique en phase gazeuse, on observe une flamme intense, jaune verte.
- l'apparition de cette flamme localisée dont l'étendue spatiale dépend de la pression à l'intérieur de l'appareil, implique la disparition de la post-luminescence jaune caractéristique de l'azote activé.
- elle disparaît dès que la source d'excitation du gaz activé est supprimée et possède donc les caractéristiques d'une transition permise.
- le maximum de luminosité est observé par accroissement :
  - . de la pression d'acide azothydrique jusqu'à une valeur inférieure à la pression maximale.
  - . de l'intensité de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH obtenue en augmentant le débit d'azote et la puissance dissipée par la décharge.

b - Réaction azote triplet produit par trempe - acide azothydrique.

- Aucun phénomène lumineux visible n'est détecté lorsqu'on utilise la méthode "par trempe" de production d'azote triplet.

c - Réaction azote excitée produit par transfert - acide azothydrique.

- En utilisant la méthode de production d'azote excité "par transfert" nous ne sommes pas parvenus à éteindre la luminescence jaune verte. Mais son intensité varie beaucoup avec le rapport  $P_{Ar}/P_{N_2}$ . En effet, pour une puissance de la décharge et un débit d'argon donné, l'intensité de la luminescence passe par un maximum lorsqu'on fait varier la pression d'azote ; ce maximum coïncide avec le maximum d'intensité de la post-luminescence de LEWIS-RAYLEIGH.

-En absence d'azote, quelle que soit la pression d'argon employée, l'action des atomes d'argon excités dans les états  $^3P_2$ ,  $^3P_0$  sur l'acide azothydrique ne donne lieu à aucune luminescence.

2 - Observations spectroscopiques.

a - Réaction azote triplet produit par trempe - acide azothydrique.

Aucune émission n'est enregistrée.

b - Réaction azote excité par transfert - acide azothydrique.

Ainsi que l'ont signalé D.H. STEDMAN et D.W. SETSER (31) l'émission intense de la bande 0-0 à 3360 Å du système triplet  $^3\Pi - ^3\Sigma$  du radical NH est obtenue. De la transition 1-1 de ce même système, seule la bande Q<sub>u,v</sub> la plus intense est observée à 3370 Å. La structure rotationnelle de la bande 0-0 caractéristique d'un émetteur diatomique, est assez marquée (fig. 9). Etant donné la dispersion des spectrographes employés, les raies de rotation, sauf les premières raies des branches P et R, ne sont pas résolues en leur triplet, et les raies de la branche Q se présentent sous forme de bande. Sur les spectres les plus intenses nous avons identifié des raies P et R, de nombre quantique maximum  $J = 28$  et  $J = 22$ , respectivement.

Aucune autre émission n'est mise en évidence, que ce soit dans l'U.V. avec le spectrographe JARREL ASH CZERNY TURNER ou dans le visible avec le spectrographe HILGER et WATTS. On peut remarquer en particulier :

- l'absence totale d'émissions dues aux impuretés classiques telles que les bandes de OH (transition  $^2\Pi - ^2\Sigma$  vers 3000 Å), de CN vers 3600 Å et de NO (systèmes  $\beta$  et  $\gamma$ )

- l'absence, même sur des films surexposés, de bandes du système  $^1\Pi - ^1\Lambda$  (bande 0-0 à 3240 Å notamment) qui accompagnent généralement la transition  $^3\Pi - ^3\Sigma$ . H. GUENEBAUT signalait pourtant cette émission lorsqu'il faisait réagir l'acide azothydrique sur de l'azote activé par décharge haute tension (33).

- vers 4200 - 4500 Å, le système de bandes attribué à l'émetteur triatomique  $\text{NH}_2$  n'a jamais été détecté.

- enfin, aucune émission du second système positif de l'azote n'a jamais été détectée, particularité assez surprenante car une molécule composée d'azote et d'hydrogène est très souvent caractérisée par l'émission de  $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$  (4) (7).

En présence d'argon excité seul, aucune émission n'est enregistrée.

c - Emploi de l'azote actif : flamme  $HN_3$ /azote actif.

Outre l'émission à 3360 Å de la bande 0-0 de  $NH(3\Pi - 3\Sigma)$  qui présente les mêmes caractéristiques que dans le cas précédent, on note également la présence d'autres bandes, moins intenses, de cette même transition électronique.

- vers 3000 - 3100 Å	la branche Q(1,0) dont la tête est à 3048 Å
	la branche R(1,0) dont la tête est à 3023 Å
	la branche Q(2,1) dont la tête est à 3077 Å
- vers 3750 Å	la branche P(1,2) dont la tête est à 3743 Å
	la branche Q(0,1) dont la tête est à 3752 Å

Ces cinq bandes ont été découvertes puis attribuées à la transition  $3\Pi - 3\Sigma$  par G.PANNETIER, H.GUENEBAUT et A.G.GAYDON à partir de travaux sur la décomposition explosive de  $HN_3$  et la réaction  $HN_3/H$  (37). Dans notre travail, elles n'apparaissent que lorsque la cavité résonante est placée très près (environ 2 cm) de l'arrivée d'acide azoïque et lorsque la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH est intense.

### 3 - Mesures de températures de rotation.

a - Application à  $NH(3\Pi)$  du calcul de la température de rotation.

- les mesures de températures de rotation ont porté sur les branches P et R de la bande 0-0 de  $NH(3\Pi - 3\Sigma)$  à 3360 Å .

- nous avons vu que la détermination de  $T_r$  se ramenait à établir l'équation suivante :

$$\text{Log } I/S_j = \text{Cte} - F'_{(J)} \text{ hc/kTr} \quad (\text{Chap. I, p: 11})$$

où 
$$F'_{(J)} = B'_{\nu}(J)(J+1) - D'_{\nu}(J^2)(J+1)^2 \quad (\text{Chap. I, p: 5})$$

Les intensités relatives des raies de rotation sont lues directement sur l'enregistrement microdensitométrique. (fig. 10)

Les facteurs de probabilité  $S_J$  sont calculés à partir des formules de HÖNL - LONDON (3) :

Pour la transition  $\pi - \Sigma$  :  $\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 1 - 0 = +1$

$$S_J^R = \frac{(J''+2 + \Lambda'')(J''+1 + \Lambda'')}{4(J''+1)} = \frac{(J'+\Lambda')}{4J'}$$

$$S_J^P = \frac{(J''-1 - \Lambda'')(J'' - \Lambda'')}{4J''} = \frac{(J'+1 - \Lambda')}{4(J'+1)}$$

d'où 
$$S_J^R = \frac{J''+2}{4} = \frac{J'+1}{4} \quad \text{et} \quad S_J^P = \frac{J''-1}{4} = \frac{J'}{4}$$

- Les constantes de rotation  $B'_{\nu}$  et  $D'_{\nu}$  nécessaires au calcul du terme de rotation  $F'_{(J)}$  ont été tirées des travaux de G.W. FUNKE (5).

$$\begin{array}{l} \text{Etat } ^3\pi \\ \text{bande } 0-0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} B'_{\nu} = 16,29 \text{ cm}^{-1} \\ D'_{\nu} = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

b - Réaction acide azothydrique - azote triplet produit par transfert.

Exemple 1. Le rapport des pressions  $P_{Ar}/P_{N_2}$  a été réglé de telle sorte que la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH soit très faible. Le graphe du  $\text{Log } I/S_j$  en fonction de  $F'_{(J)} \text{ hc/k}$  est une droite et permet de caractériser une température rotationnelle de l'ordre de 2200°K (fig. 11).

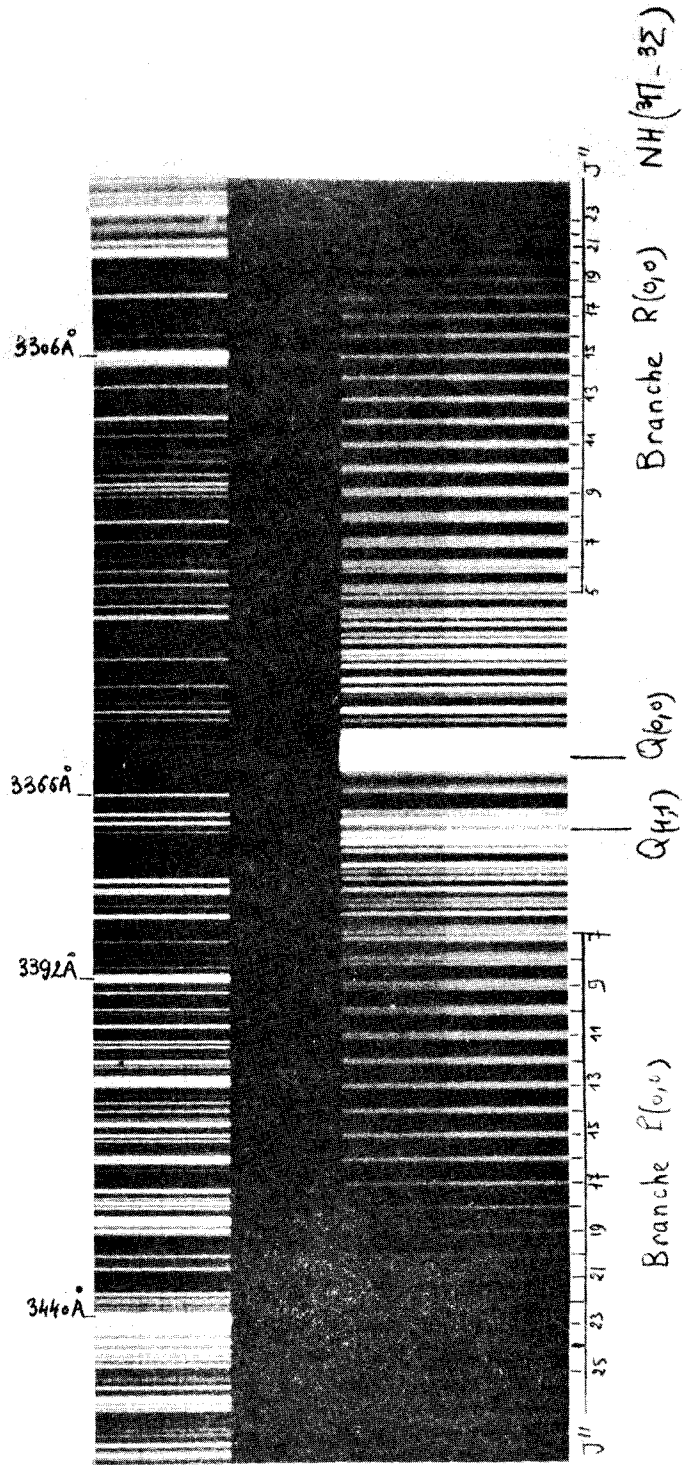


Fig. 9. Spectre de la chimiluminescence de NH émise dans la réaction  $N_2$  actif/ $HN_3$ .  
( Spectrographe JARRELL ASH CZERNY TURNER en 2m.)



