

50376
1973
88

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Mention Chimie structurale

par

Bernard DELATTRE

Maître ès Sciences



ACTION DES ULTRASONS SUR LES PROCESSUS CHIMIQUES:

OXYDATION DE KI A BASSE FREQUENCE

Soutenue le 9 Juillet 1973, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT

Président

M. LUCQUIN

Examineurs

G. NOWOGROCKI

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de Biologie Maritime
et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|-----|----------------------|---------------------------------------|
| M. | BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. | BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Générale |
| M. | BECART Maurice | Physique |
| M. | BIAYS Pierre | Géographie |
| M. | BLOCH Vincent | Psychophysiologie |
| M. | BONNEMAN Pierre | Chimie et Physico-chimie Industrielle |
| M. | BONTE Antoine | Géologie Appliquée |
| M. | BOUGHON Pierre | Mathématiques |
| M. | BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. | CAPET Marcel-Francis | Institut de Préparation aux Affaires |
| M. | CELET Paul | Géologie |
| M. | CONSTANT Eugène | Physique Industrielle-Electronique |
| M. | CORSIN Pierre | Paléobotanique |
| M. | DECUYPER Marcel | Mathématiques Générales |
| M. | DEFRETIN René | Biologie Marine |
| M. | DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. | DURCHON Maurice | Zoologie Générale et Appliquée |
| M. | FAURE Robert | Mécanique |
| M. | FOURET René | Physique |
| M. | GABILLARD Robert | Radio-Electricité-Electronique |
| M. | GEHU Jean-Marie | Institut Agricole |
| M. | GLACET Charles | Chimie Organique |
| M. | GONTIER Gérard | Mécanique |
| M. | GUILLAUME Jean | Biologie Végétale |
| M. | HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. | JOLY Robert | Biologie (Amiens) |
| Mme | LENOBLE Jacqueline | Physique Expérimentale |
| M. | LOMBARD Jacques | Sociologie |

| | | |
|-----|-----------------------|--------------------|
| M. | MONTARIOL Frédéric | Chimie Appliquée |
| M. | MONTREUIL Jean | Chimie Biologique |
| M. | POUZET Pierre | Informatique |
| Mme | SCHWARTZ Marie-Hélène | Analyse Supérieure |
| M. | TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. | TRIDOT Gabriel | Chimie |
| M. | VAILLANT Jean | Mathématiques |
| M. | VIDAL Pierre | Automatique |
| M. | VIVIER Emile | Biologie Animale |
| M. | WERTHEIMER Raymond | Physique |
| M. | ZEYTOUNIAN Radyadour | Mathématiques |

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

| | | |
|----|----------------|-------------------------------|
| M. | BOUISSET Simon | Physiologie Animale |
| M. | DELHAYE Michel | Chimie |
| M. | FLATRES Pierre | Géographie |
| M. | LEBRUN André | Electronique |
| M. | LINDER Robert | Botanique |
| M. | LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. | PARREAU Michel | Mathématiques Appliquées |
| M. | PRUDHOMME Rémy | Droit et Sciences Economiques |
| M. | SCHILTZ René | Physique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|-----|----------------------|-----------------|
| M. | BELLET Jean | Physique |
| M. | BILLARD Jean | Physique |
| M. | BODARD Marcel | Botanique |
| M. | BOILLET Pierre | Physique |
| M. | DERCOURT Jean-Michel | Géologie |
| M. | DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. | GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. | GRUSON Laurent | Mathématiques |
| M. | GUILBAULT Pierre | Biologie |
| M. | LACOSTE Louis | Biologie |
| M. | LANDAIS Jean | Chimie |
| M. | LEHMANN Daniel | Mathématiques |
| Mme | LEHMANN Josiane | Mathématiques |
| M. | LOUCHEUX Claude | Chimie |
| M. | MAES Serge | Physique |
| Mle | MARQUET Simone | Mathématiques |
| M. | MONTEL Marc | Physique |
| M. | MONTUELLE Bernard | I. U. T. Lille |
| M. | PANET Marius | I. E. E. A. |
| M. | PROUVOST Jean | Minéralogie. |

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

| | | |
|----|---------------------|----------------------|
| M. | ADAM Michel | Economie Politique |
| M. | ANDRE Charles | Sciences Economiques |
| M. | ANGRAND Jean-Pierre | Géographie |
| M. | ANTOINE Philippe | Mathématiques |
| M. | AUBIN Thierry | Mathématiques |
| M. | BART André | Biologie |

| | | |
|-----|------------------------|-----------------------------------|
| M. | BEGUIN Paul | Mécanique des Fluides |
| M. | BKUCHE Rudolphe | Mathématiques |
| M. | BOILLY Bénoni | Biologie |
| M. | BONNEMAIN Jean-Louis | Biologie Végétale |
| M. | BONNOT Ernest | Biologie Végétale |
| M. | BOSQ Denis | Mathématiques |
| M. | BRIDOUX Michel | Chimie |
| M. | BRUYELLE Pierre | Géographie et Aménagement Spatial |
| M. | CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. | CARREZ Christian | I.E.E.A. |
| M. | CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. | CORTOIS Jean | Physique |
| M. | COULON Jean | I.E.E.A. |
| M. | DEBOURSE Jean-Pierre | Sciences Economiques et Sociales |
| M. | DEBRABANT Pierre | Sciences Appliquées |
| M. | DELAUNAY Jean-Claude | Sciences Economiques et Sociales |
| M. | DEPREZ Gilbert | Physique (I.U.T.) |
| M. | DERIEUX Jean-Claude | Biologie (I.U.T.) |
| M. | DOUKHAN Jean-Claude | Physique |
| M. | DRIEUX Baudouin | I.E.E.A. |
| M. | DYMENT Arthur | Mathématiques |
| M. | ESCAIG Bertrand | Physique |
| Mme | EVARD Micheline | Chimie (I.U.T.) |
| M. | FONTAINE Jacques | Génie Electrique |
| M. | FONTAINE Jacques-Marie | I.U.T. Lille |
| M. | FOURNET Bernard | I.U.T. |
| M. | FROELICH Daniel | Sciences Appliquées |
| M. | GAMBLIN André | Géographie |
| M. | GOBLOT Rémi | Mathématiques |
| M. | GOSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. | GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. | GUILLAUME Henri | Sciences Economiques et Sociales |
| M. | HERMAN Maurice | Physique |
| M. | JOURNEL Gérard | Sciences Appliquées |
| Mle | KOSMANN Yvette | Mathématiques |
| M. | KREMBEL Jean | Chimie |
| M. | LABLACHE COMBIER Alain | Chimie |
| M. | LAURENT François | Automatique |
| M. | LAVAGNE Pierre | Sciences Economiques et Sociales |
| Mle | LEGRAND Denise | Mathématiques |
| Mle | LEGRAND Solange | Mathématiques |
| M. | LENTACKER Firmin | Géographie et Aménagement Spatial |
| M. | LEROY Jean-Marie | Chimie (E.N.S.C.L.) |
| M. | LEROY Yves | Electronique |
| M. | LHENAFF René | Géographie |
| M. | LOCQUENEUX Robert | Physique |
| M. | LOUAGE Francis | Sciences Appliquées |
| M. | LOUCHET Pierre | C.U.E.E.P. |
| M. | MAHIEU Jean-Marie | Physique (I.U.T.) |
| Mme | MAILLET Monique | Sciences Economiques |
| M. | MAIZIERES Christian | I.E.E.A. |
| M. | MALAUSSENA Jean-Louis | Sciences Economiques et Sociales |
| M. | MERIAUX Emile | Sciences de la Terre |
| M. | MESSELYN Jean | Physique |
| M. | MIGEON Michel | Chimie (Sciences Appliquées) |
| M. | NICOLE Jacques | Chimie (E.N.S.C.L.) |
| M. | PAQUET Jacques | Sciences Appliquées |
| M. | PARSY Fernand | Mathématiques |

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| M. PECQUE Marcel | Chimie |
| M. PERROT Pierre | Chimie |
| M. PERTUZON Emile | Biologie |
| M. PONSOLLE Louis | Chimie (Valenciennes) |
| M. POVY Jean-Claude | Sciences Appliquées |
| M. RACZY Ladislas | Physique |
| Mme RENVERSEZ Françoise | Sciences Economiques et Sociales |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. ROY Jean-Claude | Biologie |
| M. SALMER Georges | Radio Electricité Electronique |
| M. SEGUIER Guy | Electronique |
| M. SIMON Michel | Psychologie |
| M. SLIWA Henri | Chimie |
| M. SMET Pierre | Physique |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| Mlle SPIK Geneviève | Chimie Biologique |
| M. THERY Pierre | Calais |
| M. TOULOTTE Jean-Marc | Sciences Appliquées |
| M. TREANTON Jean-René | Sciences Economiques et Sociales |
| M. VANDORPE Bernard | Chimie Physique |
| M. VILETTE Michel | Génie Mécanique |
| M. WATERLOT Michel | Géologie |
| M. WERNER Georges | Informatique (I. U. T.) |
| Mme ZINN JUSTIN Nicole | Mathématiques |

A MONSIEUR GABRIEL TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MONSIEUR GUY NOWOGROCKI

Maître de Conférences à l'Université de Picardie

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous remercions notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a bien voulu examiner ce travail et faire partie de la commission d'étude de cette thèse. Nous lui présentons l'expression de notre profond respect.

Nous adressons nos très sincères remerciements à Monsieur G. NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Madame LEMAN, Messieurs GASPARD, BENOIT, WILMART ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'ils en soient remerciés.

Nous garderons le meilleur souvenir de tous nos camarades et du personnel technique. Qu'ils trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler avec eux.

PLAN DU TRAVAIL

CHAPITRE I: ETUDE DE LA CAVITATION

I - Etude théorique

A - La théorie Ballo-électrique

B - La théorie dynamique de la cavitation

II - Paramètres influant sur la cavitation

A - Influence de la fréquence

B - Influence de la nature de l'onde ultrasonore

C - Influence de la température

D - Influence de la pression

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Production des ultrasons

B - La cellule de sonolyse

C - Saturation des solutions par les gaz

D - Choix d'une réaction et d'une méthode de dosage

E - Reproductibilité et précision des mesures

CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Puissance acoustique absorbée - Etablissement d'une courbe d'étalonnage

B - Influence de la puissance sur la réaction sonolytique

C - Nature du gaz de cavitation

D - Cinétique de la formation de I_3^-

1) Oxydation de KI en fonction du temps de sonolyse

2) Mise en évidence de radicaux OH° et de peroxyde d'hydrogène

3) Etude de l'influence du pH: a) sous oxygène

b) sous argon

c) sous hydrogène

4) Influence de la concentration de réactif sur la vitesse

a) oxygène

b) argon

c) hydrogène

CHAPITRE IV: DISCUSSION DES RESULTATS, ESSAI D'INTERPRETATION

- A - Production des radicaux libres
- B - Ultrasonation de l'eau
- C - Ultrasonation des solutions de KI sous argon
- D - Ultrasonation des solutions de KI sous oxygène
- E - Ultrasonation des solutions de KI sous hydrogène
- F - Remarques

CHAPITRE V: INFLUENCE CATALYTIQUE DE OsO₄

CONCLUSION

Les sonolyses ou réactions sonolytiques sont les réactions provoquées par l'action des vibrations mécaniques du milieu. Dans la pratique, cet effet ne devient perceptible que par l'utilisation des ultrasons, c'est à dire des vibrations de fréquence supérieure à 16 KHz (non perceptibles à l'oreille humaine).

Il semble que les premières recherches datent du début du XXème siècle mais elles ne se développèrent que lorsqu'on sut engendrer des ultrasons de fréquence élevée à une puissance suffisante.

Depuis environ 30 ans, de très nombreuses réactions sonochimiques ont été étudiées. Elles peuvent être attribuées soit:

- A un effet mécanique: par leur puissance et leur fréquence les ultrasons peuvent provoquer l'émulsion ou la coagulation de certains composés. Ils sont aussi utilisés pour la destruction des organismes cellulaires par rupture de la membrane.

- A un effet chimique: polymérisation, dépolymérisation, oxydations, réductions, etc...

C'est ce second effet que nous étudierons dans le présent travail. Il faut d'ailleurs remarquer dans toute la littérature publiée jusqu'à ce jour, à propos de la sonolyse des solutions aqueuses, un nombre élevé d'incohérences et de contradictions. Elles peuvent être attribuées, d'une part à la complexité des phénomènes physiques mis en jeu, et d'autre part à la difficulté de lier les phénomènes chimiques aux actes physiques qui les engendrent.

Il semble donc que la condition indispensable à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu soit la connaissance des divers paramètres, étudiés systématiquement du point de vue de leur influence mutuelle et en rapport avec leurs conséquences chimiques.

Divers auteurs, notamment HAISSINSKY (1, 2, 3, 4, 5), PRUDHOMME et GRABAR (6, 7, 8), SHICK (10) LINDSTROM (11), DOGNON (12, 13), BUSNEL (14,15), WEISSLER (16, 17) ont travaillé dans ce sens, mais leurs résultats, s'ils sont encourageants, sont loin d'épuiser le problème.

Il était donc dans notre intention en entreprenant cette étude, d'essayer de mettre en évidence le mécanisme de cette action sonolytique et les réactions qu'elle occasionne sur un soluté.

Nous ne pouvons bien sûr résoudre les divers aspects de ce problème complexe, mais nous avons essayé d'opérer dans des conditions suffisamment simples pour que certains paramètres primordiaux tels que la puissance acoustique, le type d'ondes, la température, le positionnement du dispositif soient aisément reproductibles. C'est là un point de vue assez important que beaucoup d'auteurs ont négligé.

Avant d'exposer les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale il nous faut tout d'abord rappeler brièvement les diverses théories de la sonochimie et en particulier mettre l'accent sur le phénomène très particulier créé par l'ultrasonation des solutions: la cavitation.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA CAVITATION

I - ETUDE THEORIQUE

La cavitation est la formation de bulles microscopiques au sein d'un liquide quand il est soumis à d'intenses vibrations mécaniques. Ces bulles, ou cavités, ont été observées autour des hélices de bateaux et dans les turbines hydroélectriques; on leur attribue la responsabilité de la corrosion des métaux de ces organes.

Une cavitation intense peut être créée dans un liquide par un générateur d'ultrasons: à 20 Kilohertz, on observe autour de la source ultrasonore une "comète" de petites bulles semblable à un brouillard. Certaines sont de taille visible, elles vibrent et croissent dans le champ ultrasonore jusqu'à une dimension de résonance où leur pulsation est maximale: on les appelle "bulles pulsantes"; elles se détruisent en venant crever à la surface du liquide (dégazage par ultrasonation).

L'onde acoustique sinusoïdale est semblable à la vibration d'un piston de part et d'autre de sa position d'équilibre; en conséquence, chaque point du milieu est soumis à des pressions et dépressions alternatives d'amplitude assez élevée.

Pour donner un ordre de grandeur, pour une fréquence de 20 KHz (que nous utiliserons dans la suite de l'étude) et une puissance de 10 W/cm^2 (puissance moyenne par rapport à celle utilisée par la suite), dans le cas de l'eau partiellement dégazée, l'amplitude de pression est de 5,4 atmosphères et l'accélération de 4660 g.

La cavitation est un trait caractéristique de toute réaction sonolytique. Quel est le mécanisme de ces réactions ou en d'autres mots comment une énergie mécanique peut-elle être convertie en énergie chimique?

A ce stade beaucoup d'hypothèses apparaissent dans la littérature. Deux théories fondamentales tentant d'expliquer le mécanisme au niveau de la cavité doivent retenir notre attention.

A - LA THEORIE BALLO-ELECTRIQUE

Il est intéressant de rappeler que des résultats identiques sont obtenus dans la radiolyse de l'eau qui consiste en l'induction de deux réactions primaires simultanées conduisant à la formation de radicaux libres H° et OH° et des molécules H_2O_2 et H_2 . Des analogies existent donc entre la radiochimie et la sonolyse.

Ceci n'est pas étonnant quand on se rappelle la théorie de FRENKEL (40) des microdécharges électriques dans les bulles de cavitation. Cet auteur postule que des ruptures dans la continuité du milieu liquide quand la pression décroît conduisent à la formation, non de cavités sphériques, mais de cavités lenticulaires.

Cette cavité lenticulaire est convertie en cavité sphérique par la formation de vapeur et la pénétration du gaz. Des charges de signe opposé apparaissant sur les parois de la cavité sont alors supposées donner naissance à une microdécharge. C'est cette décharge, ou plus exactement ce plasma miniature, qui est considéré comme étant la cause de la formation des radicaux et de l'effet de "sonoluminescence".

La théorie Balloélectrique a permis d'expliquer beaucoup de faits expérimentaux, cependant il ne fait aucun doute que les processus se déroulant sont plus complexes encore.

B - LA THEORIE DYNAMIQUE DE LA CAVITATION

Tout d'abord dans la phase de diminution de pression, la cavité grossit et passe d'un diamètre de quelques dixièmes de microns à un diamètre cent fois plus élevé qu'elle atteint au maximum de l'amplitude négative de pression.

Durant cette période, la vapeur du liquide et les gaz dissous

diffusent dans la cavité au départ "vide". ROZENBERG (19) a montré qu'une bulle de cavitation accumule de l'énergie durant un intervalle de temps de l'ordre de la période d'oscillation et l'expulse en un instant quand la cavité implose adiabatiquement (la cavitation serait à cet égard un mécanisme unique de concentration de l'énergie).

Il semble probable que cette énergie accumulée conduit à l'émission de quanta de lumière et à la dissociation de l'eau, des gaz et des substances volatiles contenues à l'intérieur de l'espace de cavitation. La plupart des radicaux se recombinent instantanément avec formation de H_2 , O_2 , H_2O , $H_2O\dots$ mais un certain nombre, après l'implosion finale, passent dans la solution pour y réagir avec le soluté. Cela signifie que les radicaux H° et OH° seront capables dans la solution aqueuse de provoquer divers types de réactions. Il est à souligner que certains auteurs obtiennent des réactions sonochimiques sans observer de luminescence.

Ceci va donc à l'encontre des théories basées sur une initiation photochimique. Bien que la luminescence et la réaction sonochimique soient fréquemment observées ensemble, elles ont lieu indépendamment l'une de l'autre.

II - PARAMETRES INFLUANT SUR LA CAVITATION

Les ultrasons produisent dans les milieux liquides et en particulier dans l'eau et les solutions aqueuses des phénomènes chimiques et lumineux et des actions mécaniques. Ces effets seront très variables suivant les conditions expérimentales. Suivant celles-ci l'un ou l'autre des processus sera prédominant. Ceci explique la multitude des résultats plus ou moins contradictoires qui ont été décrits.

C'est pourquoi, avant d'étudier les effets des ultrasons, nous passerons en vue brièvement les facteurs principaux. Les effets chimiques étant étroitement dépendants de la cavitation, les facteurs influant sur celle-ci seront prépondérants pour les réactions observées.

A - INFLUENCE DE LA FREQUENCE

Il existe, à chaque fréquence, un "seuil de cavitation" c'est à dire une puissance minimum, en dessous de laquelle le phénomène ne se produit plus. La valeur de ce seuil croît assez rapidement avec la fréquence (Fig. 1) (20, 21).

A celle que nous employons (20 KHz) l'énergie de ce seuil est assez faible et facilement accessible par un appareil commercial: $0,2 \text{ W/cm}^2$ pour de l'eau saturée d'air à température ambiante et environ $1,5 \text{ W/cm}^2$ pour de l'eau dégazée. Pour les fréquences nettement plus importantes (à peu près 1 Méga Hz) qu'ont utilisées nombre d'auteurs, le phénomène de cavitation ne peut se produire qu'avec des énergies locales très élevées (de l'ordre de 100 W/cm^2).

