

503+6
1978
145

N° d'ordre : 733

50376
1978
145

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean-Claude TRICOT

OXYDATION DU NITROMETHANE

ETUDE ANALYTIQUE, DETERMINATION ET SIMULATION
D'UN SCHEMA REACTIONNEL.



Soutenue le 8 Décembre 1978, devant la commission d'examen

Membres du jury : MM. M. LUCQUIN	Président
C. LOUCHEUX	Examineur
A. PERCHE	Examineur
P.J. VAN TIGGELEN	Membre invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Riologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{le} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

Mle SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur M. LUCQUIN.

Nous tenons sincèrement à lui exprimer nos vifs remerciements et notre reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, pour avoir inspiré et guidé ce travail durant sa réalisation.

Nous prions Monsieur A. VAN TIGGELEN, Professeur à l'Université libre de LOUVAIN, et Monsieur C. LOUCHEUX, Directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de LILLE, d'accepter l'expression de notre profonde gratitude pour avoir bien voulu examiner ce travail et nous avoir fait l'honneur de participer à notre Jury.

Que Monsieur A. PERCHE, Maître-Assistant dans notre Laboratoire, veuille bien trouver ici l'expression de notre sincère reconnaissance et notre cordiale amitié pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail, ses judicieux conseils, son aide, pour le climat de confiance et de bonne humeur qu'il a su créer dans notre équipe, et pour sa présence dans notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur J.C. DECHAUX, Maître-Assistant, ainsi qu'à toutes les personnes des autres Laboratoires qui nous ont aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier Monsieur B. VIDAL du Laboratoire de Physicochimie des Etats Excités et des Radicaux Libres.

Nous nous faisons également un devoir de remercier, en les assurant de notre amitié, Mesdames CALONNE et SAINLEGER, Messieurs BARTIER, CLEMENT, LHOYEZ et MAILLE, pour les services qu'ils nous ont rendus dans l'élaboration de ce travail et dans la réalisation matérielle de cette thèse.

Le Personnel du Laboratoire forme une équipe très sympathique. Leur collaboration et leur amitié ont été pour nous, un puissant encouragement.

Nous avons surtout apprécié la joie de participer à une Recherche intéressante au milieu de cette équipe.

S O M M A I R E

	Pages
I N T R O D U C T I O N	
C H A P I T R E 1	
METHODE EXPERIMENTALE	
1.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL	
1.1.1. Le réacteur	1
1.1.2. Autres installations	2
1.2. METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION	
1.2.1. Mesure de la pression	2
1.2.2. Mesure de la température	2
1.2.3. Emission de lumière	3
1.3. ANALYSES QUANTITATIVES	
1.3.1. Analyses chromatographiques	3
1.3.2. Analyses spectrophotométriques (U.V. - Visible)	5
1.3.2.1. Généralités	5
1.3.2.2. Historique des travaux	6
1.3.2.3. Principe	7
1.3.2.4. Réalisation et description ...	8
1.4. PRINCIPAUX PRODUITS UTILISES	9
oooOooo	
C H A P I T R E 2	
SPECTROSCOPIE - SPECTROPHOTOMETRIE U.V. et VISIBLE	
2.1. SPECTRES D'ABSORPTION DES PRODUITS PURS	
2.1.1. Acide nitreux	12
2.1.2. Nitrosométhane	16
2.1.3. Acide nitrique	16
2.1.4. Dioxyde d'azote	16
2.1.5. Nitrite de méthyle	16
2.1.6. Nitrométhane	17
2.1.7. Nitrate de méthyle	17
2.1.8. Formaldéhyde	17
2.1.9. Hydropéroxyde d'hydrogène	18
2.2. VERIFICATION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT	
2.2.1. Cas général	18
2.2.2. Cas du dioxyde d'azote	18
2.3. VARIATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRES AVEC LA TEMPERATURE	

	Pages
2,3.1. Généralités	18
2.3.2. Espèces pour lesquelles ϵ varie peu avec la température	20
2,3.3. Espèces pour lesquelles ϵ varie avec la température	20
2.3.3.1. Cas du nitrite de méthyle	20
2.3.3.2. Cas du nitrométhane	20
2.3.3.3. Cas de l'hydropéroxyde d'hydrogène	21
2.3.3.4. Cas de l'acide nitreux	20
2.4. ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'OXYDATION DU METHANE COMPARAISON DES RESULTATS ANALYTIQUES	
2.4.1. Spectre obtenu au cours de l'oxydation du méthane	22
2.4.2. Analyses quantitatives comparées	23
2.4.2.1. Analyses spectrophotométriques	23
2.4.2.2. Analyses polarographiques	25
2,4.2.3. Conclusions	25
2.5. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PYROLYSE DU NITROMETHANE ANALYSES SPECTROPHOTOMETRIQUES	
2.5.1. Etude spectroscopique	26
2.5.2. Analyses spectrophotométriques	27
2.6. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'OXYDATION DU NITROMETHANE DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE	
2.6.1. Etude spectroscopique	28
2.6.2. Dosages spectrophotométriques du dioxyde d'azote	28
2.7. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA NITRATION DU METHANE DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE	
2.7.1. Etude spectroscopique	29
2.7.2. Dosages spectrophotométriques du dioxyde d'azote	30

oooOooo

C H A P I T R E 3

OXYDATION DU NITROMETHANE

3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
3.1.1. Pyrolyse du nitrométhane	33
3.1.2. Oxydation du nitrométhane	34

3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	Pages
3.2.1. Etude morphologique	36
3.2.1.1. Variation de la pression	36
3.2.1.2. Variation de la température et de l'émission lumineuse ...	37
3.2.2. Mesures spectrophotométriques du dioxyde d'azote	38
3.2.3. Dosages chromatographiques	38
3.2.4. Bilans atomiques	38
3.3. ETUDE ANALYTIQUE DE LA REACTION LENTE	
3.3.1. Evolution du nitrométhane et de l'oxygène	40
3.3.2. Evolution des produits majeurs	41
3.3.3. Produits mineurs passant par un maximum : NO ₂ , CH ₂ O	41
3.3.4. Produits mineurs ne passant pas par un maximum : CO ₂ , HCN, CH ₄ et H ₂	42
3.3.5. Selectivités extrapolées à taux d'avancement nul. Comparaison avec la pyrolyse du nitrométhane	42
3.4. CONCLUSION	43

o o o o o

C H A P I T R E 4

DETERMINATION D'UN MECANISME REACTIONNEL SIMPLIFIE POUR L'OXYDATION DU NITROMETHANE

4.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETAPES REACTIONNELLES	
4.1.1. Réactions CH ₃ + O ₂	45
4.1.2. Réaction CH ₃ O ₂ → CH ₂ O + OH	47
4.1.3. Réaction CH ₃ O ₂ + NO	47
4.1.4. Réactions CH ₃ O ₂ + RH → CH ₃ O ₂ H + R	48
4.1.5. Réaction CH ₃ O ₂ H → CH ₃ O + OH	48
4.1.6. Réaction CH ₃ O + O ₂	48
4.1.7. Réactions HCO + O ₂	49
4.1.8. Réaction HCO ₃ →	50
4.1.9. Réactions HCO ₃ + NO ₂	50
4.1.10. Réaction HCO ₃ + NO	51
4.1.11. Réactions HCO ₃ + RH	51
4.1.12. Réaction HCO ₃ H	52
4.1.13. Réaction H + O ₂	52
4.1.14. Réactions HO ₂ + NO _x	52

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in financial matters. The text outlines various methods for organizing and storing these records, including digital databases and physical filing systems. It also mentions the need for regular audits and reviews to ensure the integrity and accuracy of the data.

In addition, the document highlights the role of technology in streamlining record-keeping processes. It suggests using specialized software solutions that can automate data entry, generate reports, and provide secure access to information. The text also discusses the importance of data security and privacy, recommending the use of encryption and access controls to protect sensitive information from unauthorized access.

Furthermore, the document addresses the challenges associated with managing large volumes of data. It suggests implementing data retention policies that specify how long records should be kept and when they should be archived or deleted. The text also mentions the importance of having a disaster recovery plan in place to ensure that records are preserved in the event of a system failure or natural disaster.

Overall, the document provides a comprehensive overview of record-keeping practices and offers practical advice for organizations looking to improve their data management processes. It stresses the importance of consistency, accuracy, and security in all aspects of record-keeping, and encourages the use of modern technology to enhance efficiency and effectiveness.

The second part of the document focuses on the specific requirements for record-keeping in different industries. It provides detailed information on the regulatory standards and best practices for various sectors, such as healthcare, finance, and government. The text explains how these requirements vary based on the nature of the industry and the types of records being maintained. It also offers guidance on how to interpret and apply these regulations to ensure full compliance.

For example, in the healthcare industry, records must be kept for a minimum of seven years, and they must be stored in a secure, accessible format. The document also discusses the importance of patient privacy and the need to implement strict access controls to protect this information. In the financial sector, records must be kept for at least six years, and they must be accurate and complete. The text provides examples of how to structure financial records and how to conduct regular reconciliations.

Government records are also subject to specific requirements, including the need for long-term preservation and the use of standardized formats. The document discusses the importance of metadata and how it can be used to track the history and location of records. It also mentions the need for regular backups and the use of secure storage solutions to protect government data from loss or theft.

In conclusion, the document provides a thorough and practical guide to record-keeping. It covers the fundamental principles of record-keeping, the specific requirements for different industries, and the best practices for implementing and maintaining a robust record-keeping system. By following the advice provided in this document, organizations can ensure that their records are accurate, secure, and readily accessible, thereby supporting their operational and regulatory needs.

	Pages
4.1.15. Réactions $\text{HO}_2 + \text{RH}$	53
4.1.16. Réaction $\text{HO}_2 + \text{CO}$	54
4.1.17. Réactions $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{R}$	54
4.1.18. Réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	55
4.1.19. Réaction $\text{HCO}_2 + \text{O}_2$	55
4.1.20. Réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	55
4.2. RECAPITULATION	56
4.3. SIMPLIFICATION DU MECANISME	
4.3.1. Formation et disparition des radicaux RO_2	62
4.3.2. Formation de l'eau	63
4.3.3. Formation et disparition du méthane	64
4.3.4. Formation et disparition de l'hydrogène	65
4.3.5. Formation et disparition du méthanol	65
4.3.6. Formation et disparition du formol	66
4.3.7. Consommation et formation du nitrométhane	66
4.3.8. Formation et disparition du Monoxyde de Carbone	66
4.3.9. Formation et disparition du monoxyde d'azote	67
4.3.10. Formation et disparition du dioxyde d'azote	68
4.3.11. Formation et disparition du dioxyde de carbone	68
4.3.12. Formation de l'azote	69
4.3.13. Formation et disparition de l'oxyde nitreux	69
4.3.14. Formation et disparition de l'oxygène ...	70
4.3.15. Formation et disparition du cyanure d'hydrogène et de la formaldoxime	70
4.3.16. Formation et disparition de l'acide nitreux	71
4.3.17. Formation et réactivité de HNO	71
4.3.18. Formation et réactivité de l'acide nitrique	72
4.3.19. Formation et réactivité de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, HCO_3H et de H_2O_2	72
4.3.21. Recapitulation	72
4.4. PREMIERE APPROCHE CINETIQUE. EVALUATION DE QUELQUES PARAMETRES DU SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE	
4.4.1. Le mécanisme simplifié	74

	Pages
4.4.2. Système d'équations linéaires correspondant au mécanisme simplifié ...	75
4.4.3. Evaluation de quelques paramètres cinétiques	77
4.4.3.1. Formation du cyanure d'hydrogène	77
4.4.3.2. Formation de l'hydrogène ...	83
4.5. CONCLUSION	86

oooOooo

C H A P I T R E 5 SIMULATION SUR ORDINATEUR DE LA
REACTION LENTE D'OXYDATION DU
NITROMETHANE.

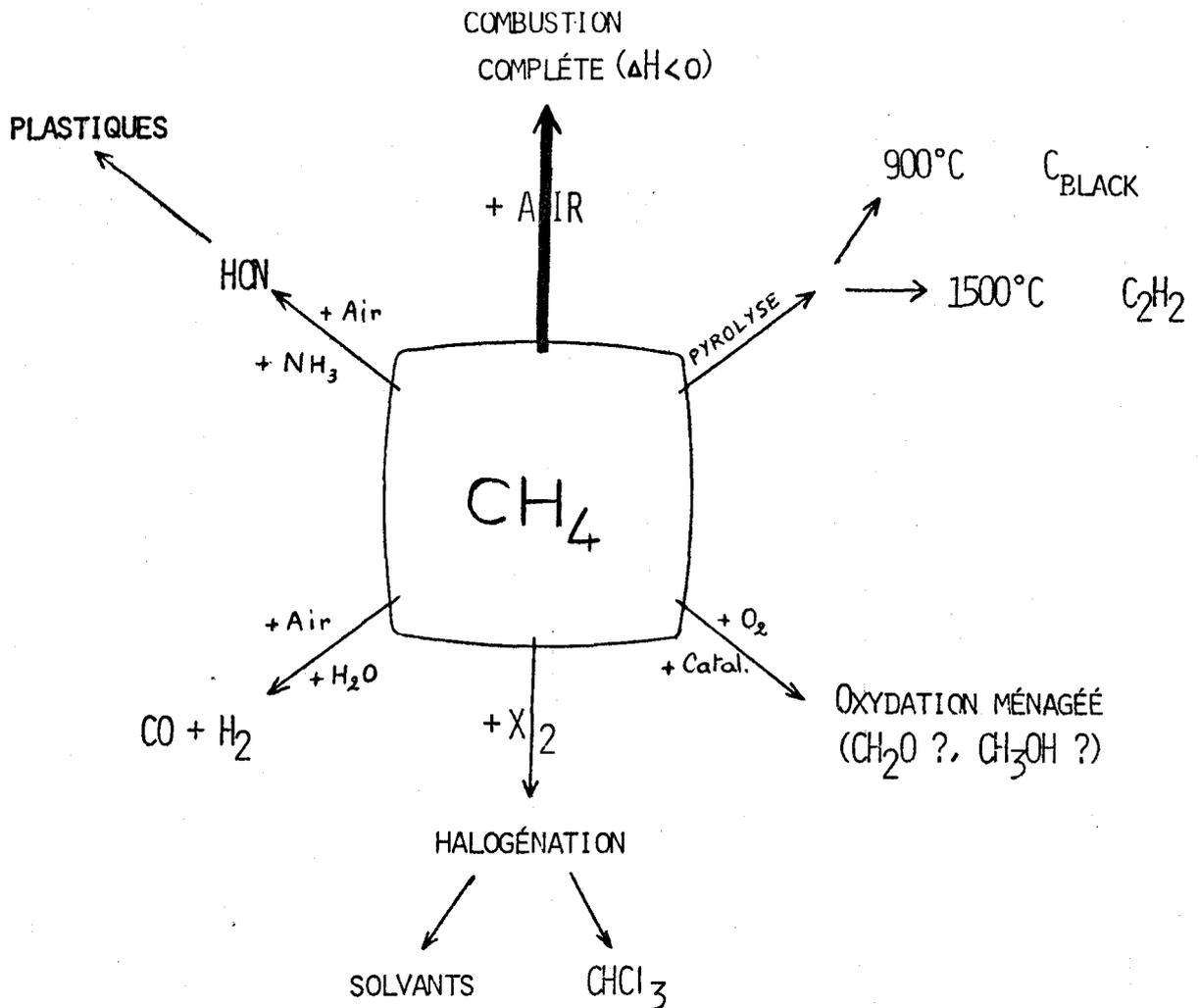
5.1. MISE EN OEUVRE DU PROGRAMME	92
5.2. SIMULATION DE LA REACTION LENTE D'OXYDATION DU NITROMETHANE	94
5.2.1. Comparaison des courbes expérimentales et simulées	98
5.3. SIMULATION DES REACTIONS LENTES DE PYROLYSE ET DE NITRATION DU NITROMETHANE	98
5.3.1. Pyrolyse du nitrométhane	98
5.3.2. Nitration du nitrométhane	100
5.4. DISCUSSION DES RESULTATS	100
5.4.1. Const. modifiées / Simulations préc.....	100
5.4.1.1. Réactions du nitrométhane et du formol avec OH	101
5.4.1.2. Réaction du nitrométhane avec les radicaux H	102
5.4.1.3. Réaction du nitrosométhane	102
5.4.2. Réactions propres à l'oxydation du nitro- méthane	102
5.4.2.1. Réaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2$	102
5.4.2.2. Réaction de dismutation de CH_3O_2	103
5.4.2.3. Réactions des RO_2 avec NO	103
5.4.2.4. Réactions $\text{HCO} + \text{O}_2$	104

C O N C L U S I O N

oooOooo

INTRODUCTION

Si l'utilisation principale du gaz naturel (donc du méthane), reste sa combustion complète, la part des autres voies chimiques de valorisation augmente d'année en année.