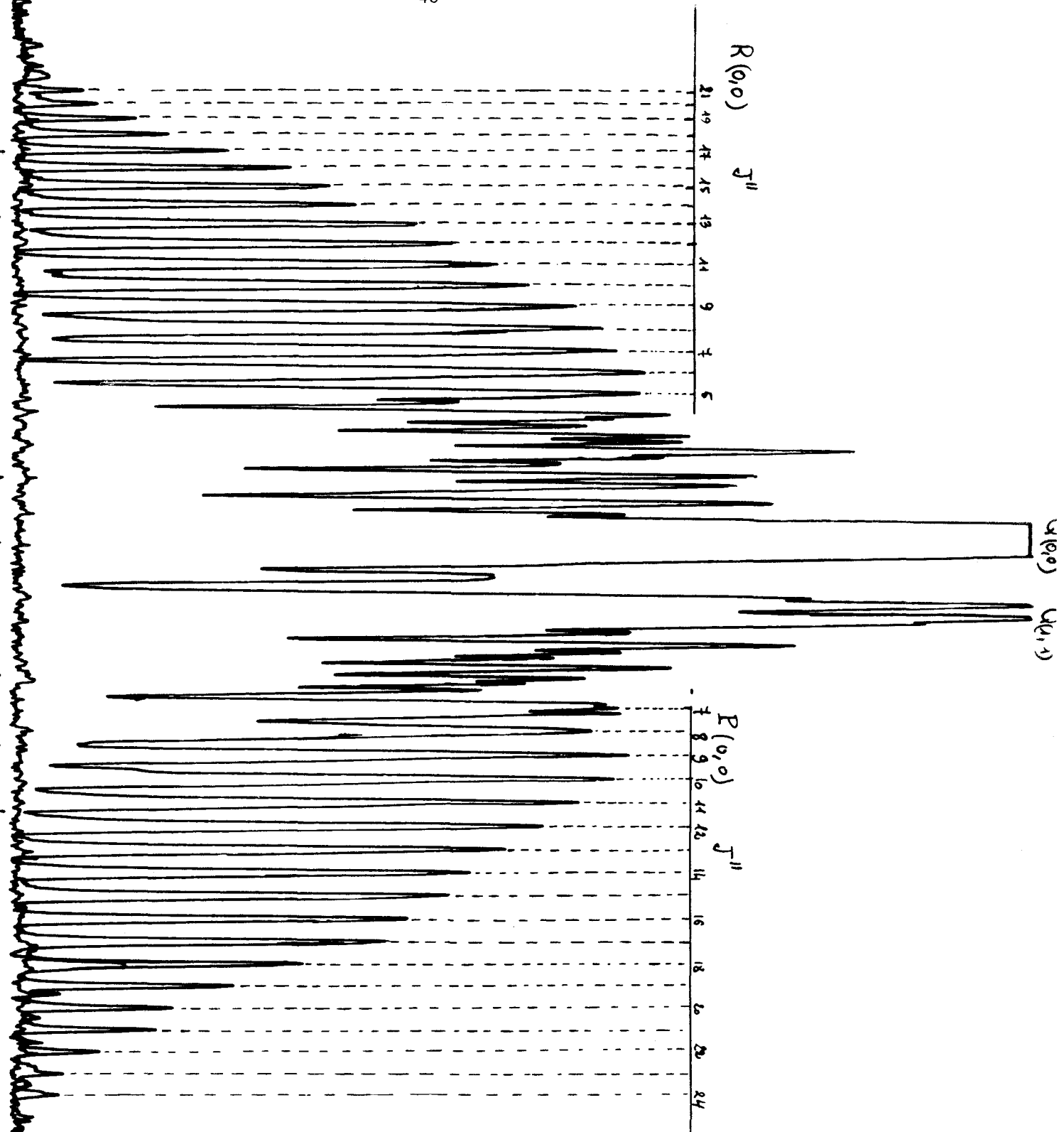
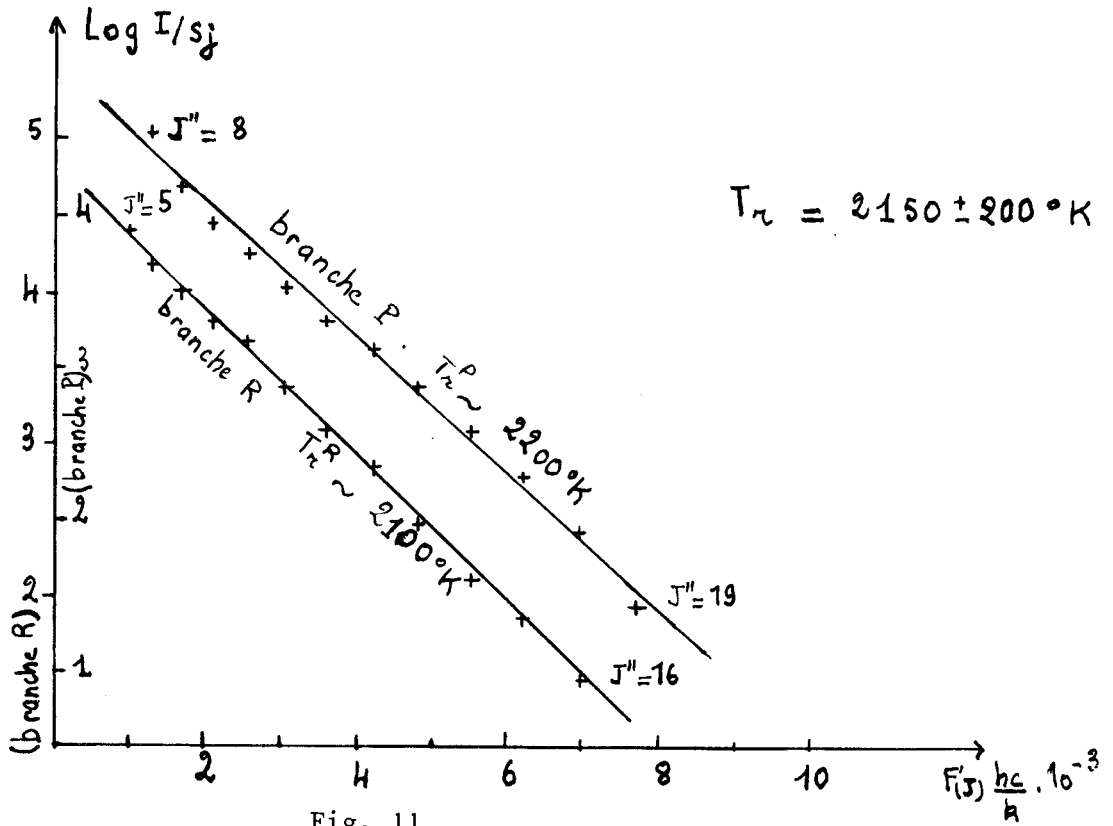


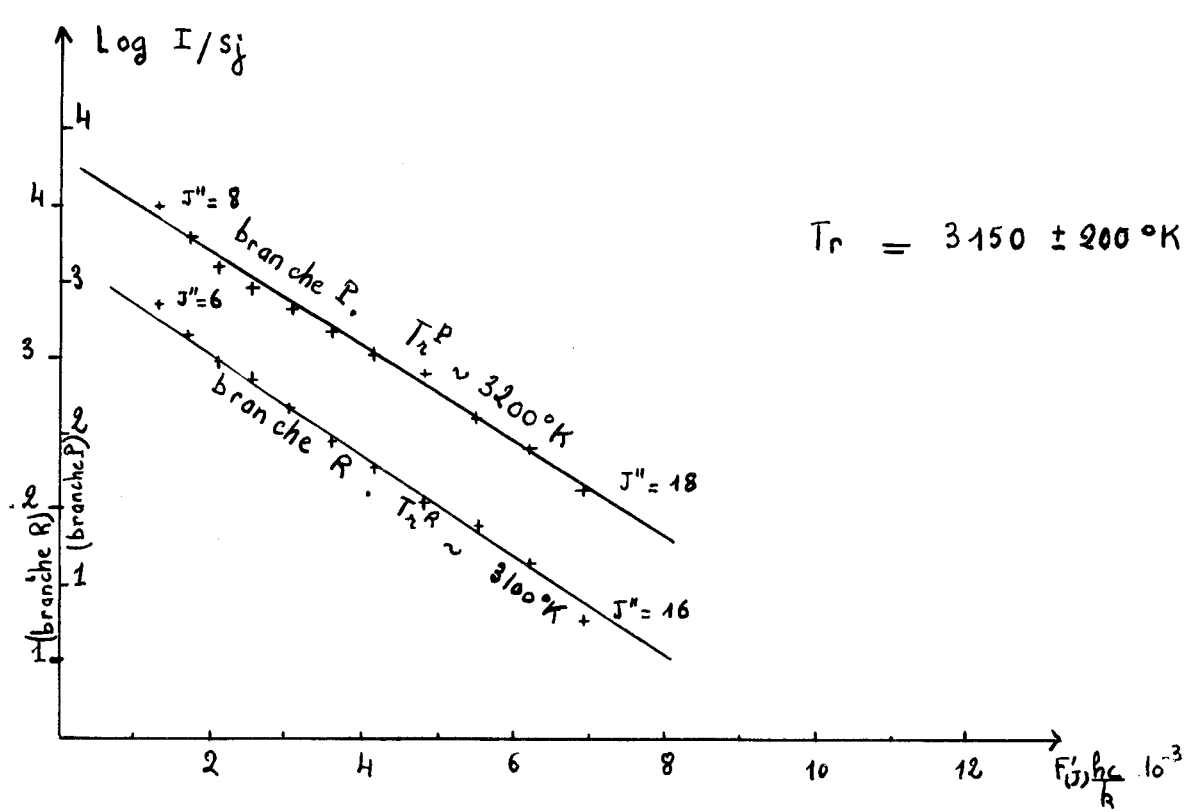
Fig.10. Enregistrement microdensitométrique du spectre de la chimiluminescence de NH émise dans la réaction  $N_2$  actif/ $HN_3$ .  
( Spectrographe JARRELL ASH CZERNY TURNER en 2m.)