Il faut aussi constater que du point de vue chimique le rendement semble indépendant à partir d'une valeur de la fréquence; il peut cependant exister un optimum: ainsi BUSNEL et PICARD (14) ont étudié l'oxydation de KI entre 192 et 960 KHz et indiquent un rendement maximum à 300 Kc. Ceci pourrait être en rapport avec le fait qu'à ces fréquences la cavitation est plus

Watts/cm²

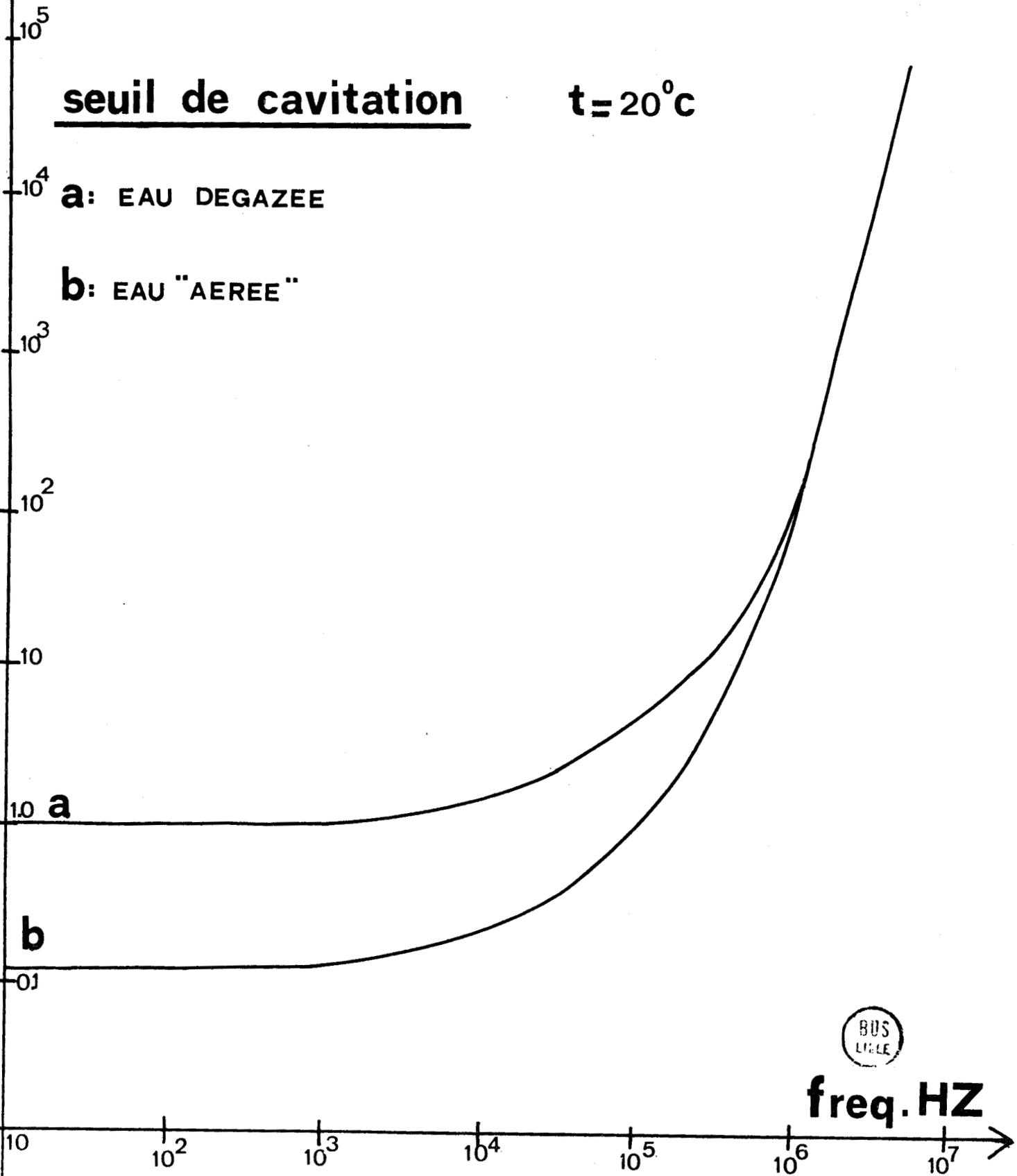
FIG.1

seuil de cavitation

t = 20°C

a: EAU DEGAZEE

b: EAU "AEREE"



facilement obtenue; de plus, certains effets sont à considérer: tensions intermoléculaires, accélérations... par exemple, pour une même puissance de 10 W/cm^2 , l'accélération qui est de $4,6 \cdot 10^3 \text{ g}$ à 20 KHz devient voisine de $2,4 \cdot 10^5 \text{ g}$ à 1 MHz.

B - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ONDE ULTRASONORE

Suivant que le système d'onde prenant naissance dans la cellule de sonolyse est du type stationnaire, progressif ou mixte, les rendements obtenus sont différents. Il est bien évident que, par exemple, dans le cas d'ondes stationnaires, certains points du liquide ne subissent que des cycles compression - dépression très peu accentués. La cavitation et les réactions chimiques ne s'y produiront pas ou très peu (1, 4).

Un autre point à considérer est la localisation de l'énergie dans le liquide: pour des fréquences élevées, la source d'ultrasons est fortement "directionnelle", c'est à dire que l'énergie ultrasonore est concentrée dans un cône étroit. Une céramique de 800 KHz par exemple pourra produire sur son axe principal un pic de plus de 80 W/cm^2 alors que l'intensité moyenne (intensité totale divisée par la surface du transducteur) n'est que de 10 W/cm^2 (donc inférieure au seuil de cavitation).

Pour des fréquences plus faibles, cette concentration de l'énergie se produit dans un cône d'angle beaucoup plus ouvert et, à la fréquence utilisée, on peut admettre que l'énergie se répartit globalement dans tous le volume de solution (22).

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température est difficile à mettre en évidence du fait de l'absorption d'énergie ultrasonore pour des énergies élevées (1, 23).

Pour une solution de KI soumise aux ultrasons (700 KHz) (11) la quantité d'iode est pratiquement constante dans un intervalle $20^\circ - 60^\circ \text{ C}$, elle diminue aux températures plus élevées. Ceci est assez normal du fait de la formation de bulles de vapeur à l'intérieur du liquide qui gênent la

cavitation. Ceci infirme aussi l'hypothèse selon laquelle on peut attribuer les réactions sonochimiques à un effet local d'élévation de température (24)

D - INFLUENCE DE LA PRESSION

Le changement de pression statique à laquelle est soumis le liquide ultrasonné influence la cavitation; par suite, il affectera aussi les réactions sonochimiques (1, 25).

Ainsi POLOTSKY (26) a montré que le rendement de H_2O_2 dans l'eau pure ultrasonnée sous air, nul sous des pressions inférieures à 100 mm Hg (du fait de la tension de vapeur très élevée de l'eau) croît ensuite rapidement avec la pression, passe par un maximum à environ 2 atmosphères pour décroître de nouveau avec son augmentation ultérieure, la différence entre la pression au minimum de la phase négative étant à ce moment là insuffisante pour provoquer la rupture du liquide.

Il ne nous a pas été possible d'étudier les paramètres ci-dessus par suite d'impossibilités technologiques; tous les autres seront examinés dans ce travail: intensité et temps de sonolyse, concentration des réactifs, pH, nature du gaz de cavitation... Ce sont surtout eux qui nous permettront une étude précise des phénomènes "post cavitation".

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PRODUCTION DES ULTRASONS

Très peu d'études sur les réactions provoquées par ultrasons ont été réalisées à basse fréquence (27, 28). Le domaine qui a été le plus étudié s'étend de 500 KHz à 2 MHz. L'étude des paramètres influant sur la cavitation montre toutefois qu'elle est très aisément obtenue aux fréquences de l'ordre de 10^4 Hz.

Notre choix s'est donc porté sur un appareil commercial, le générateur à ultrasons 20 - 200 de la CIT - ALCATEL (Fig. 2). Il comporte:

- un générateur électrique de puissance maximale 200 Watts qui délivre une fréquence voisine de 20 KHz. Celle-ci s'accorde automatiquement sur la fréquence du vibreur auquel il est associé. Le réglage en puissance est possible en continu dans chaque gamme théoriquement 0 - 25 W, 0 - 50 W, 0 - 125 W et 0 - 200 W.

- un ensemble vibreur constitué d'une céramique piézo-électrique.

- une sonotrode en alliage de titane qui est un organe de transmission des vibrations de la céramique à la solution. Les dimensions de ces sonotrodes permettent de concentrer l'énergie à leur extrémité immergée dans la solution sonolysée. De plus, leur forme est étudiée pour dissiper le plus rapidement possible la chaleur et éviter l'échauffement des organes électriques.

B - LA CELLULE DE SONOLYSE

La bibliographie nous a montré que chaque auteur, ou presque, utilise "son" modèle de cellule. En effet, la forme et le matériau constitutif de celle-ci aura une grande importance sur le type d'ondes produit

(stationnaires, progressives...), sur les pertes d'énergie et par suite sur le rendement des réactions sonolytiques. De plus, l'appareil commercial choisi (avec sonotrode du type plongeur (Fig. 2)) nous interdit un certain nombre de montages classiques.

Nos premiers essais nous ayant montré une corrosion non négligeable de la sonotrode (par cavitation), nous avons, au départ, voulu isoler celle-ci de la solution sonolysée par une double enveloppe. Quel que soit le matériau utilisé (verre plus ou moins épais, membranes de téflon, de polyéthylène, de cellophane), ceci s'est traduit soit par une trop grande fragilité de la paroi intermédiaire sous l'effet de l'onde de choc, soit inversement par une perte en énergie considérable.

De plus, des dosages du titane en solution après sonolyse se sont révélés négatifs, malgré l'aspect piqueté de l'extrémité de la sonotrode. Ceci pourrait être, non une véritable corrosion, mais une recristallisation en surface du métal. Ces modèles ont donc été abandonnés au profit du montage classique (sonotrode plongeant dans le liquide).

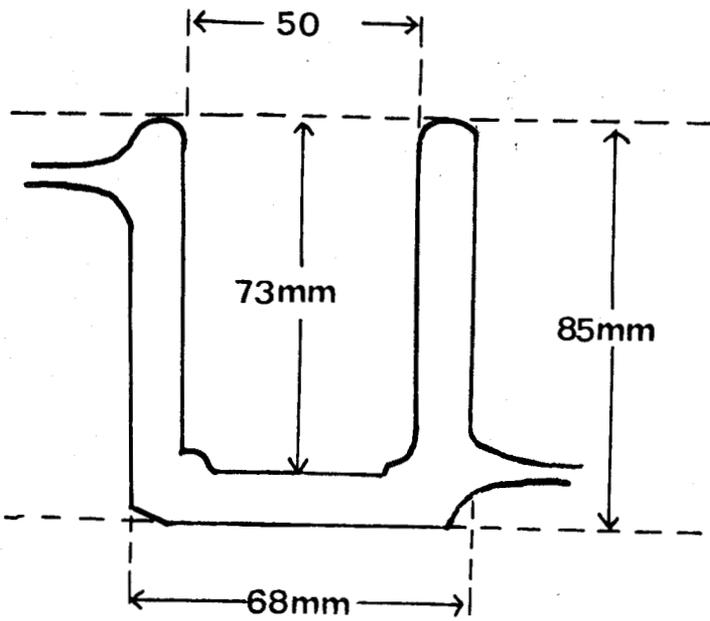
Tous les essais effectués parallèlement ayant montré un échauffement important des solutions, il a été nécessaire, pour pouvoir travailler à température constante, d'imaginer une cellule comportant un circuit de refroidissement. Nous nous sommes arrêtés à un modèle définitif constitué d'un vase à double paroi en verre épais (pour éviter sa rupture) avec circulation d'eau (Fig. 2). La forme et les dimensions retenues permettent d'obtenir des ondes mixtes.

Dans la mesure du possible, la disposition géométrique de la cellule et de la sonotrode a été conservée identique dans toutes les expériences, toutefois le positionnement rigoureux est difficilement réalisable et a entraîné une petite imprécision sur les mesures. Pour les mêmes raisons c'est toujours la même cellule qui a été utilisée dans toutes les expériences.

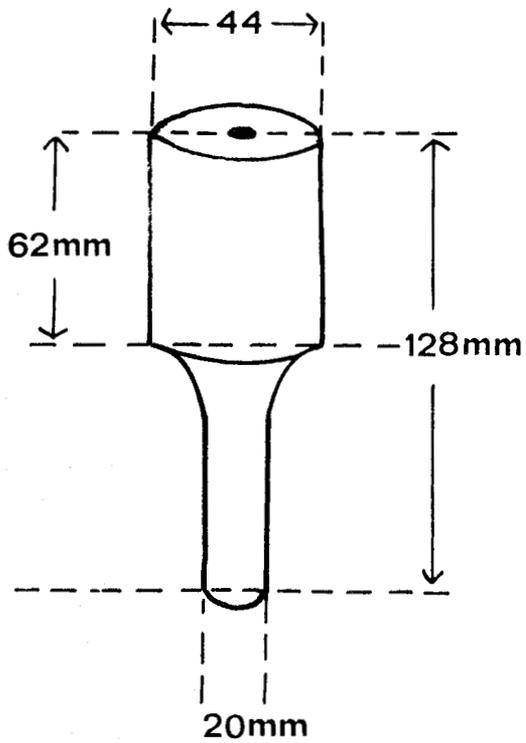
C - SATURATION DES SOLUTIONS PAR LES GAZ

C'est là un point important qui ne posait aucun problème dans nos premières expériences. Elles ont, en effet, été effectuées dans des solutions saturées en air qui ne nécessitaient donc aucun montage particulier. Les

générateur 20-200



CELLULE DE SONOLYSE



SONOTRODE TYPE T₂₀

Transducteur

GAZ
BARBOTEUR

EAU

EAU

solution

fig 2



résultats se sont révélés d'ailleurs d'une bonne reproductibilité

Des difficultés plus sérieuses apparurent lors des essais en présence de gaz tels que oxygène, argon etc... Par suite de perturbations dans la cavitation, il n'est pas possible d'effectuer la sonolyse tout en continuant le barbotage; la solution préalablement saturée en gaz était donc ultrasonnée à l'air libre. Il s'en suivit des divergences importantes dans les résultats. Quelques minutes en effet après le début de l'expérience, le taux de réaction est déterminé par la composition de la phase gazeuse présente et non par le gaz initialement dissous dans le liquide. Il se passe donc, durant la sonolyse, de rapides échanges gazeux entre le liquide et la phase gaz (11).

Dans notre cas, la réaction sonolytique était d'abord influencée par le gaz dissous dans la solution puis au bout d'un certain temps, par l'air, d'où les résultats irréguliers que nous obtenions. Nous avons donc adopté le montage suivant (Fig. 2):

La cellule de sonolyse est munie d'un couvercle en plastique par où passent la sonotrode et un barboteur. En imposant un débit assez important, il est possible de prévenir de manière assez efficace toute entrée accidentelle d'air dans la cellule.

Les solutions préalablement dégazées sont saturées dans la cellule même par un barbotage du gaz pendant 30 minutes à un débit rapide. Les analyses faites au spectromètre de masse par HAISSINSKY (1) ont prouvé l'efficacité de ce procédé puisqu'elles n'ont pas permis de déceler d'autre gaz que celui choisi. De plus, en remontant le verre fritté servant au barbotage, il est possible d'avoir ainsi une atmosphère gazeuse au dessus de la solution sans difficulté.

Nous avons pensé par ce montage imposer une pression au dessus de la solution et ainsi étudier son influence sur le rendement sonochimique. Malheureusement le type de sonotrode que nous utilisons ne peut tolérer un joint d'étanchéité sans que celà nuise gravement à la production ultrasonore.

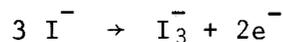
Une autre sonotrode d'un type beaucoup plus long rendrait cependant ces expériences possibles.

Il faut souligner dans ce paragraphe l'extrême rigueur manipulative nécessaire à l'étude des réactions sonochimiques, le moindre paramètre

laissé au hasard pouvant être la source d'énormes erreurs. Bien des résultats contradictoires doivent certainement y trouver leur explication.

D - CHOIX D'UNE REACTION ET D'UNE METHODE DE DOSAGE

Pour tester les différents paramètres de la sonolyse, il fallait choisir une réaction type, bien connue, et dont le rendement soit facilement mesurable. Notre choix s'est porté sur l'oxydation des iodures



Cette réaction, très étudiée aux fréquences élevées (9, 11, 29, 30, 31, 32, 23), ne l'a pratiquement pas été à 20 KHz (27, 33). Il semble donc intéressant d'apporter des résultats qui pourront être comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs dans d'autres conditions expérimentales et à fréquence différente.

Encore fallait-il mettre au point une méthode de dosage de routine rapide et raisonnablement précise de I_3^- formé (en faible quantité) en présence de I^- en excès.

Les méthodes spectrophotométriques ont, après essais, été rejetées, les réactifs colorés de l'iode (amidon, α naphthoflavone...) étant assez peu stables et nécessitant des conditions expérimentales strictes. Il était donc impossible de rendre ces opérations suffisamment rapides pour nos besoins.

La méthode finalement adoptée est électro-chimique: A la solution d'iode dans IK à doser, est ajouté à la microburette un excès de thiosulfate N/100. Cet excès est alors déterminé par formation à intensité constante d'iode. Le point équivalent est visualisé par potentiométrie. Le montage expérimental est simple: un appareil unique ELECTROSCAN 30 de BECKMANN constitue la source d'intensité constante et le potentiomètre enregistreur. L'appareil est relié à quatre électrodes:

- Une électrode de platine constituant l'anode (oxydation de I^- en I_2)
- Une électrode de platine constituant la cathode et plongée

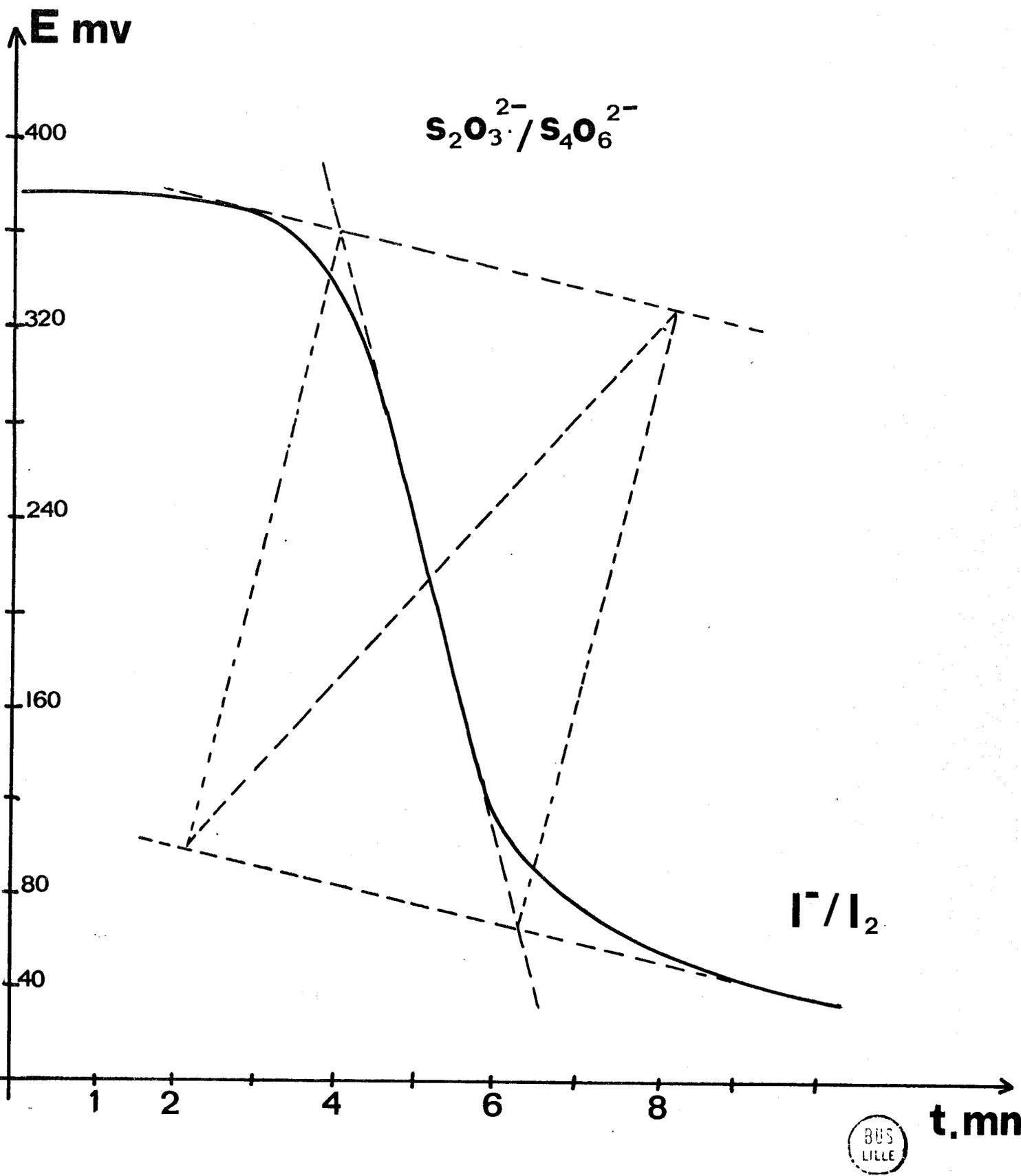


FIG3



dans un compartiment séparé de la solution à doser par une plaque frittée (électrode auxiliaire remplie de H_2SO_4)

- Une électrode de platine indicatrice du potentiel rédox de la solution

- Une électrode de référence (calomel et KCl saturé)

Entre ces deux dernières se fait la mesure potentiométrique.