L'oxydation ménagée nécessite l'adjonction de promoteurs gazeux, les plus appropriés semblant être les oxydes d'azote (NO ou NO_2) (1). En fait, leur présence accroît considérablement la complexité des phénomènes et rend les analyses beaucoup plus difficiles.

Une approche originale de l'étude de ces réactions d'oxynitration du méthane, consiste à envisager la décomposition du nitrométhane seul, ou en présence d'additifs (2), (les espèces chimiques interréagissant sont en effet identiques bien qu'en concentrations différentes).

Ainsi, le processus d'oxydation du nitrométhane mettra en jeu les mêmes étapes élémentaires que la réaction d'oxynitration du méthane. Ces étapes élémentaires intervenant également lors de la formation du "smog photochimique" (3), l'intérêt d'une telle étude ne peut être qu'accru.

L'ensemble de ces raisons suffirait à justifier le choix que nous avons fait en abordant d'un point de vue expérimental l'oxydation du nitrométhane ; les nombreuses utilisations de CH_3NO_2 (4) et la nécessité de connaître ses mécanismes de décomposition et d'oxydation (5) ne peuvent qu'augmenter l'intérêt de ce travail.

Nous nous sommes donc attachés à déterminer puis à tester un mécanisme aussi représentatif que possible de la réaction $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

Après une approche phénoménologique de la réaction lente et de l'explosion des mélanges nitrométhane - oxygène, nous avons entrepris une étude analytique par spectroscopie "in situ" et par chromatographie en phase gazeuse.

Ces résultats expérimentaux conjointement à l'examen de la littérature, permettent alors de proposer un schéma réactionnel finalement simulé sur ordinateur et confronté au faits expérimentaux.

oooOooo

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

oooooooooooooooooooooooooooo

1 - B. MERIAUX, S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Informations Chimie n°177, 1978.

B. MERIAUX, S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 3 - 4, 140, 1978.

B. MERIAUX
Thèse de 3^{ème} Cycle, LILLE, 1975.

2 - A. PERCHE
Thèse d'Etat, LILLE, 1978.

A. PERCHE, J.C. TRICOT et M. LUCQUIN
J. Chem. Research, en cours.

3 - K.L. DEMERJIAN, J.A. KERR et J.G. CALVERT
Adv. Env. Sc. Tech. 4, 189, 1974.

4 - J.L. MARTIN et P.J. BAKER
Kirk-Othmer Encycl. Chem. Tech. (2nd Ed.), 13, 864, 1967.

5 - G.M. NAZIN, G.B. MANELIS et S.I. DUBOVITSKII
Uspekhi Khim. 37, 1443, 1968.

oooOooo

C H A P I T R E 1

METHODE EXPERIMENTALE

Les réactions sont étudiées par la méthode statique dans des conditions non agitées. Il s'agit, soit de l'utilisation de la méthode classique du pyromètre (1) qui consiste à introduire le mélange gazeux dans un réacteur préalablement vidé, soit de la vaporisation, désormais courante au laboratoire, d'un liquide dans le système réactionnel au moyen d'une seringue.

1.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

- Il comprend :
- un réacteur
 - deux installations de vide indépendantes
 - des ballons de stockage des gaz
 - des dispositifs de mesure de pressions.

1.1.1. LE REACTEUR.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur cylindrique en silice d'un volume de 333,5 cc, dont le rapport Surface/Volume vaut $1,26 \text{ cm}^{-1}$. Il est placé dans un four cylindrique horizontal, en fonte réfractaire, autour duquel est bobinée une résistance chauffante dans une encoche hélicoïdale à pas variable, l'hélice étant plus serrée aux deux extrémités. La tension d'alimentation de cette résistance, stabilisée par un régulateur, peut être modifiée par l'intermédiaire d'un Variac.

L'inertie thermique très importante, provenant de la masse élevée du four, associée à l'excellente conductibilité du métal, permet d'obtenir un gradient axial de température ne dépassant pas 1°C .

Trois ajutages, notés A, B, et C sur la figure 1.1, permettent respectivement :

- le passage d'un couple thermoélectrique, (A)
- l'introduction et l'évacuation des gaz, (B)
- la vaporisation des liquides à travers un septum, (C).

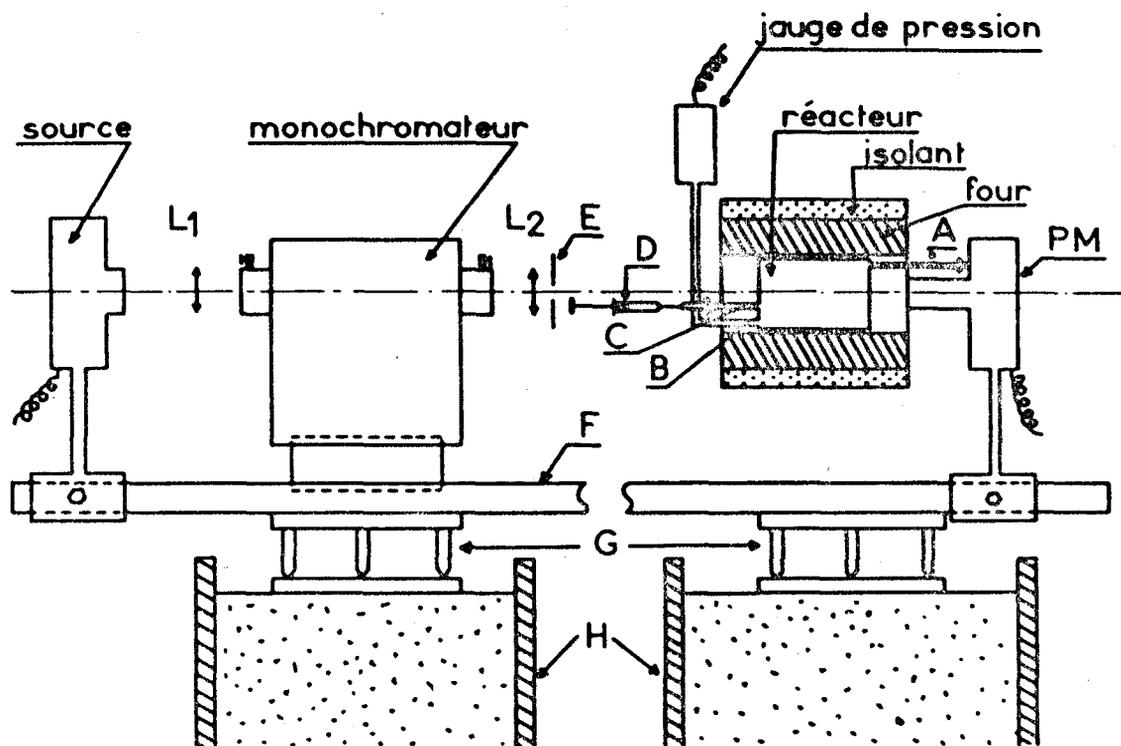


Fig. 1.1. Représentation schématique du dispositif expérimental.

- A - Introduction du microthermocouple.
- B - Introduction et évacuation des gaz.
- C - Introduction des liquides ou prélèvements d'échantillons gazeux à l'aide d'une seringue.
- D - Seringue.
- E - Diaphragme du spectrophotomètre.
- F - Banc optique.
- G - Semelles de réglage du banc optique.
- H - Caisses de sable assurant une bonne stabilité mécanique du banc.

Ces trois ajutages sont chauffés à 120°C pour éviter toute condensation.

1.1.2. AUTRES INSTALLATIONS.

La principale installation de vide comprend une pompe à palettes en série avec une trompe à diffusion de mercure, ce qui permet d'obtenir un vide de 10^{-3} à 10^{-4} Torr après quelques minutes.

Une installation secondaire permet d'évacuer les produits de la réaction.

L'installation de stockage des gaz comprend trois ballons de 22 litres, dix ballons de 2 litres et un ballon de 2 litres muni d'un septum et permettant le prélèvement des gaz à l'aide d'une seringue.

La pression des gaz avant leur introduction dans le réacteur est donnée soit par un manomètre à mercure, soit par une jauge différentielle ACB, munie d'une membrane en acier inoxydable, dans le cas d'utilisation de gaz corrosifs.

Dans le cas d'une vaporisation de liquide dans le système réactionnel, les volumes injectés sont mesurés à l'aide d'une seringue utilisée habituellement en chromatographie.

1.2. METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION.

L'appareillage permet de suivre l'évolution des 3 paramètres suivants au cours de la réaction : Pression, Température, Effet Lumineux.

1.2.1. MESURE DE LA PRESSION.

Le changement de stœchiométrie de la réaction se traduit par une variation de pression que l'on mesure à l'aide d'une jauge de pression absolue chauffée (BELL et HOWELL 4-326-210), dans laquelle toutes les pièces en contact avec les produits de la réaction, sont en acier inoxydable.

Le signal électrique, proportionnel à la pression (1 mV correspond à 20,41 torr), est matérialisé sur un enregistreur potentiométrique, habituellement un Servotrace (SEFRAM) dont le temps de réponse est de 0,3 seconde.

1.2.2. MESURE DE LA TEMPERATURE.

Un dispositif étanche (fig. 1.1)(A) permet l'introduction et éventuellement le déplacement axial d'un microthermocouple Chromel-Alumel dont les fils ont un diamètre de 80 microns, ce qui lui confère une assez faible inertie ther-

mique, (2). L'application de la f.e.m. résultant d'un montage en opposition avec une "soudure froide", à un enregistreur potentiométrique, permet de tracer les courbes de variation de la température en fonction du temps.

Les résultats (mesures physiques et analytiques) étant, aux erreurs expérimentales près, identiques lorsque le thermocouple est présent ou non dans le réacteur, il ne nous semble pas qu'un effet catalytique, dû à l'introduction du thermocouple dans le milieu réactionnel, se produise.

1.2.3. EMISSION DE LUMIERE.

L'émission lumineuse de la réaction est transformée en courant électrique grâce à un photomultiplicateur HAMAMATSU R 787-01, (fig. 1.1, PM) faisant partie du spectrophotomètre décrit au § 1.3.2..

Cette méthode, proposée en 1950 par OUELLET et LEGER a été perfectionnée et appliquée aux réactions lentes d'oxydation par LUCQUIN (3) qui a ainsi montré que pratiquement toutes les réactions lentes d'oxydation en phase gazeuse étaient des phénomènes lumineux.

1.3. ANALYSES QUANTITATIVES.

Deux techniques complémentaires ont permis l'identification et l'analyse d'un nombre important de réactifs et d'espèces chimiques (stables ou non). Il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrophotométrie "in situ" (dans l'ultra-violet et le visible).

1.3.1. ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.

L'analyse chromatographique ne peut être menée à bien que si le dispositif de piègeage fournit des résultats reproductibles et permet de doser la majeure partie des espèces stables du milieu réactionnel en évolution.

D'une manière générale, le problème posé par le prélèvement d'un échantillon représentatif, est souvent difficile à résoudre de façon satisfaisante. L'éventail des propriétés physico-chimiques des produits présents dans le réacteur est en effet tel que l'on n'obtient généralement qu'une fraction des produits du milieu réactionnel.

Le dispositif de piègeage que nous avons utilisé consiste en une détente brusque dans une éprouvette refroidie et préalablement vidée. Cette technique simple donne habituellement des résultats difficilement exploitables ; cependant le dispositif expérimental que nous avons mis au point, permet le dosage d'une fraction très importante des produits présents dans le milieu réactionnel, chaque composé, condensable ou non, étant identiquement piégé (4).

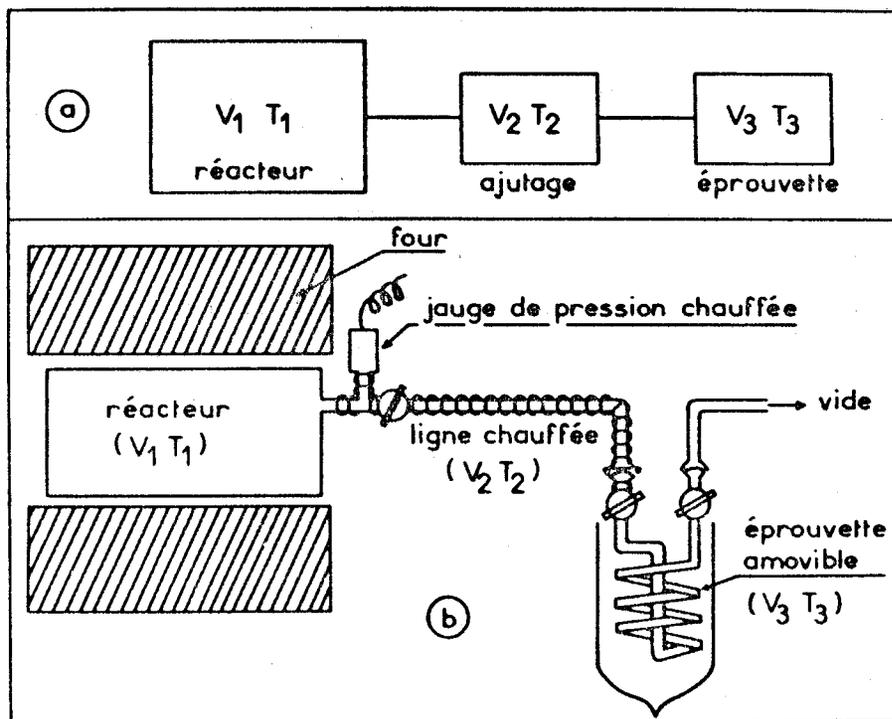


fig. 1.2. Système de piègeage par détente brusque du réacteur dans une éprouvette amovible (refroidie), à travers une ligne chauffée à 120°C.

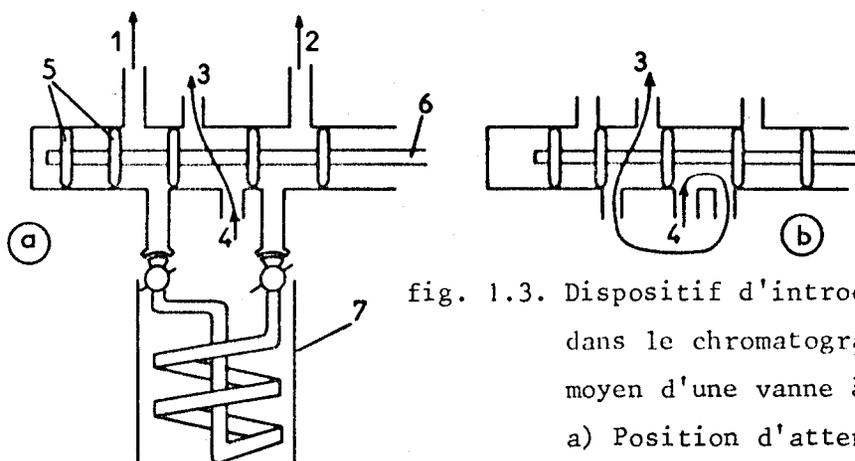


fig. 1.3. Dispositif d'introduction dans le chromatographe, au moyen d'une vanne à gaz chauffée.
 a) Position d'attente.
 b) Position d'injection.

1,2 : vide 3 : Injecteur du chromatographe 4 : Arrivée du gaz porteur chauffé
 5 : Joints toriques 6 : Piston 7 : Four amovible

Les fig. 1.2.a et 1.2.b schématisent le système de piégeage.

On montre alors que la fraction piégée peut être calculée par la relation :

$$\text{F.P.} = 1 - (P_r/P_t) \frac{V_1/T_1 + V_2/T_2}{V_1/T_1}$$

où F.P. est la fraction piégée

P_r , la pression résiduelle après détente

P_t , la pression totale au moment de la détente

V_1 et V_2 , les volumes respectifs du réacteur et de l'ajutage

T_1 et T_2 , les températures respectives du réacteur et de l'ajutage.

soit dans nos conditions expérimentales :

$$\text{F.P.} = 1 - 1,085 \frac{P_r}{P_t}$$

Pour l'analyse chromatographique proprement dite, nous avons utilisé deux éprouvettes d'échantillonnage différentes, en tube de verre ou d'acier inoxydable de quelques mm. de diamètre, enroulé en spirale de façon à ce que la surface d'échange de chaleur soit grande et le refroidissement ou le réchauffement des produits piégés rapide. L'emploi d'une éprouvette métallique permet la mise en œuvre de pressions élevées d'injection dans le chromatographe.

Pour éviter d'éventuelles condensations, les injections se font au moyen d'une vanne à gaz chauffée à 120°C, reliée directement à l'injecteur du chromatographe. Nous n'avons pas équipé nos éprouvettes de "by-pass", ce qui évite d'introduire de l'air dans la colonne avant chaque analyse. Par contre, un vide poussé était réalisé au-dessus de l'éprouvette avant chaque injection, cette opération étant schématisée sur la fig. 1.3..