Exemple 2. Pour un rapport de pression  $P_{Ar}/P_{N_2}$  légèrement différent, (luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH plus intense) le diagramme a l'allure suivante :



c - Réaction acide azothydrique / azote actif.

Exemple 3. La cavité résonnante a été placée à deux centimètres de l'arrivée d'acide azothydrique et la pression d'azote réglée de manière à obtenir le maximum d'intensité de la flamme jaune verte.

Le spectre obtenu est très intense ; la structure rotationnelle très marquée est l'indice d'une température de rotation élevée. C'est dans ces conditions qu'apparaissent les bandes des séquences  $v' = v'' = \pm 1$  de la transition  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ , signalées au paragraphe précédent.

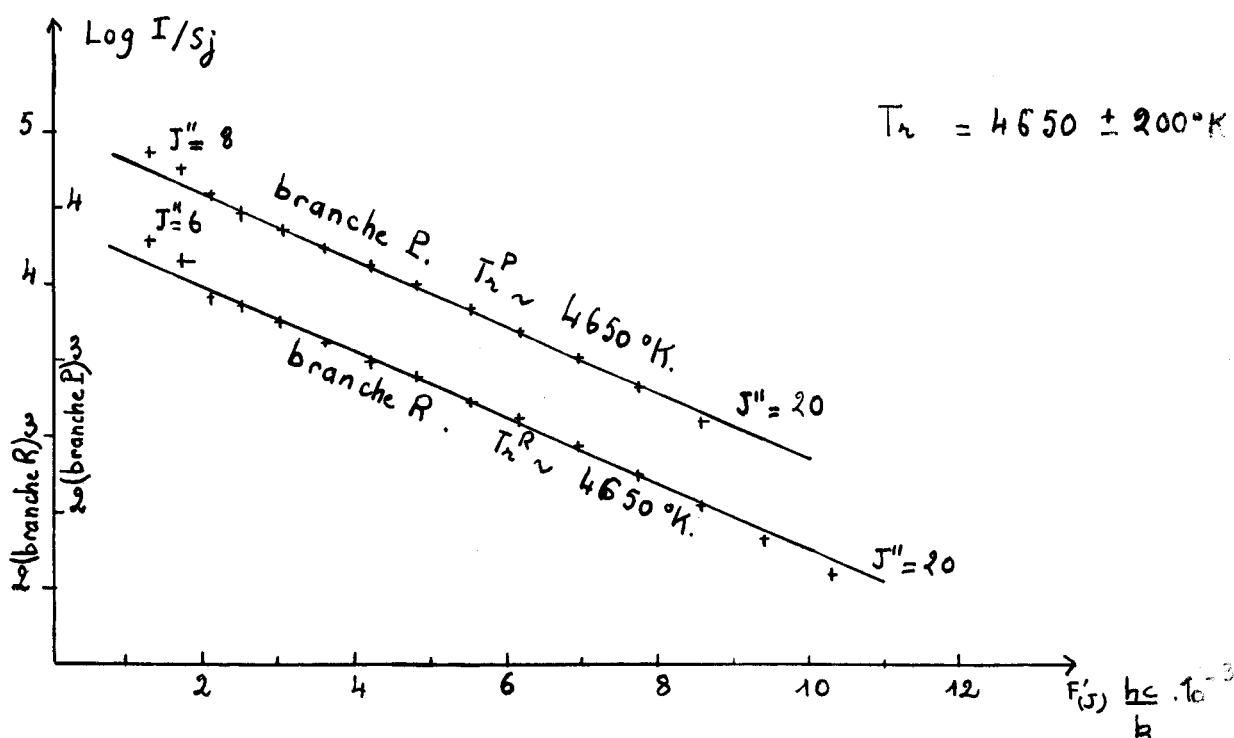


Fig. 13

Exemple 4. Seule différence par rapport au cas précédent, la cavité résonnante a été placée à quatre vingt centimètres de la chambre réactionnelle. Dans ces conditions, la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH au niveau de l'arrivée d'acide azothydrique est très faible. Le spectre obtenu présente seulement la séquence la plus intense à 3360-3370 Å . La température de rotation relevée à partir de ce spectre est de 2100°K. (fig. 14)

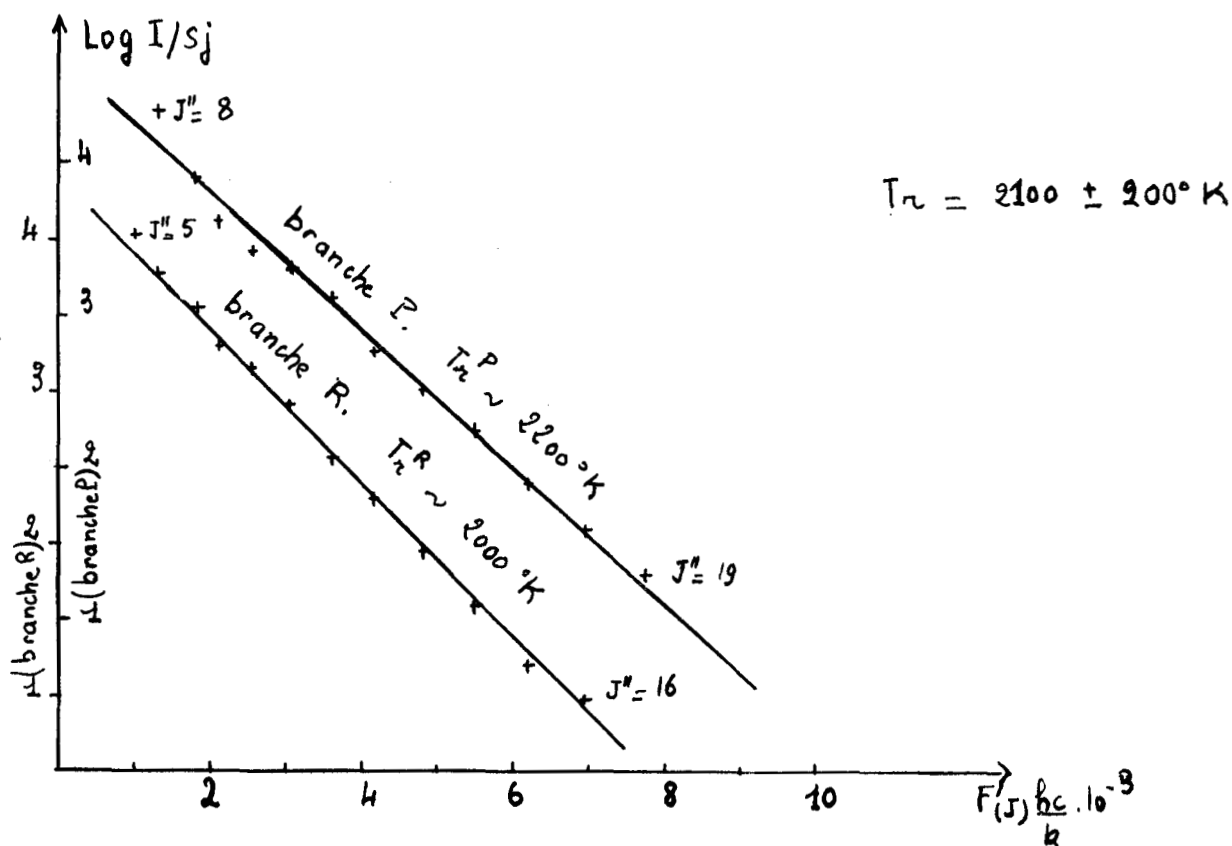


Fig. 14

Au cours des expériences précédentes, la température de la flamme a été mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique chromel - alumel. Quelle que soit la production du gaz activé employé, nous avons constaté qu'elle correspond à la température ambiante.

$$T \text{ flamme} = 298^\circ\text{K}$$

4 - Considérations sur les spectres obtenus et les valeurs des températures observées :

Les températures de rotation relevées entraînent les remarques suivantes :

- la température de rotation de NH(T) est très supérieure à la température de la flamme mesurée au thermocouple.
- les températures observées ne sont pas constantes mais s'échelonnent entre 2100°K et 4650°K.
- les températures les plus faibles sont obtenues dans des conditions où la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH est peu intense. Il semble donc que les valeurs des températures rotationnelles soient liées à la présence plus ou

moins importante de  $N(^4S)$  dans la chambre réactionnelle. Cette dernière observation ainsi que l'absence d'émission de  $NH(T)$  dans la réaction acide azohydrique -  $N_2(T)$  produit par trempe font apparaître clairement le rôle certain des atomes d'azote dans la réaction étudiée ; de plus, ces faits contredisent les interprétations de D.H. STEDMAN et D.W. SETSER qui attribuent l'émission de  $NH(T)$  à l'action sur l'acide de l'azote triplet seul (31). L'obtention du spectre du radical imine dans la réaction acide azohydrique - azote excité par transfert, s'expliquerait plutôt par la présence d'atomes d'azote, comme l'a montré une analyse critique du procédé d'excitation employé (paragraphe précédent).

#### 5 - Dosage des atomes de $N(^4S)$ :

Dans le but de préciser l'incidence de la concentration en atomes d'azote sur les températures rotationnelles, et éventuellement vibrationnelles de  $NH(T)$ , il nous est apparu nécessaire de doser ces atomes. Les expériences précédentes ont donc été reprises : au cours de chaque manipulation, le dosage a été effectué plusieurs fois après avoir supprimé l'arrivée d'acide azohydrique. Les dispositifs expérimentaux utilisés et la méthode de dosage ont été décrits au chapitre II.

La connaissance de la valeur absolue de la concentration en  $N(^4S)$  ne nous étant pas nécessaire, nous nous sommes simplement attachés à obtenir une quantité qui lui est proportionnelle : la différence de pression  $\Delta P_{NO}$  existant dans le dispositif de stockage de l'oxyde azotique avant et après dosage.

L'emploi de  $NO$  nous a permis en outre de vérifier les observations visuelles concernant la présence ou l'absence d'atomes dans les différentes méthodes de production de gaz activé employées :

a- Production d'azote triplet par trempe de l'azote actif.

Les changements de coloration dues aux réactions II,2 ; II,3 ; II,4 (Chapitre II) n'ont pas été obtenus, prouvant ainsi que la concentration en  $N(^4S)$  dans le milieu est très faible.

b- Production d'azote triplet par transfert.