Sur les courbes obtenues $E = f(\text{temps})$, la détermination graphique du point d'équivalence est alors aisée (Fig. 3).

La détermination de l'iode à doser est alors très simple: si n est le nombre de moles de I_2 , m le nombre de moles de thiosulfate ajouté et t le temps nécessaire pour atteindre le point d'équivalence en secondes:

$$m - 2n = \frac{It}{96500}$$

ou encore

$$n = \frac{1}{2} \left(m - \frac{It}{96500} \right)$$

E - REPRODUCTIBILITE ET PRECISION DES MESURES

Si l'erreur relative attachée à la précision du dosage est inférieure à 1%, il n'en va pas de même de celle qu'il faut imputer aux fluctuations de la puissance acoustique transmise à la solution.

En effet, nous avons déjà signaler l'importance du positionnement de la sonotrode. De plus, le liquide absorbe plus ou moins la puissance ultrasonore suivant sa concentration, son pH et sa conductibilité augmentant avec le temps de sonolyse. Il est difficile d'apprécier la contribution des différents paramètres à l'erreur relative globale. Bien qu'une meilleure précision puisse être escomptée, l'erreur peut être, dans les conditions actuelles, tenue pour inférieure à 10%.

De toute façon, les points expérimentaux portés sur les courbes seront en général la moyenne de plusieurs déterminations, ce qui assure quand même une précision satisfaisante.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - PUISSANCE ACOUSTIQUE ABSORBÉE - ÉTABLISSEMENT D'UNE COURBE D'ÉTALONNAGE

Le générateur d'ultrasons est muni de dispositifs de réglage de la puissance HF fournie au transducteur et d'un voltmètre de contrôle. Le problème était de relier ces indications électriques à la puissance effectivement absorbée par la solution.

La méthode la plus simple, bien qu'assez peu précise, consiste à assimiler l'énergie absorbée à l'énergie thermique obtenue.

En conséquence, de l'eau placée dans la cellule a été soumise à l'ultrasonation et les courbes température en fonction du temps tracées dans diverses conditions opératoires (Fig. 4 et 5). Bien entendu, pour ces expériences, la double paroi était à l'air libre. La faible durée des expériences et l'allure des courbes obtenues justifient ces conditions opératoires simplifiées.

Les tangentes à l'origine des courbes permettent de calculer dT/dt et pour t exprimé en secondes, la puissance absorbée (en watts) par la solution s'écrit:

$$W = J \frac{dQ}{dt} = J m C \frac{dT}{dt}$$

avec m : masse d'eau en grammes

C : capacité calorifique de l'eau

On peut alors définir deux quantités:

- la puissance absorbée par cm^3 de solution (en faisant $mC = 1$ dans l'équation précédente). Comme on pouvait s'y attendre, cette quantité diminue quand le volume augmente (à puissance HF égale) (Fig.6).

- la puissance absorbée par cm^2 de surface émissive de la sonotrode. Cette valeur est homogène à l'intensité du son telle qu'elle est définie en acoustique traditionnelle. Elle est obtenue en utilisant pour m

la masse totale de solution et en divisant par la surface de la sonotrode (3,14 cm²).

A puissance HF constante, la puissance absorbée croît avec le volume de solution (Fig. 7) et semble tendre vers une asymptote. Ceci est logique puisque dans un grand volume, pratiquement toute la puissance acoustique est absorbée et transformée en chaleur. Avec de faibles quantités de solution, les pertes sont assez importantes (cellule de sonolyse en particulier).

Bien que les mesures ne puissent être très précises, on peut considérer que les valeurs ainsi calculées donnent une représentation raisonnablement correcte de la puissance effectivement absorbée.

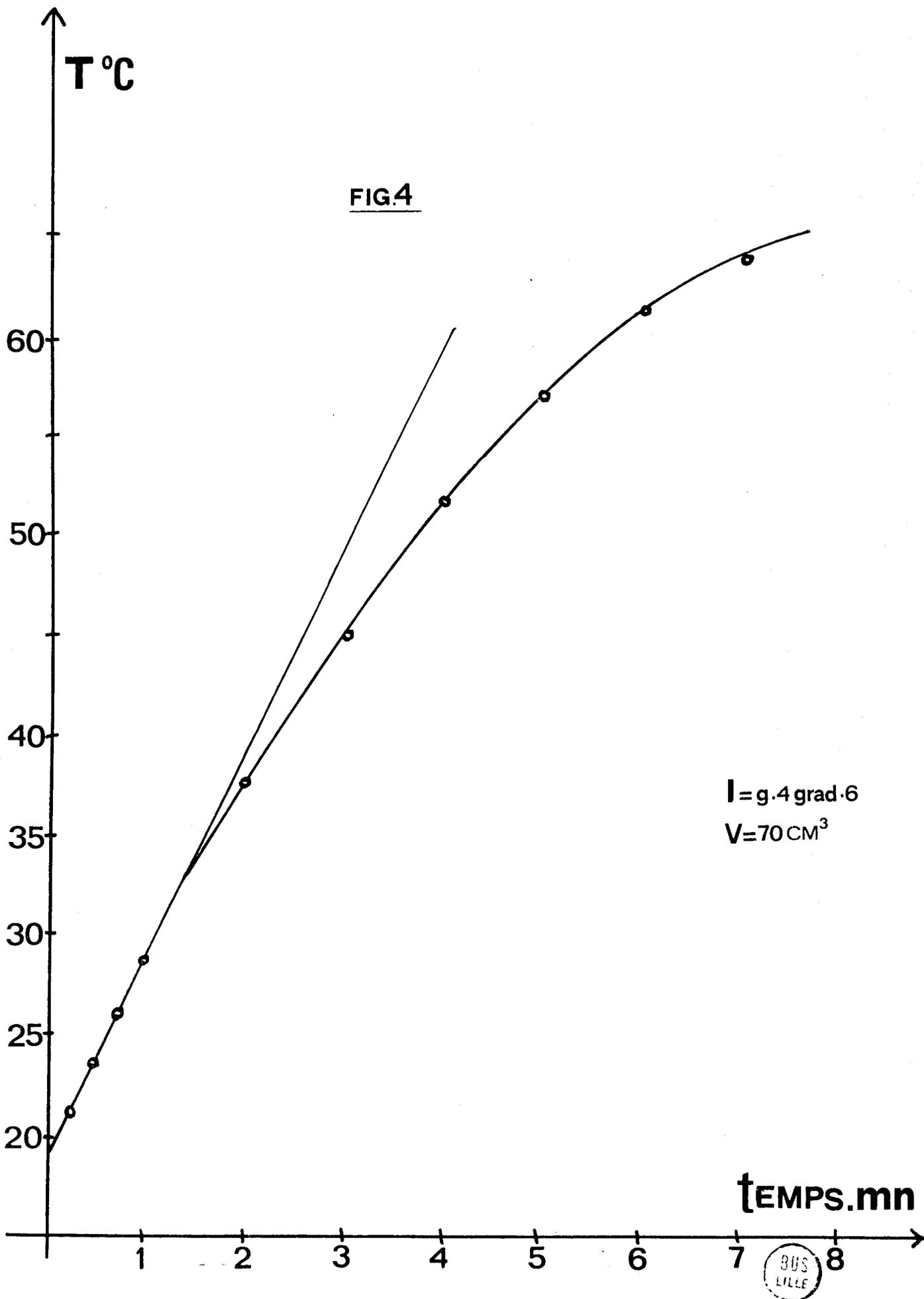
Il est dès lors possible d'établir une courbe d'étalonnage du générateur ultrasons dans les conditions où il est effectivement utilisé dans les expériences ultérieures.

A volume constant (70 cm³), la sonotrode étant toujours placée dans la même position par rapport à la cellule, la puissance par cm² a été mesurée et portée en fonction des graduations lues sur le générateur pour les quatre gammes (Fig. 8). Il est à remarquer que les variations ne sont pas linéaires dans chaque gamme et que les zones de recouvrement ne se correspondent pas d'une gamme à l'autre. De plus, sur chaque courbe une cassure se manifeste nettement: ceci pourrait être dû à un léger défaut dans le potentiomètre de l'appareil. Cette non linéarité va nous imposer, par la suite, de toujours nous référer à la courbe d'étalonnage pour toutes les mesures.

B - INFLUENCE DE LA PUISSANCE SUR LA REACTION SONOLYTIQUE

Note préliminaire au sujet de la présentation des résultats

Comme il a été dit dans la première partie, le phénomène sonochimique se produit au niveau de la molécule réelle en certains points du liquide. Il ne saurait donc être question (sauf en certains cas) de rendements très importants. Afin d'avoir une meilleure vision des phénomènes, les résultats seront exprimés en molécules réelles d'iode obtenues sonochimiquement.



T. °C

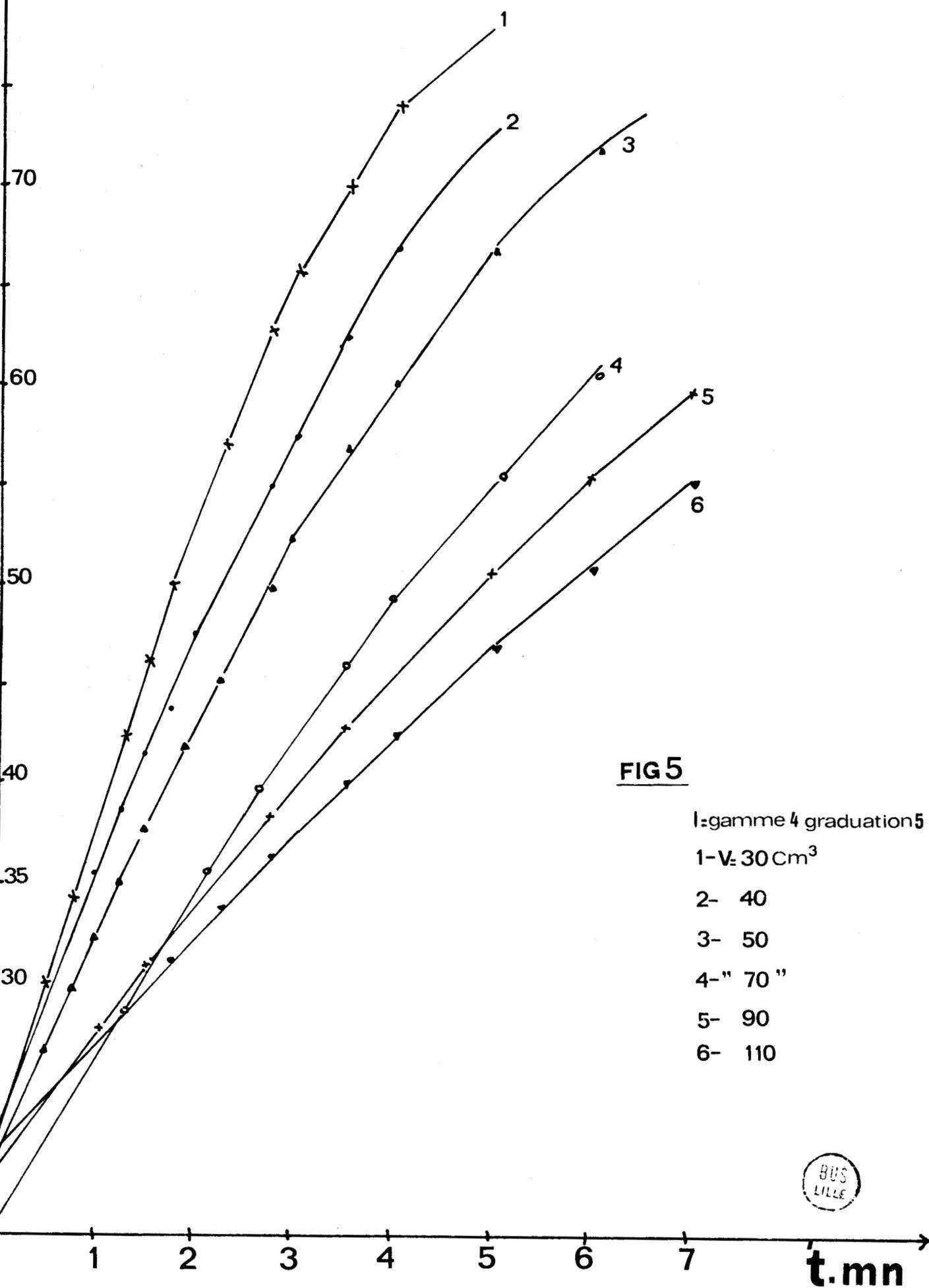


FIG 5

l-gamme 4 graduation 5

1- V: 30 Cm³

2- 40

3- 50

4- " 70 "