L'analyse des produits de la réaction a nécessité l'emploi de deux chromatographes : - un appareil AEROGRAPH 90 P3 à catharomètre équipé d'une colonne de Tamis Moléculaire 5A, de granulométrie 60 à 80 mesh, de 3,50 m. de long. Avec l'argon comme gaz porteur (25 cc / mn), et en maintenant sa température à 50°C, cette colonne nous a permis de séparer et de doser successivement H_2 , O_2 , N_2 , NO , CH_4 et CO (fig. 14). Bien que ces conditions d'utilisation soient celles préconisées par CRAWFORTH et WADDINGTON (5), nous avons observé une inversion dans l'ordre des pics du chromatogramme en ce qui concerne le monoxyde d'azote et le méthane. Précisons encore que l'intensité du courant parcourant les filaments était de 125 mA, ce qui correspond à la valeur maximale d'utilisation avec l'argon, les températures de l'injecteur et du détecteur respectivement

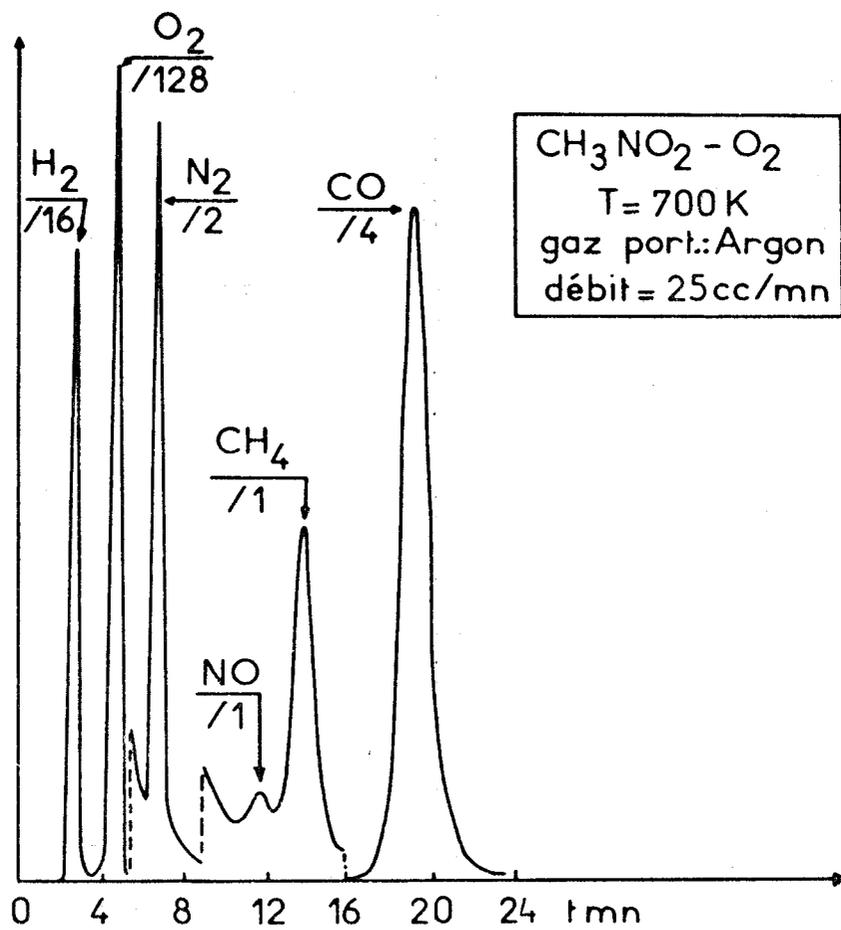


fig. 1.4. Chromatogramme type sur Tamis Moléculaire 5A.

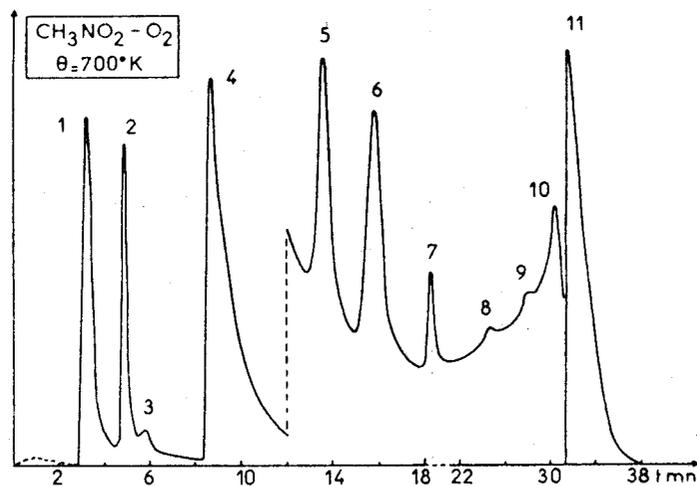


fig. 1.5. Chromatogramme type sur Porapak Q.

Gaz porteur : Hélium

Débit : 25 cc/mn

- | | | | |
|------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|
| 1 : NO, CH ₄ , CO | 2 : CO ₂ | 3 : N ₂ O | 4 : H ₂ O |
| 5 : CH ₂ O | 6 : HCN | 7 : CH ₃ OH-CH ₃ ONO | 8 : HCO ₂ H |
| 9 : CH ₃ CN | 10 : CH ₃ ONO ₂ | 11 : CH ₃ NO ₂ | |



de 140°C et 100°C, et le diamètre de la colonne de 1/8 de pouce.

- un chromatographe VARIAN 2860-10 également à catharomètre, muni de 2 colonnes de Porapak Q en parallèles. Ces colonnes de 3,60 m de long et de 1/4 de pouce de diamètre, avaient une granulométrie de 50 à 80 mesh et elles étaient parcourues par un courant d'Hélium à raison de 25 cc/mn.

Une programmation de température du four a permis de réduire la durée d'un chromatogramme à 40 mn (fig. 1.5) et d'analyser 10 produits de réaction. Elle consistait à maintenir la température à 100°C pendant 12 mn, puis à la faire croître jusqu'à 190°C à raison de 6°C/mn.

Dans les deux cas, l'identification des divers pics chromatographiques a été réalisée d'une part en comparant leur temps de rétention avec ceux d'échantillons purs, et en utilisant la méthode de renforcement des pics, d'autre part en caractérisant la nature des gaz à la sortie du détecteur en utilisant des réactifs fonctionnels appropriés, quand ils existaient. C'est le cas du nitrite de méthyle CH_3ONO , qui a pu être caractérisé par le réactif de Kriess, alors que sur le chromatogramme, il est totalement indiscernable du méthanol.

1.3.2. ANALYSES SPECTROPHOTOMETRIQUES (U.V. - Visible).

1.3.2.1. Généralités

L'étude expérimentale de la cinétique d'une réaction en phase gazeuse s'effectue le plus souvent comme suit : - au temps initial, on introduit le ou les produits, dont on veut suivre l'évolution, dans un réacteur préalablement vidé. - En cours d'expérience, une fraction plus ou moins importante des produits de l'enceinte est "trempée" arrêtant ainsi l'évolution de la réaction, puis est soumise à l'analyse (chromatographique, polarographique, spectroscopique...)

Ce protocole expérimental présente plusieurs inconvénients :

- l'analyse complète comprend une suite fastidieuse de réactions et de piègeages dont on n'est jamais parfaitement sûr de la reproductibilité.
- Il est parfois difficile de savoir si l'échantillon prélevé n'évolue pas avec le temps.
- Une espèce instable sera dans ces conditions difficilement détectée.

Le dosage "in situ" des produits ou des espèces intermédiaires, permettrait d'éviter ces inconvénients.

La grande sensibilité des mesures spectrophotométriques de NO_2 à 4000 Å nous a incité à étendre cette technique à d'autres produits.

La majeure partie des transitions électroniques (types $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$) correspondent au domaine du spectre de fréquences électromagnétiques compris entre 1000 Å et 8000 Å. La source dont nous disposons, nous permet d'analyser les espèces suscep-

tibles d'absorber entre 2400 Å et 8000 Å.

1.3.2.2. Historique des travaux.

Une liste non exhaustive des travaux, dans lesquels une mesure spectrophotométrique "in situ" (U.V. et Visible) d'une ou plusieurs espèces a été utilisée, est donnée dans le tableau 1.1.

En général cette méthode est appliquée au seul dosage du dioxyde d'azote. Cependant, des publications plus récentes (20) (21) et (22) ont montré qu'il est possible d'utiliser la spectrophotométrie dans le cas de radicaux libres, qu'il s'agisse de leur mise en évidence ou de leur dosage.

TABLEAU 1.1
Spectrophotométrie "in situ" (U.V. et Visible)

SOURCE ALIMENTATION	DISPOSITIF DE FILTRAGE	SUBSTANCE ETUDIEE	DOMAINE SPECTRAL	REF. ANNEE
Filament	Solution chimique	NO ₂	4600Å - 6000Å	(6) 1947
Filament de Tungstène (6V=)	Filtre optique	NO ₂	4100Å - 4600Å	(7) 1949
Mercure Basse Press.	Solution chimique	H ₂ O ₂	≤3660Å	(8) 1949
Mercure (H4)	Solution chimique	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -C-HO	Non précisé	(9) 1950
Filament (200W)	Filtre optique	Cl ₂	≈4070Å	(10) 1951
Non précisée	Solution chimique	NO ₂	≤4500Å	(11) 1951
Mercure (AH4)	Filtre optique	NO ₂	≈4360Å	(12) 1953
Mercure Basse Pression	Solution chimique	O ₃	≈2570Å	(13) 1953
Arc à l'Hydrogène	Monochromateur	HNO ₃	≈2100Å	(14) 1953
Tungstène (12V=)	Filtre optique	NO ₂	4100Å - 4600Å	(15) 1953
Filament (140V-100W)	Filtre optique	NO ₂	≈4800Å	(16) 1953
Filament (6V=)	Filtre optique	NO ₂	≈4400Å	(17) 1957
Non précisée	Monochromateur	HNO ₂	3630Å - 3730Å	(18) 1970
Filament (12V=)	Filtre optique Filtre anti-U.V.	NO ₂	≈4500Å	(19) 1971
Xe (Hanovia 901C - 1)	Monochromateur	HO ₂	1800Å - 3000Å	(20) 1972
Xe, Hg (200W)	Monochromateur	H ₂ O ₂ HO ₂	1800Å - 3000Å	(21) 1972
Arc au Xe (Haute Pression)	Monochromateur	CH ₃	2000Å - 2200Å	(22) 1976

1.3.2.3. Principe.

L'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique dans un milieu homogène obéit à la loi de BEER-LAMBERT que l'on peut mettre sous la forme :

$$I_0/I = 10^{-\epsilon \ell c} \quad -1-$$

où I_0 est :

l'intensité de l'énergie lumineuse du faisceau monochromatique incident par unité de temps,

c , la concentration en moles/litre de l'espèce qui absorbe,

I , l'énergie transmise à travers le milieu absorbant, par unité de temps, et ℓ , la longueur de ce milieu en cm.

La dimension du coefficient d'extinction molaire ϵ est alors : [litre.mole⁻¹.cm⁻¹].

ϵ est une constante pour une espèce donnée, dans la mesure où, la longueur d'onde et la température sont elles-mêmes des constantes.

Dans le cas contraire, on écrit :

$$\epsilon = \epsilon (\lambda, T) \quad -2-$$

Lorsque plusieurs espèces indicées i , absorbent à la même longueur d'onde, on généralisera la relation -1- en écrivant :

$$\log \frac{I_0}{I} = -\ell \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot C_i \quad -3-$$

La $i^{\text{ème}}$ espèce étant à la concentration C_i .

C'est sous cette forme que nous utiliserons par la suite, la loi de BEER-LAMBERT.

Sur le plan pratique, 2 types de mesure sont possibles :

Des mesures discontinues : En faisant varier la longueur d'onde du faisceau incident, on peut balayer un interval plus ou moins grand du spectre de fréquences, pendant un laps de temps donné. Si n produits X_i , de coefficient d'extinction molaire ϵ_i , existent dans le milieu avec une concentration C_i , on peut écrire :

$$\log \frac{I_0}{I(\lambda, t)} = -\ell \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda) C_i(t) \quad -4-$$

Lorsque la durée de balayage du spectre est petite en comparaison des $V_i = dX_i/dt$, on obtient un "instantané" du milieu réactionnel en cours d'évolution. Dans le cas contraire, l'exploitation quantitative de la relation -4- s'avère difficile. Néanmoins ce type d'expérience peut être fort utile dans la mesure où il permet d'identifier les espèces X_i qui se forment dans l'enceinte réactionnelle.

En effet, lorsque l'on trace $\log I_0/I = f(\lambda)$, on distingue des pics d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques des espèces formées. En comparant ces fréquences avec celles correspondant au maximum des bandes d'absorption d'un produit pur, on pourra identifier ces espèces.

Des mesures continues : Lorsque le spectrophotomètre est bloqué à une fréquence donnée (λ_0), la loi de Beer-Lambert généralisée s'écrit :

$$\log \frac{I_0}{I(\lambda_0, t)} = -\ell \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda_0) C_i(t) \quad -5-$$

En répétant l'expérience n fois, on obtiendra rapidement des courbes cinétiques d'apparition ou de disparition des produits et réactifs ; les concentrations des X_i étant déduites de la résolution d'un système de n équations linéaires. Nous verrons par la suite, qu'il est souvent possible de simplifier les calculs, certaines espèces n'absorbant notablement que dans des domaines de fréquences restreints.

1.3.2.4. Réalisation et description.

Il s'agit d'un spectrophotomètre U.V., monofaisceau. Quelques expériences préliminaires nous ont permis de mettre en relief les points les plus délicats en ce qui concerne la réalisation pratique de cet appareil.

Il faut assurer au banc optique une grande stabilité mécanique en le rendant indépendant du reste de l'appareillage ; celui-ci étant soumis à des contraintes inhérentes à son utilisation (manipulation de robinets, injection de liquide dans le réacteur...).

Le courant d'alimentation de la source doit être stabilisé, puisqu'il s'agit d'un système monofaisceau.

La figure 1.1 présente un schéma du dispositif expérimental. Il comprend :

Une source, c'est une lampe XBO de 150 W, qui se caractérise par une répartition spectrale s'étendant de l'Ultra-Violet à onde moyenne jusqu'à l'Infra-Rouge à onde courte). Elle est alimentée par un courant continu régulé à 20 V. Le faisceau lumineux est ensuite focalisé par l'intermédiaire d'une lentille en Quartz (L_1), sur la fente d'entrée d'un monochromateur (type M25 de marque HUET). Sa fente de sortie est placée au foyer d'une seconde lentille (L_2) ; le faisceau ainsi rendu parallèle verra son intensité modulée au moyen du diaphragme (E). Dans ces conditions expérimentales, la résolution est voisine de 2\AA , le monochromateur étant étalonné au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. Après avoir traversé le réacteur (longueur 100 mm), la lumière transmise est mesurée grâce à un photomultiplicateur HAMAMATSU R787-01 (PM). Ce dernier

équipé d'une fenêtre en Quartz fondu, possède une photocathode dont la réponse spectrale s'étend du proche I.R. jusqu'à 2000Å environ. L'ensemble du spectrophotomètre (hormis le réacteur) est fixé à un banc optique (F), dont le réglage en hauteur est assuré par des semelles (G) qui reposent sur des caisses de sable (H).

Traversé par un faisceau de lumière visible ou Ultra-violette, il convient de vérifier que le milieu réactionnel n'est pas le siège de réactions photochimiques. C'est la raison pour laquelle, avant chaque étude, des mesures, tant physiques qu'analytiques, permettent de comparer les résultats obtenus avec ou sans rayonnement incident. Aucune modification apparente n'a été mise en évidence.

1.4. PRINCIPAUX PRODUITS UTILISES.

Le nitrométhane provenant de la société PROLABO est distillé sur colonne CADIOT, à bande tournante. Il est conservé à l'abri de la lumière et en présence de chlorure de calcium. Sa pureté est vérifiée d'une part en mesurant son indice de réfraction ($n_{20}^D = 1,3819$) et d'autre part en détectant d'éventuelles traces de corps étrangers, par chromatographie.