En accord avec les observations faites précédemment, les trois flammes caractéristiques verte, incolore et bleue ont été observées quel que soit le rapport

$P_{Ar}/P_{N_2}$  employé, indiquant la présence d'une concentration non négligeable en  $N(^4S)$ . Malheureusement, pour les concentrations les plus faibles, des mesures valables de  $\Delta P_{NO}$  ne peuvent être obtenues, l'appréciation du point d'équivalence devenant trop incertaine.

6 - Influence de la concentration en  $N(^4S)$  sur les températures rotationnelles et vibrationnelles.

L'emploi de deux sources différentes d'azote excité nous a permis de faire varier la concentration en  $N(^4S)$  dans des limites assez étendues correspondant à une variation de  $\Delta P_{NO}$  de 10 à 300 mm. Les concentrations les plus faibles sont naturellement obtenues à partir de la méthode par transfert.

Les diagrammes donnant la température de rotation de  $NH(^3\pi)$  pour les différentes concentrations en  $N(^4S)$  utilisées sont représentés sur les figures 15 à 18.

Une valeur de  $J_{max}$  indiquant le niveau de rotation le plus peuplé de l'état excité  $^3\pi, v'=0$  a été déduite de cette température ; on a vu que :

$$J_{max} = \sqrt{kT/2hcBv} - 1/2 \quad (\text{chapitre II})$$

avec

$$\begin{cases} hc/k = 1,44 \text{ cm} \times \text{degré} \\ Bv = 16,29 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad J_{max} = \sqrt{T/46,5} - 1/2$$

La température vibrationnelle a également été calculée dans chaque cas à partir de l'équation donnée précédemment (chap. II) :

$$T_v = \frac{E_{v',1} - E_{v',0}}{k(\text{Log}_{nep} I_o - \text{Log}_{nep} I_1)}$$

avec

$$\begin{cases} E_{v',0} = 29753 \text{ cm}^{-1} \\ E_{v',1} = 32767 \text{ cm}^{-1} \\ 1 \text{ cm}^{-1} = 1,98 \cdot 10^{-16} \text{ erg/molécule} \\ k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/degré} \end{cases}$$

d'où

$$T_v = \frac{4324,43}{\text{Log}_{nep} I_o / I_1}$$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans un tableau (fig. 19).

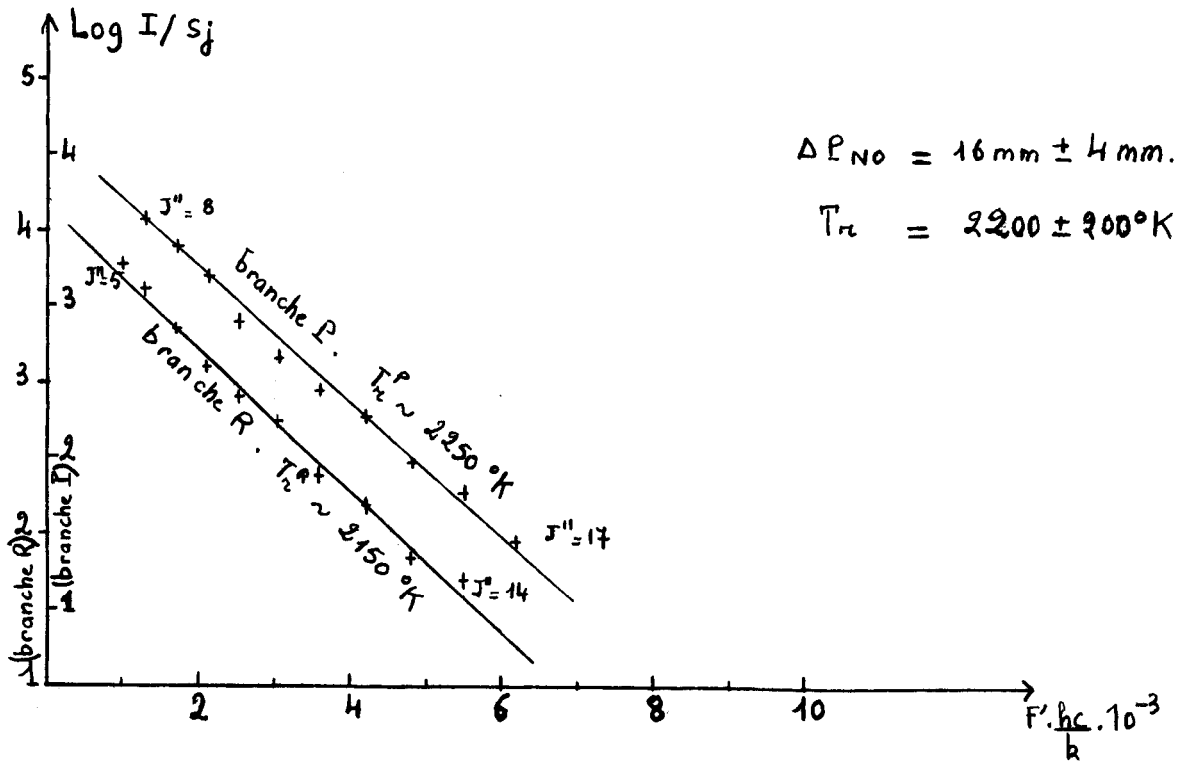


Fig.15. Réaction  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  excité par transfert.

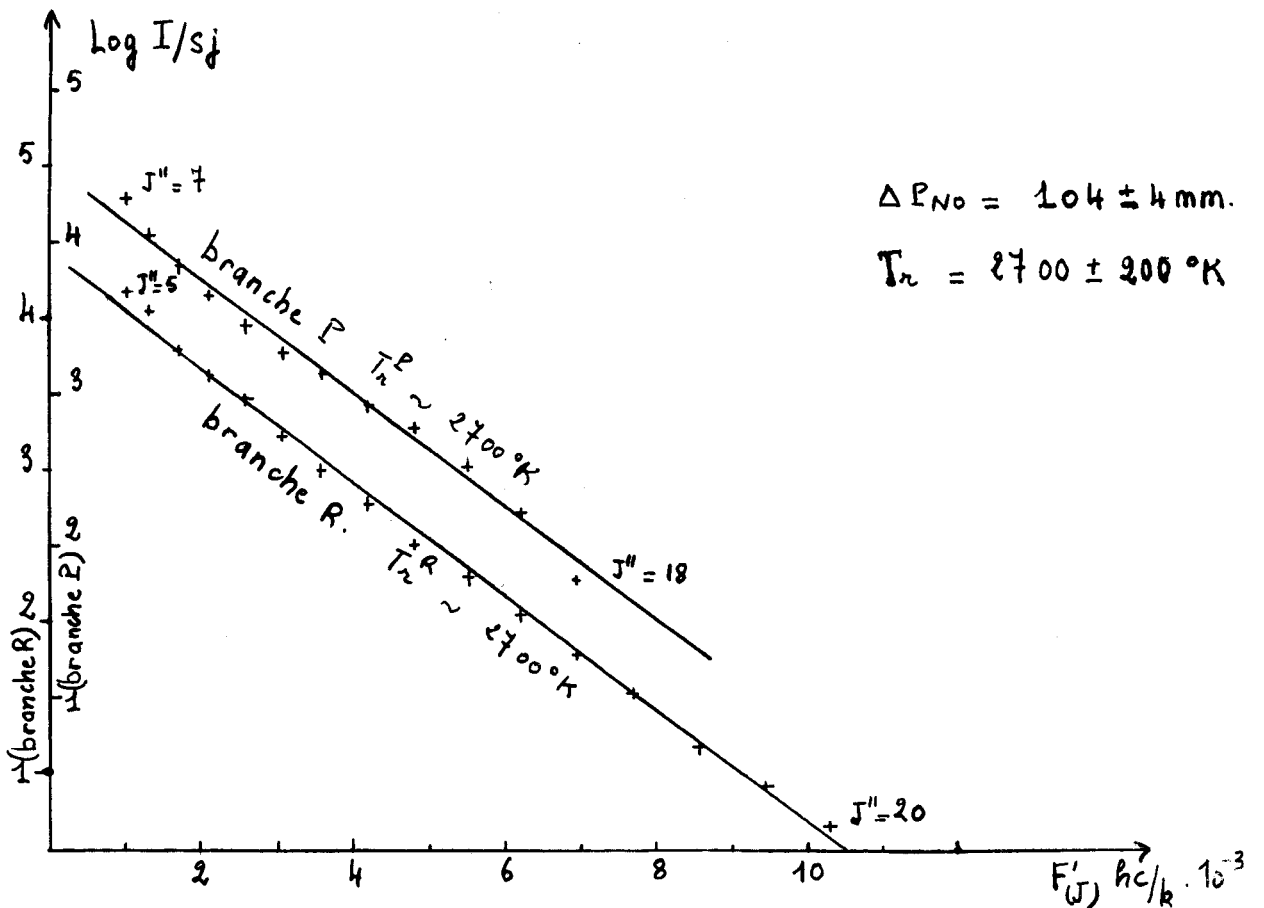


Fig.16. Réaction  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  excité par transfert.



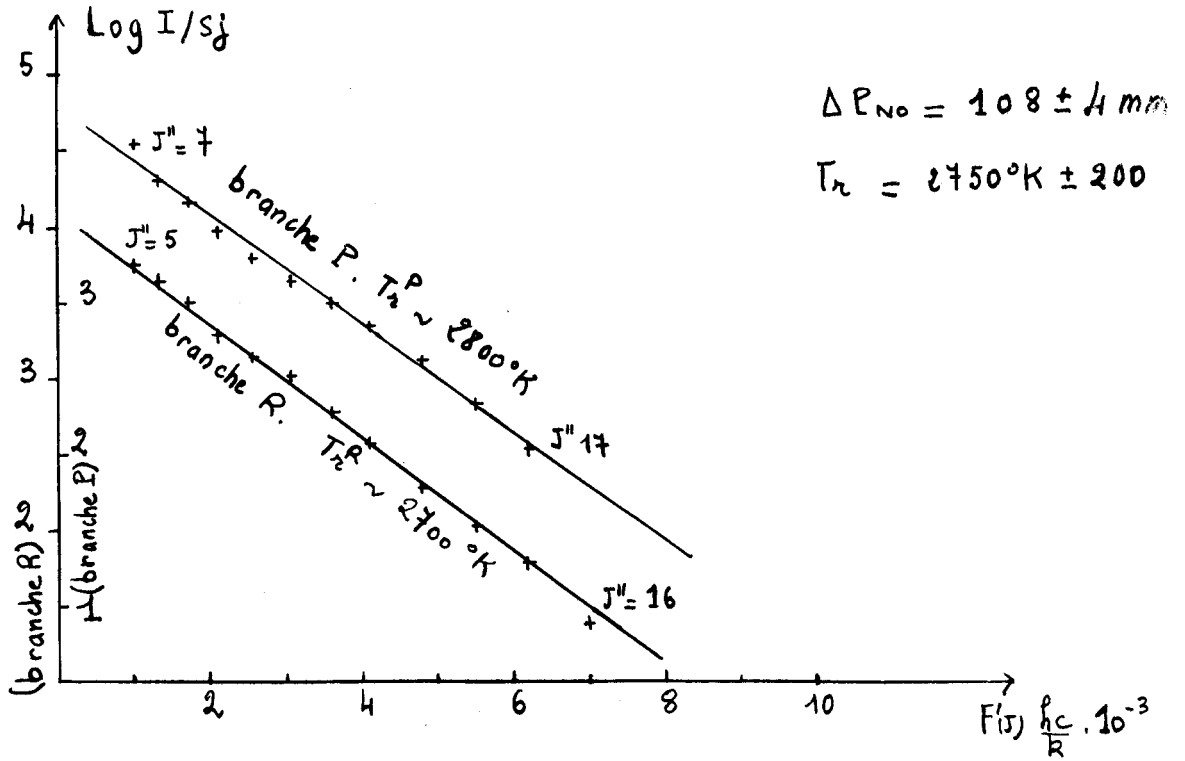


Fig.17. Réaction  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  actif.