5- 90

6- 110



t.mn

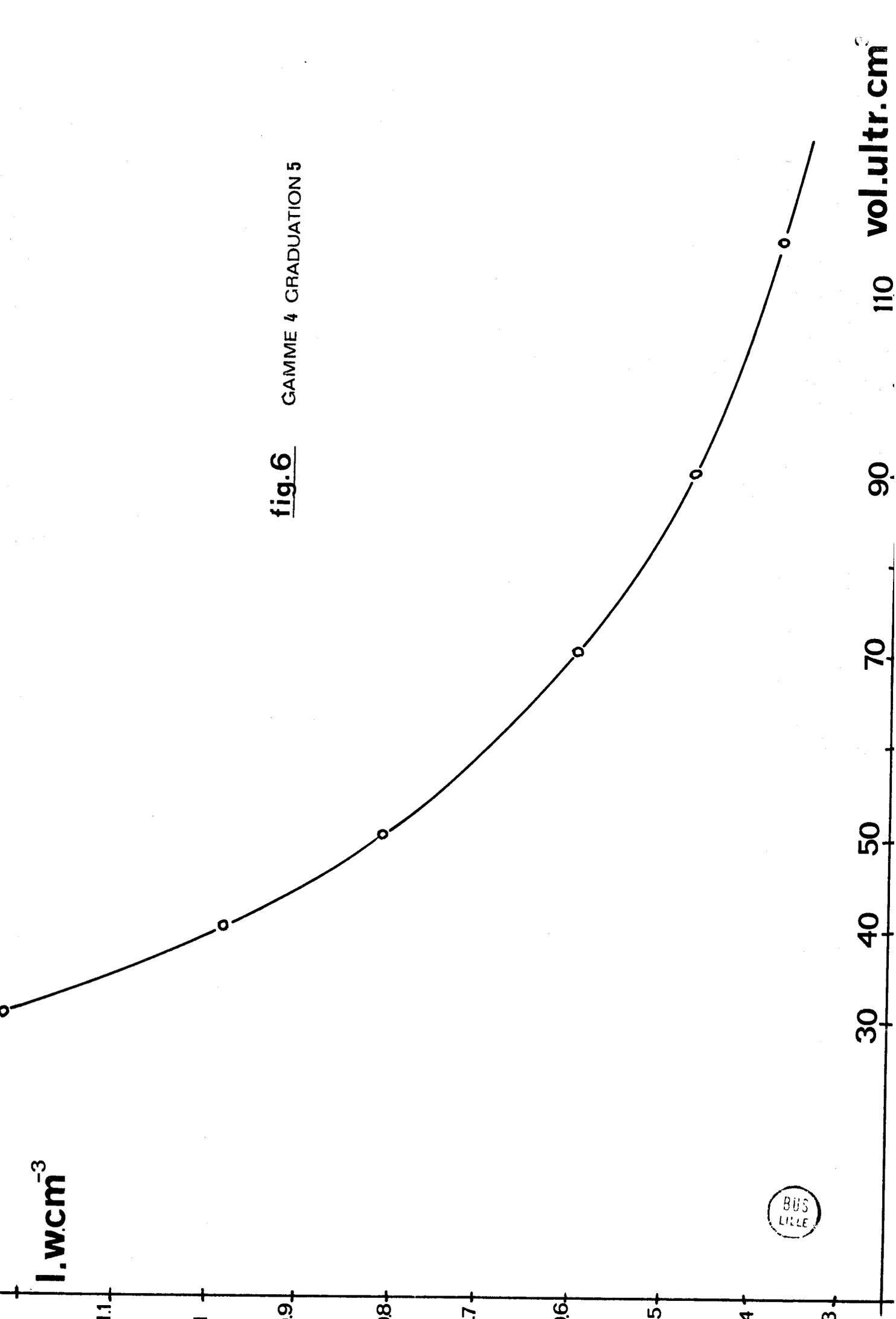


fig.6 GAMME 4 GRADUATION 5

BUS
LILLE

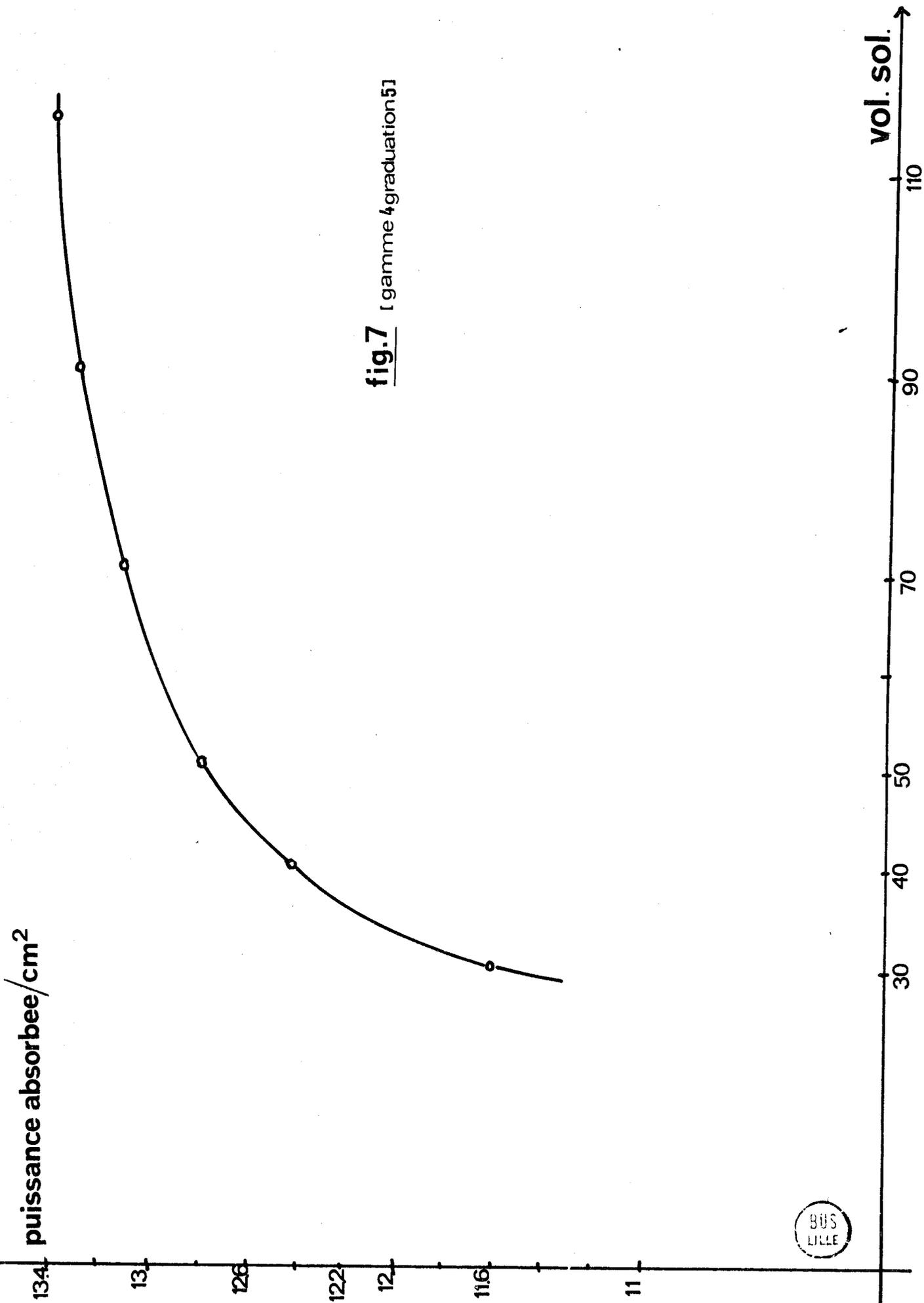
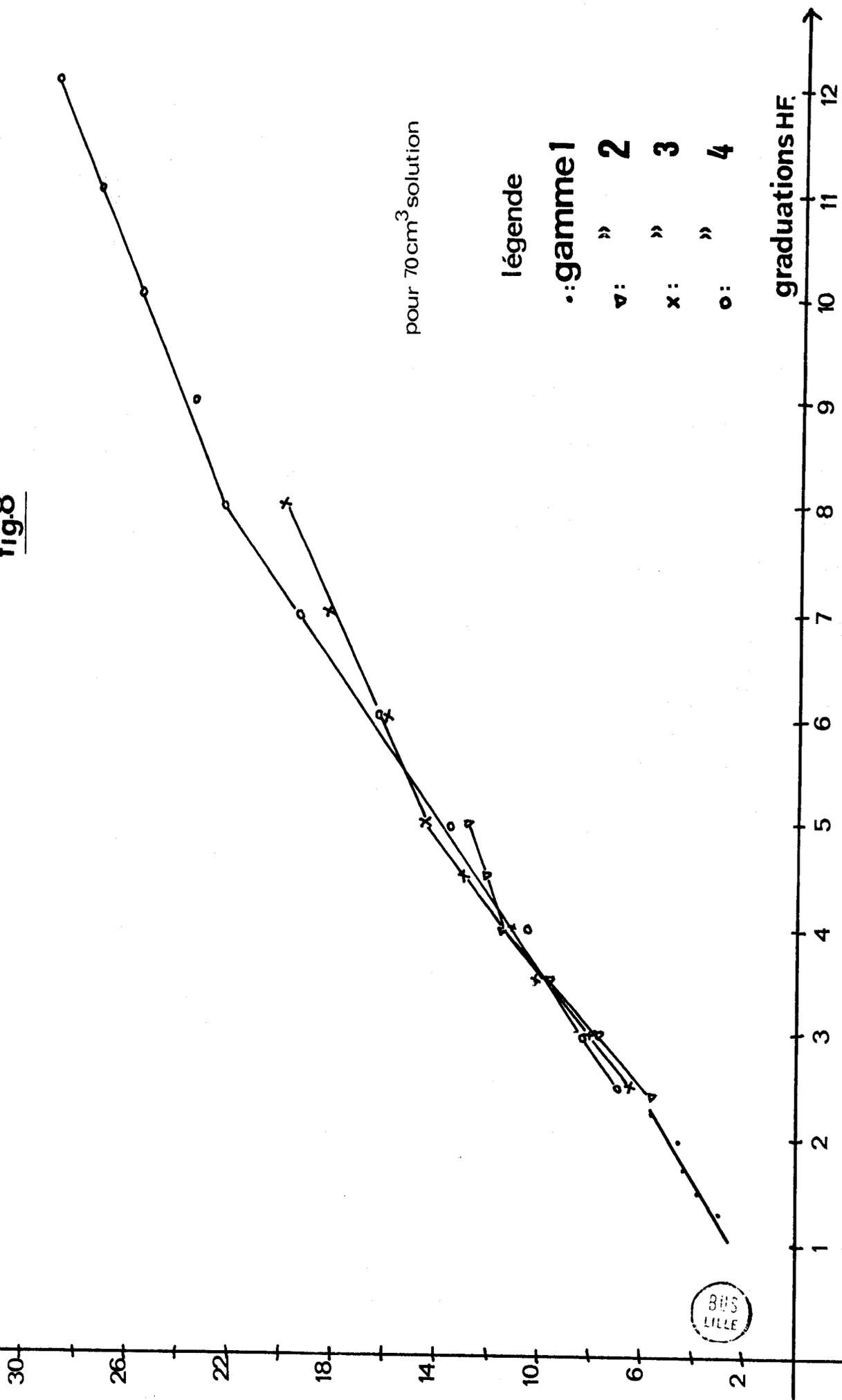


fig.7 [gamme 4 graduation 5]



I en watts/cm²

fig.8



BUS LILLE

A titre indicatif, une concentration de $20 \cdot 10^{17}$ molécules réelles pour 70 cm^3 de solution équivaut à une solution environ $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en I_2 .

La réaction d'oxydation de KI (1 M) a été réalisée à diverses puissances, dans des conditions aussi contrôlées que possible:

- température constante (35°C)
- volume constant (70 cm^3)
- pH constant
- temps de sonolyse constant (5'45")

Nous avons utilisé, pour la préparation des solutions de KI, de l'eau distillée passée sur résine, bouillie et saturée en gaz pendant 30 minutes.

Sur la figure 9 est porté le nombre de molécules de I_2 formées en fonction de la puissance acoustique appliquée. La courbe A représente les résultats obtenus en utilisant l'oxygène comme gaz de barbotage, la courbe B en utilisant l'argon. Dans ces deux cas et dans cet intervalle de puissance, le rendement sonolytique est proportionnel à la puissance acoustique absorbée.

Ce résultat, bien que d'apparence logique, est difficilement fiable à la théorie de la propagation des ultrasons et des phénomènes de cavitation: en effet, l'amplitude des variations de pression et les accélérations instantanées en un point du liquide ne sont pas des fonctions linéaires de l'intensité acoustique.

La littérature n'apporte guère de lumière sur ce problème: les courbes publiées sont, soit linéaires comme celles que nous avons obtenues (29, 34), soit caractérisées par la présence d'un maximum de rendement pour un certain domaine de puissance (1, 35). Dans les deux cas, aucune interprétation n'a été proposée.

Il paraît toutefois prouvé que le type d'onde influe fortement sur le rendement comme l'indique LINDSTRÖM (11). Il est à signaler que la comparaison des résultats de divers chercheurs est assez délicate car trop de paramètres varient simultanément (fréquence, température, type d'onde, puissance effectivement absorbée au niveau de la solution sonolysée...). Tout au plus, pouvons-nous remarquer que cette croissance linéaire avec l'intensité n'est pas en désaccord avec l'existence d'un maximum au-delà

des valeurs permises par l'appareil. Il a été, dans notre cas, difficile d'approfondir cette question, les performances limitées de l'appareil nous ayant contraint à la prudence dans la zone des puissances élevées.

C - NATURE DU GAZ DE CAVITATION

L'effet du gaz est très complexe et spécifique; même dans le cas le plus simple, où seul un gaz inerte est présent en solution, on observe une si grande variété d'effets sur les réactions avec des mécanismes similaires qu'il est encore actuellement impossible de prévoir avec quel gaz le rendement sera maximum ou minimum. Les résultats, dans la littérature, sont très contradictoires: certains auteurs comme LINDSTRÖM (11) ont "prouvé" que l'oxygène était nécessaire aux réactions d'oxydation et que les réactions n'avaient pas lieu avec des gaz tels que l'azote, l'argon, l'hélium, l'hydrogène, etc... D'autres ont observé que ces réactions se produisaient en présence de certains gaz pourvu qu'ils permettent la cavitation (1, 6, 7, 8, 9). Il était donc intéressant d'étudier à notre fréquence et sur notre montage l'influence de ce paramètre.

L'emploi des courbes cinétiques est assez aisé car elles permettent de se rendre compte des fluctuations éventuelles en fonction du temps et d'en déduire des conclusions fondamentales pour le mécanisme propre de la cinétique.

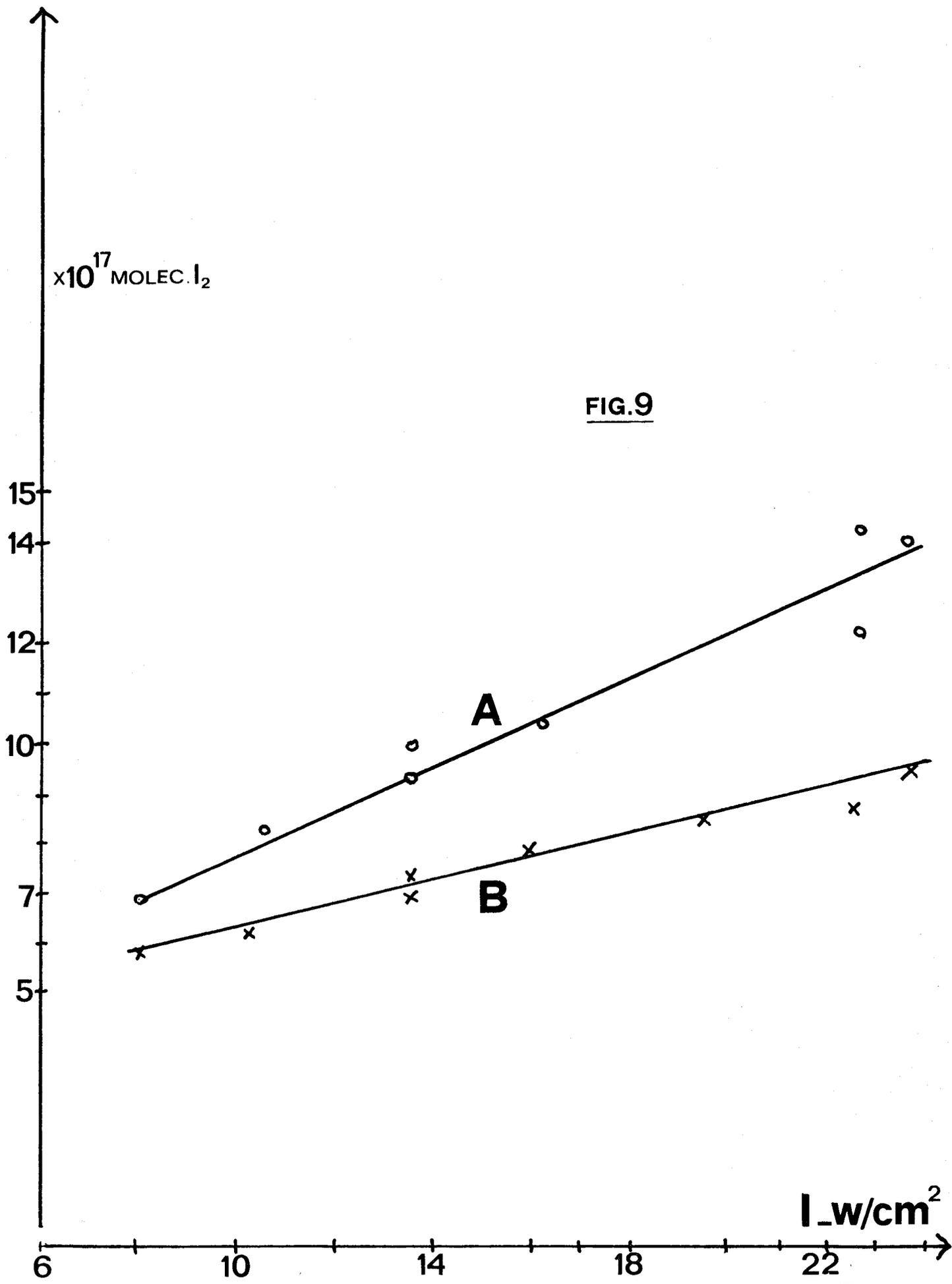
Nous avons donc effectué des expériences à puissance constante (17 W/cm^2) pour comparer la formation d'iode dans IK (1 M) en fonction du temps, ceci avec un barbotage continu de différents gaz: l'argon, l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique, l'oxygène, l'hélium. Les courbes obtenues (Fig. 10) peuvent se classer en trois catégories:

a) En présence de CO_2 ou de H_2 , on n'observe aucune oxydation (du moins au pH de travail, c'est à dire vers 9).

b) En présence de N_2 ou He, l'oxydation se produit mais reste faible (moins de 5.10^{17} moles d'iode produites après 20 minutes de sonolyse sous 17 W/cm^2).

c) En présence de O_2 ou de Ar, l'oxydation est importante.

FIG.9

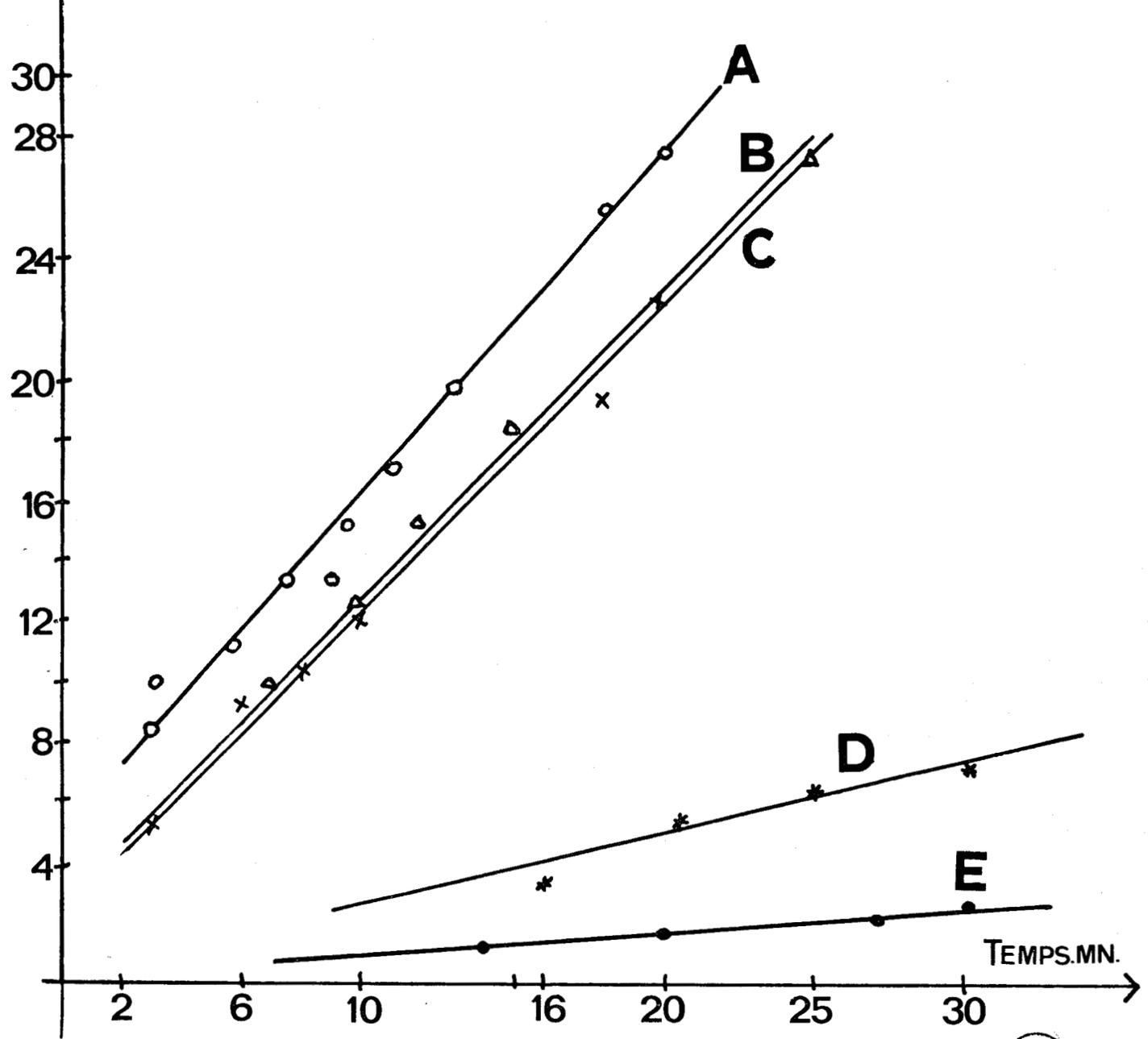


BUS
LILLE

fig.10

$\times 10^{17}$ MOLEC. I₂

- A: oxygene
 - B: argon
 - C: air
 - D: helium
 - E: azote
- 70CM³ sol.



Globalement, tous les autres paramètres étant constants, les rendements peuvent être classés de la manière suivante:

$$R(O_2) > R(Ar) \gg R(He) > R(N_2) \gg R(CO_2) = r(H_2) = 0$$

Il est à noter que les rendements obtenus avec l'air sont très voisins de ceux atteints en présence d'argon.

Essai d'interprétation

S'il paraît assez logique que l'hydrogène empêche l'oxydation de l'iodure et que l'oxygène soit très efficace, il est quand même assez surprenant que le gaz carbonique soit totalement inefficace et que l'hélium et l'argon, tous deux inertes et monoatomiques, aient des comportements aussi différents.

Une partie de l'explication réside dans le phénomène de cavitation et dans l'influence des propriétés physiques des gaz sur celle-ci.

Dans le cas de CO_2 sa solubilité dans l'eau est très élevée (1713 cm^3 (S.T.P.) Kg^{-1} à 0°C , sous une atmosphère). Lors de la phase dépressive de la propagation de l'onde ultrasonore, il y aura formation d'un très grand nombre de bulles de cavitation mais celles-ci contiendront essentiellement du gaz carbonique et très peu de vapeur d'eau. Lors de l'implosion des cavités dans la phase de compression, il se formera donc très peu, ou pas du tout de radicaux H° et OH° , et par suite, l'oxydation ne pourra pas se produire. La sonolyse sera alors pratiquement équivalente à un simple dégazage. Pour tous les gaz très solubles dans le solvant, cette "cavitation de gaz" constitue l'explication la plus logique de l'absence ou du peu de réactions sonolytiques.

Inversement, dans le cas des gaz très peu solubles dans l'eau (comme l'hélium: solubilité $9,4 \text{ cm}^3$ (S.T.P.) Kg^{-1} à 0°C), la cavitation devient plus difficile. Les bulles formées contiennent peu de gaz et sont constituées presque exclusivement de vapeur de solvant: on a alors un phénomène très proche d'une ébullition normale et qui semble ne donner que très peu de réactions.

Toutefois le problème n'est pas aussi simple car on ne peut expliquer de cette façon le fait que l'azote (solubilité $23,3 \text{ cm}^3$ (S.T.P.) Kg^{-1}

ait une "activité" moins grande que celle de l'hélium et très largement inférieure à celle de l'argon (solubilité $56 \text{ cm}^3 \text{ Kg}^{-1}$). Quant à l'oxygène, son intervention directe dans l'oxydation paraît assez normale et doit donc être la cause directe de son activité élevée, bien que sa solubilité ($48,9 \text{ cm}^3 \text{ Kg}^{-1}$) soit voisine de celle de l'argon.

Certains auteurs ont invoqué le rôle de la conductivité thermique (22). Cette hypothèse se heurte cependant à certaines contradictions tout comme les explications basées sur la solubilité.

Nous essaierons donc, dans la cinétique proprement dite, d'étudier le problème pour l'oxygène, l'argon et l'hydrogène et d'en déduire les mécanismes respectifs de leur action en fonction des variables comme le pH ou la concentration en I^- , étant bien entendu que nous ne prétendons pas clore le problème avec nos moyens expérimentaux limités (le problème de l'azote, en particulier, ne sera pas évoqué).

N.B.: Cette inhibition des réactions par le CO_2 nous amènera à prendre certaines précautions opératoires afin d'éviter toute trace pouvant nuire au rendement sonochimique: d'une part un dégazage préalable des solutions avant saturation, d'autre part l'installation d'une colonne de chaux sodée dans le circuit d'arrivée du gaz barboteur.

D - CINETIQUE DE LA FORMATION DE I_3^-

1) Oxydation de KI en fonction du temps de sonolyse

Dans un premier temps, nous avons suivi, comme nous l'avons exposé dans le paragraphe précédent, l'oxydation de KI 1 M en fonction du temps d'ultrasonation (Fig.10).