Les gaz proviennent de la société l'Air Liquide. L'oxygène à 99,9% de pureté est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C . Le dioxyde d'azote à 99,5% de pureté contient des traces de chlorure de nitrosyle et d'eau. Cette dernière est retenue par passage sur l'anhydride phosphorique. Le monoxyde d'azote à 99,9% contient des traces d'azote.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1



- 1 - MALLARD et LE CHATELIER
Ann. des Mines 4, 274, 1883
- 2 - J.P. SAWERYSYN
Thèse d'ETAT, LILLE, 1974.
- 3 - M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. 55, 827, 1958.
- 4 - A. PERCHE, J.C. TRICOT et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 53, 1978.
- 5 - C.G. CRAWFORTH et D.J.WADDINGTON
J. Gas Chrom. 6, 103, 1968.
- 6 - J.H. SMITH et F. DANIELS
J. Am. Chem. Soc. 69, 1735, 1947.
- 7 - H.S. JONSTON et D.M. YOST
J. Chem. Phys. 17, 386, 1949.
- 8 - C.K. Mc LANE
J. Chem. Phys. 17, 379, 1949.
- 9 - W. SCHULER et G. MURPHY
J. Am. Chem. Soc. 72, 3155, 1950.
- 10 - J.F. ARBOGAST et R.H. OSBORN
Anal. Chem. 23, 7, 950, 1951.
- 11 - G. WAYNE et D.M. YOST
J. Chem. Phys. 19, 41, 1951.

- 12 - H.S. JONSTON
J. Phys. Chem. 75, 1567, 1953.
- 13 - H.S. JONSTON et H.J. CROSBY
J. Chem. Phys. 19, 799, 1951.
- 14 - H.S. JONSTON, L. FOERING et R.J. THOMPSON
J. Phys. Chem. 57, 390, 1953.
- 15 - H.S. JONSTON
J. Phys. Chem. 75, 1567, 1953.
- 16 - C. FREJACQUES
Thèse d'ETAT, PARIS, 1953.
- 17 - W.A. ROSER et H. WISE
J. Chem. Phys. 26, 3, 571, 1957.
- 18 - P.L. ASQUITH et B.J. TYLER
Chem. Comm. 744, 1970.
- 19 - J.W. ARMITAGE et C.F. CULLIS
Comb. and Flame 16, 125, 1971.
- 20 - C.J. HOCHANADEL et J.A. GHORMLEY
J. Chem. Phys. 56, 9, 4426, 1972.
- 21 - H. KIJEWSKI et J. TRÖE
Helv. Chim. Acta 55, 205, 1972.
- 22 - K. GLÄNZER, M. QUACK et J. TRÖE
Chem. Phys. Letters 39, 2, 304, 1976.

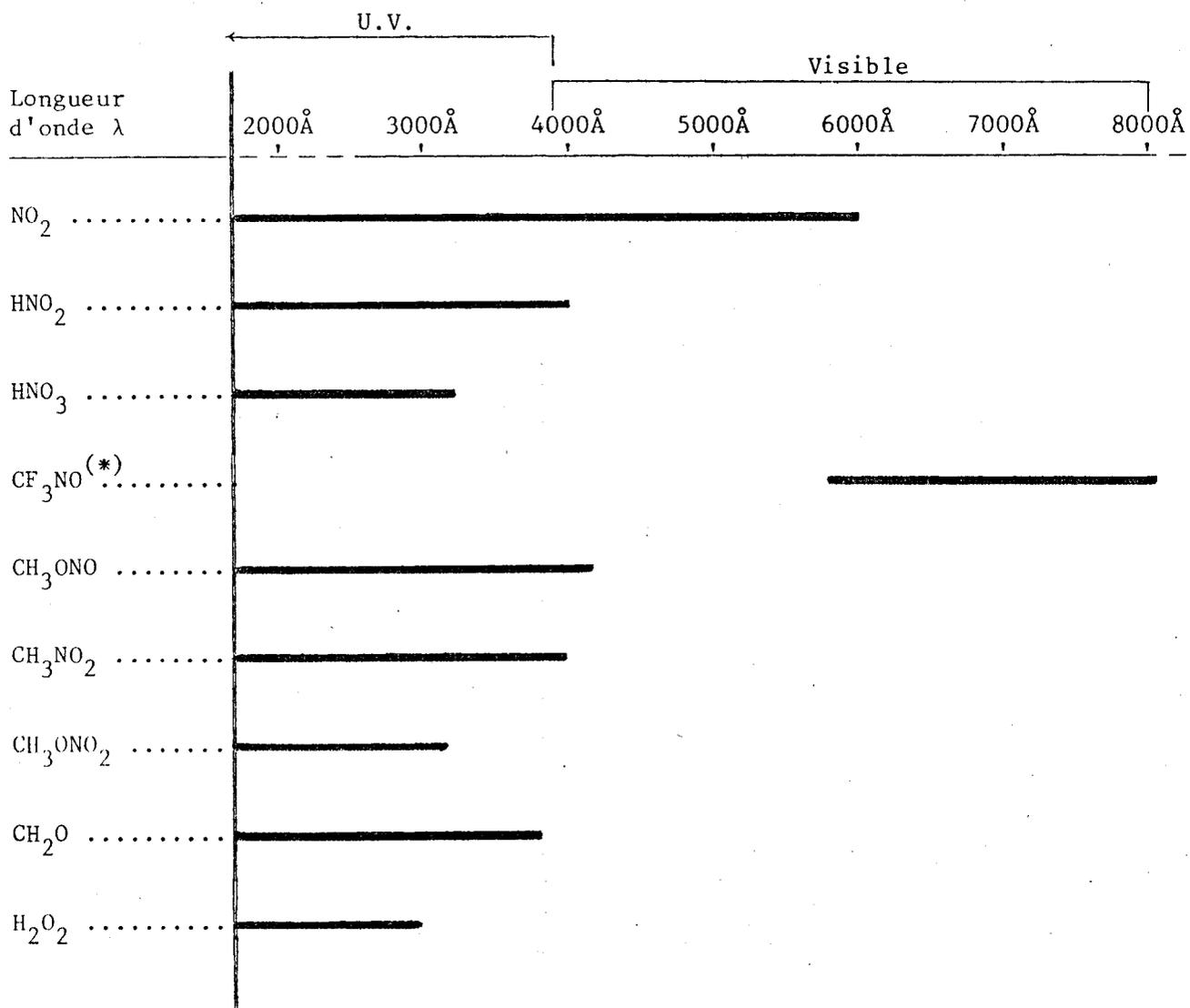


Figure 2.1

Domaines d'absorption de quelques produits susceptibles d'intervenir dans les réactions de nitration du méthane, de pyrolyse et d'oxydation du nitrométhane.

(*) Le spectre de CH_3NO n'étant pas connu, nous avons fait figurer le trifluoronitrosométhane (CF_3NO), composé apparenté et stable.



C H A P I T R E 2

SPECTROSCOPIE - SPECTROPHOTOMETRIE

U.V. ET VISIBLE

L'étude spectroscopique a pour but la mise en évidence et le dosage des espèces chimiques qui se forment au cours de la nitration du méthane, de la pyrolyse et de l'oxydation du nitrométhane.

Dans un premier temps, il faut connaître les molécules susceptibles d'absorber notablement dans le domaine du spectre de fréquences électromagnétiques compris entre 2400Å et 8000Å.

Qu'il s'agisse de produits purs en phase gazeuse ou de solutions, il existe un grand nombre d'études relatives aux spectres d'absorption Ultra-Violet et visible (1) et (2).

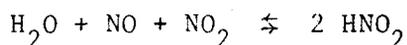
Compte tenu des valeurs des coefficients d'extinction molaire, la figure 2.1 donne un aperçu des domaines d'absorption de ces composés.

Nous avons pu prendre les spectres de NO_2 , HNO_3 , CH_3ONO , CH_3NO_2 , CH_3ONO_2 , CH_2O et H_2O_2 ; il n'en est pas de même pour HNO_2 et CH_3NO qui sont des corps instables dans nos conditions opératoires.

2.1. SPECTRES D'ABSORPTION DES PRODUITS PURS.

2.1.1. SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ACIDE NITREUX.

Depuis les travaux de MELVIN et WULF en 1935 (3), on sait que dans le mélange ternaire en phase gazeuse H_2O , NO_2 , NO (ce dernier étant en gros excès par rapport aux deux autres), les raies caractéristiques du spectre d'absorption de NO_2 disparaissent, faisant place à de nouvelles bandes d'absorption situées entre 3000Å et 4000Å. Ces auteurs énoncent alors l'hypothèse qu'il s'agit du spectre d'absorption de l'acide nitreux formé au cours de l'équilibre :



Cette hypothèse repose essentiellement sur le fait que ces bandes n'apparaissent pas lorsqu'il s'agit des mélanges binaires $\text{NO} - \text{NO}_2$, $\text{NO} - \text{H}_2\text{O}$ ou de

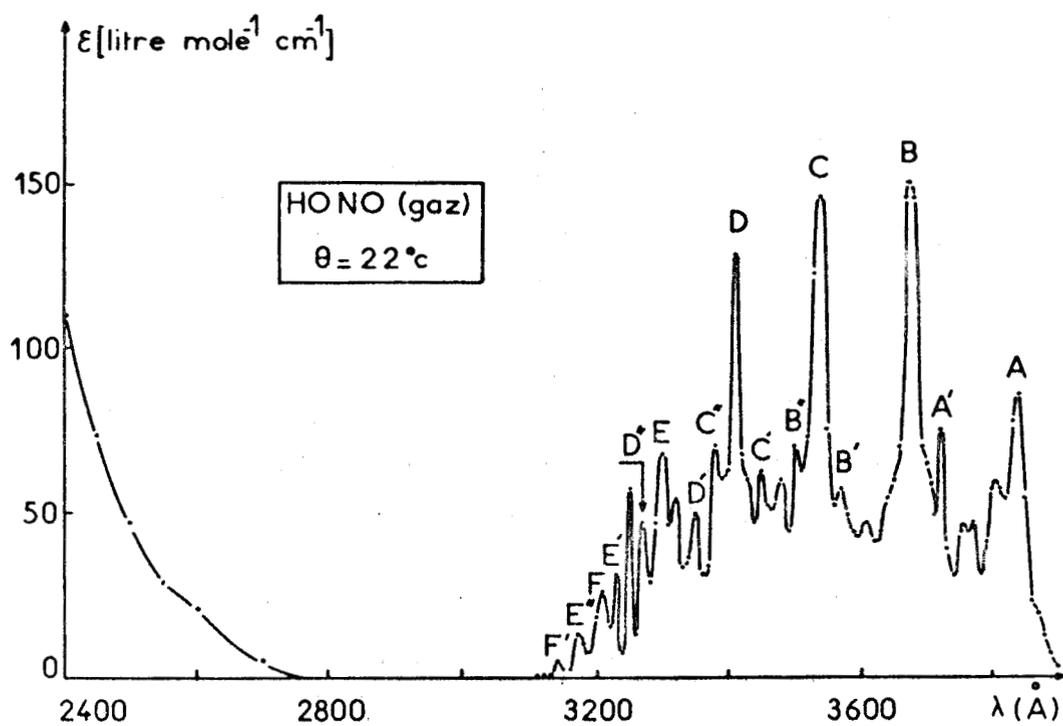


fig. 2.2. Spectre d'absorption de l'acide nitreux (gaz) d'après (9).

trans - HNO_2 : A, B, C, D, E, F

cis - HNO_2 : A', A'', B', B'', C', C'', D', D'', E', E'', F', F''



$\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Par contre leur intensité croît si l'on augmente les quantités de l'un quelconque des constituants du mélange ternaire.

En 1938, cette interprétation est contestée par NEWIT et OUTRIDGE (4), qui retrouvent les bandes observées par MELVIN et WULF dans le spectre des gaz formés au cours de l'explosion d'un mélange NO, CO, NO_2 , ces gaz étant secs. Comme la présence de vapeur d'eau est indispensable à la formation de HNO_2 , NEWIT et OUTRIDGE en concluent que le spectre observé n'est pas celui de HNO_2 . De plus, ils retrouvent des coïncidences entre les bandes observées et celles de NO_2 .

Reprenant les travaux de MELVIN et WULF, TARTE (5) détermine les longueurs d'onde des bandes du mélange ternaire différentes de celles de NO_2 . Si quelques doutes subsistent encore, PORTER (6) les écarte définitivement en montrant qu'il existe un effet isotopique lorsque D_2O remplace H_2O dans le mélange ternaire.

En 1962, KING et MOULE (7) complètent cette étude et indexent les bandes d'absorption de HON^{14}O , HON^{15}O , DON^{14}O et DON^{15}O .

Plus récemment, et de part son importance dans les réactions régissant le devenir des polluants atmosphériques, l'aspect quantitatif des coefficients d'absorption de l'acide nitreux suscite un regain d'intérêt. Des valeurs sont publiées en 1973 et 1977 par JONSTON et GRAHAM (8) d'une part, et par COX et DERWENT (9) d'autre part. Si l'accord est excellent en ce qui concerne les fréquences des bandes d'absorption, il n'en est pas de même des coefficients d'extinction molaire qui diffèrent d'un facteur 5 environ. Trois arguments laissent penser que les valeurs les plus précises sont celles proposées par COX :

- Les corrections nécessaires, du fait de la présence d'impuretés dans le gaz (moins de NO_2 et de N_2O_3), sont nettement plus faibles.

- Les valeurs des coefficients ϵ sont du même ordre de grandeur que celles des nitrites d'alcoyle (1) et (10). De plus, le spectre présenté par COX a une bande d'absorption importante en dessous de 2750\AA , qui n'est pas sans rappeler celles correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des nitrites d'alcoyle.

- Lorsque l'acide nitreux est en solution dans l'eau, le coefficient ϵ_{max} varie entre 50 et 150 litre. mole⁻¹. cm⁻¹, valeurs tout à fait comparables à celles déterminées par COX dans le cas du gaz.

La figure 2.2, représentant les variations de ϵ_{HNO_2} entre 2400\AA et 3800\AA , a été tracée à partir des données numériques rassemblées dans l'article de COX.

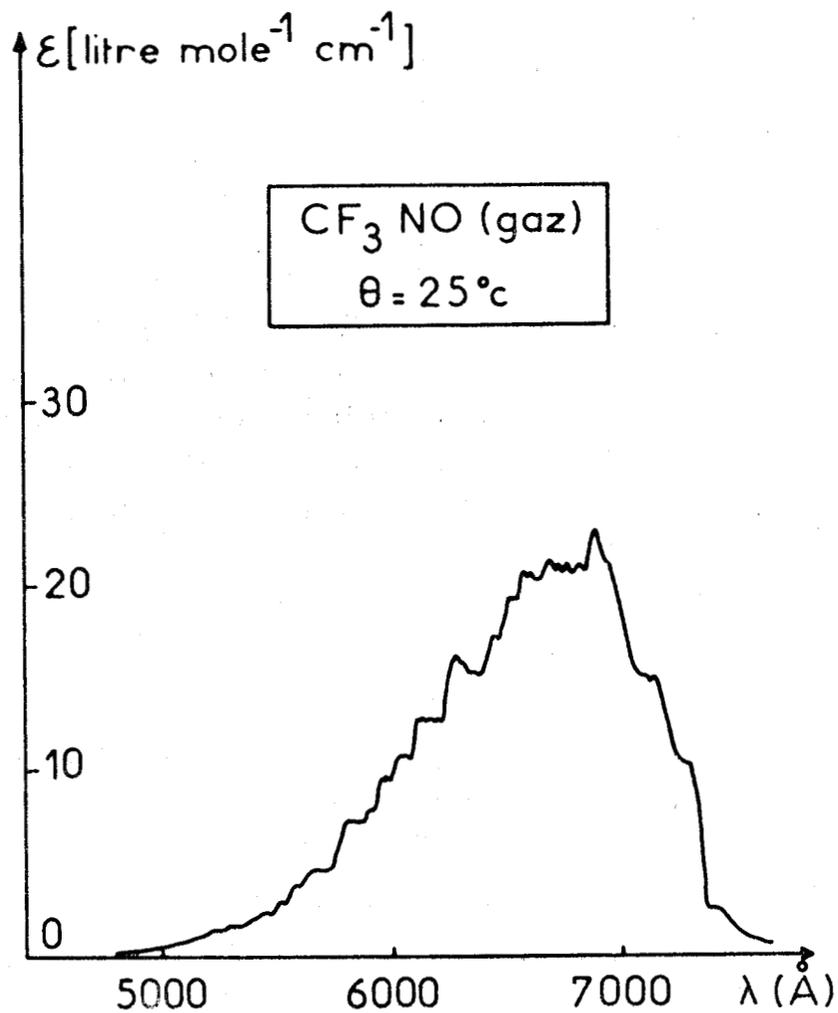


fig. 2.3. : Spectre d'absorption du Trifluoronitrosométhane (gaz) d'après (13), composé stable apparenté au nitrosométhane CH_3NO .