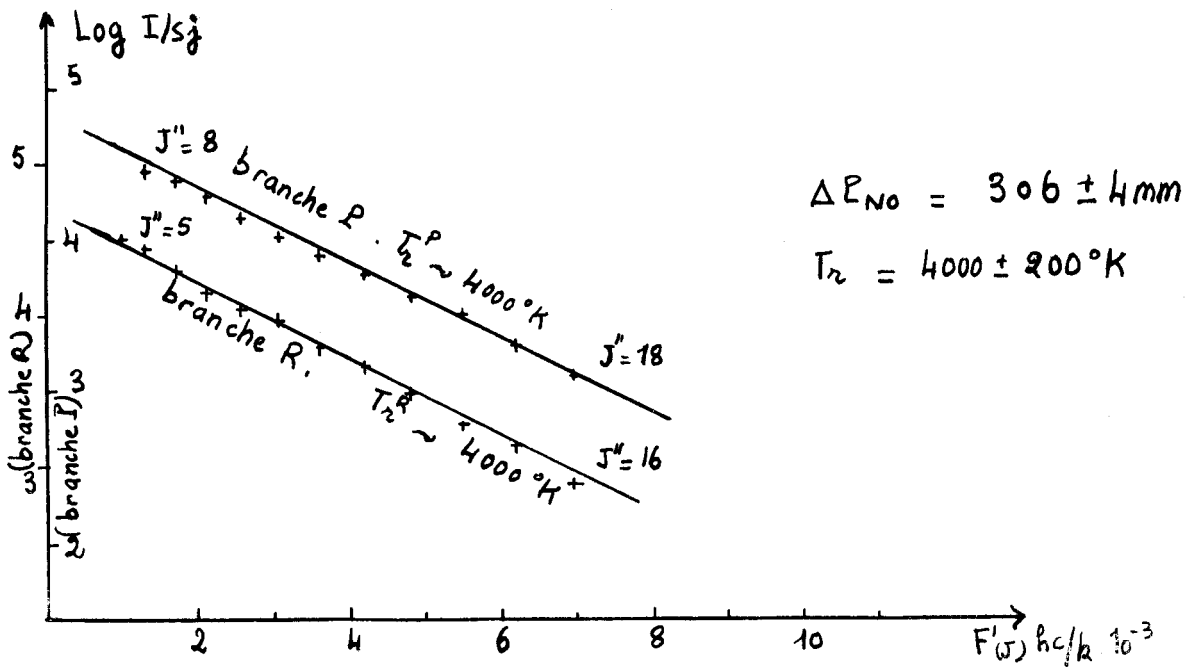


Fig.18. Réaction  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  actif.



$\Delta P_{NO}$ en mm.	$T_r$ en °K	$J_{max.}$	$T_v$ en °K	
12	non mesurable	-	2200	réaction $HN_3/N_2$ excité par transfert ↓ NH <sub>3</sub>
16	2200	6,	3900	
104	2700	7,	6000	
108	2750	7,	5400	réaction $HN_3/N_2$ actif ⇒ NH <sub>3</sub> .
306	4000	9,	12100	
				réaction $HN_3/N_2(T)$ produit par trempe ⇒ pas de flamme de NH <sub>3</sub> .

Fig.19. Tableau récapitulatif.

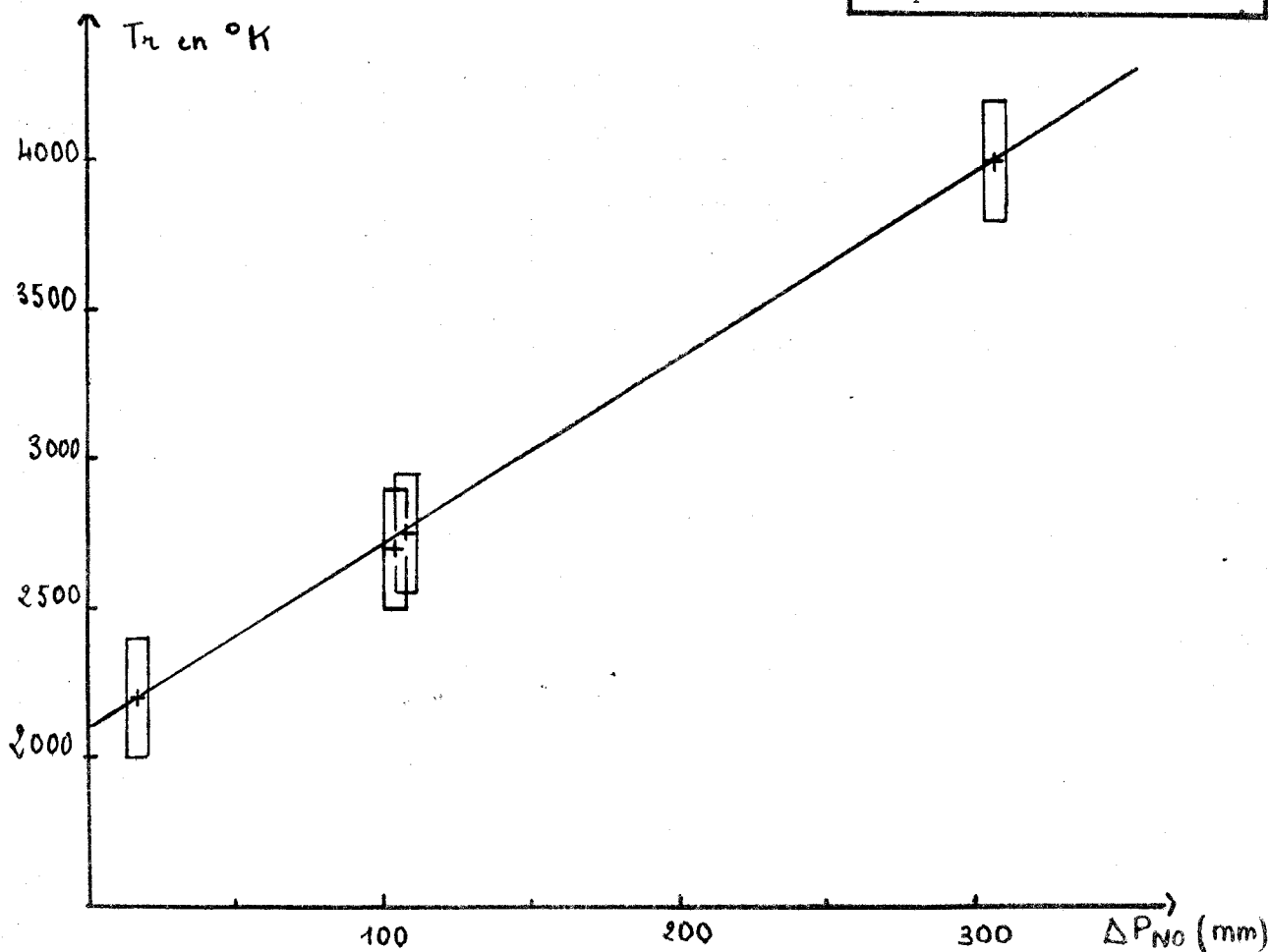


Fig.20. Variation de la température rotationnelle avec une quantité proportionnelle à la concentration en  $N^4(S)$ .



- On constate donc que la température de rotation  $T_r$  semble directement proportionnelle à la concentration en  $N(^4S)$  (fig. 20) dans le domaine de concentration que nous avons étudié.

- Pour une même concentration en atomes d'azote, les températures rotationnelles obtenues par les deux méthodes sont les mêmes, eu égard à la précision des mesures. (Fig. 20) .

- Dans le cas de la température vibrationnelle, tenter de tracer un graphe de ce type serait dépourvu de signification, la méthode de détermination employée ne donnant qu'un ordre de grandeur de cette valeur. On observe néanmoins que

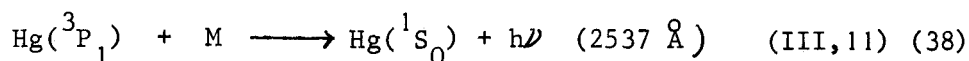
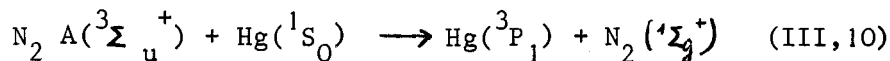
$$\left[ \begin{array}{l} T_v \text{ est toujours supérieur à } T_r : T_v > T_r \\ T_v \text{ comme } T_r \text{ croît avec la concentration en } N(^4S) \end{array} \right.$$

#### 7 - Introduction d'atomes de mercure.



Dans le but d'élucider le rôle éventuel que peut prendre l'azote triplet  $N_2(^3\Sigma_u^+)$  dans la formation de  $NH(^3\Pi)$  nous avons introduit la vapeur de mercure dans le milieu réactionnel.

Il se produit alors une réaction de transfert d'énergie entre l'azote triplet et le mercure selon :



De nombreuses expériences ont été faites pour différentes pressions en azote actif et conduisent toutes aux résultats suivants :

- Visuellement, l'emploi de vapeur de mercure ne semble présenter aucun effet sur la présence et sur l'intensité de la luminescence .