On peut considérer que la vitesse de formation de I_3^- est constante quel que soit le gaz de barbotage. Toutefois, la concentration de I^- étant élevée et la diminution de concentration par sonolyse faible, ce résultat n'est guère surprenant: il montre, comme le suggérait MARGULIS (36) que le nombre de radicaux formés au cours d'un cycle est pratiquement constant. La concentration des molécules ou des ions susceptibles de réagir avec soit

les radicaux, soit leurs produits de recombinaison, étant elle aussi constante, il est normal que les produits se forment à une vitesse indépendante du temps. Ce fait va d'ailleurs faciliter énormément la suite de l'étude car la quantité d'iode formée après un temps constant est directement proportionnelle à la vitesse de réaction.

2) Mise en évidence de la formation de radicaux OH° et de peroxyde d'hydrogène

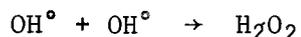
Le rôle de l'eau oxygénée a été prouvé pour la première fois par PRUDHOMME et GRABAR (8, 7, 6). Il est maintenant pratiquement certain que H_2O_2 et les radicaux OH° sont à la base de toutes les réactions sonochimiques en solution aqueuse, que le bilan global soit une oxydation ou une réduction. Toutes les expériences à l'appui de cette hypothèse ayant été réalisées à haute fréquence (700 KHz à 1 M Hz), il n'était pas, a priori, évident que les mêmes mécanismes soient encore valables à 20 KHz. C'est pour tenter de vérifier ce fait que les essais suivants ont été tentés:

a) Sous barbotage d'argon U (afin d'éliminer la présence d'oxygène dissous pouvant éventuellement jouer un rôle dans les réactions) de l'eau pure a été ultrasonnée pendant 6 minutes environ.

Après arrêt de l'émission ultrasonore, des quantités de KI croissantes ont été ajoutées de façon à réaliser des solutions M/2, M, 2M... Celles-ci ont été abandonnées 15 minutes à l'obscurité: ceci avait pour but d'empêcher une initiation photochimique hypothétique, peu probable il est vrai, mais qu'il fallait mieux éviter.

Les solutions, colorées par la formation de I_3^- , ont alors été dosées par le thiosulfate: les résultats sont reportés sur la figure 11. On y constate un maximum de formation de I_3^- pour des solutions de concentration supérieure à 1 M en iodure. Nous tenterons de donner une explication de ce phénomène lors de l'interprétation du mécanisme réactionnel.

Néanmoins, cette expérience met nettement en évidence la formation d'un agent oxydant lors de la sonolyse de l'eau pure. La durée de vie des radicaux en milieu condensé (solution) étant trop faible, cet agent oxydant ne peut provenir que de la recombinaison de ces radicaux suivant une réaction du type:



L'addition de KI provoque ensuite l'oxydation normale



Il est à noter que les rendements en I_2 dans cette expérience sont nettement inférieurs à ceux obtenus lors de l'ultrasonation directe de solutions de KI. Ceci tendrait à montrer que la formation de H_2O_2 à partir des OH° est loin d'être quantitative et que lors de l'ultrasonation de KI, la réaction d'oxydation directe:

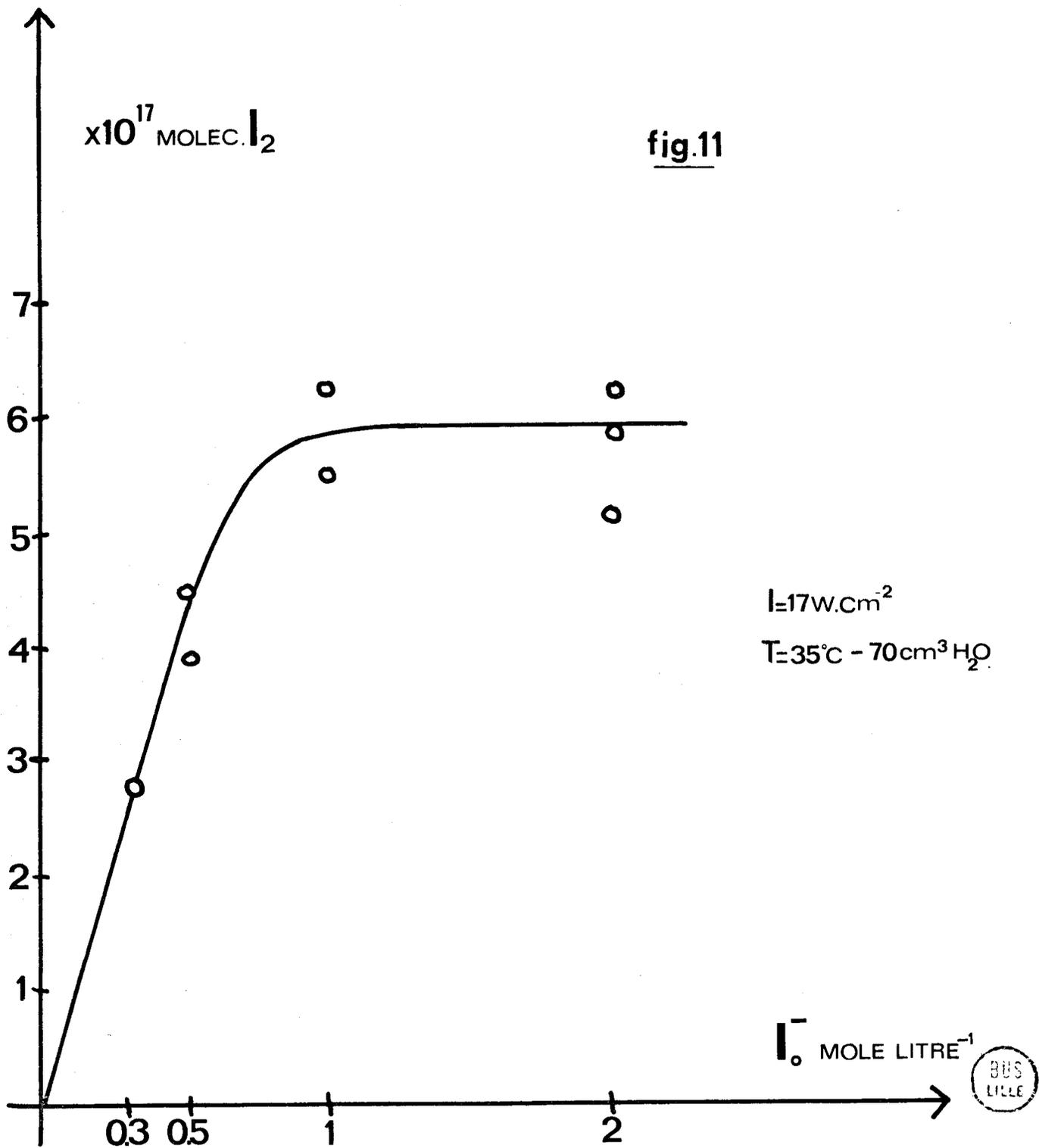


peut se produire de manière notable. Qui plus est, lors de la sonolyse de solutions suffisamment concentrées de KI, les dosages effectués immédiatement après l'arrêt de l'ultrasonation ne diffèrent pratiquement pas (aux erreurs expérimentales près) des dosages réalisés sur des solutions abandonnées 10 minutes à elles mêmes. La réaction de H_2O_2 sur I^- étant lente, ceci tend à prouver que, à la fin de l'action des ultrasons, la quantité de peroxyde d'hydrogène restant encore en solution est très faible et que, par suite, une fraction certainement très importante de l'iode est formée suivant la réaction (2).

b) Quel que soit le mécanisme de formation de I_3^- , on doit voir apparaître des ions OH^- dans la solution. Ce fait est assez facile à vérifier expérimentalement: il suffit de porter en fonction du temps d'ultrasonation, le pH d'une solution de KI (Fig. 12):

Après une croissance initiale assez rapide, le pH continue à augmenter régulièrement durant l'application des ultrasons.

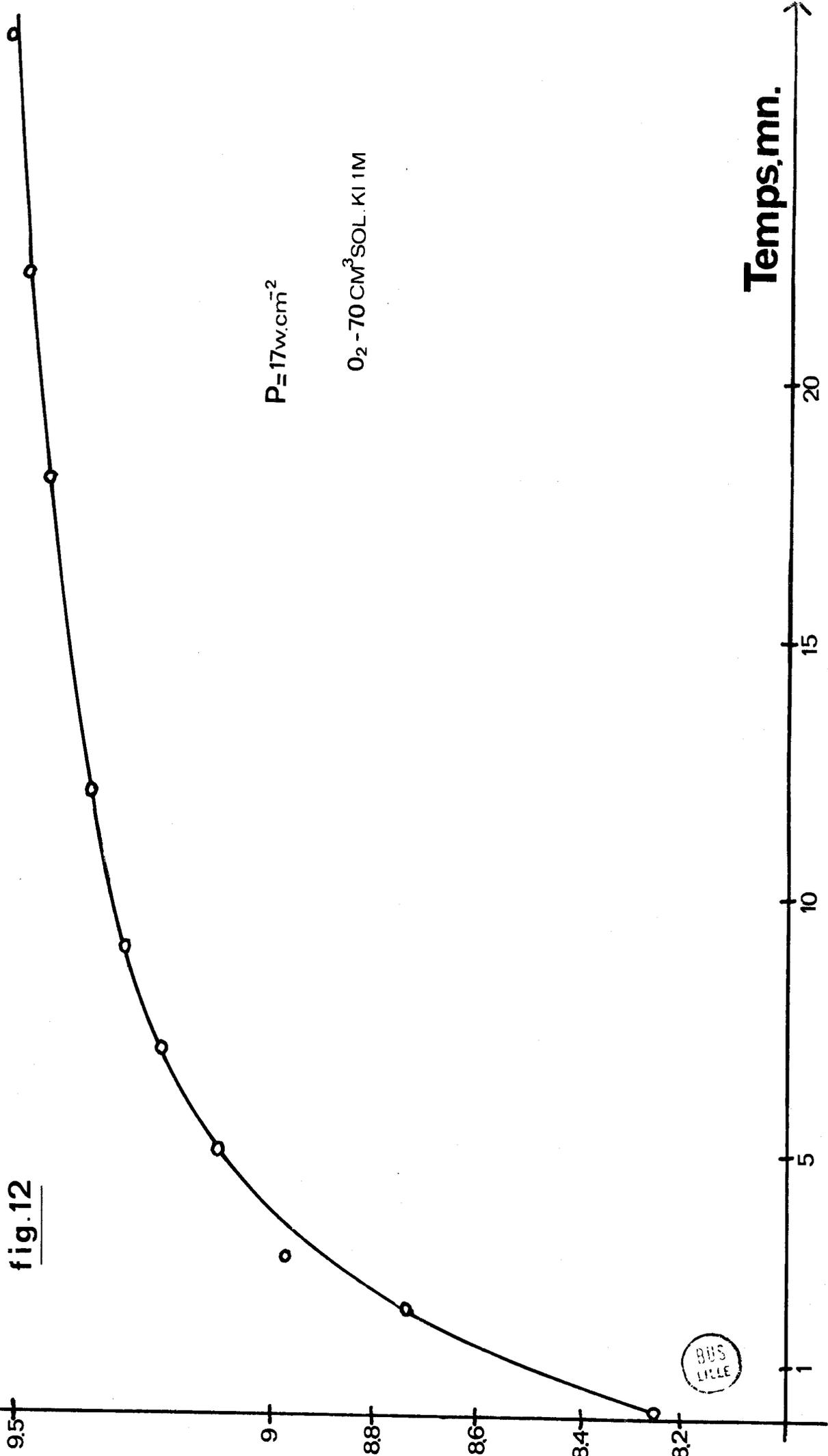
Il n'est toutefois pas question de tirer de cette expérience des conclusions quantitatives. En effet, les causes d'erreur sont très nombreuses: le pH n'a pu être mesuré en continu par suite de "l'encombrement" du vase de réaction et de la fragilité des électrodes qu'il était délicat de soumettre à l'onde ultrasonore. En conséquence, les mesures ont dû être effectuées en discontinu, avec arrêt de l'ultrasonation pour chaque point; par



BUS
LITRE

↑ PH

fig.12



Temps, mn. →

BUS LILLE

suite, les temps ne sont pas très bien définis et difficiles à comparer avec d'autres expériences.

Quoiqu'il en soit, cette expérience nous apporte des renseignements précieux:

- L'oxydation de KI se fait bien avec libération d'ions OH^- (ou consommation d'ions H^+).

- A moins d'être dans une zone où la quantité d' OH^- libérée ne fera que peu varier le pH, il ne sera pas possible d'opérer une sonolyse à pH constant. L'emploi de solutions tampon est à proscrire car l'addition d'ions étrangers ne peut que perturber profondément la réaction étudiée. Il est surprenant de constater que pratiquement aucun auteur n'a signalé ce point très important pour l'établissement d'une cinétique ou même pour proposer un mécanisme raisonnable.

- La sonolyse de l'eau pure ne provoque assez logiquement aucune variation de pH mesurable; en effet pour tout ion négatif produit, la conservation de la charge implique la formation d'un ion positif.

3) Etude de l'influence du pH

La réaction d'oxydation de I^- par H_2O_2 nous la suggérait. Curieusement, à notre connaissance, elle n'a que rarement été signalée dans la littérature. Seuls ELLFOLK, VIRTANEN (37), LINDSTRÖM (11), GUEGEN (38) l'ont citée à propos de l'oxydation sonolytique de l'eau.

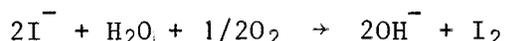
Nous avons travaillé sur des solutions de KI 2M à puissance et temps de sonolyse constant. Le pH était ajusté préalablement par addition d'acide iodhydrique ou de potasse et mesuré une seconde fois après la manipulation, la valeur finale étant seule prise en considération pour l'établissement de la courbe.

Evidemment l'emploi de solutions tampon aurait pu éviter bien des problèmes de pH, mais nous avons renoncé à leur utilisation de peur d'introduire dans la solution des ions étrangers susceptibles de gêner la réaction principale par leur propre oxydation, réduction ou décomposition.

Les expériences se sont déroulées:

a) Sous barbotage d'oxygène: les résultats portés sur la figure 13 indiquent une chute de rendement d'environ 70% aux environs de

pH = 4,5. Il faut noter l'imprécision des mesures pour des pH inférieurs à 4: elle est causée par l'oxydation spontanée de l'iodure au contact de l'oxygène dissous dans le milieu:



Cette réaction est lente dans les conditions normales (pH > 4), mais elle s'accélère notablement en milieu acide. En manipulant rapidement, il est possible de faire la sonolyse de la solution encore incolore (c'est à dire non oxydée); On ne peut conclure cependant que les valeurs obtenues soient une représentation de la seule réaction sonochimique.

b) Sous barbotage d'argon: les solutions d'iodure étant ainsi exemptes d'oxygène dissous, il était alors possible de préparer des solutions acides sans qu'aucune oxydation parasite ne se produise.

Les résultats de la figure 14 confirment ceux de la figure 13: on observe une chute de rendement de 70% mais celle-ci "s'étale" entre pH 5 et 9.

Il était intéressant, après cette confirmation d'un rendement sonolytique supérieur en milieu acide de réexaminer le problème d'un gaz qui ne donnait lieu à aucune réaction sonochimique lors de son barbotage.

c) Sous barbotage d'hydrogène (Fig. 14): la courbe est analogue aux précédentes avec bien sûr des valeurs de rendement très nettement inférieures à celles obtenues avec O₂ et Ar. A ce titre, la forme exacte de la courbe est difficile à préciser, l'erreur commise sur les mesures étant très grande par rapport à ces mesures mêmes. Tout au plus peut-on constater une réaction sonochimique non négligeable avec l'hydrogène en milieu acide; ceci est intéressant pour l'interprétation théorique et le mécanisme réactionnel.

4) Influence de la concentration de réactif sur la vitesse

Cette étude a été réalisée pour des concentrations de KI variant de 0,1 à 4 M. Par mesure de commodité, les valeurs de puissance et de temps de sonolyse sont les mêmes que celles du paragraphe précédent, la comparaison entre les courbes étant beaucoup plus aisée.