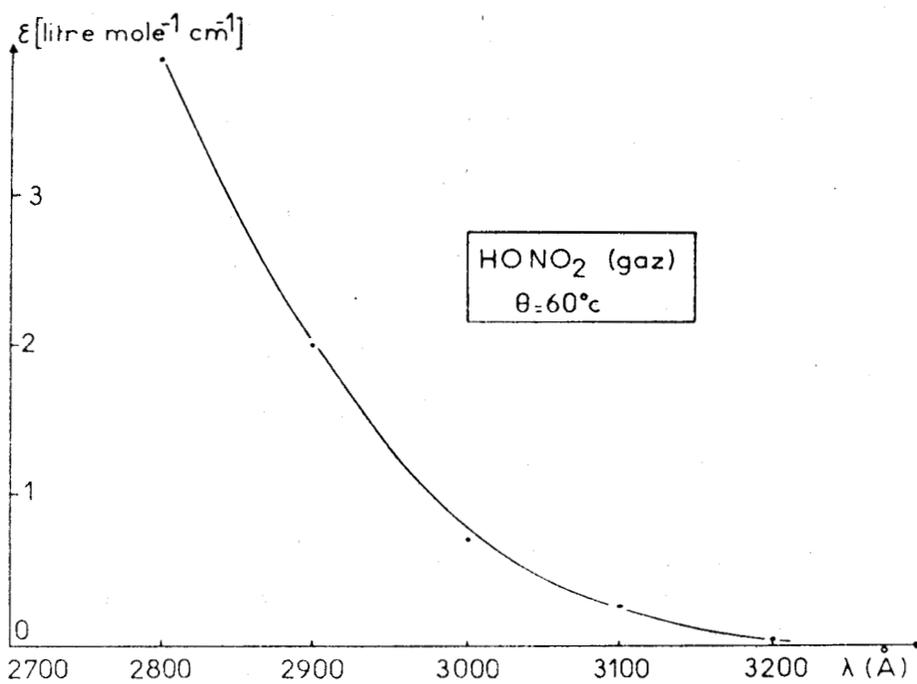


fig. 2.4. Spectre d'absorption de l'acide nitrique (gaz).



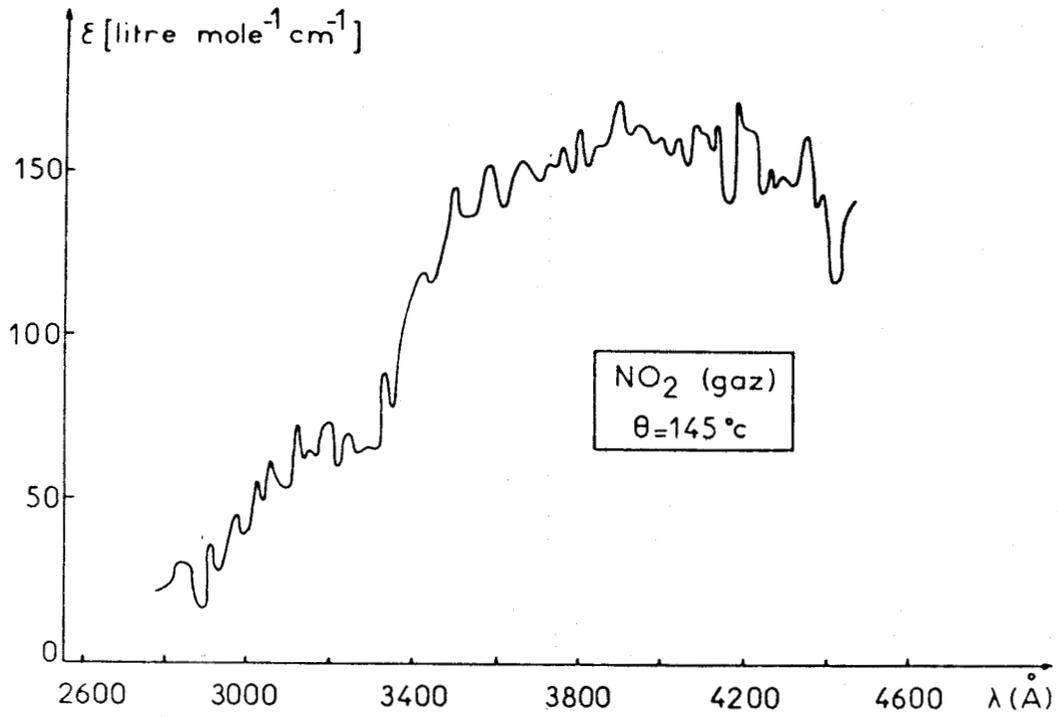


fig. 2.5. : Spectre d'absorption du dioxyde d'azote (gaz).

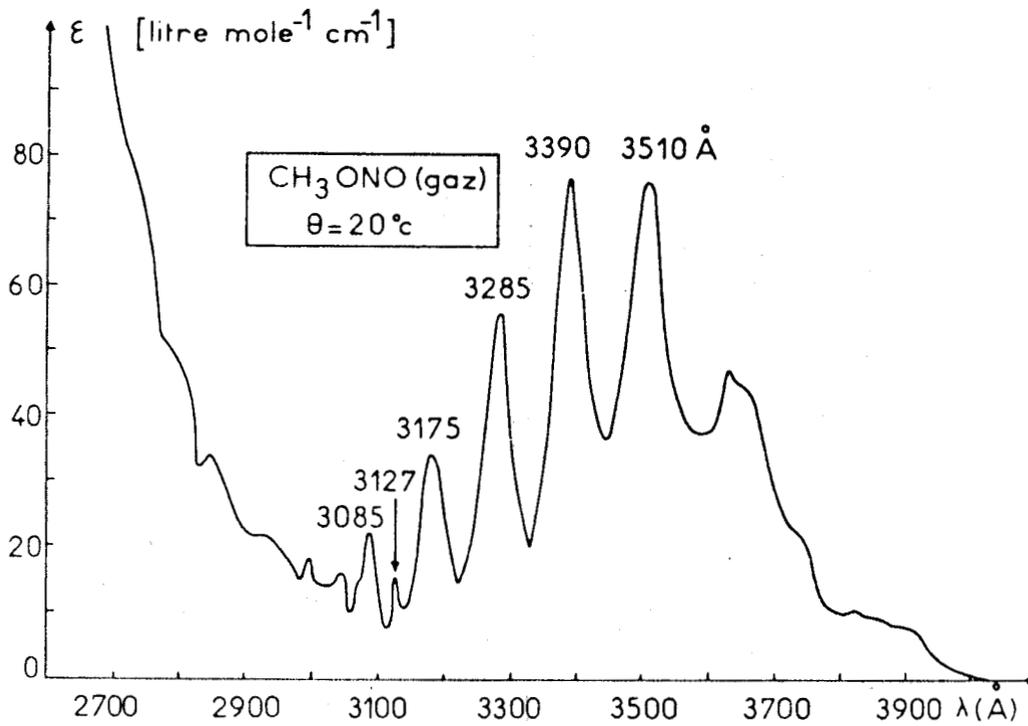


fig. 2.6. : Spectre d'absorption du nitrite de méthyle (gaz) :
10% CH₃ONO dans N₂.



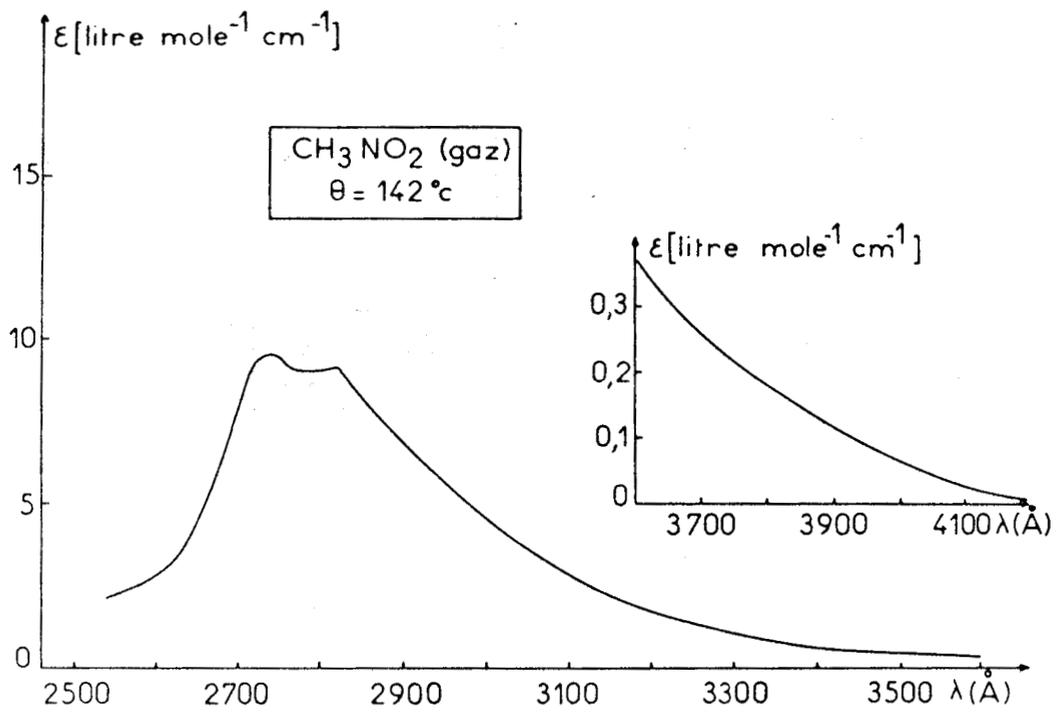


fig. 2.7. : Spectre d'absorption du nitrométhane (gaz).

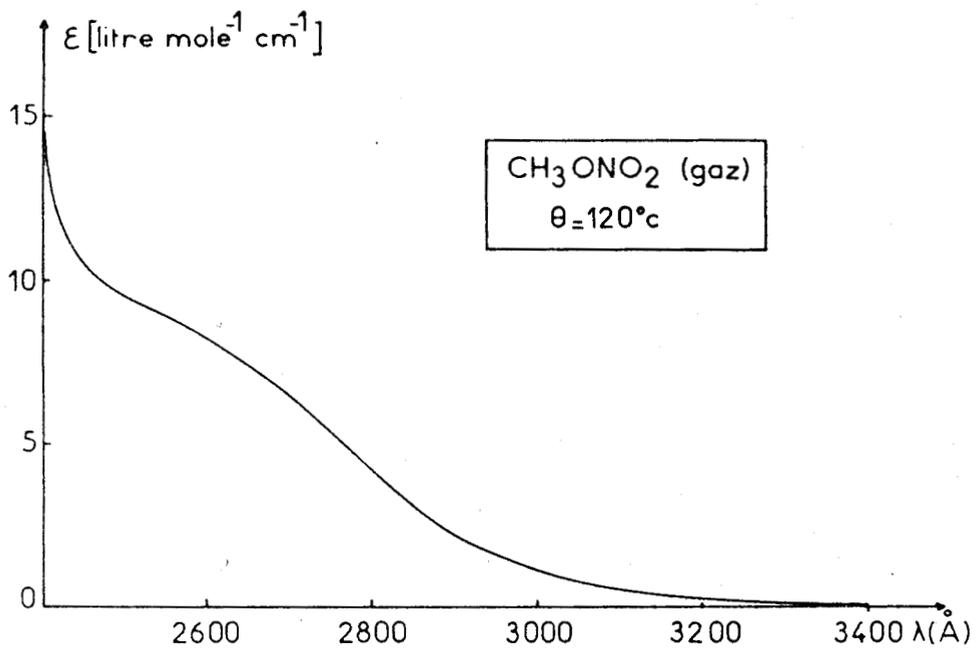


fig. 2.8. : Spectre d'absorption du nitrate de méthyle (gaz).



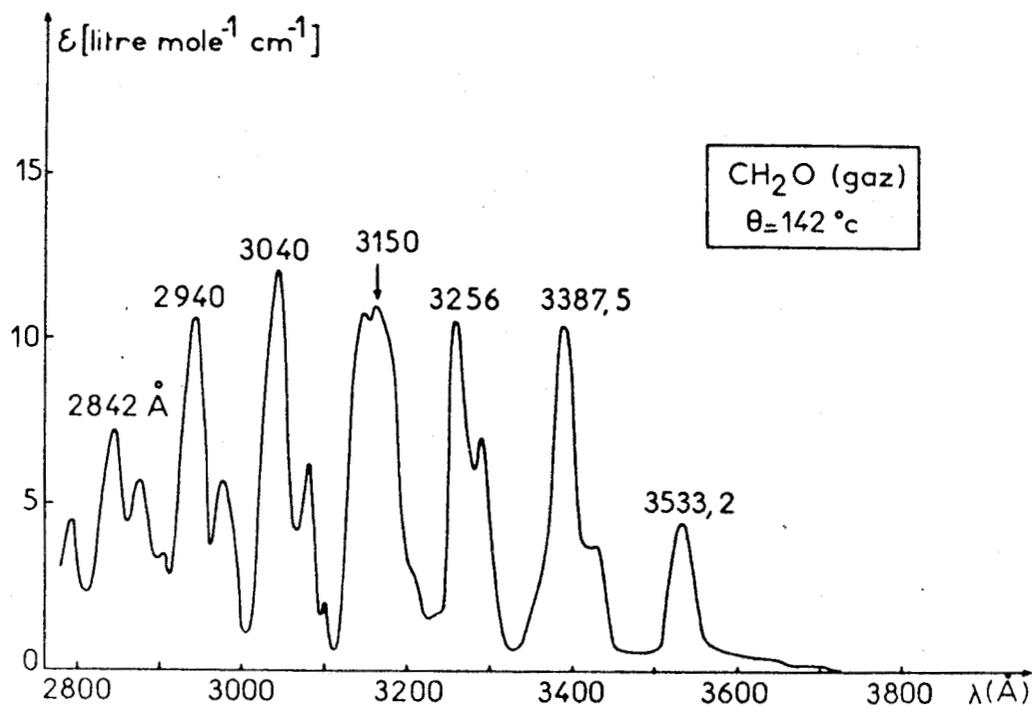


fig. 2.9. : Spectre d'absorption du formaldéhyde (gaz)
obtenu par vaporisation de la solution commerciale.

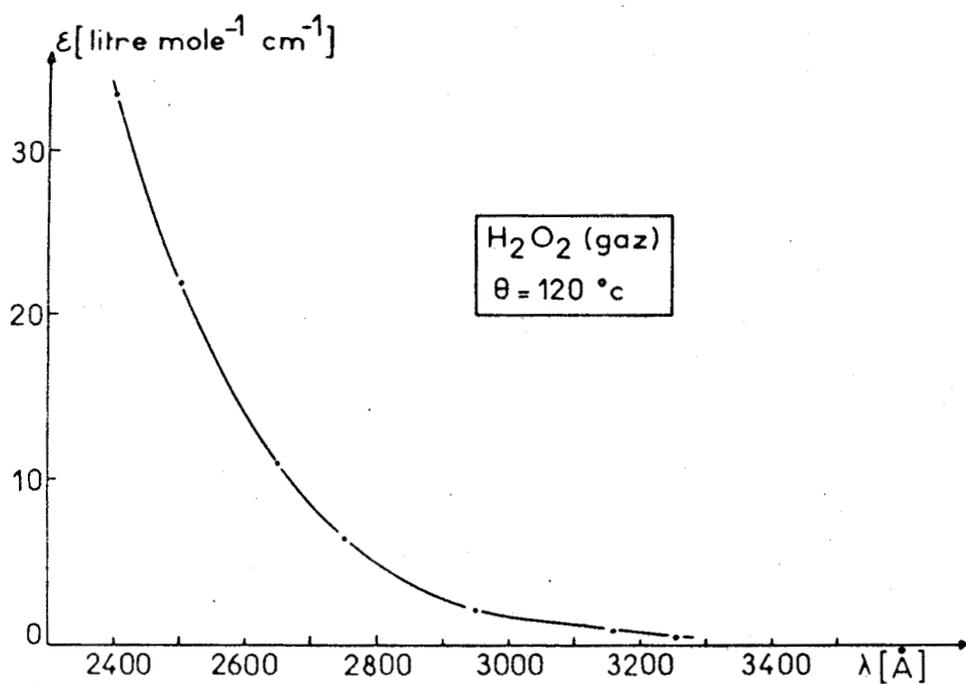


fig. 2.10. : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (gaz)
obtenu par vaporisation de la solution à 110 Volumes.
Chaque point représente l'extrapolation de
l'absorption au temps 0.



2.1.2. SPECTRE D'ABSORPTION DU NITROSOMETHANE.

Le nitrosométhane CH_3NO , n'est pas un produit stable à température ambiante. C'est la raison pour laquelle, à notre connaissance, on ne trouve pas de spectre d'absorption de CH_3NO , du moins en ce qui concerne l'U.V. et le visible.

On a par contre mis en évidence (11) et utilisé quantitativement (12) la bande caractéristique à 6,3 - 6,4 μ , qui apparaît en Infra-Rouge lorsque CH_3NO est présent dans le milieu réactionnel. Ne pouvant disposer du spectre du nitrosométhane, la figure 2.3 donne celui du trifluoronitrosométhane CF_3NO en phase gazeuse (13). Il se caractérise par une bande d'absorption située entre 5000Å et 7600Å (ce qui lui confère une couleur bleue), avec un ϵ_{max} voisin de 25 litre.mole⁻¹.cm⁻¹. Cette bande d'absorption dans le domaine du visible est, semble-t-il, caractéristique des dérivés nitrosés (1) et correspondrait à une transition du type $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$ (14).