- Spectroscopiquement, l'émission de  $NH(T)$  est enregistrée. L'intensité du spectre de  $NH$  ne semble pas affectée par "l'extinction" des molécules d'azote triplet.

Malheureusement, le dosage des atomes d'azote n'a pu être effectué de façon valable dans ce cas précis. Le mercure formé par la réaction (III, 11) se dépose en effet sur les parois de la chambre réactionnelle et nuit à l'observation des luminescences de l'oxyde azotique. Dans ces conditions, la mesure d'une température de rotation perd tout intérêt.

## 8 - Interprétation.

a- Plusieurs observations s'imposent :

- Non détection d'atomes d'azote à l'état  $^4S$  dans la méthode de production d'azote triplet par trempe : aux preuves déjà signalées (21) s'ajoute celle de l'absence totale d'émission due à l'oxyde azotique. Rappelons que NO donne lieu en présence d'une quantité croissante de  $N(^4S)$ , à une succession de réactions chimiluminescentes (9)(10)(11).
- Par contre, la présence d'atomes d'azote dans la production d'azote triplet par transfert est prouvée par les observations visuelles et l'utilisation de la méthode de dosage à l'oxyde azotique ; la concentration en  $N(^4S)$  formé à partir d'une réaction secondaire à la réaction  $Ar^* + N_2 \longrightarrow N_2^* + Ar$  est variable mais n'est jamais négligeable.
- Il y a émission de NH dans la réaction acide azothydrique - azote activé, seulement si ce dernier contient des atomes d'azote à l'état ( $^4S$ ) ; aucune émission n'est observée dans le cas contraire.
- Le seul émetteur obtenu est le radical imine excité dans son état triplet :  $^3\pi$ , à l'exclusion de tout autre. L'observation de radicaux tels que  $NH_2$ ,  $NH(^1\pi)$  par H. GUENEBAUT (33) peut être due à l'emploi d'un processus différent d'activation de l'azote. Des effets analogues ont déjà été mis en évidence, notamment par C.A. WINKLER dans la réaction  $NH_3 - N_2$  actif (15).
- Les températures rotationnelles et vibrationnelles de  $NH(^3\pi)$  sont très différentes de la température mesurée de la flamme. On en conclut que  $NH(^3\pi)$  ne peut être formé à partir de processus uniquement thermiques et résulte aussi de réactions chimiques.
- La variation des températures rotationnelles et vibrationnelles de  $NH(T)$  avec la concentration en atomes d'azote  $^4S$  est à priori inattendue. En effet,

ces températures n'indiquant qu'une distribution d'énergie, on s'attendrait à obtenir, pour des concentrations croissantes en  $N(^4S)$  un spectre plus intense, les intensités relatives des raies spectrales restant inchangées. Ces faits n'étant pas vérifiés par l'expérience, on doit donc en déduire qu'au moins, la superposition de deux processus distincts intervient dans la formation de NH à l'état triplet  $^3\pi$ .

Lorsqu'on extrapole la courbe  $Tr = f(\Delta P_{NO})$ , on constate que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle :

$$Tr \longrightarrow 2100^\circ K \text{ quand } \Delta P_{NO} \longrightarrow 0 ;$$

or à  $\Delta P_{NO} = 0$  correspondent une concentration nulle en atomes d'azote et une température rotationnelle de NH(T) mesurable.

Ceci s'interprète de la façon suivante : les atomes d'azote ne sont pas les seuls responsables de l'émission du radical imine, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

- L'obtention du radical  $NH(^3\pi)$  dans la réaction acide azothydrique - azote actif ainsi que l'intensité des raies spectrales ne semblent pas altérées par "l'extinction" des molécules d'azote triplet par la vapeur de mercure.

La réaction d'excitation des atomes de mercure par l'azote triplet, a été souvent employée pour prouver la présence de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  dans l'azote actif ou des systèmes beaucoup plus complexes (38-a). D.H. STEDMAN, J.A. MEYER et D.W. SETSER ont montré que l'émission  $^3P_1 - ^1S_0$  du mercure peut être utilisée en vue du dosage des molécules d'azote à l'état triplet (38-a) confirmant ainsi que la réaction "d'extinction" de ces molécules est quantitative.

On peut donc en déduire que le constituant de l'azote actif - autre que  $N(^4S)$  - qui intervient dans la formation du radical imine  $NH(^3\pi)$  ne peut être l'azote triplet  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

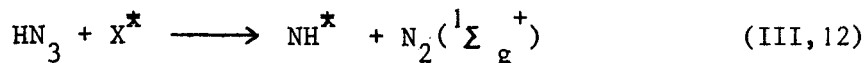
Il apparaît donc que :

- parmi les espèces chimiques qui prennent d'une manière certaine une part importante dans le processus réactionnel qui conditionnent le phénomène de luminescence, sont impliqués :

- le radical  $\text{NH}(^3 \pi)$
- les atomes d'azote à l'état  $^4\text{S}$
- un autre constituant de l'azote actif qui n'est pas l'azote triplet.

b- Compte tenu de ces déductions, on peut proposer le schéma réactionnel suivant (fig. 21)

1 - L'acte primaire pourrait consister en une dissociation thermique de la molécule d'acide azohydrique, l'énergie mise en jeu provenant des espèces excitées de l'azote actif :



C'est en effet le mécanisme le plus probable :

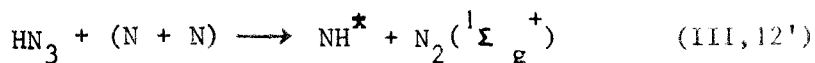
. Il tient compte de la structure de la molécule : la liaison  $\text{HN-N}_2$  est longue (1,25 Å) et de faible énergie :  $D(\text{HN-N}_2) = 5 \text{ Kcal/mole}$  (39).

. Il s'agit d'une molécule à formation fortement endothermique ( $\Delta H_F = 71 \text{ Kcal/mole}$ ) (39) qui ne peut donc coexister longtemps en présence d'entités hautement réactives telles que  $\text{N}(^4\text{S})$ ,  $\text{N}_2(^3\Sigma_u^+)$ ...

. Au point de vue spectroscopique, d'importantes émissions de  $\text{NH}$  ont été observées lors de la décomposition explosive de l'acide pur (7). L'excitation de l'acide azohydrique soumis à une onde de choc - processus qui permet la réalisation d'un équilibre thermique - conduit également à l'observation de ce seul radical (4).

Parmi les composants de l'azote actif qui peuvent intervenir dans la dissociation de l'acide azohydrique, notons :

- les atomes d'azote à l'état ( $^4\text{S}$ ), dont la recombinaison engendre un effet exothermique considérable ( $\sim 225 \text{ Kcal/mole}$ ) :



L'apparition du radical imine dans un état triplet au cours d'une réaction analogue ( $\text{H}$  atomique -  $\text{HN}_3$ ) a conduit H. GUENEBAUT à avancer - en vertu des

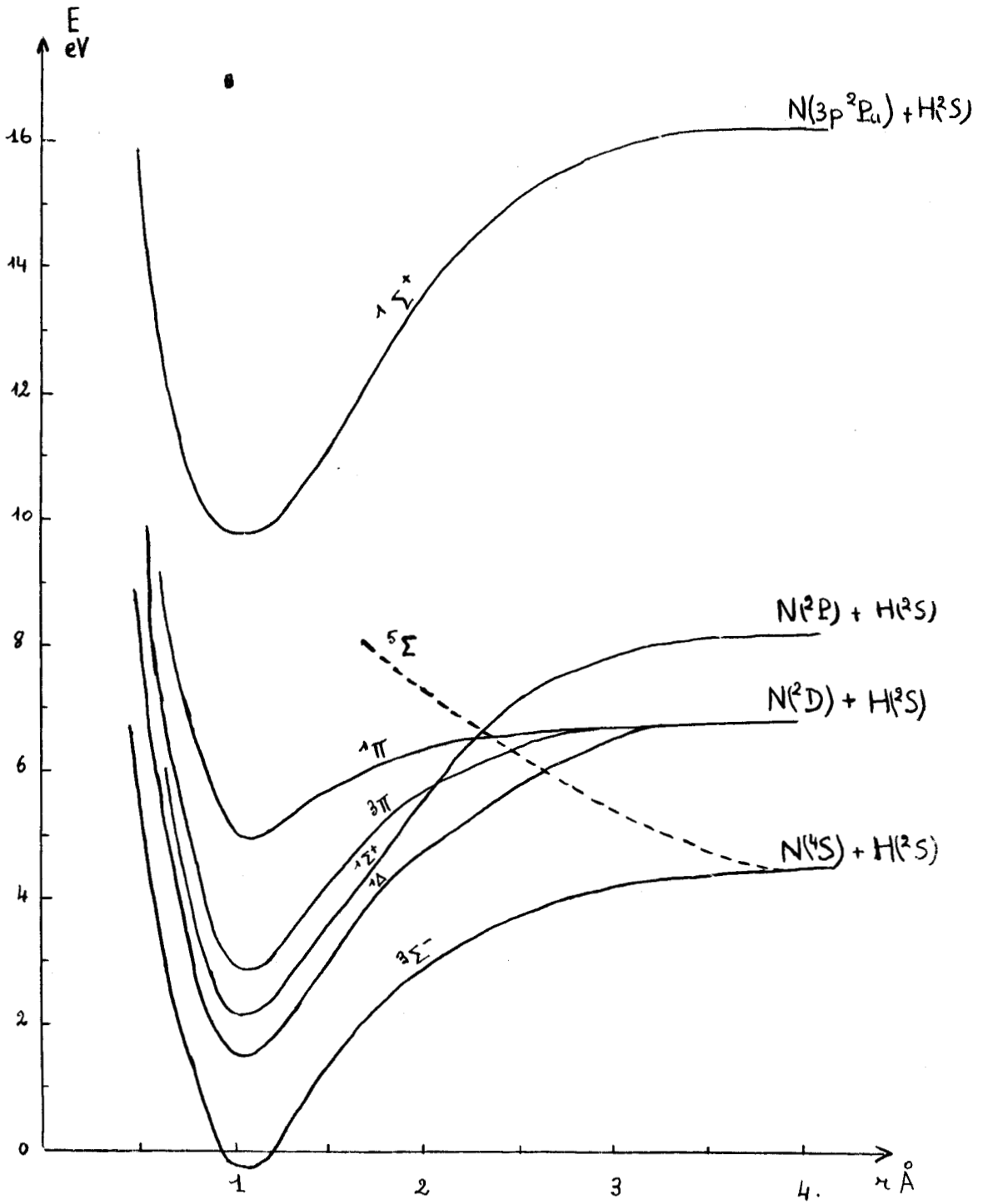
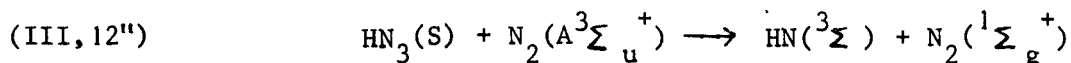


Fig.21. Courbes d'énergie potentielle du radical NH. (4)



règles de corrélation de spin - l'hypothèse d'un état triplet pour  $\text{HN}_3$ . Or une étude de photodécomposition a montré que l'acide azothydrique donne  $\text{NH}(^1\Delta)$  comme produit initial et donc que la molécule se trouve à l'état fondamental singulet (40). De plus, l'acide azothydrique n'est pas paramagnétique. Le radical  $\text{NH}(^3\pi)$  ne peut donc tirer son origine de cette réaction qui donne  $\text{NH}$  dans un état singulet, probablement hautement excité.