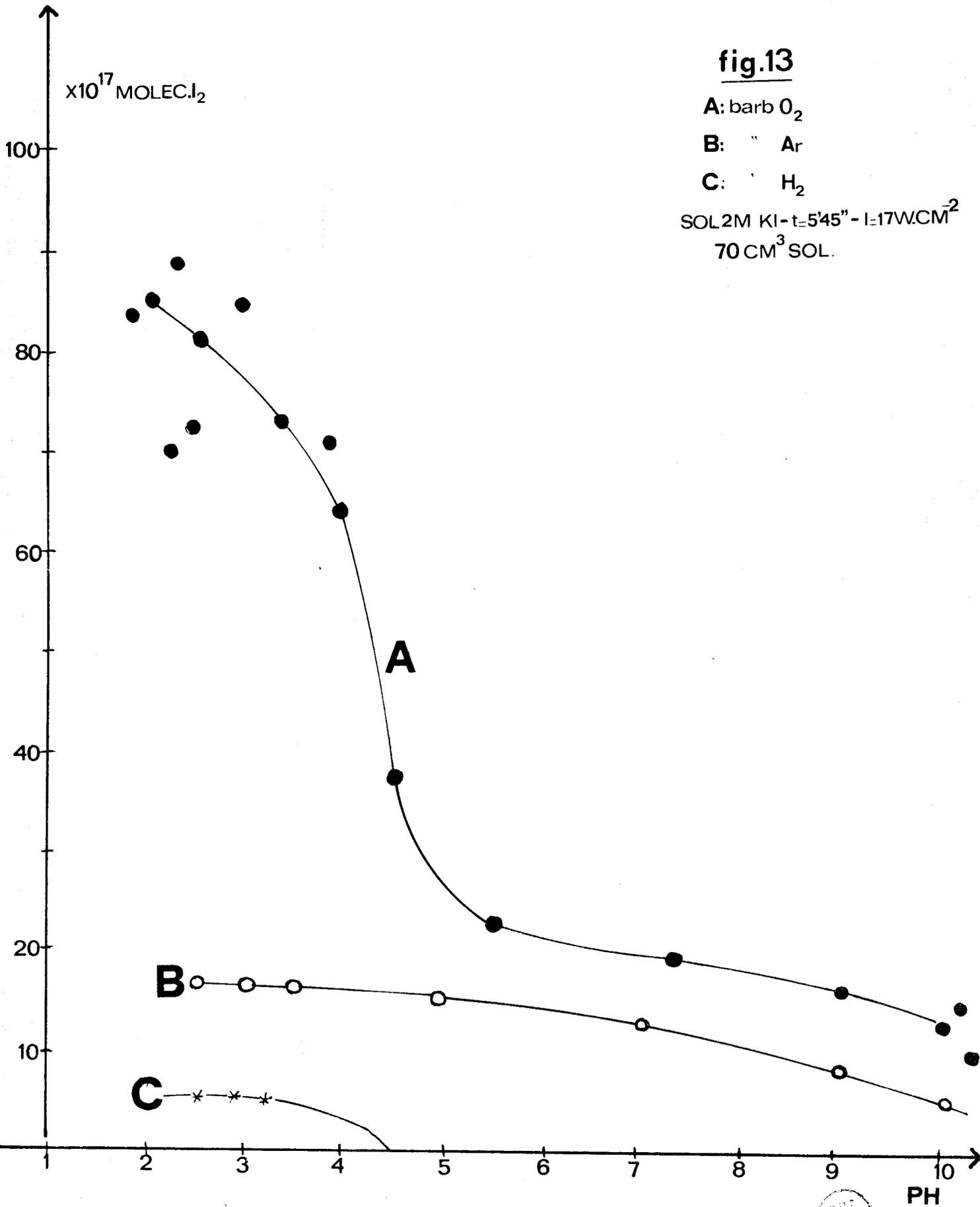
fig.13

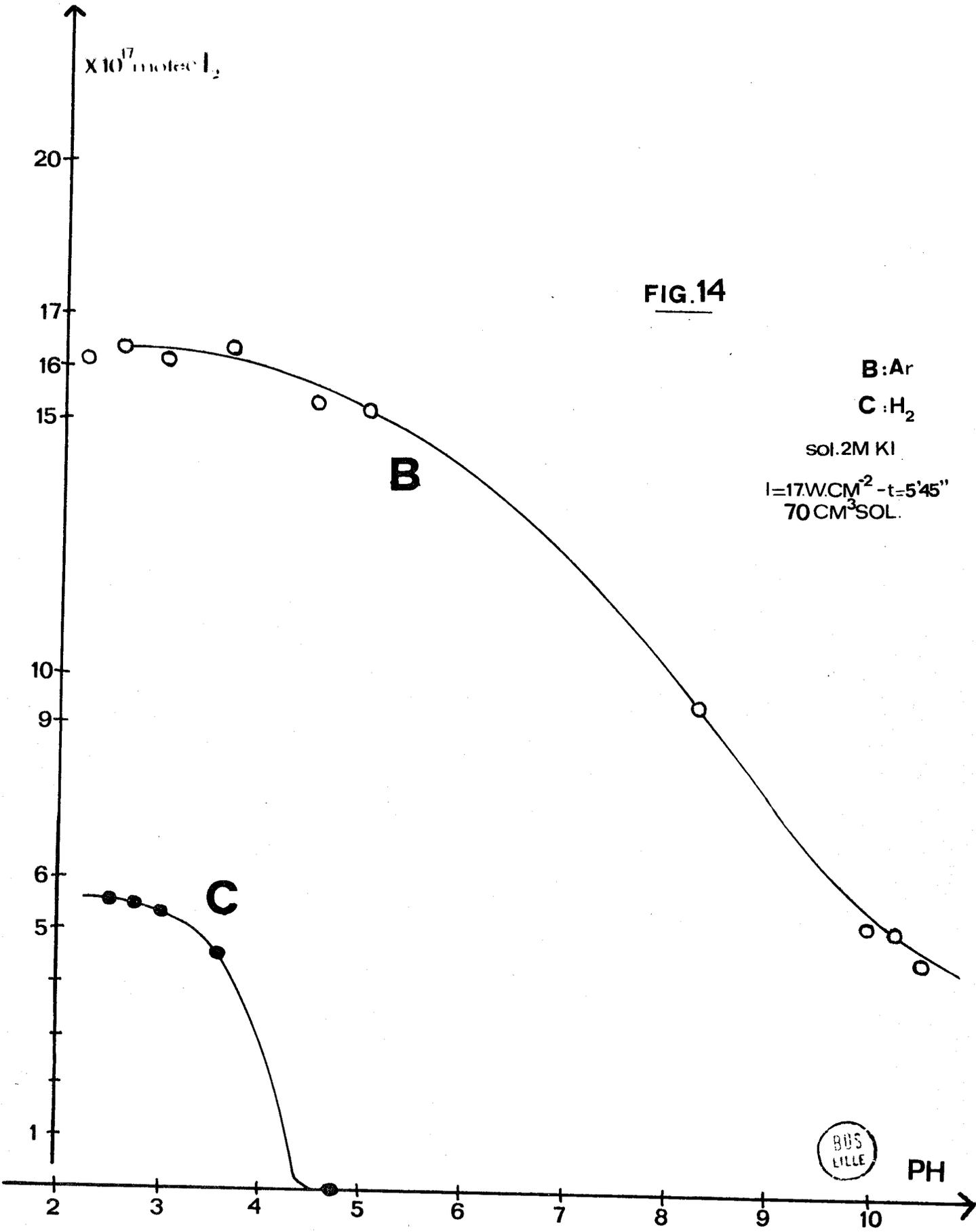
A: barb O_2

B: " Ar

C: " H_2

SOL 2M KI - $t=5'45''$ - $I=17W.CM^{-2}$
70 CM^3 SOL.





BUS
LILLE

a) Barbotage d'oxygène: l'étude ne pouvait être complète du fait de ce qui se passait en milieu acide. Il n'était en effet pas question de tracer une courbe qui n'aurait eu aucune signification logique.

Il a donc fallu se borner à une série d'expériences pour un pH final égal à 9, ce qui correspondait aux conditions normales de sonolyse sans ajustement préalable du milieu. Le but, en traçant cette courbe, était la comparaison ultérieure avec d'autres gaz dans les mêmes conditions et l'établissement, si possible de l'équation mathématique du phénomène.

La courbe de la figure 15 présente une allure caractéristique: la quantité d'iode libérée après un temps constant de sonolyse tend vers un maximum quand la concentration en iodure augmente. Sans faire encore d'hypothèses sur le mécanisme, cette allure de courbe suggère que, après formation d'une quantité constante de centres actifs (radicaux ou H_2O_2) par sonolyse de l'eau, le rendement de l'oxydation est, logiquement, d'autant meilleur que la concentration des ions susceptibles de réagir avec ces centres actifs est plus importante. L'asymptote à la courbe sera atteinte quand tous les radicaux formés réagiront dans le sens de l'oxydation.

b) Sous argon: Les expériences ont été réalisées dans trois zones de pH différentes:

- en milieu basique à pH = 10,5
- à pH = 9, c'est à dire dans les conditions d'une expérimentation "normale", ainsi que nous l'avions fait pour l'oxygène
- en milieu acide à pH = 3

Comme le montre la figure 16, les modalités d'oxydation de l'iodure sous argon sont les mêmes que sous oxygène avec existence d'une valeur limite de la vitesse de sonolyse.

Il faut surtout souligner les points suivants: dans les mêmes conditions d'expérience (pH = 9), la vitesse est beaucoup plus élevée sous oxygène que sous argon, fait qui avait déjà été remarqué plusieurs fois au cours de ce travail.

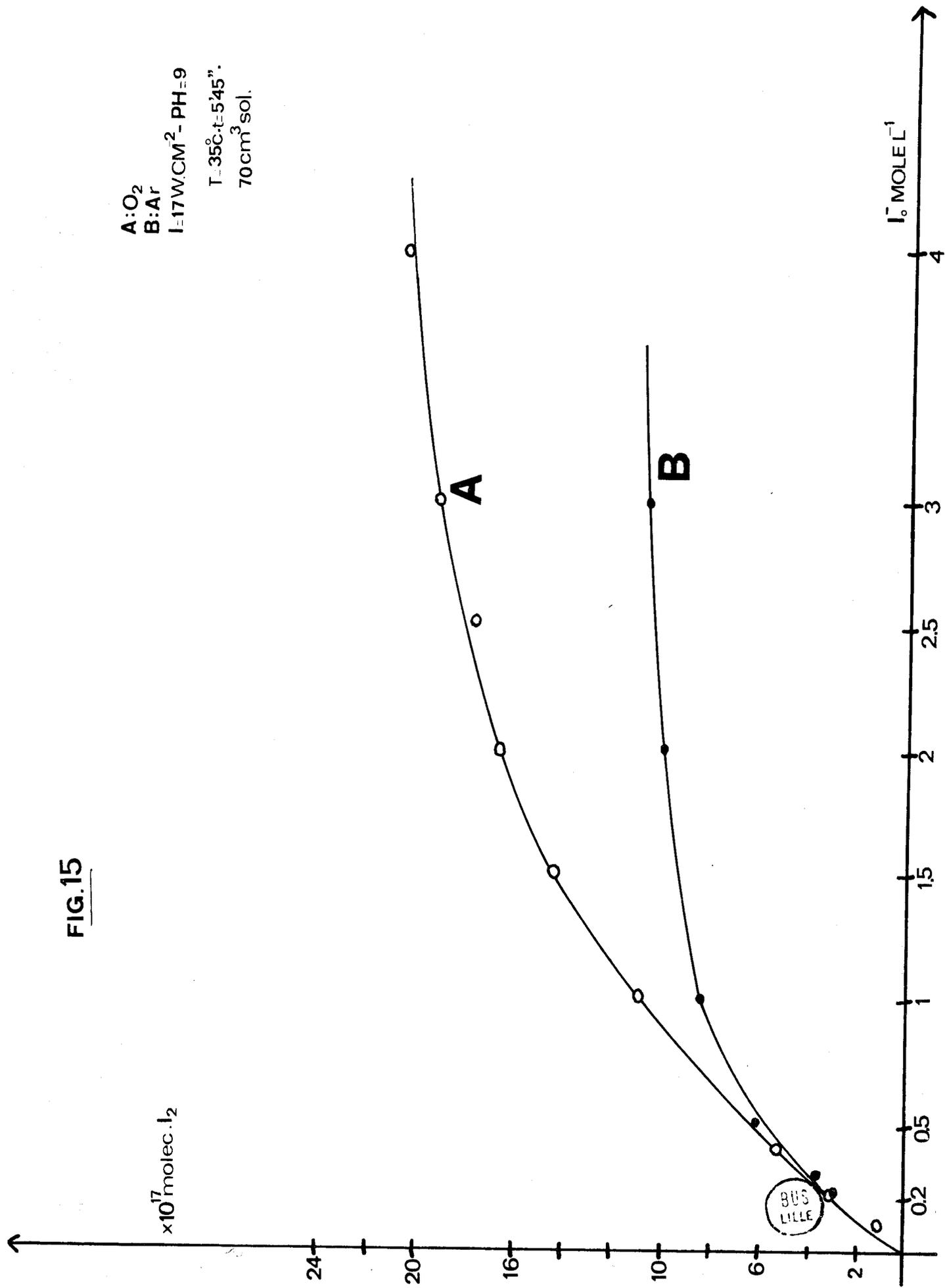
L'accroissement de l'oxydation sonolytique en milieu acide est remarquable: par exemple, pour une concentration en iodure = 0,1 M, le rendement est à peu près dix fois plus important. La courbe tend très vite

vers son maximum et la vitesse de sonolyse devient constante pour des concentrations en KI supérieures à 1M.

c) Nous avons effectué, pour conclure, une série d'expériences à $\text{pH} = 3$, sous hydrogène. La courbe tracée s'est avérée être confondue avec celle sous argon à $\text{pH} = 10,5$. Nous pensons qu'il faut n'y voir qu'une coïncidence.

FIG. 15

A: O₂
B: Ar
I = 17 W.CM² - PH = 9
T = 35°C. t = 5'45".
70 cm³ sol.



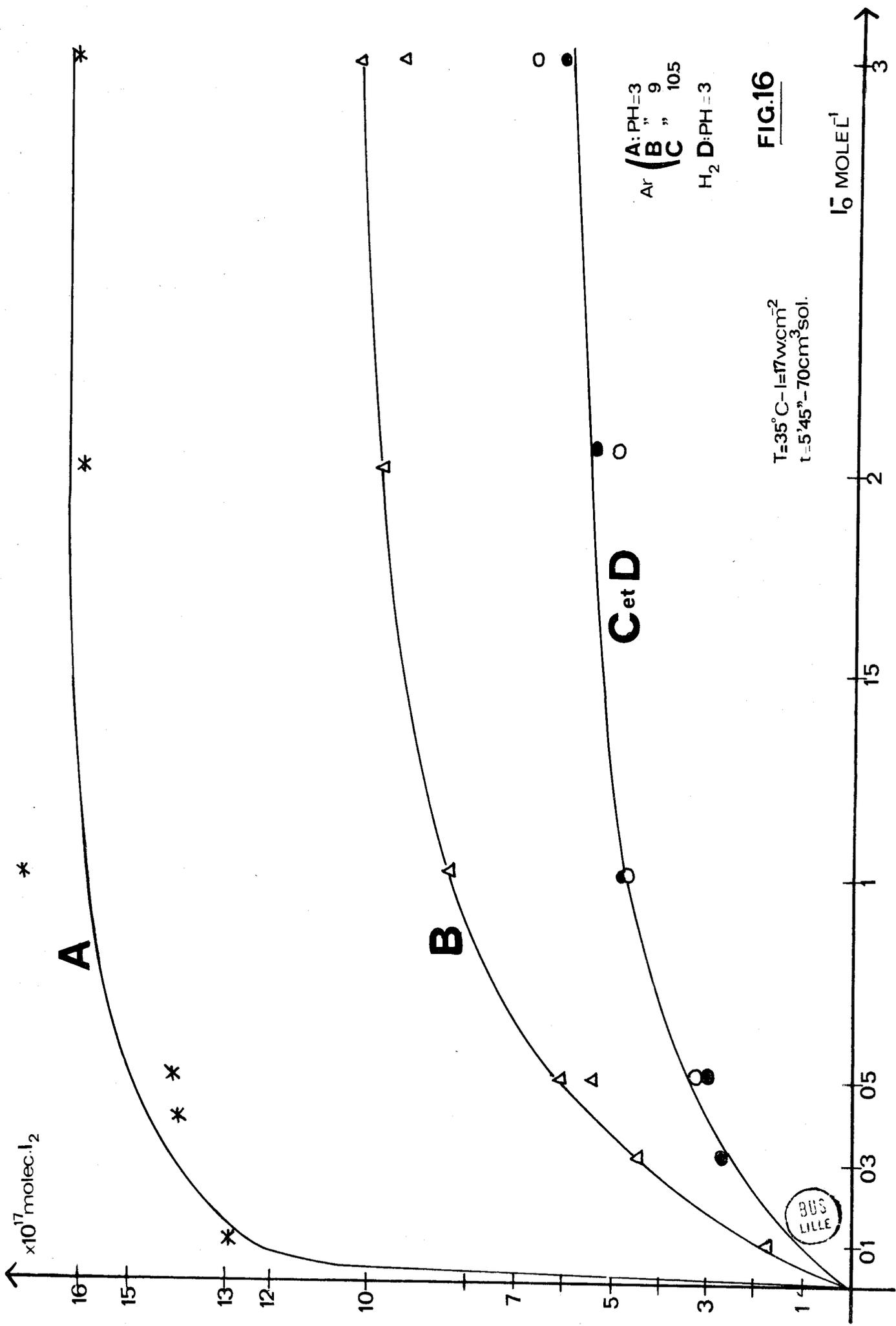


FIG.16

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

ESSAI D'INTERPRETATION

Toutes les expériences décrites suggèrent évidemment l'existence d'un mécanisme de base commun à toutes ces expériences.

- Tout d'abord, sous l'action des ultrasons, production de radicaux libres.

- Ensuite, réaction des radicaux libres entre eux pour donner des radicaux secondaires ou des molécules.

- Enfin, réaction des radicaux et des produits de recombinaison avec les ions I^- (et éventuellement avec I_2 formé).

Certaines étapes peuvent être influencées par le gaz présent.

A - PRODUCTION DES RADICAUX LIBRES

Tous les auteurs admettent comme étape initiale de la sonolyse des solutions aqueuses, la réaction:



Certains auteurs ont aussi évoqué la formation possible de l'électron hydraté (e^-, H_2O). Une publication récente de MARGULIS (39) le signale, mais sans apporter de preuves convaincantes alors que HAISSINSKY (4) a, d'après ses expériences, réfuté son existence.

Nous considérerons, par la suite, que sa formation (et par la suite ses réactions) peuvent être négligées. Les processus physiques par lesquels la dissociation de l'eau se produit ne sont pas résolus; de très nombreuses hypothèses ont été avancées mais les moyens d'investigations actuels ne permettent pas de trancher définitivement le problème.

- D'après la théorie de l'implosion (Collapse theory), la dissociation serait causée par les hautes pressions et les hautes températures locales lors de l'implosion des bulles de cavitation.

- La théorie mécano-chimique assume que la seule formation de ces bulles par rupture du milieu homogène rend les parois des cavités très actives et riches en radicaux.

- Dans la théorie des décharges, la formation locale de charges élevées et par suite l'existence de micro étincelles serait responsable de l'ionisation et de l'activation des gaz contenus dans la cavité, ions et molécules activées réagissant ensuite dans la solution pour former les radicaux H° et OH° . Quel que soit le processus réel, il paraît assez logique que la même quantité d'énergie étant fournie à la solution à chacune des périodes de l'onde ultrasonore, les radicaux soient formés en quantité constante à chaque cycle et donc, que leur vitesse de formation soit indépendante du temps. D'après les estimations de MARGULIS (36), la concentration radicalaire formée en une période de 20 KHz est de l'ordre de 10^{-8} M pour une puissance de 10 Watts/cm².

B - ULTRASONATION DE L'EAU

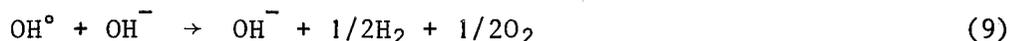
Il est évident que les radicaux étant très réactifs, ne subsisteront qu'un temps très court dans la solution. Très rapidement, ils se recombineront entre eux ou avec des molécules existant en solution. Les schémas de réaction les plus probables sont les suivants:



et ensuite



LINDSTRÖM (11) propose en plus une réaction globale catalysée par les ions OH^- :



Il est donc clair que sous atmosphère de gaz inerte (ou ne pouvant réagir avec les radicaux cités), les produits des réactions seront H_2O_2 , H_2 et O_2 . La présence de H_2O_2 a été démontrée par l'une des expériences décrites. Quant à H_2 et O_2 ils ont été caractérisés par divers auteurs utilisant des montages tels que l'on pouvait y récupérer et analyser les gaz: PRUDHOMME et GRABAR (40), SHICK (10), HAÏSSINSKY, KLEIN et RIVAYRAND (1).

Si le gaz dissous dans la solution peut réagir, certaines molécules pourront ne pas se former. L'oxygène par exemple est connu comme réagissant très efficacement avec les radicaux H° suivant:



En conséquence la formation de H_2 sera fortement contrariée sinon même empêchée totalement. Ainsi HAÏSSINSKY (1) ne trouve pas d'hydrogène lors de la sonolyse de l'eau pure en présence d'oxygène.

De la même façon, l'hydrogène va contrarier les réactions d'oxydation en consommant les radicaux OH° suivant:

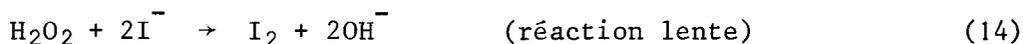


Il s'ensuit que, en présence d'hydrogène, la quantité de H_2O_2 formée va diminuer notablement et le rendement observé sera fonction des cinétiques des diverses réactions écrites.

Le cas de l'azote, que nous n'avons qu'effleuré, est encore beaucoup plus complexe car divers auteurs signalent la possibilité de formation de NO_2 et de NH_3 (17, 41, 42).

C - ULTRASONATION DES SOLUTIONS DE KI SOUS ARGON

Il est couramment admis que les solutés non volatils ne pénètrent jamais dans les bulles: en conséquence, les dissociations ou les activations de tels composés ne pourront être dues directement à la cavitation. On observera en fait les réactions secondaires des radicaux et de leurs produits de recombinaison sur le soluté. Dans notre cas, les réactions à considérer pourraient être:



et enfin



Pour la réaction 14, NOYES et MAGNANINI (43, 44) ont établi que la vitesse d'apparition de l'iode est exprimée par l'équation:

$$\frac{d\text{I}_2}{dt} = (k_0 + k'_0 |\text{H}^+|) |\text{H}_2\text{O}_2| |\text{I}^-|$$

le terme $k'_0 |\text{H}^+|$ ne devenant prépondérant par rapport à k_0 qu'en milieu de $\text{pH} < 2$.

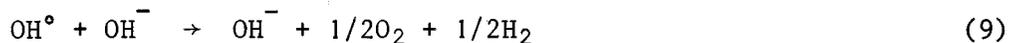
Même si l'on admet pour toutes ces réactions radicalaires que le mécanisme est simple, c'est à dire que les vitesses peuvent s'exprimer directement avec des ordres égaux aux coefficients, le système des équations 2 à 9 et 12 à 15 n'est pas soluble mathématiquement. Il va donc falloir chercher à éliminer les réactions dont la probabilité est très faible en considérant l'abondance des espèces réagissantes.

- En l'absence d'oxygène, la formation de HO_2° résulte du seul processus 5, c'est à dire d'un choc entre un radical et un produit secondaire de réaction radicalaire; les concentrations de ces deux espèces étant faibles, les chocs de ce type ne pourront être fréquents et même s'ils sont très efficaces (k_5 élevé), la concentration de HO_2° ne pourra jamais être importante. Ceci reviendrait à négliger les réactions 5, 6, 7, 8 du schéma

réactionnel.

- Une des expériences décrites a montré que la concentration en H_2O_2 après sonolyse des solutions de KI devait être très faible. Ceci tendrait à montrer que, à concentration de I^- suffisamment élevée, la réaction 12 est nettement favorisée par rapport à 4 et que le rôle de H_2O_2 reste toujours peu important.