2.1.3. SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique est introduit à la seringue à liquide, dans le réacteur porté à 60°C. Son spectre est reporté sur la figure 2.4. Les valeurs du coefficient d'extinction molaire sont tout à fait comparables à celles déterminées par JONSTON (8). Le spectre ne présente pas de bande caractéristique.

2.1.4. SPECTRE D'ABSORPTION DU DIOXYDE D'AZOTE.

A température ambiante, NO_2 est en équilibre avec son dimère N_2O_4 . Au-delà de 140°C, le dimère est entièrement dissocié, seul subsiste NO_2 (15). C'est pour cette raison que le spectre d'absorption donné par la figure 2.5 a été obtenu à 145°C, la concentration de NO_2 étant déterminée à partir des mesures de pression. Le dioxyde d'azote absorbant fortement pour des longueurs d'onde supérieures à 4000Å, il sera le composé le plus facile à détecter.

Par contre, lorsque sa concentration dans le milieu réactionnel deviendra importante, il pourra "masquer" les autres produits susceptibles d'y absorber, (oxydation du nitrométhane, nitration du méthane).

2.1.5. SPECTRE D'ABSORPTION DU NITRITE DE METHYLE

Le nitrite de méthyle CH_3ONO est synthétisé par action de l'acide sulfurique dilué sur un mélange de nitrite de sodium et de méthanol, refroidi par de la glace (16). La synthèse est effectuée sous courant d'azote. Le liquide piégé à -70°C est jaune pâle, il bout à -15°C environ, sous 760mm de Hg.

Après distillation, le gaz est stocké à l'abri de la lumière, et dilué dans 90% d'azote. Ce mélange est introduit dans le réacteur à température ambiante (l'azote n'absorbe pas dans le domaine spectral envisagé).

Le spectre obtenu (fig. 2.6), présente toutes les bandes caractéristiques du nitrite entre 3000 et 3900Å ainsi que l'amorce de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ en dessous de 2900Å (1).

2.1.6. SPECTRE D'ABSORPTION DU NITROMETHANE.

Le nitrométhane CH_3NO_2 , vaporisé dans le réacteur à 142°C, est étudié entre 2500 et 4200Å. Son spectre (fig. 2.7) ne présente pas de bande résolue. Au-delà de 3300Å, ϵ devient inférieur à 4 l/mole/cm. ; mais, quand il s'agit d'un réactif initial en quantité importante, ces valeurs ne peuvent être négligées.

2.1.7. SPECTRE D'ABSORPTION DU NITRATE DE METHYLE

Le spectre de $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ peut être comparé à celui de son homologue H-O-NO_2 . On n'y distingue pas de fréquences caractéristiques et les valeurs de son coefficient d'extinction molaire sont tout à fait du même ordre de grandeur, (fig. 2.8).

2.1.8. SPECTRE D'ABSORPTION DU FORMALDEHYDE.

La préparation du Formaldéhyde gazeux ou Formol HCHO , est assez délicate à cause de sa tendance à la repolymérisation (parfois explosive), (17), le polymère solide se déposant sur les parois internes de l'appareil.

Bien qu'ayant préparé du formol gazeux lors de son identification chromatographique, nous avons préféré injecter dans le réacteur, la solution commerciale stabilisée et préalablement dosée par voie chimique.

Cette solution contient, outre le formol, de l'eau et du méthanol (ces deux corps n'absorbent pas dans le domaine relatif à cette étude), (1).

Sur la figure 2.9, on retrouve, pour cette molécule géométriquement simple, une structure vibrationnelle et rotatoire caractéristique.

2.1.9. SPECTRE D'ABSORPTION DE L'HYDROPEROXYDE D'HYDROGENE.

On injecte la solution commerciale d'eau oxygénée H_2O_2 à 110 Volumes dans le réacteur au moyen d'une seringue à liquide. Afin d'éviter toute condensation, le four est porté à 120°C. Dans ces conditions opératoires, l'eau oxygénée se décompose lentement comme on a pu le vérifier en mesurant d'une part, la variation de la pression et d'autre part, l'absorption à longueur d'onde fixe, en

fonction du temps.

Les variations du coefficient d'extinction molaire résultent donc de mesures discontinues, chaque valeur étant déterminée par extrapolation de l'absorption au temps nul.

Les valeurs de ϵ sont en bon accord avec les résultats reportés dans l'ouvrage de PASCAL (18). Aucune bande d'absorption résolue n'apparaît dans ce spectre (fig 2.10)

2.2. VERIFICATION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT.

2.2.1. CAS GENERAL.

Exception faite du dioxyde d'azote, la loi de Beer-Lambert semble s'appliquer aux espèces prises en compte dans cette étude. Quelques exemples sont reportés sur la figure 2.11. L'ordonnée à l'origine étant proportionnelle à $\log \epsilon$, on a un classement par ordre décroissant de capacité d'absorption ($\text{NO}_2 > \text{CH}_3\text{ONO}$, CH_2O , CH_3NO_2). L'addition de gaz inertes (N_2 , H_2O) n'affecte pratiquement pas les valeurs du coefficient d'extinction du coefficient molaire.

2.2.2. CAS DU DIOXYDE D'AZOTE.

Pour des pressions de NO_2 supérieures à 60 Torr, $\log I_0/I = f(\lambda.c)$ ne varie plus linéairement. Cependant, si les concentrations en NO_2 mesurées pendant les réactions d'oxydation du nitrométhane, sont plus importantes qu'en absence d'oxygène, on vérifiera qu'elles demeurent toujours dans les limites d'application de la loi de Beer-Lambert.

2.3. VARIATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE ϵ AVEC LA TEMPERATURE.

2.3.1. GENERALITES.

En règle générale, le coefficient d'extinction molaire ϵ varie avec la température.

En effet, la répartition des molécules sur les différents niveaux vibrationnels correspondant à l'état électronique fondamental, obéit à la statistique de Boltzmann, c'est à dire que la probabilité de trouver la molécule sur un niveau n , d'énergie $h\nu (n + 1/2)$, est proportionnelle à :

$$\exp. \left[-\frac{h\nu}{kT} (n + 1/2) \right]$$

où h est la constante de Planck

k la constante de Boltzmann

ν la fréquence et T la température en °K.

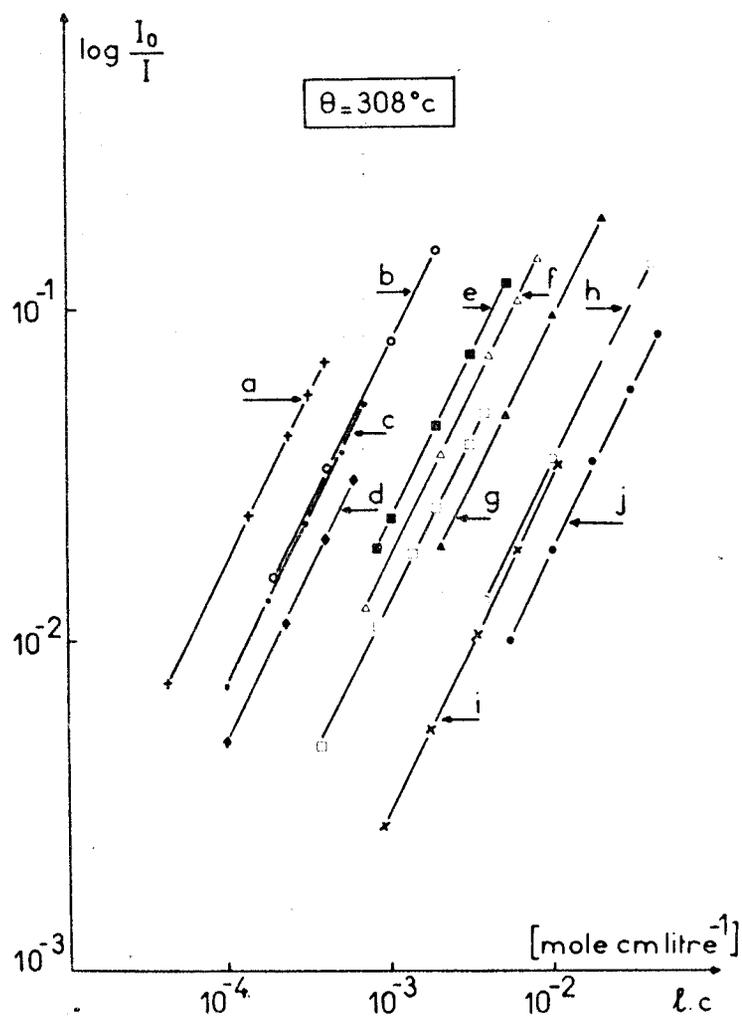


fig. 2.11. : Vérification de la loi de Beer-Lambert.

- a) NO_2 , 4000 Å
- b) CH_3ONO , 2740 Å
- c) NO_2 , 3160 Å
- d) NO_2 , 3040 Å
- e) CH_3ONO , 3160 Å
- f) CH_3ONO , 3040 Å
- g) CH_3NO_2 , 2740 Å
- h) CH_3NO_2 , 3080 Å
- i) CH_2O , 2740 Å
- j) CH_3NO_2 , 3160 Å



La population moléculaire des différents niveaux vibrationnels change donc avec la température. Cependant, le nombre total de molécules passant du niveau électronique fondamental au niveau électronique excité reste constant.

Sur un spectre d'absorption, cela se traduit par une déformation des bandes, celles-ci délimitant néanmoins des aires égales.

C'est par exemple le cas du spectre d'absorption du diphényle, vers 2500Å (19). Lorsque la température passe de 170°C à 520°C, on peut écrire :

$$\int \epsilon(\nu, T) \cdot d\nu = Cte \quad \text{quelle que soit } T.$$

Dans ce cas précis, la constante a une valeur proche de $70 \cdot 10^6$ litre.mole⁻¹.cm⁻².

Lorsque le diphényle est vaporisé en présence de divers additifs inertes (He, H₂, CO₂, H₂O, C₂H₄), l'intégrale définie précédemment varie très peu. Ces résultats sont reportés dans le tableau 2.1. On notera que la variation moyenne de ϵ n'excède pas 30% dans ce large domaine de température.

TABLEAU 2.1
Variation de $10^{-6} \cdot \int \epsilon(\nu, T) \cdot d\nu$ [litre mole⁻¹ cm⁻²]
pour le diphényle
(19)

ADDITIFS INERTES →	NEANT	He	H ₂	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₄	EN SOLUTION DANS L'HEXANE
θ°C 20	—	—	—	—	—	—	98,5
170	73,2	66,3	70,5	67,8	75,9	65,5	—
260	72,7	67,1	65,1	64,7	75,3	65,6	—
360	72,6	68,2	—	65,9	76,9	61,9	—
480	—	—	—	—	—	70,7	—
520	69,6	68,2	64,8	60,2	75,2	—	—
$\int_{170}^{520} \epsilon$ moyen	0,24	0,23	0,29	0,24	0,20	0,20	—

En ce qui nous concerne, nous avons pu classer les différentes espèces chimiques en 2 catégories :

- celles pour lesquelles nous n'avons pas de variations notables du coefficient ϵ avec la température (NO₂, CH₂O, HNO₃).

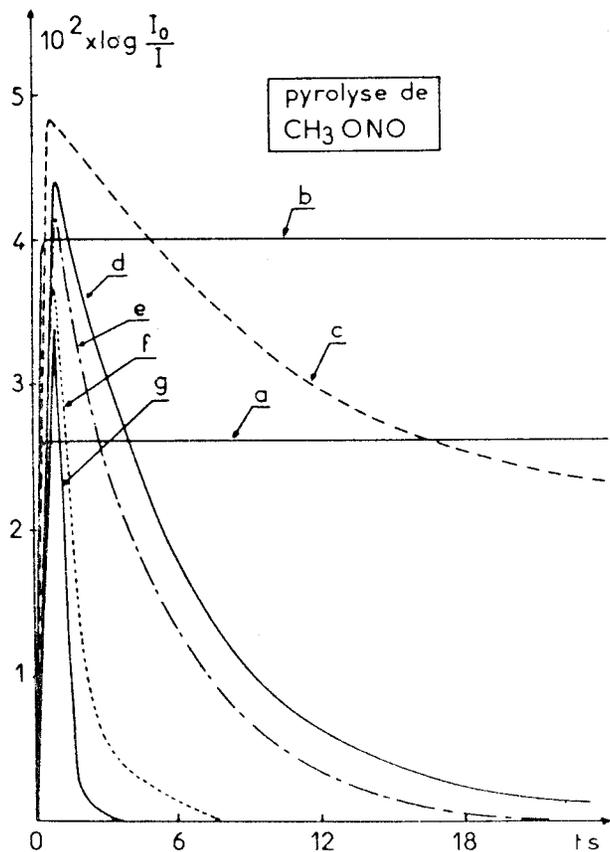


fig. 2.13. : Enregistrement de l'absorption au cours de la pyrolyse du nitrite de méthyle, $\text{CH}_3\text{ONO} - \text{N}_2$: 1 - 9.

- | | |
|----------|------------------|
| a) 293°K | } Réaction lente |
| b) 436°K | |
| c) 546°K | |
| d) 562°K | |
| e) 591°K | |
| f) 630°K | |
| g) 676°K | |

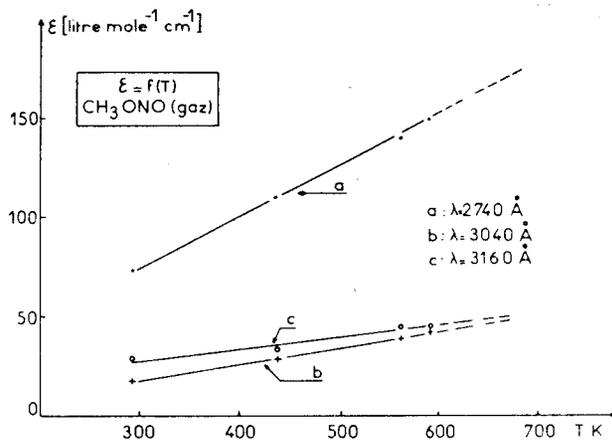


fig. 2.14. : Variation du coefficient d'absorption du nitrite de méthyle en fonction de la température, $\text{CH}_3\text{ONO} - \text{N}_2$: 1 - 9.

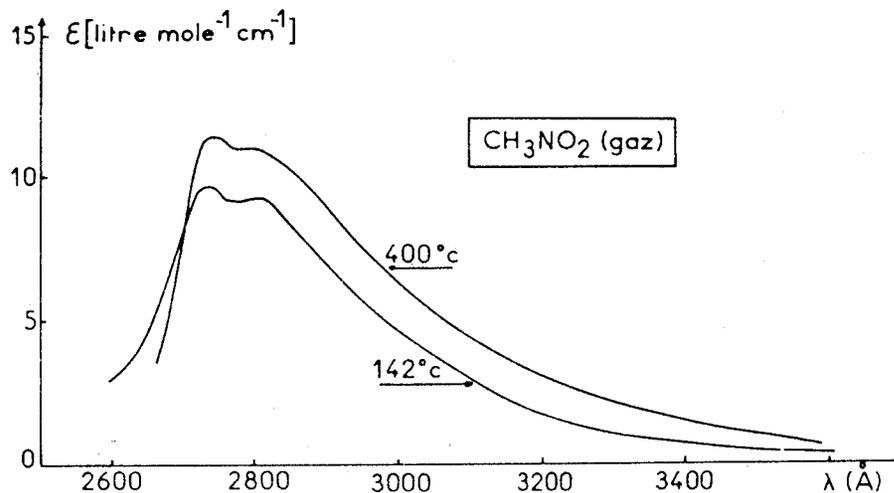


fig. 2.15. : Spectres d'absorption du nitrométhane à 142°C et 400°C : l'allure générale du spectre est peu modifiée.



- celles pour lesquelles ϵ varie avec la température (CH_3NO_2 , CH_3ONO , H_2O_2 , HNO_2).

2.3.2. ESPECES POUR LESQUELLES ϵ VARIE PEU AVEC LA TEMPERATURE.

Pour des températures allant de 140°C à 450°C , il ne nous a pas été possible de déceler de différences dans les valeurs du coefficient d'extinction molaire du dioxyde d'azote, entre 2600\AA et 4200\AA .

Il en est de même avec le formaldéhyde, ϵ étant mesuré aux maximums de la bande d'absorption de ce composé.

L'acide nitrique se décomposant dès que la température dépasse 150°C , c'est uniquement entre 60°C et 150°C , que nous n'avons pas constaté de changement dans son spectre d'absorption.