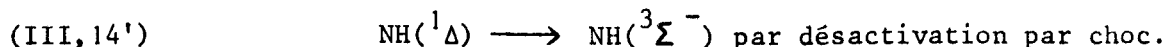
- les molécules d'azote excité, par exemple l'azote à l'état triplet. Dans ce cas, le radical  $\text{NH}$  peut être formé directement à l'état triplet, vraisemblablement l'état fondamental  $^3\Sigma$ . D'après les conclusions du paragraphe précédent, l'obtention du radical  $\text{NH}$  à l'état ( $^3\pi$ ) ne peut être invoquée.



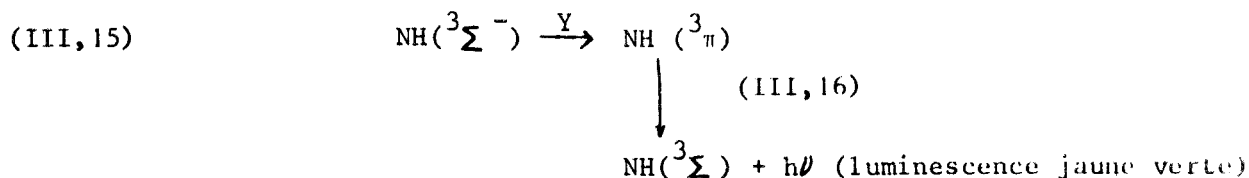
2 - Dans le cas où  $\text{NH}$  est formé à l'état singulet excité (réaction III, 12'), à la dissociation ferait suite une désactivation du radical vers l'état singulet  $^1\Delta$  de plus faible énergie.

(III, 13')  $\text{NH}(\text{S}^*) \longrightarrow \text{NH}(^1\Delta)$  au cours d'une transition non radiative. Aux pressions utilisées (3 à 6 mm) les processus de désactivation par collision prédominent, ce qui pourrait expliquer la non-observation de la transition  $^1\pi - ^1\Delta$ .

3 - Le passage à l'état triplet se ferait au cours de l'étape suivante :



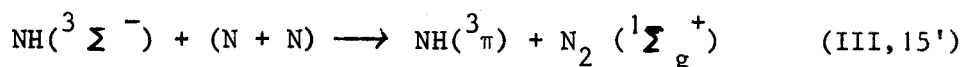
4 - Le radical  $\text{NH}$  à l'état fondamental serait alors excité à l'état  $^3\pi$ , à partir duquel il émettrait :



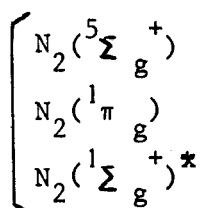
Une telle transition triplet-triplet a déjà été observée en absorption par G. HERZBERG (41) au cours de la photolyse par éclairs du diazométhane en phase gaz. Elle a été attribuée à la transition  ${}^3\Sigma_g^- - {}^3\Sigma_u^-$  du radical  $\text{CH}_2$ . Rappelons que le diazométhane et le radical méthylène présentent de grandes analogies avec l'acide azothydrique et le radical imine - respectivement. Les deux molécules ont des structures électroniques semblables et leur état fondamental est singulet ; les deux radicaux sont isoélectroniques et ont un état fondamental triplet.

Pour cette réaction (III,15), nous avons invoqué deux processus:

- passage à l'état ( ${}^3\pi$ ) sous l'effet exothermique de la recombinaison des atomes d'azote :



- intervention d'un constituant de l'azote actif - autre que l'azote triplet  $\text{N}_2({}^3\Sigma_u^+)$ . Les molécules qui peuvent être impliquées dans des réactions sont (chap. II) :

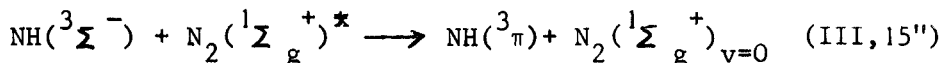


D'après le principe de conservation du spin, la molécule d'azote doit être à l'état singulet, ce qui exclut  $\text{N}_2({}^5\Sigma_g^+)$ . De plus, il est difficile d'admettre que des molécules telles que  $\text{N}_2({}^5\Sigma_g^+)$  et  $\text{N}_2({}^1\pi_g)$  soient responsables de l'excitation de  $\text{NH}({}^3\pi)$  alors qu'elles peuvent fournir des énergies bien supérieures.

Il semble donc que les responsables de l'excitation soient les molécules  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)^*$ . Leur existence dans l'azote actif et leur réactivité ont été démontrées (15)(23)(42). L'azote à l'état fondamental vibrationnellement excité a souvent été impliqué dans des réactions de transfert d'énergie (18). Par exemple, les émissions infra-rouge de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  en présence d'azote actif ont été attribuées à l'excitation vibrationnelle de ces molécules par transfert d'énergie avec  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)^*$  (43).

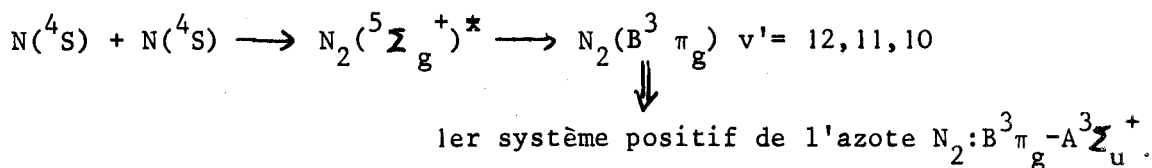
F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE (43c) ont d'ailleurs suggéré que l'inversion de population de CO ou CO<sub>2</sub> par l'azote actif pouvait être utilisée comme source laser, ce qui a été prouvé ensuite par différents auteurs (18).

Dans le cas de la réaction HN<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> actif, l'excitation de NH à l'état <sup>3</sup>π ferait également intervenir un transfert d'énergie avec N<sup>2</sup>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> :



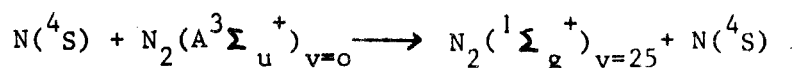
D'un point de vue énergétique, il faut environ 3,7 eV pour exciter le radical NH de l'état fondamental à l'état <sup>3</sup>π, ce qui fait intervenir les niveaux v ≫ 14 de l'azote (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>).

L'existence, dans l'azote actif, d'azote (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) excité dans des niveaux v ≫ 14 est très vraisemblable. Il a été montré que cette molécule excitée peut être formée par l'intermédiaire de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH (18) :



Compte tenu de la forme des courbes d'énergie potentielle de N<sub>2</sub>(fig. 8) et du principe de Franck-Condon, l'azote à l'état N<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> est alors obtenue dans des niveaux v ≤ 24.

E.P. LEWIS (44) a également suggéré que N<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) peut être formé dans la post-luminescence jaune, dans le niveau vibrationnel v = 25 par échange atome-atome :



Cette même molécule a déjà été invoquée par exemple pour expliquer la formation du radical CH<sub>3</sub>N dans la photodécomposition de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (45).

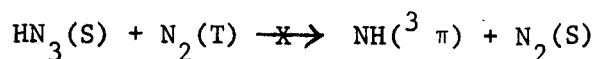
Il est intéressant de noter que la molécule N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> est très probablement absente dans la méthode de production d'azote triplet par trempe de l'azote actif. On peut en effet avancer qu'en première approximation, les molécules d'azote à l'état fondamental sont en équilibre de BOLTZMANN ; par conséquent la probabilité de peuplement de niveaux vibrationnels élevés devient très faible pour des températures voisines de celle de l'azote liquide.



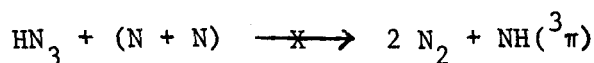
IV CONCLUSION.

La présente étude a donc montré que :

-contrairement aux hypothèses de D.H. STEDMAN et D.W. SETSER , la molécule d'azote excitée dans son premier état triplet  $^3\Sigma_u^+$  ne paraît pas être responsable de la formation du radical  $\text{NH}(^3\Pi)$  dans la réaction azote activé - acide azothydrique :



- il ne semble pas que l'on puisse invoquer une décomposition de l'acide azothydrique, sous l'influence de la recombinaison d'espèces excitées, donnant directement le radical  $\text{NH}$  à l'état triplet :



comme l'a préconisé H.GUENEBAUT. L'acide azothydrique étant dans un état singulet, sa dissociation doit donner  $\text{NH}$  à l'état singulet.

- L'étude des températures rotationnelles et vibrationnelles du système  $^3\Pi - ^3\Sigma$  de  $\text{NH}(0,0)$  a montré que la formation du radical imine à l'état ( $^3\Pi$ ) dans la réaction  $\text{N}_2$  actif -  $\text{HN}_3$  semble faire intervenir deux mécanismes ; l'un mettrait en jeu les atomes d'azote à l'état ( $^4\text{S}$ ) , l'autre, une molécule excitée, probablement  $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+)^*$  . L'azote triplet, s'il est impliqué, ne peut réagir qu'au cours de la dissociation de l'acide azothydrique ; dans ce cas, le radical imine obtenu serait à l'état fondamental.

Ces résultats appellent de nombreux développements :

1 - Une étude cinétique de l'évolution de la luminescence de  $\text{NH}$  en fonction du temps permettrait de compléter le schéma réactionnel proposé.

2 - Il serait également intéressant de préciser le rôle que prennent les trois espèces excitées de l'azote actif dans la réaction et dans ce but, d'obtenir ces constituants de façon sélective ou prépondérante.