Même en faisant ces approximations, le système reste encore beaucoup trop complexe et ne peut se prêter à un traitement mathématique rigoureux. Pour tenter de retrouver au moins l'allure des courbes cinétiques obtenues un schéma encore plus simplifié a été essayé en conservant les réactions:



Dans ce système, les espèces réactives doivent disparaître très rapidement après leur formation et leur concentration doit rester constante (principe de l'état stationnaire). Si on désigne par R le rendement de la dissociation sonolytique constant dans le temps (réaction 1), les équations cinétiques vont s'écrire:

$$\frac{dH^\circ}{dt} = R - k_3 |H^\circ|^2 = 0$$

$$\frac{dOH^\circ}{dt} = R - k_9 |OH^\circ| |OH^-| - k_{12} |OH^\circ| |I^-| = 0$$

$$\frac{dI^\circ}{dt} = k_{12} |OH^\circ| |I^-| - k_{15} |I^\circ|^2 = 0$$

$$v = \frac{d|I_2|}{dt} = k_{15}|I^\circ|^2$$

La résolution est alors facile:

$$|OH^\circ| = \frac{R}{k_9|OH^-| + k_{12}|I^-|}$$

$$v = k_{15}|I^\circ|^2 = k_{12}|OH^\circ||I^-| = \frac{Rk_{12}|I^-|}{k_9|OH^-| + k_{12}|I^-|}$$

A un pH donné, cette expression peut se mettre aisément sous la forme

$$v = \frac{a}{b + \frac{1}{|I^-|}}$$

et la courbe:

$$v = f\left(\frac{1}{b + \frac{1}{|I^-|}}\right)$$

doit être une droite passant par l'origine.

Par tâtonnement, il est possible de retrouver rapidement les valeurs approximatives de b dans le cas des courbes à pH = 9 et pH = 10,5 (Fig. 17). A pH = 3, le palier est atteint trop rapidement pour permettre le calcul.

Il semblerait donc, à première vue, que le schéma choisi rende assez bien compte des données expérimentales. Toutefois, il est rapidement évident que la cohérence est loin d'être parfaite, quand $|I^-|$ tend vers l'infini, les valeurs des vitesses devraient tendre vers une limite unique qui serait égale à R. Ce n'est visiblement pas le cas: cela signifie que le nombre effectif de radicaux disponibles pour l'oxydation n'est pas constant à tous les pH, ou alors qu'une réaction de réduction de l'iode formé est à considérer en milieu plus basique.

- De plus, le rapport des constantes b trouvées aux deux pH n'est pas du tout compatible avec la variation de concentration des ions OH^- .

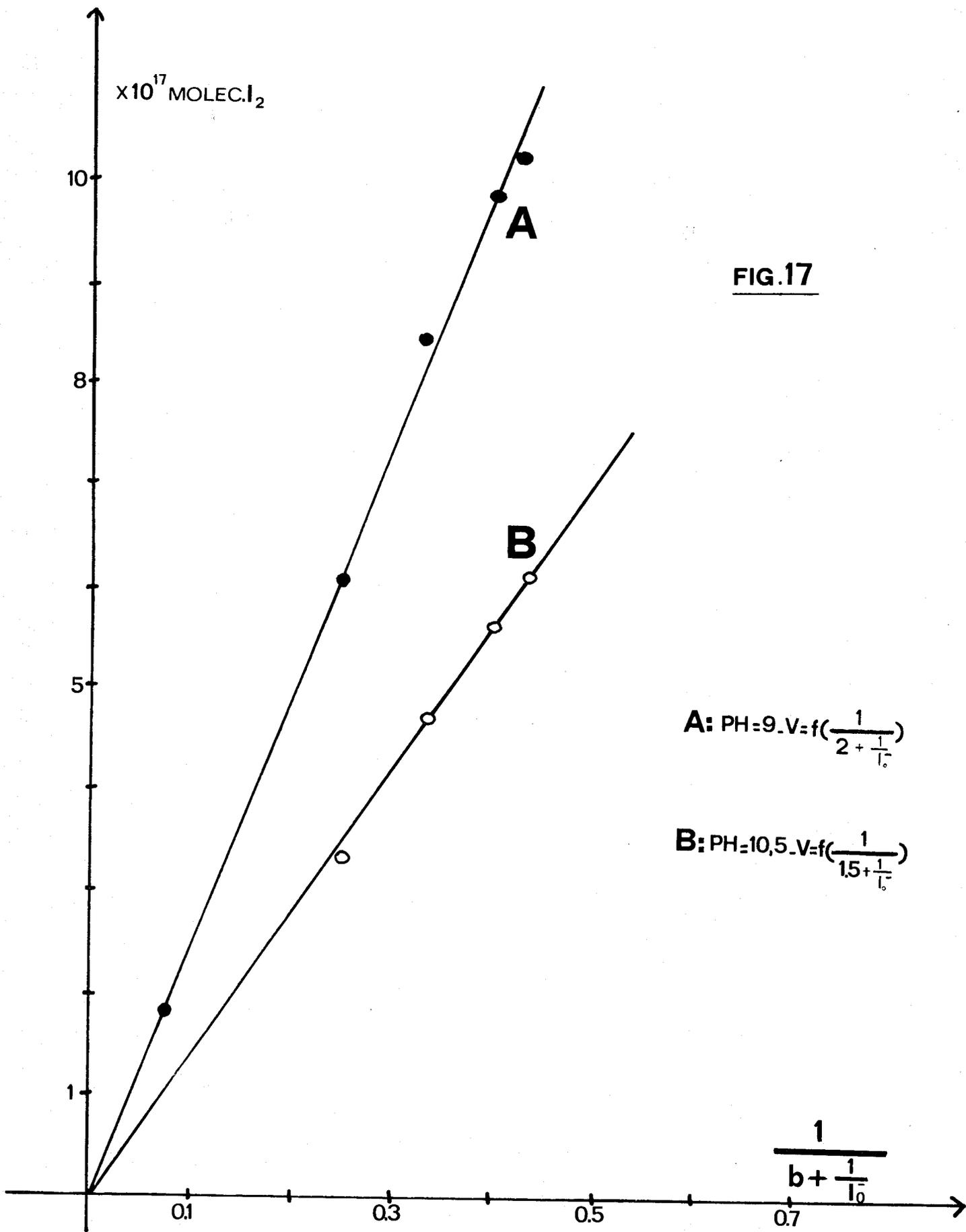


FIG.17

A: $PH=9, V=f\left(\frac{1}{2 + \frac{1}{I_0}}\right)$

B: $PH=10,5, V=f\left(\frac{1}{15 + \frac{1}{I_0}}\right)$



De nombreux essais ont été tentés pour compléter ce schéma par trop simpliste; malheureusement, dans le meilleur des cas, on aboutit à des systèmes de trois équations du second degré à trois inconnues insolubles de manière rigoureuse et donc ne se prêtant guère à la vérification graphique.

Dans le cas de l'ultrasonation de l'eau pure avec addition ultérieure de KI, les rendements en I_2 trouvés étaient notablement inférieurs à ceux obtenus lors de l'ultrasonation directe. Les réactions envisagées permettent d'expliquer assez simplement ce fait expérimental.

En l'absence de I^- , l'une des réactions prépondérantes des radicaux OH° est la formation de H_2O_2 (réaction 4). Mais le peroxyde d'hydrogène en solution va réagir assez rapidement, malgré sa faible concentration, suivant 5 (formation de HO_2°) et suivant 6 (combinaison avec H°). En conséquence, sa formation aura tendance à être constamment limitée par ses réactions de destruction; il s'ensuit que la concentration mesurée sera toujours plus faible que le rendement obtenu lors de l'addition directe des radicaux sur I^- .

La partie croissante de la courbe de la figure 11 est attribuable au fait que les mesures de concentration ont été effectuées après un temps d'attente fixé; la réaction $H_2O_2 + I^-$ étant lente, les premiers points correspondront à une réaction incomplète.

D - ULTRASONATION DE KI SOUS OXYGENE

La participation de l'oxygène dans les réactions radicalaires va se traduire par une diminution du nombre des radicaux H° susceptibles de réagir suivant 13 (réduction de I°) et par la possibilité de créer des radicaux OH° et de l'eau oxygénée en quantité plus importante. Il n'est guère surprenant que le rendement en iode augmente notablement.

Là encore, de nombreuses tentatives de résolution par application du principe de l'état stationnaire ont été effectuées. Quel que soit le schéma choisi, des impossibilités de traitement mathématique sont apparues (équations du quatrième degré simultanées).

Les essais empiriques basés sur des formules semblables à celles du paragraphe précédent ont eux aussi échoués. Finalement c'est une équation du type:

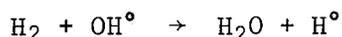
$$v = \frac{b|I^-|^2 + q}{c|I^-|^2 + 1}$$

qui semble le mieux rendre compte de la courbe expérimentale (Fig.15). En effet, si l'on porte v en fonction de $1/(0,7 + 1/|I^-|^2)$, les points s'alignent raisonnablement (Fig. 18).

Bien entendu, cette équation ne prétend pas représenter la cinétique réelle, car elle est purement artificielle.

E - ULTRASONATION DES SOLUTIONS DE KI SOUS HYDROGENE

La présence d'hydrogène va jouer sur le nombre de radicaux OH° disponibles par la réaction 11



et en conséquence, sur la fréquence des chocs oxydants $OH^\circ + I^-$. De plus, la formation d'un radical H° par radical OH° détruit va favoriser fortement la réaction de réduction 13.

En milieu basique, la réaction 9 qui consomme elle aussi les radicaux OH° , empêchera totalement l'oxydation de I^- et le bilan observé sera nul.

A pH plus faible, la destruction des OH° par réaction parasite ne sera pas complète et une oxydation décelable aura lieu. Il est d'ailleurs probable qu'une action catalytique importante des ions H^+ soit à envisager pour expliquer la notable augmentation de rendement observée vers $pH = 3$.

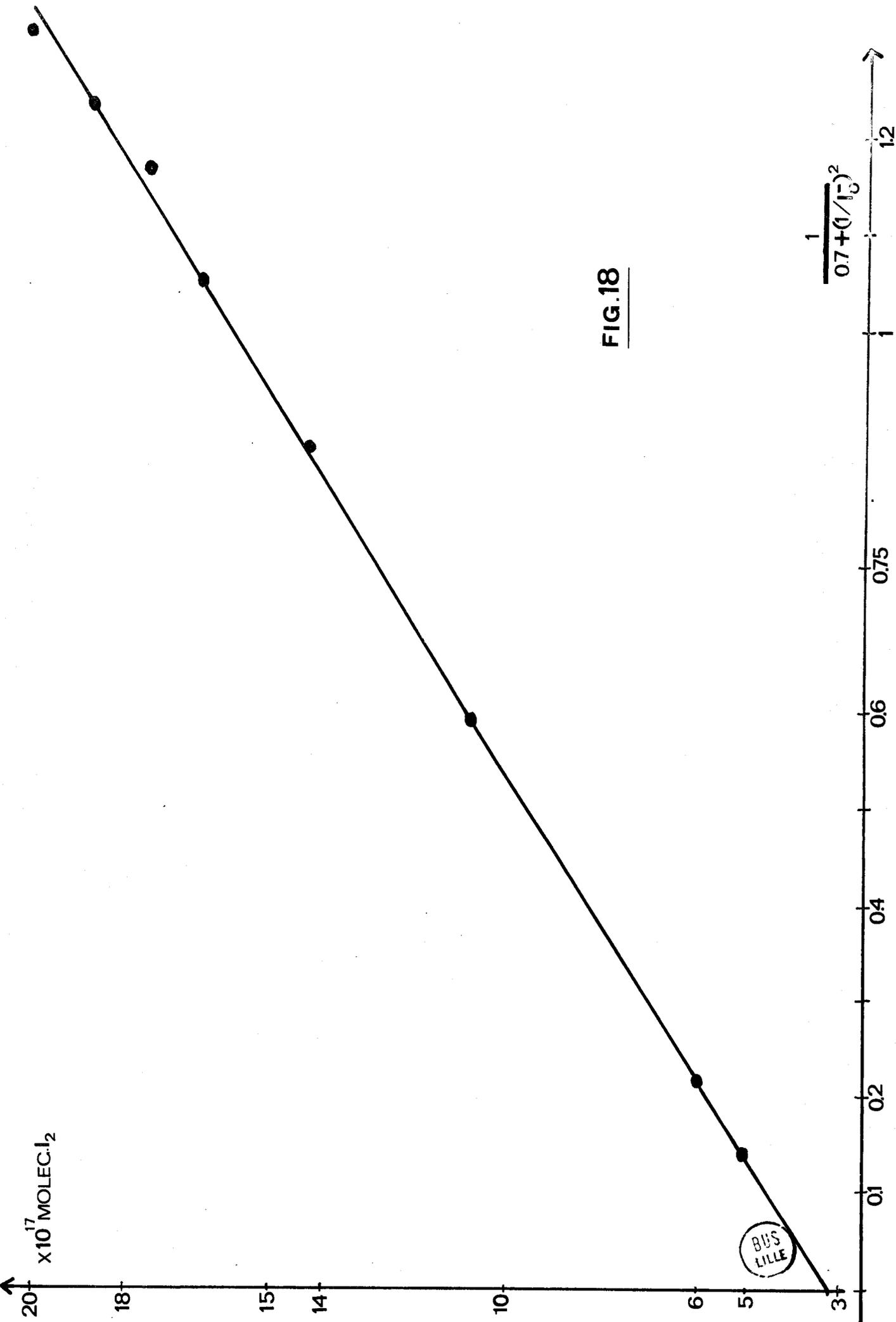
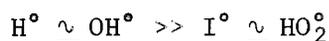


FIG.18

F - REMARQUES

Un certain nombre de commentaires peuvent être ajoutés aux conclusions précédentes:

1) Les constantes de vitesse des réactions radicalaires sont très mal connues, du moins en milieu condensé (solution). Tout au plus, trouve-t-on dans certains ouvrages un "classement" des réactivités des divers radicaux (45):

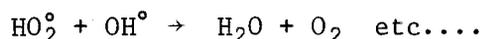
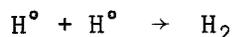


et une valeur de constante: $k = 6.10^9 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$.

Il est bien évident, dans ces conditions, que l'établissement d'une équation cinétique se heurte à d'énormes difficultés: il est, en effet, impossible de connaître à priori les réactions les plus probables et donc très délicat de procéder à des simplifications raisonnées.

2) Un paramètre très important pour la cinétique ne peut être fixé de manière très efficace: il s'agit du pH. L'emploi des solutions tampon étant exclu pour éviter de perturber notablement la réaction étudiée, celui-ci est, par principe, variable puisque des ions OH^- sont libérés (ou des H^+ consommés). En conséquence, une étude à pH constant ne pourrait être réalisée qu'en milieu très acide ou très basique (dans ce dernier cas, la vitesse devient trop faible pour pouvoir être mesurée précisément).

3) Une méthode de contrôle de la réaction et de mesure de la vitesse de l'une des étapes élémentaires nous était interdite par la nature même du montage: la récupération et l'analyse des gaz dégagés. Elle aurait en effet pu nous donner assez simplement la contribution des réactions qui s'opèrent avec dégagement de gaz:



Malheureusement l'utilisation de joints d'étanchéité sur la sonotrode est très délicate et sujette à caution. Ceci est une limitation importante de cette étude inhérente au matériel employé.

4) Enfin, il faut signaler que des auteurs travaillant à des fréquences différentes obtiennent des résultats très semblables: LINDSTRÖM (11) à 700 Kc et sous oxygène observe une cinétique de formation de l'iode similaire à celle que nous avons trouvée.

Dans l'eau pure, la vitesse d'apparition de l'eau oxygénée présente des ressemblances certaines avec les courbes obtenues dans notre cas pour KI....

De plus, des analogies certaines apparaissent avec les réactions radiochimiques, c'est à dire les réactions provoquées par les particules (α , β ...) ou les rayonnements électromagnétiques de forte énergie (rayons X ou γ). La aussi, l'action initiale est la formation de radicaux libres et d'ions qui évoluent ensuite en fonction des composés présents dans le milieu. Il faut toutefois noter que la formation de ces radicaux ne provient pas des mêmes phénomènes physiques. Un certain nombre de résultats de la radiochimie devraient cependant permettre d'élucider, au moins en partie, les réactions obtenues en sonolyse.

CHAPITRE V

INFLUENCE CATALYTIQUE DE OsO₄

Le tétroxyde d'osmium est doué de propriétés catalytiques remarquables. Il accélère de nombreuses réactions d'oxydation, notamment de composés organiques. Il était intéressant de vérifier si ce réactif avait un effet semblable lors de l'oxydation des iodures par les ultrasons. Il faut citer, à l'appui de cette idée, les expériences faites par HAÏSSINSKY et DRAN (46) dans le domaine de la radiochimie:

- L'oxydation de PtCl_4^{2-} en milieu acide sous l'action d'un rayonnement γ est très lente. En présence de OsO_4 , la réaction devient très rapide, le rendement obtenu restant pratiquement identique avec ou sans catalyseur.

- Le rendement de l'oxydation radiolytique de $\text{Te}^{(\text{IV})}$ en $\text{Te}^{(\text{VI})}$ est inférieur au rendement théorique, mais en présence de OsO_4 (10^{-5} M), il atteint rapidement la limite calculée.

La sonolyse d'une solution d'iodure de potassium 0,5 M sous argon a été réalisée avec des additions croissantes de tétroxyde d'osmium. Il fallait, bien sûr, que les quantités ajoutées restent faibles par rapport à la quantité d'iode susceptible de se former: pour des concentrations en I_2 de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ M, les concentrations de OsO_4 employées varient entre $0,57 \cdot 10^{-7}$ M et $0,34 \cdot 10^{-5}$ M.

La figure 19 montre les résultats obtenus pour des conditions identiques de puissance, temps de sonolyse, température, pH. Il est évident que le rendement est fortement accru par la présence du tétroxyde d'osmium. Un palier est atteint assez rapidement pour $|\text{OsO}_4| > 0,15 \cdot 10^{-5}$ M où la quantité d'iode formée est de 85% supérieure à celle obtenue en absence de catalyseur.

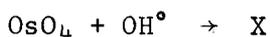
L'allure de la courbe montre, d'autre part, que l'on a bien affaire à un phénomène de catalyse et non à une oxydation par OsO_4 .