2.3.3. ESPECES POUR LESQUELLES ϵ VARIE AVEC LA TEMPERATURE.

2.3.3.1. Cas du nitrite de méthyle.

Le spectrophotomètre étant réglé sur 2740\AA , les variations de l'absorption du nitrite de méthyle (CH_3ONO) en fonction du temps, sont reportées sur la figure 2.13.

Lorsque la température passe de 20°C à 316°C , la valeur extrapolée de $\log I_0/I$, au temps nul, augmente semble-t-il linéairement. (fig. 2.14 courbe a). Au-delà de 227°C , CH_3ONO réagit rapidement, et pour 403°C , il explose, ce qui introduit une erreur importante dans la mesure de $\log I_0/I$ au temps $t = 0$.

En répétant ces manipulations pour d'autres valeurs de λ , des variations similaires sont obtenues (fig. 2.14).

Notons enfin que les plus fortes variations du coefficient d'extinction molaire apparaissent lorsque λ devient inférieur à 2900\AA , donc au niveau de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$; ϵ peut alors tripler entre 293°K et 673°K . Par contre, pour $\lambda > 3000\text{\AA}$ (transition $n \rightarrow \pi^*$), ces variations sont plus faibles, elles n'excèdent pas un facteur 2.

2.3.3.2. Cas du nitrométhane.

En procédant de la même façon qu'avec CH_3ONO , on enregistre des variations du coefficient ϵ en fonction de la température. Entre 2600\AA et 4200\AA , $\epsilon(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ croît lorsque la température augmente (fig. 2.15). Toutefois les modifications relatives du coefficient d'absorption sont plus petites si on les compare au cas du nitrite de méthyle (<50%). L'allure générale de la bande d'absorption n'est pas modifiée en ce qui concerne ce domaine de fréquences.

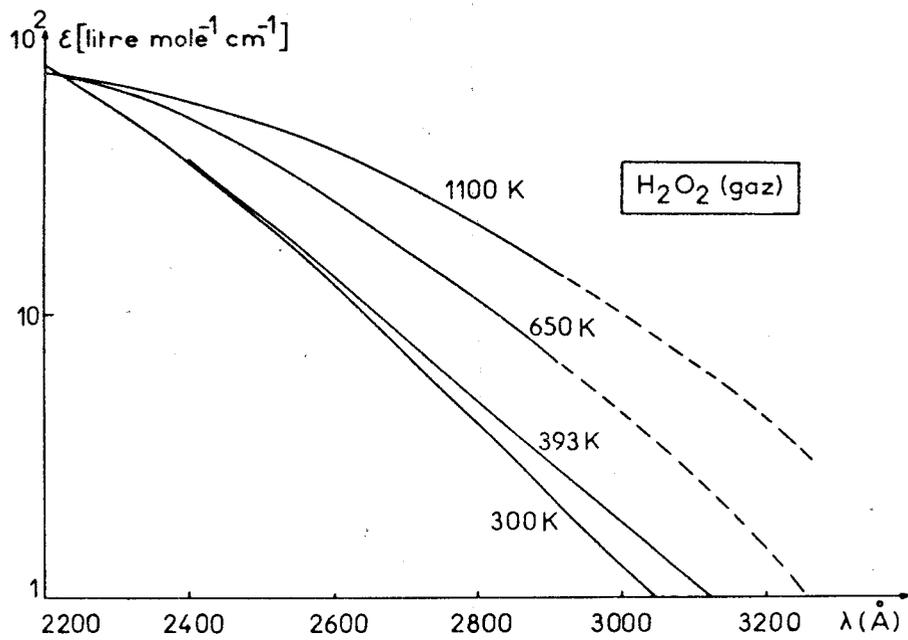


fig. 2.16. : Spectres d'absorption de l'hydroperoxyde d'hydrogène (gaz) :

- 650°K et 1100°K d'après (20)
- 300°K d'après (18)
- 393°K : présent travail



2.3.3.3. Cas de l'hydropéroxyde d'hydrogène.

Une étude des spectres ultra-violet de H₂O₂ et du radical HO₂[•] à 650°K et 1100°K a été réalisée en 1972 par KIJEWski et TRÖE (20). Ces spectres ont été obtenus dans un tube à choc dont la température derrière l'onde de choc incidente était de 650°K et celle derrière l'onde de choc réfléchi de 1100°K. Les résultats concernant H₂O₂ sont reportés sur la figure 2.16, (les valeurs à 300°K sont tirées de l'ouvrage de PASCAL (18), celles à 393°K sont nos propres valeurs). Dans la partie du spectre comprise entre 2400Å et 2900Å, le coefficient d'extinction molaire ε augmente avec la température.

Dans le tableau 2.2., on constate qu'en première approximation, le rapport Δε/ΔT reste constant pour une longueur d'onde donnée.

TABLEAU 2.2
d'après (20)
Variation de 10³. Δε/ΔT [litre mole⁻¹ cm⁻¹ °K⁻¹]

$\begin{matrix} \text{°K} \\ T_1 \rightarrow T_2 \end{matrix} \backslash \lambda \text{ [Å]}$	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200
300 → 650	≈40	40	36	28	20	15	8,9	5,8	3,3
300 → 1100	≈30	32	31	26	21	15	10	7,5	5,1

Au-delà de 2900Å, les valeurs sont obtenues en extrapolant les courbes d'absorption à 650°K et 1100°K, ceci pour avoir un ordre de grandeur du coefficient ε pour des longueurs d'onde λ < 3250Å. (voir § 2.4).

Pour une température quelconque comprise entre 300°K et 1100°K, ε est calculé par interpolation linéaire.

2.3.3.4. Cas de l'acide nitreux.

L'acide nitreux est un mélange de 2 isomères plans : la forme cis et la forme trans (21). Ce dernier possède une énergie potentielle dont le minimum est à 389 cal./mole en dessous de celui de l'isomère cis (22), avec $\frac{\text{Pres. trans}}{\text{Pres. cis}}$ environ égal à 2,0 à 25°C. Lorsque la température augmente, la pression partielle de la forme cis s'accroît en même temps que l'intensité des bandes d'absorption correspondantes (si toutefois elles sont présentes dans le spectre). Cette progression a été effectivement observée par KING et MOULE (7) pour le mé-

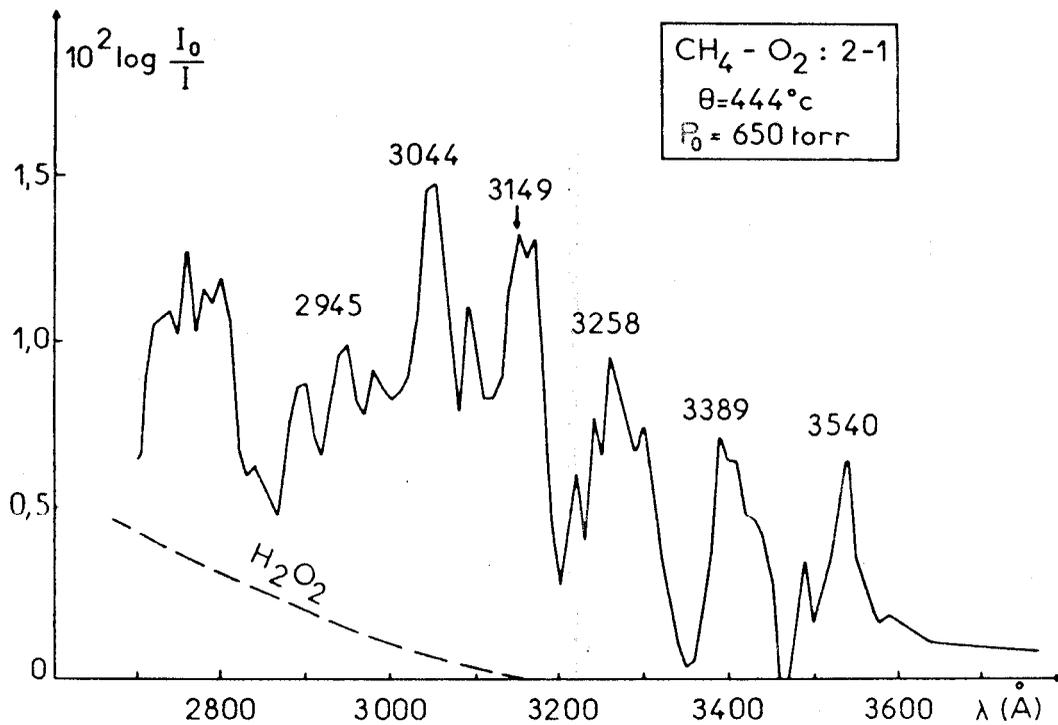


fig. 2.17. Spectre d'absorption obtenu au cours de l'oxydation du méthane :

Le spectre débute après 1 minute de réaction.

On y retrouve les longueurs d'onde caractéristiques du formaldéhyde.

lange ternaire NO_2 , NO , H_2O . Relativement à l'intensité de la bande A, celles des bandes A', A'', ... ; B', B'', ... augmentent quand la température passe de 25 à 135°C (voir indexation des bandes sur fig. 2.2).

Cependant, ces variations relatives ne pourront excéder un facteur 1,5 pour $T \leq 700^\circ\text{K}$. S'il est difficile de déterminer les valeurs du coefficient d'extinction molaire ϵ , à cette température, on supposera, compte tenu des résultats obtenus avec CH_3ONO , qu'elles sont connues avec une erreur relative de 50%. Cette hypothèse qui peut paraître arbitraire, se justifie par la suite.

2.4. ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'OXYDATION DU METHANE COMPARAISON DES RESULTATS ANALYTIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude spectroscopique de la pyrolyse du nitrométhane, nous avons testé nos mesures spectrophotométriques.

L'oxydation du méthane fournit un milieu réactionnel "simple", propice à une étude comparative des résultats analytiques.

2.4.1. SPECTRE OBTENU AU COURS DE L'OXYDATION DU METHANE.

La réaction envisagée correspond au mélange $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ contenant 66,6% de méthane. La pression initiale est de 650 torr, la température initiale de 444°C. Il s'agit d'une réaction d'oxydation lente déjà étudiée au laboratoire, dans des conditions tout à fait semblables (23).

La durée d'enregistrement du spectre, reporté sur la figure 2.17, est d'environ 2 minutes ; Cet enregistrement débute après une minute de réaction. On y distingue nettement des "pics d'absorption" dont les longueurs d'onde sont notées dans le tableau 2.3., celles-ci correspondent aux maxima de la bande d'absorption du formaldéhyde (fig. 2.9).

TABLEAU 2.3.

Comparaison des longueurs d'onde caractéristiques du spectre d'oxydation du méthane avec celles de CH_2O seul.

$\lambda_{\text{max.}}$ (Å) pour l'oxydation du méthane	3540	3389	3258	3149	3044	2945
$\lambda_{\text{max.}}$ (Å) pour CH_2O	3533	3387	3256	3150	3040	2940

La comparaison des spectres obtenus avec CH_2O seul, ou lors de l'oxydation de CH_4 montre que dans ce dernier cas, il s'agit manifestement de la

superposition des absorptions dues à plusieurs espèces.

En se reportant au diagramme de la figure 2.1, et compte tenu des résultats analytiques existant déjà (23), il est probable que le peroxyde d'hydrogène est responsable d'une part importante de cette perturbation.

2.4.2. ANALYSES QUANTITATIVES COMPAREES.

2.4.2.1. Analyses spectrophotométriques.

En nous replaçant dans les mêmes conditions opératoires, nous enregistrons l'absorption du milieu réactionnel, en fonction du temps, pour 4 longueurs d'onde différentes : $\lambda_o = 3256 \text{ \AA}$, 3150 \AA , 2500 \AA et 2400 \AA . Les deux premières correspondent à des maximums d'absorption du formaldéhyde, les deux autres appartiennent à la bande d'absorption de H_2O_2 .

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire ϵ sont reportés dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4.

Valeurs des coefficients d'extinction molaire ϵ [litre.mole⁻¹.cm⁻¹].

$\theta = 444^\circ\text{C}$

$\lambda(\text{\AA})$ ϵ	3256	3150	2500	2400
CH_2O	8,5	12,3	0,80	0,95
H_2O_2^*	1,2	3,0	38,4	50,1

* $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ est obtenu par interpolation linéaire entre 327 et 827°C (20) (voir § 2.3.3.3.)

La loi de Beer-Lambert généralisée s'écrit :

$$\log I_o/I(\lambda_o, t) = \ell \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda_o) \times C_i(t)$$

La température variant peu, on la considérera constante et égale à T_o .

Si l'on fait l'hypothèse que CH_2O et H_2O_2 sont les deux seules espèces qui absorbent, on a :

$$\log I_o/I(\lambda_o, t) = \ell \left\{ \epsilon_{\text{CH}_2\text{O}}(\lambda_o) \cdot [\text{CH}_2\text{O}]_t + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}(\lambda_o) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_t \right\}$$

où $[CH_2O]$ et $[H_2O_2]$ représentent les concentrations respectives de formaldéhyde et d'hydroperoxyde d'hydrogène. Ces concentrations se déduisent de la résolution d'un système comprenant 4 équations linéaires. En les traitant 2 par 2, on pourra vérifier que l'on aboutit approximativement aux mêmes valeurs. Ceci justifie la possibilité de négliger l'absorption éventuelle d'autres espèces que CH_2O et H_2O_2 . On trouvera les résultats de ces calculs dans le tableau 2.5.

TABLEAU 2.5.

Détermination spectrophotométrique des concentrations
de CH_2O et H_2O_2 au cours de l'oxydation du méthane.
 $CH_4 - O_2 : 2 - 1 ; \theta = 444^\circ C, P_o = 650 Torr$.
Les concentrations sont données en mole.litre⁻¹.

t sec.	10^3 x	10^3 x	10^3 x	10^3 x	10^5 x	10^5 x	10^5 x	10^5 x
	$\log I_o / I$ $\lambda=3256\text{\AA}$	$\log I_o / I$ $\lambda=3150\text{\AA}$	$\log I_o / I$ $\lambda=2500\text{\AA}$	$\log I_o / I$ $\lambda=2400\text{\AA}$	$[CH_2O]$ $\lambda=3256\text{\AA}$	$[CH_2O]$ $\lambda=3150\text{\AA}$	$[H_2O_2]$ $\lambda=2500\text{\AA}$	$[H_2O_2]$ $\lambda=2400\text{\AA}$
30	0,476	0,246	0	0	0,20	0,56	0	0
60	1,77	2,07	0	1,27	1,63	2,09	ε	0,22
90	4,06	6,11	4,43	5,61	4,69	4,61	1,06	1,03
120	6,98	10,5	15,4	20,3	7,57	7,64	3,84	3,91
150	8,62	13,2	26,9	34,5	9,06	9,15	6,81	6,71
180	8,92	13,4	29,7	37,6	9,11	9,40	7,52	7,34
210	8,19	12,3	25,8	34,2	8,36	8,68	6,53	6,67
240	6,96	10,2	20,0	25,4	7,07	7,45	5,00	4,92
270	5,41	8,01	13,0	16,2	5,72	6,15	3,24	3,13
300	4,08	6,01	6,87	8,81	4,45	4,55	1,69	1,67
330	2,92	4,36	3,22	3,95	3,35	3,32	0,77	0,70
360	2,18	3,37	1,40	1,83	2,71	2,51	0,31	0,07
390	1,63	2,77	0,70	0,92	2,24	1,81	0,14	ε
420	1,13	2,42	0	0	1,70	1,40	0	0

L'accord expérimental entre les valeurs des concentrations de CH_2O et H_2O_2 , mesurées respectivement à 2 longueurs d'onde différentes, ne suffit pas à prouver l'exactitude des mesures spectrophotométriques. Il convient de comparer ces résultats avec ceux obtenus au moyen d'une technique éprouvée.

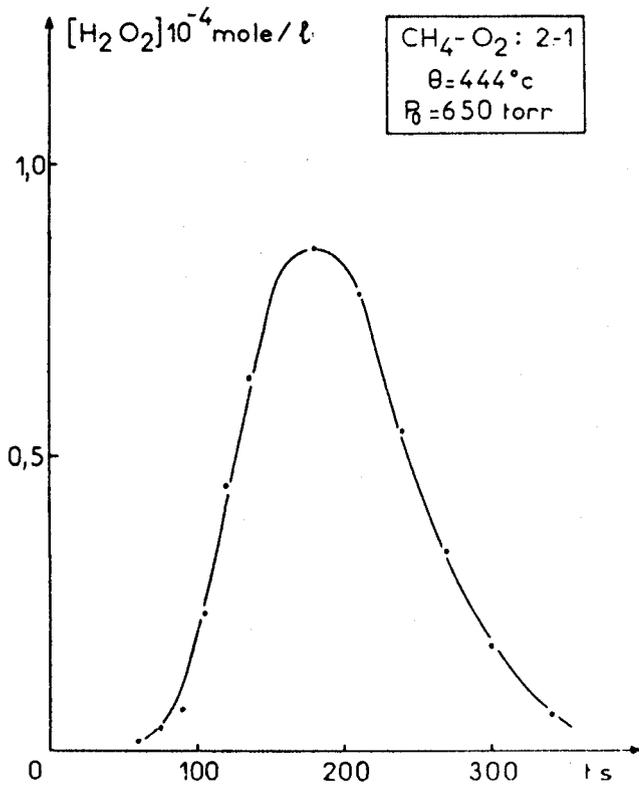


fig. 2.18.