Diverses méthodes ont déjà fait l'objet de publications. Par exemple, l'emploi de laine de verre (29-a) provoque l'arrêt de toutes les entités excitées de l'azote, sauf les atomes. Le protoxyde d'azote  $N_2O$  désactive l'azote vibrationnellement excité (42-a) et l'azote triplet (36) mais ne présente aucune action sur les atomes (42-a). Ces derniers seraient éliminés par passage de l'azote actif sur des catalyseurs de recombinaison au cuivre ou au cobalt (46-a). Récemment YOUNG (46-b) signale la formation d'azote triplet (détectée par les bandes de Vegard - Kaplan) en l'absence d'atomes, lorsqu'un courant d'azote très pur est soumis à une décharge de type "Tesla".

3 - Nous avons montré que la réaction  $N_2$  actif. /  $HN_3$  faisait surtout intervenir des processus non radiatifs, qui ne peuvent évidemment être étudiés par spectroscopie optique. Une étude analytique de la réaction pourrait fournir des renseignements précieux sur ces phénomènes. Par exemple, le dosage des molécules d'azote triplet avant et après réaction permettrait de vérifier l'hypothèse de l'intervention de cette molécule dans la dissociation de l'acide azothydrique.

C'est ce que nous nous proposons de réaliser dans la suite de ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. MAVRODINEANU - H. BOITEUX - Flame Spectroscopy (John Wiley and Sons, Inc, New York. London. Sydney).
- 2 - M. CHARTON - Thèse Paris (1959).
- 3 - G. HERZBERG - Molecular spectra and molecular structure. Vol I. Spectra of diatomic molecules (D. Van Nostrand et Co, New York, 1959) .
- 4 - P. GOUDMAND - Thèse Paris (1965) n° C.N.R.S. 5478 .
- 5 - FUNKE - Z. Physik, 1935, 96, 987 et 1936, 101, 104 .
- 6 - F.C. FEHSENFELD - K.M. EVANSON - H.P. BROIDA - N.B.S. report, 8701, 1964 .
- 7 - H. GUENEBAUT - Bull. Soc. Chim. 1959, 962 .
- 8 - a) DENNIS et ISHAM - J. Am. chem. soc. 1907, 29, 18 .  
b) P. GUNTHER - R. MEYER - F. MULLER - Sjköld. - Z. Phys. Chem., 1935, A 175, 154 .
- 9 - M.L. SPEALMAN - W.H. RODEBUSH - J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1474 .
- 10 - G.B. KISTIAKOWSKY - G.G. VOLPI - J. Chem. phys., 1957, 27, 1141 .
- 11 - F. KAUFMAN - J.R. KELSO - J. Chem. Phys., 1957, 27, 1209 .
- 12 - R. KELLY - C.A. WINKLER - Can. J. Chem., 1959, 37, 62 .
- 13 - A.A. WESTENBERG - N. DE HAAS - J. Chem. Phys., 1964, 40, 3087 .
- 14 - H.V. WEYSSENHOFF - M. PATAPOFF - J. Phys. chem., 1965, 69, 1756 .
- 15 - A.N. WRIGHT - R.L. NELSON - C.A. WINKLER - Can. J. Chem., 1962, 40, 1082 .
- 16 - W.R. BRODE - Chem. Spectroscopy, 2è ed., John Wiley and Sons, London, 1956 .
- 17 - FABRY et BUISSON - Rev. Opt. Th. et Inst., 1924, 3, 27 .
- 18 - A.N. WRIGHT - C.A. WINKLER - Active nitrogen - Chap. I (Ed. E.M. LOEBL, Academic Press, N.Y. 1968) .
- 19 - E.P. LEWIS - Astrophy. J., 1900, 12, 8 .
- 20 - a) H.P. SPONER - Z. Phys., 1925, 34, 622 .  
b) S.K. MITRA - Active nitrogen, A new theory, Indian association for cultivation of Sciences, Calcutta, 1945 .

- 21 - G. DESSAUX - Thèse Paris, 1968, n° A.D.2829 .
- 22 - R.A. YOUNG - K.C. CLARK - J.Chem.Phys., 1960,32,607 .
- 23 - G.G. MANELLA - Chem.Rev., 1963,63,1 .
- 24 - O.GOLDENBERG - B.G.BILIS - N.P.CARLETON - J.Opt.Soc.Am., 1961,51,126 .
- 25 - J.M.ANDERSON - J.N.BARRY - Proc.Phys.Soc.London, 1961,78,1227 .
- 26 - W.R. BRENNEM - J.Chem.Phys. 1966,44,1793 .
- 27 - a) I.M.CAMPBELL - B.A. THRUSH - Chem.Comm., 1967,932 .  
b) T.WENTIK - L.ISAACSON - J.Chem.Phys., 1967,46 ,822 .
- 28 - H.B.DUNFORD - J.Phys.Chem.,1963,67,258 .
- 29 - a) R.A.YOUNG - R.L.SHARPLESS - J.Chem.Phys.,1963,39,1071 .  
b) J.E. MORGAN - H.I.SCHIFF - J.Chem.Phys.,1963,38,1495 .  
c) K.H.WELGE - J.Chem.Phys.,1966,45,166 .  
d) E.M.LEVY - C.A.WINKLER - Can.J.Chem.,1962,40,686 .
- 30 - a) G.C.FREEMAN, L.F.PHILLIPS - J.Phys.Chem.,1964,68,362 .  
b) D.I.WALTON - M.J.MAC EWAN - L.F.PHILLIPS - Can.J.Chem.,1965,43,3095 .
- 31 - D.H.STEDMAN - D.W.SETSER - Chem.Phys.Lett., 1968,2,542 .
- 32 - K.STEWART - Trans.Faraday Soc., 1945,41,663 .
- 33 - H. GUENEBAUT - C.R.Acad.Sc.Paris, 1959,249,2778 .
- 34 - F.O.RICE - M.J.FREAMO - J.Am.Chem.Soc., 1951,73,5529 .
- 35 - H. GUENEBAUT - L.LATOUR - J.Chem.Phys.,1962,59,970 .
- 36 - D.H. STEDMAN - D.W.SETSER - J.A. MEYER - J.Am.Chem.Soc.,1968,90,6856.
- 37 - G.PANNETIER - H. GUENEBAUT - A.G. GAYDON - C.R.Acad.Sci.Paris, 1958,246,88 .
- 38 - a) D.H. STEDMAN - J.A. MEYER - D.W. SETSER - J.Chem.Phys.,1968,48,4320 .  
b) C.H.DUGAN - Can.J.Chem.,1969,47,2314 .
- 39 - B.L.EVANS - A.D.YOFFE - P.GRAY - Chem.Rev.,1959,59,515 .

- 40 - R.G.W. NORRISH - The study of energy transfer in atoms and molecules by photochemical methods and discussion by G.HERZBERG .  
Inst.Intern.Chim.Solvay. Conseil.Chim.12,99-166 Discussion 167-82 (1962) .
- 41 - a) G.HERZBERG - Proc.Roy.Soc.London, 1961,A 262 ,291 .  
b) G.HERZBERG - J.SHOOSMITH - Nature, 1959,183,1891 .
- 42 - a) F.KAUFMAN - J.R.KELSO - J.Chem.Phys. 1958,28,510 .  
b) K.DRESSLER - J.Chem.Phys.,1959,30,1621 .  
c) S.N.FONER - R.L.HUDSON - J.Chem.Phys.,1962,37,1662 .
- 43 - a) R.ABOUAF et F. LEGAY - J.Chim.Phys.,1966,63,1393 .  
b) R.JOECKLE - M.PEYRON - C.R. Acad.Sci.Paris, 1965,261,1819 .  
c) F.LEGAY - N.LEGAY - SOMMAIRE - C.R.Acad.Sci.Paris, 1964,259,99 .
- 44 - R.A. YOUNG - Can.J.Chem.,1966,44,1171 .
- 45 - C.I.CURRIE - B.DE B.DARWENT - Can.J.Chem.,1963,41,1552 .
- 46 - a) E.M. LEVY - C.A. WINKLER - Can.J.Chem.,1962,40,686 .  
b) R.A.YOUNG - G.A. ST JOHN - J.Chem.Phys. 1968,48,895 .
-

## TABLE DES MATIERES

---

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I : NOTIONS THEORIQUES</u>	3-14
I. Définition spectroscopique de la température	3
1 - Systèmes gazeux en équilibre	
2 - Systèmes réactionnels	
II - Structure rotationnelle des molécules diatomiques	5
1 - Terme rotationnel	
2 - Branches d'une bande	
III - Détermination des températures rotationnelles et vibrationnelles	8
1 - Loi de distribution de Maxwell-Boltzmann	8
2 - Intensité d'une raie - Coefficient d'Einstein	9
3 - Calcul de la température rotationnelle	10
4 - Calcul de la température vibrationnelle	13
<u>CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ; DESCRIPTION ET PRINCIPE</u>	15-27
I - Dispositif d'excitation électronique des composés gazeux	15
II - Chambres réactionnelles et dispositifs annexes pour l'étude de la chimiluminescence de NH	15
III - Produits chimiques	17
1 - Gaz commerciaux	
2 - Préparation de l'acide azohydrique	

IV - Dispositif de dosage des atomes d'azote :	
Description et principe	19
1 - Principe	
2 - Réalisation pratique	
3 - Les autres méthodes. Avantages et limites de la méthode à l'oxyde azotique	
V - Spectrographes	23
VI - Photométrie photographique	24-27
1 - Loi du noircissement	
2 - Détermination du $\log_{10} E$	
3 - Mesure des intensités	
 <u>CHAPITRE III - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DE L'AZOTE ACTIVE</u> <u>SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE</u>	
I - Nature de l'azote actif	28-34
1 - Généralités	28
2 - Différentes espèces constituant l'azote actif: durée de vie et réactivité	29
3 - Méthodes d'obtention sélective d'azote triplet	31
. Procédé par trempe	
. Procédé par transfert	
II - Rappel des travaux antérieurs	34
III - Résultats expérimentaux	35-57
1 - Observations générales	35
2 - Observations spectroscopiques	37
3 - Mesures de températures rotationnelles	38
4 - Considérations sur les spectres obtenus et les valeurs des températures observées	43

5 - Dosage des atomes d'azote	44
6 - Influence de la concentration en $N(4S)$ sur les températures rotationnelles et vibrationnelles	45
7 - Introduction d'atomes de mercure	49
8 - Interprétation	50
IV - <u>CONCLUSION.</u>	57
BIBLIOGRAPHIE	59