Pour pouvoir comparer les cinétiques de réaction, la courbe de la

figure 16 (I_2 formé = $f(I^-)$) a été retracée en présence de $0,15 \cdot 10^{-5}$ M de OsO_4 (Fig. 20). Il est apparent que la réaction est plus "complète" en présence de catalyseur, mais que les courbes semblent admettre la même asymptote. Ceci suggère que le tétroxyde d'osmium agit en favorisant les réactions des radicaux OH° sans en modifier le nombre: le tétroxyde n'aurait donc aucune influence sur le rendement ultrasonore des dissociations (OsO_4 étant volatil, il était possible qu'il joue un rôle dans la cavitation), mais il assurerait une utilisation plus "efficace" des radicaux formés. Il est difficile de proposer un mécanisme d'action, d'autant plus que les mécanismes de catalyse homogène sont souvent très mal connus. Néanmoins, l'allure des courbes et les faibles concentrations auxquelles OsO_4 se montre actif permettent d'affirmer que:

- il n'y a pas d'action sur les radicaux réducteurs (H°) car une telle réaction impliquerait une augmentation du "rendement limite" (asymptote)

- il existe probablement une espèce intermédiaire se formant avec une vitesse très élevée suivant:



et oxydant très rapidement les ions I^-

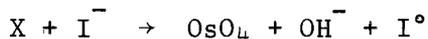


FIG.19

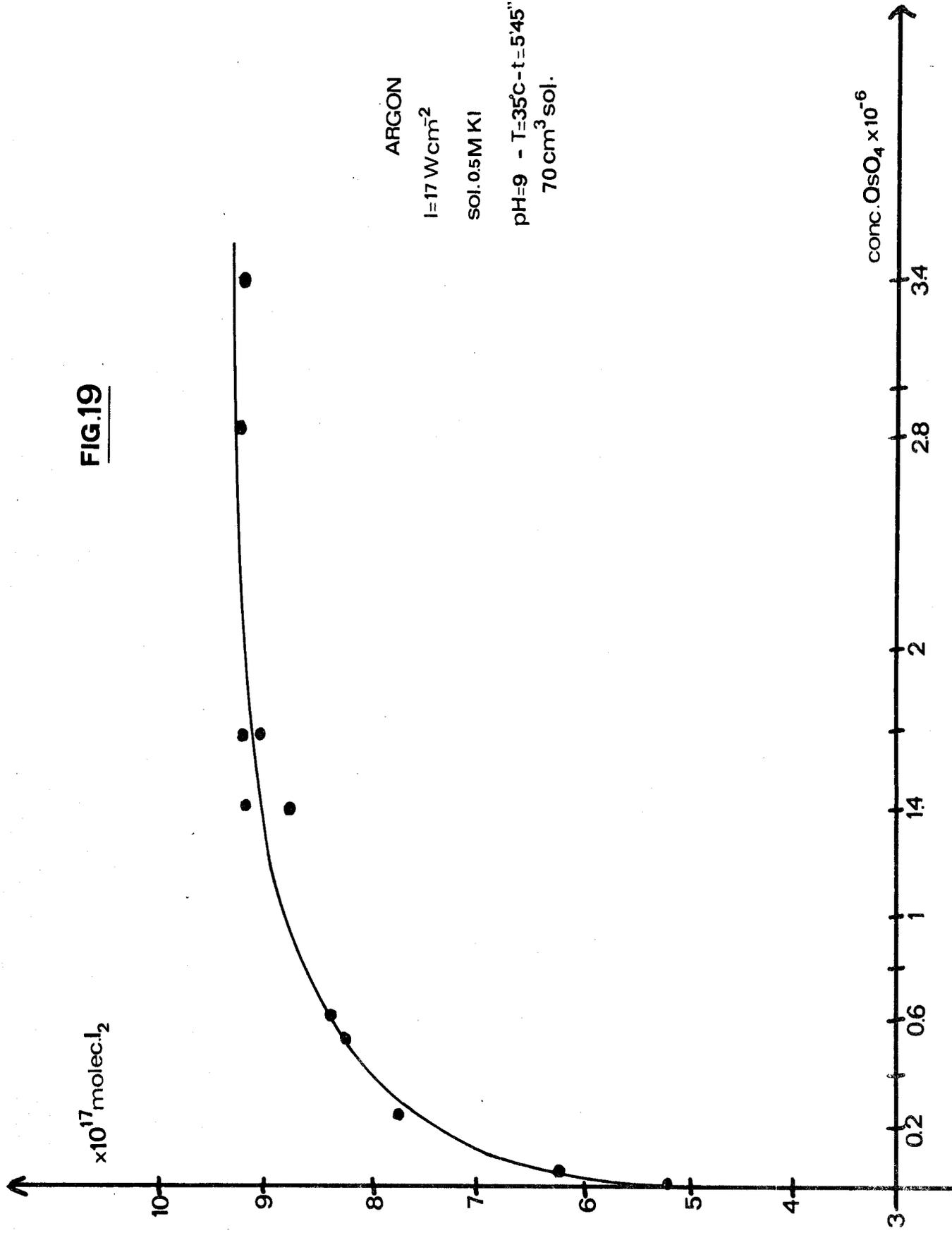
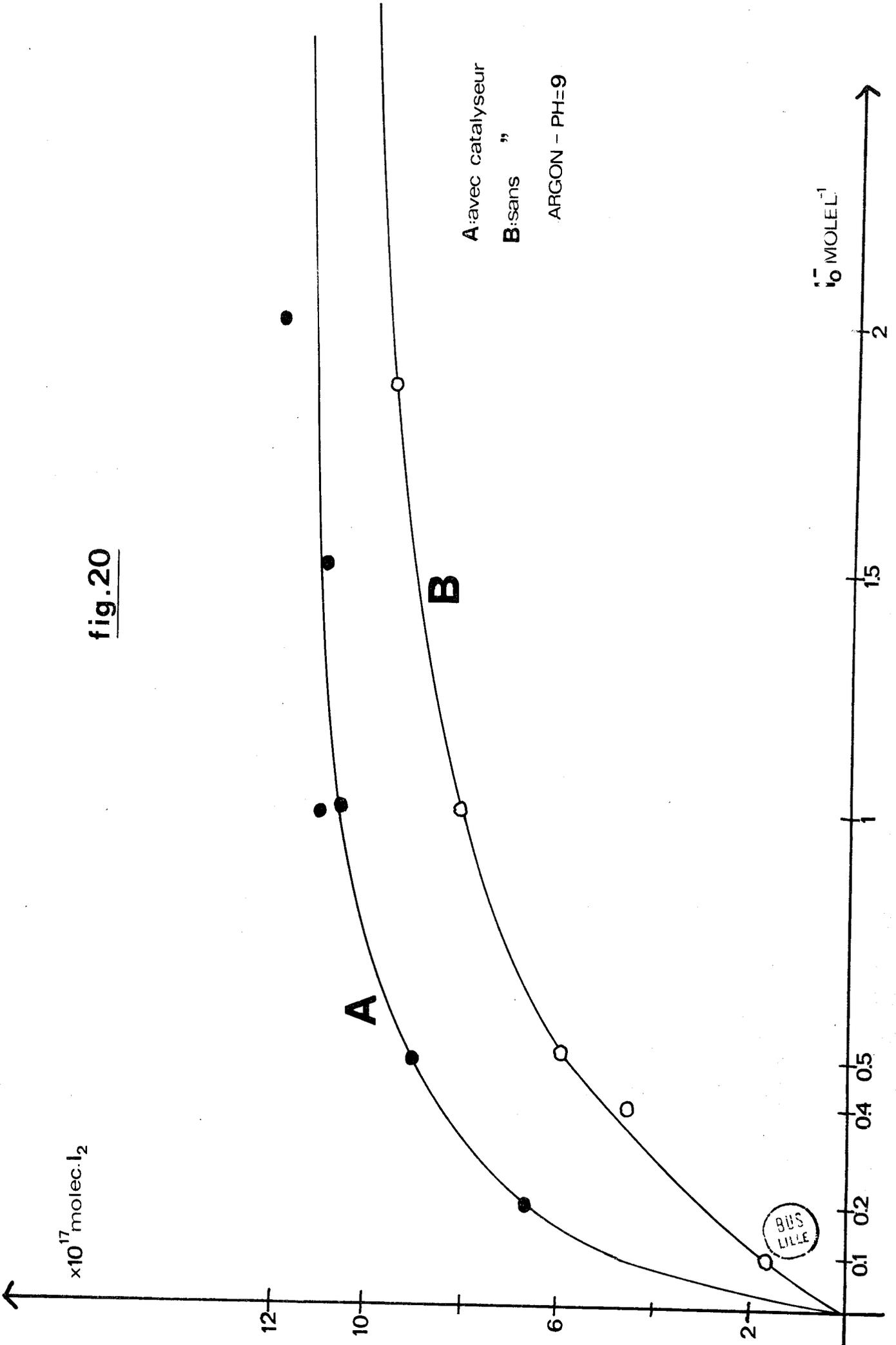


fig. 20



BUS
LILLE

CONCLUSION



Le nombre très restreint de travaux publiés sur la sonolyse à basse fréquence nous a incité à entreprendre ce travail. Il a été réalisé à l'aide d'un générateur de 20 KHz alimentant une sonotrode de type plongeur et la réaction choisie est pratiquement une réaction test pour ce type d'étude: l'oxydation des iodures en solution aqueuse.

Pour pouvoir suivre commodément l'avancement de la réaction, une méthode de dosage rapide et semi-automatique a été mise au point; l'iode formé est réduit par un excès de thiosulfate. Cet excès est dosé en retour par formation d'iode par coulométrie à intensité constante. Le point équivalent est déterminé par enregistrement potentiométrique.

Les résultats obtenus mettent en évidence les points suivants:

- Le rendement de la réaction est directement proportionnel à la puissance acoustique absorbée (du moins dans le domaine étudié).

- Le rendement de la réaction est proportionnel au temps de sonolyse. Ceci est valable pour des temps assez courts et donc tant que la réaction se fait sans appauvrissement notable des réactifs. Cette observation confirme la théorie selon laquelle le nombre de radicaux formés est constant pour une période de l'onde ultrasonore.

- La sonolyse de l'eau pure produit du peroxyde d'hydrogène. Cette constatation peut sembler banale, mais le fait n'avait jamais été démontré à une fréquence aussi basse.

- Le pH des solutions d'iodure évolue pendant la sonolyse: bien que cela paraisse évident en écrivant les réactions, le phénomène n'a été que rarement signalé et peu d'auteurs en ont tenu compte.

- La vitesse de la réaction est fonction du pH. Le rendement est beaucoup plus élevé en milieu acide qu'en milieu basique sans qu'il soit possible, a priori, d'attribuer cette accélération à un effet catalytique ou à l'existence d'un mécanisme différent.

- La nature du gaz présent a une influence très importante bien que le problème soit loin d'être résolu. En effet, plusieurs paramètres entrent en concurrence pour faciliter ou empêcher les réactions;

a) le gaz carbonique est très soluble: la cavitation obtenue en sa présence semble ne pas former de radicaux et s'apparente à un simple dégazage.

b) l'hélium est très peu soluble. Dans ce cas, le phénomène observé est presque assimilable à une ébullition de la solution sans effet chimique important.

c) La présence d'argon permet d'obtenir des rendements sonolytiques importants bien qu'il ne participe pas directement aux réactions chimiques.

d) L'oxygène favorise notablement les réactions d'oxydation, probablement en captant les radicaux réducteurs formés.

e) L'hydrogène ralentit l'oxydation des iodures en diminuant la concentration des radicaux oxydants. Toutefois, en milieu acide, la formation de I₂ a pu être observée en sa présence.

Il est à noter que certains auteurs avaient affirmé que l'oxydation des iodures et la formation de peroxyde d'hydrogène était impossible en absence d'oxygène.

- Les schémas de réaction que l'on peut proposer sont très difficiles à vérifier expérimentalement car le nombre des réactions élémentaires possibles est très élevé et conduit à des systèmes insolubles. Toutefois, les équations de base doivent être du type:

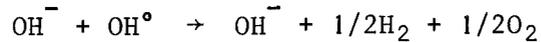
Formation des radicaux:



Réactions interradicaires:



Réactions radical - ion:

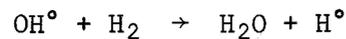


En présence d'oxygène il faut ajouter:

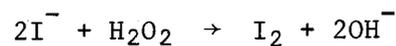


et les réactions de HO_2° .

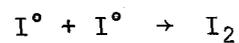
En présence d'hydrogène, la disparition des OH° peut s'expliquer par:



Les ions iodures peuvent réagir suivant:



et



La résolution d'un système simplifié a permis de trouver pour la sonolyse de IK sous argon une loi cinétique (qui n'est sûrement pas rigoureuse mais qui rend compte raisonnablement des résultats expérimentaux):

$$v = \frac{d\text{I}_2}{dt} = \frac{a|\text{I}^-|}{b + |\text{I}^-|}$$

Sous oxygène, une loi empirique a été établie mais elle ne peut que difficilement être rattachée à un mécanisme:

$$v = c + \frac{d|\text{I}^-|^2}{e + |\text{I}^-|^2}$$

- Enfin en dernier lieu, l'effet catalytique du tétroxyde d'osmium sur l'oxydation de I^- a été démontré. Même à des concentrations très faibles ($1,5 \cdot 10^{-6}$ M/l) sa présence augmente considérablement le rendement de la réaction. Il n'est pas exclu que les ions H^+ aient un rôle identique.

Il convient enfin d'insister sur les points qui paraissent avoir une importance particulière pour l'expérimentation en sonochimie.

- L'application des ultrasons à une solution aqueuse provoque un échauffement très rapide de celle-ci (50 cm³ d'eau sont amenés de 20°C à 50°C en moins de 5 minutes et ce, à puissance modérée). Il est donc évident qu'un système de refroidissement adéquat doit être utilisé sous peine de conséquences facheuses.

Cet échauffement peut par ailleurs servir à établir une courbe d'étalonnage du générateur en assimilant l'énergie acoustique absorbée à l'énergie calorifique dégagée. Sans être d'une très grande précision, cette méthode donne un ordre de grandeur raisonnable de l'intensité sonore émise par l'appareil.

- La forme de la cellule sonolytique, le volume de la solution et le positionnement de la sonotrode influent fortement sur le type d'ondes obtenu et par suite sur le rendement des réactions. Il est donc nécessaire de préciser exactement tous ces paramètres pour pouvoir comparer les résultats de différents chercheurs.

- L'atmosphère gazeuse (et donc le gaz saturant la solution) a une importance primordiale; le montage expérimental doit donc pouvoir permettre le maintien de l'atmosphère durant toute la sonolyse après saturation de la solution.

De plus, l'analyse des gaz dégagés pendant la sonolyse peut permettre d'établir certains bilans de réaction et donc d'aider à la résolution de la cinétique. Le montage utilisé ne nous a, hélas, pas permis de réaliser ce point.

Dans toute cette étude il faut bien souligner que les rendements obtenus sont infimes à coté des concentrations en produits initiaux alors que les puissances mises en jeu sont importantes; on pourrait donc considérer la sonochimie comme un phénomène de laboratoire. En fait, il n'en est rien. La conversion de l'énergie mécanique en énergie chimique est très commune, beaucoup plus commune que les processus radiolytiques. On peut citer sur ce point, beaucoup d'exemples, ne serait-ce que cette théorie fort récente selon laquelle la fixation de l'azote, qui conditionne la vie dans les océans et les rivières, est due à un phénomène sonolytique au niveau des

vagues (en plus, bien sûr de la classique fixation bactérienne). Une part substantielle de H_2O_2 trouvée dans les eaux naturelles pourrait être aussi d'origine sonochimique.

La plupart des publications tendent à montrer le rôle destructif de la sonolyse mais d'intéressantes possibilités sont ouvertes comme moyen de synthèse, par exemple la production d'atomes d'halogènes à partir de carbures halogénés purs et leur emploi dans la synthèse organique d'halogénures anhydres spéciaux.

Il semble donc probable que la sonochimie peut être un des moyens de produire des composés inconnus de manière "propre", c'est à dire sans introduction d'ions ou de composés étrangers.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - HAÏSSINSKY, KLEIN, RIVAYRAND, J. Phys. Chim. 59, 1962, p.611
- 2 - HAÏSSINSKY, RIVAYRAND, J. Phys. Chim. 59, 1962, p.623
- 3 - HAÏSSINSKY, PRUDHOMME, J. Chim. Phys. 47, 1950, p.926
- 4 - HAÏSSINSKY, KLEIN, J. Chim. Phys. 65, 1968, p.326
- 5 - HAÏSSINSKY, MANGEOT, Nuovo Cimento 4, 1956, p.95
- 6 - PRUDHOMME, Thèse de Doctorat, Paris, 1964
- 7 - PRUDHOMME, PICARD, BUSNEL, J. Chim. Phys. 50, 1963, p.1217
- 8 - PRUDHOMME, GRABAR, Bull. Soc. Chim. Biol. 29, 1947, p.122
- 9 - PRUDHOMME, GRABAR, C.R.Acad. Sc. 1948, 236, p.1821
- 10 - H.L. SHICK, Rapport Américain, 1951, Wisconsin, 2 - AEC - 2
- 11 - LINDSTRÖM, J. Acoust. Soc. Am. 27, 1955, p.654
- 12 - DOGNON, "Les ultrasons et leurs applications" La Science vivante
- 13 - DOGNON, SIMONOT, J. Chim. Phys. 1953, p.50
- 14 - BUSNEL, PICARD; C.R. Acad. Sc. 1952, p.1217
- 15 - BUSNEL, PICARD, BOUZIGUES, J. Chim. Phys. 1953, p.50
- 16 - WEISSLER; J. Am. Chem. Soc. 1959, p.1077
- 17 - WEISSLER, COOPER, SNYDER, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, p.1769
- 18 - FRENKEL, "Electrical effects associated with cavitation due to ultrasonic oscillations in a liquid" Zh. Fiz Khim, 14 N°3, p.305 (1940)
- 19 - ROZENBERG, "Power transformation in cavitation bubbles" Sixth All. Union Conference on Acoustic's, Moscou 1968
- 20 - BARGER, Technical Memorandum N°57, 1964, HARWARD, Univ. Cambridge, Mass. April
- 21 - ESCHE, Acustica 2 Akust. Beih. AB 208 (1952)
- 22 - BOUCHER, British Chem. Eng. 15, N°3, 1970, p.363
- 23 - WAWRZYCZEK, TYLZONOWSKA, Naturw, 49, 1962, p.58
- 24 - M. et R. GUERRAUGHTY, J. Pharm. Soc. 54 (2), 1965, p.321
- 25 - SCHMID, Z. Phys. Chem. At. 186, 1940, p.113
- 26 - POLOTSKY, J. Chim. Gen. 1957, 17, p.1048
- 27 - HUGHES, NYBORG, Science, 1962
- 28 - NYBORG, GOULD, JACKSON, J. Acous. Soc. Amer. 31 (6), 1959, p.706
- 29 - SEGARD, VERHOYE, LEMAIRE, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, I 70, 1956, p.232
- 30 - DEGROIS, BADILIAN, C.R. Acad. Sc. 254, 1962, p.837

- 31 - WAWRZYCZEK, PRZYBYLSKI, *Roezniki. Chem.* 36, 1962, p.1217
- 32 - WAWRZYCZEK, BARDZICKI, BROZEK, *Proc. Polish Conf. Ultrasonics*
2nd, 1956, p.95
- 33 - HUGHES; J. *Biochem. and Microb. Techn. and Eng.* Vol.III, n°4, 1961, p.405
- 34 - WITEKOWA, FARBOTKO, *Chem. effects of ultrasounds*
Soc. Sci. Lodz. Acta Chim. Pologne, 1972, 1964, p.674
- 35 - TYURIN, Z. *Prikl. Khim.* 37 (3), 1964, p.674
- 36 - MARGULIS, *Soviet Physics Acoustics*, 16 (3), 1971, p.361
- 37 - VIRTANEN, ELLFOLK, *Acta Chim. Scand.* 4, 93, (1950)
- 38 - GUEGEN, *C.R. Acad. Sci.* 253, 1961, p.1792
- 39 - MARGULIS, MALT'SEV, *Zh. Fiz. Khim.* 1972, 46 (11), p.2970
- 40 - PRUDHOMME, GRABAR, *J. Chim. Phys.* 1949, 46, p.323
- 41 - VIRTANEN, ELLFOLK, "Nitrogen fixation in an ultrasonie field"
J. Am. Chem. Soc. 72, N°2, 1950, p.1046
- 42 - SOKOL'SKAYA, EL'PINER, *Sov. Phys. Acoust.* 3, 1957, p.313
- 43 - NOYES, SCOTT, *Z. Physik. Chem.* 18, 1895, p.118
14, 1891, p.692
- 44 - MAGNANINI, *Gazz. Chim. Ital.* 21, 1891, p.476
- 45 - SPINKS, WOODS, "An introduction to radiotion chemistry" John Willey
and Sons, Inc. New York, p. 166 et 261
- 46 - HAÏSSINSKI, DRAN, *C.R. Acad. Sc.* 255, 1962, p.2438
- 47 - ANBAR, *New Scientist*, 1966, p.365
- 48 - LE BRAS, *Mise au point, Rev. Chim. Min.* 4, 1967, p.283
- 49 - MARGULIS, *Sov. Phys. Acoust.* 15, 1969, p.135
- 50 - MARGULIS, *Russ. J. of Phys. Chim.* August 1969, p.1087
- 51 - MARGULIS, MALT'SEV, *Russ. J. of Phys. Chem.* 42 (6), 1968, p.751
- 52 - MARGULIS, *J. Phys. Khim.* 43 (8), 1969, p.1935
- 53 - WAWRZYCZEK, TYLZONOWSKA, *Naturw.* 194, 1962, p.571
- 54 - DOGNON, "Les ultrasons et leurs applications" PUF Paris, 1953
- 55 - BILIEV, GLABATSKI, *J. fiz Khim.* 5, 1971, p.1158
- 56 - RENAUT, *J. Chim. Phys.* 1955, p.339
- 57 - WITEKOWA, PARYCZAK, *Rocz. Chim. Polska*, 45 (6), 1971, p.1041
- 58 - BAXENDALE, FRANKENBURG, RIDEAL, KOMAREVSKY, *Advances in catalysis*,
T. IV, p.35
- 59 - DRAVEIL, "Les ultrasons", Collection "Que sais-je"
- 60 - CARLIN, "Les ultrasons" Eyrolles, Paris

- 61 - CRAWFORD, "Technique des ultrasons" Dunod
- 62 - EL'PINER, "Physical, chemical and biological effects of ultrasounds",
Traduit du russe, C.A. Consultants Bureau New York 1964
- 63 - TODD, Ultrasonies, October 1970, p.234