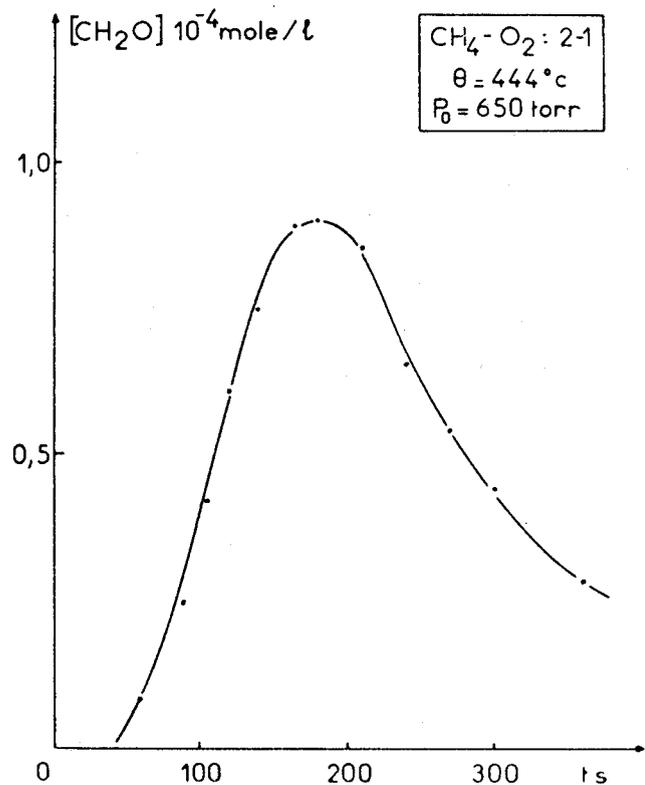


fig.2.19.

Oxydation du méthane.

Evolution des concentrations du formaldéhyde et de l'hydroperoxyde d'hydrogène, déterminée par analyse polarographique.

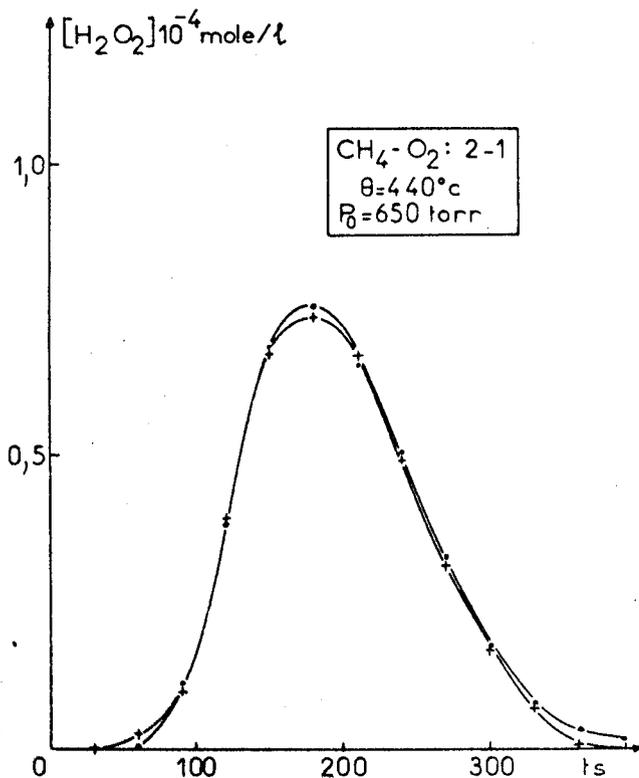


fig. 2.20.

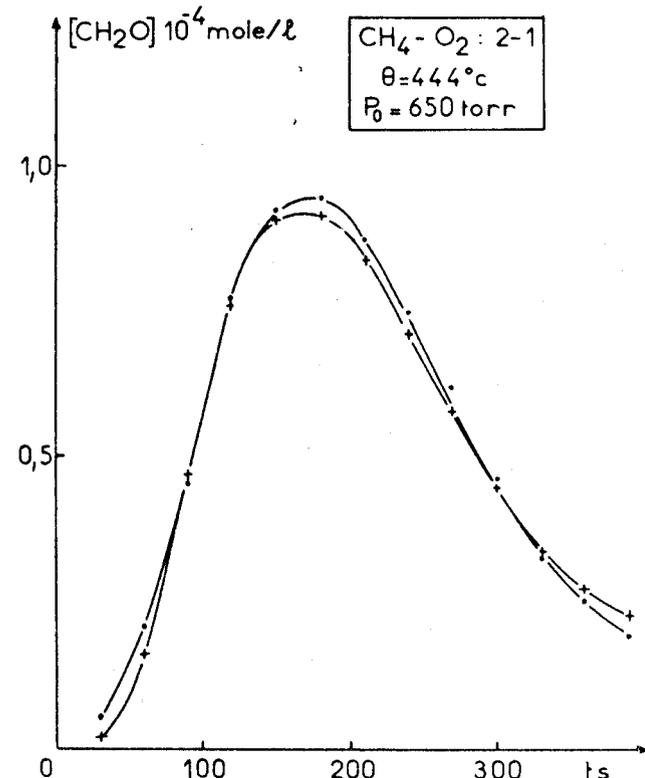


fig. 2.21.

Oxydation du méthane.

Mesures spectrophotométriques de H_2O_2
 $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ (.) ; $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ (+)

Mesures spectrophotométriques de CH_2O
 $\lambda = 3150 \text{ \AA}$ (.) ; $\lambda = 3256 \text{ \AA}$ (+)



2.4.2.2. Analyses polarographiques.

Le polarographe utilisé est un RADIOMETER du type P04d.

La technique d'échantillonnage est décrite au §1.3.1. Il s'agit d'une détente dans une éprouvette préalablement vidée et plongée dans l'azote liquide.

Dans ces conditions, la fraction piégée étant importante, la pression au sein de l'éprouvette, après réchauffement de l'échantillon, est supérieure à 1 atmosphère.

Pour éviter cet inconvénient, il faut éliminer une partie des produits par pompage (essentiellement CH_4 et O_2), tout en vérifiant qu'à la température de l'azote liquide, CH_2O et H_2O_2 ne sont pas entraînés : on introduit des quantités variables de CH_2O et de H_2O_2 en solution aqueuse, dans le réacteur porté à 100°C . Après réchauffement de l'échantillon prélevé par la méthode décrite précédemment, on le reprend avec 15cc de LiOH 0,05N. Placé dans la cuve polarographique, on laisse barboter de l'azote pendant 10 minutes. Après analyse, les courbes d'étalonnage sont comparées avec celles obtenues en introduisant directement dans la cellule du polarographe, des quantités semblables de CH_2O et H_2O_2 . Ces courbes sont identiques aux erreurs expérimentales près.

En standardisant au maximum toutes ces opérations, on obtient, dans le cas de l'oxydation du méthane, les courbes d'évolution de CH_2O et de H_2O_2 reportées sur les figures 2.18 et 2.19.

2.4.2.3. Conclusions.

L'accord entre les résultats expérimentaux obtenus par spectrophotométrie (fig. 2.20 et 2.21) et par polarographie (fig. 2.18 et 2.19) est satisfaisant. De plus les valeurs des concentrations de CH_2O et de H_2O_2 sont tout à fait semblables à celles mesurées par PELLI (23) dans des conditions voisines des nôtres. On peut donc faire ressortir les points suivants :

- Dans un premier temps, l'étude spectroscopique du milieu en évolution lente permet de relever les fréquences caractéristiques des espèces qui s'y forment.

- La comparaison de ces fréquences avec celles des produits purs, permet d'identifier ces espèces.

- En calant le spectrophotomètre, on détermine les valeurs de $\log I_0/I$ puis les valeurs de C_i avec la loi de Beer-Lambert généralisée (lorsque les ϵ sont connus).

- les valeurs adoptées pour les coefficients d'extinction molaire sont dans ce cas, sans doute très proches de la réalité.

- Notons enfin que l'étude spectroscopique qui présente tous les avantages d'une méthode de mesure "in situ", permet une analyse continue (donc plus rapide) des espèces identifiées.

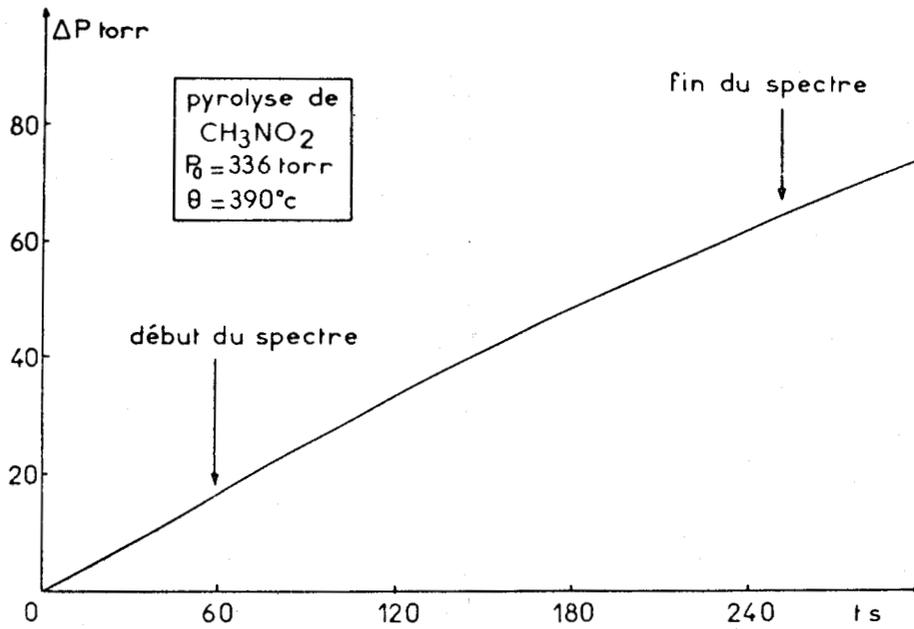


fig. 2.22. Pyrolyse du nitrométhane,
Variation de la pression au cours de la réaction lente.

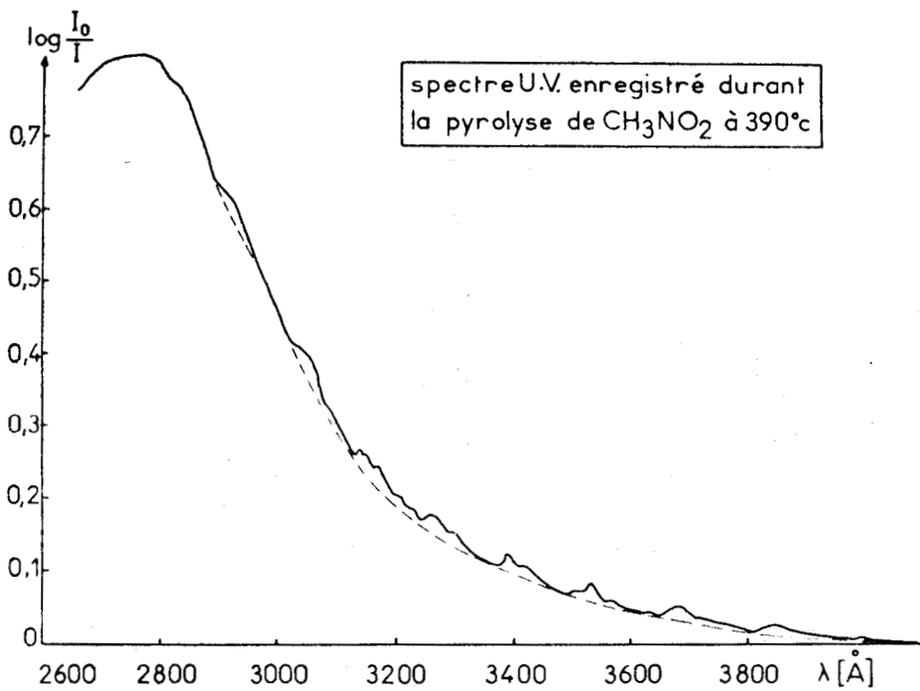


fig. 2.23. Pyrolyse du nitrométhane :
Spectre d'absorption obtenu au cours de la pyrolyse
de 150 μl de CH_3NO_2 à 390°C .
L'enregistrement débute après 1 minute de
réaction lente.



2.5. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PYROLYSE DU NITROMETHANE
ANALYSES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

2.5.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE.

Afin de faciliter l'identification des espèces du spectre d'absorption, on se place dans des conditions favorables : quantité importante de réactif initial, température pour laquelle la réaction évolue lentement.

La variation de pression enregistrée au cours de cette réaction, est reportée sur la figure 2.22. Elle correspond à la vaporisation de 150 μ l de nitrométhane, soit une pression initiale de 336 torr, à 390°C.

Le début d'enregistrement du spectre (fig. 2.23 à 4200Å), correspond à 1 minute de réaction, la fin à 4 minutes et 12 secondes.

On y retrouve l'allure générale du spectre d'absorption de CH_3NO_2 (fig. 2.7). Cependant, des maxima d'absorption d'amplitudes plus faibles y apparaissent. Les longueurs d'onde de ces maxima, reportées dans le tableau 2.6 sont comparées avec celles de HNO_2 , CH_3ONO et de CH_2O .

TABLEAU 2.6
 PYROLYSE DU NITROMETHANE.
 LONGUEURS D'ONDE CARACTERISTIQUES DU SPECTRE D'ABSORPTION
 COMPARAISON AVEC HNO_2 , CH_3ONO , CH_2O .
 ENTRE 1mn ET 4mn12sec.
 $P_0 = 330$ torr, $\theta = 390^\circ\text{C}$.

λ [Å] PYROLYSE DE CH_3NO_2	3841	3683	3575	3543	3510	3420	3390	3300	3258	3172	3150	3130	3040	2940
HNO_2	3840	3682	3573	3538	3505	3417	3387	3307	3250	-	-	-	-	-
CH_3ONO	-	-	-	-	3510	-	3390	3285	-	3175	-	3127	-	-
CH_2O	-	-	-	-	-	-	3387	-	3256	-	3150	-	3040	2940

Etant donné l'accord qui existe entre ces valeurs, on peut considérer que ces 3 espèces se forment effectivement dans le milieu. On pourra donc envisager leur dosage.

Les essais réalisés dans le but de détecter CH_3NO entre 5000 et 8000Å sont négatifs à 390°C. A 422°C, par contre, le spectre obtenu présente plusieurs

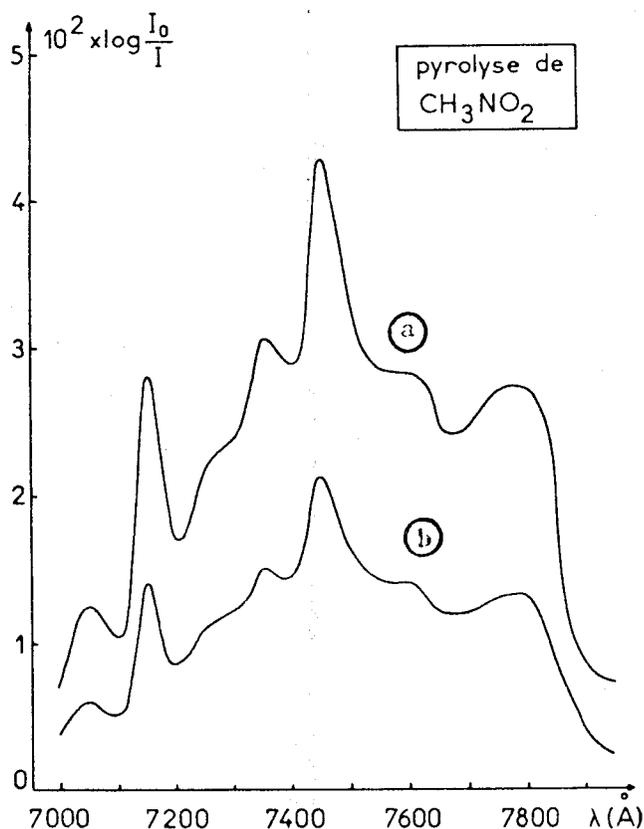


fig. 2.24. : a) Spectre d'absorption obtenu au cours de la pyrolyse de 150 μl de CH_3NO_2 à 422°C.
b) Addition initiale de 100 Torr de NO.

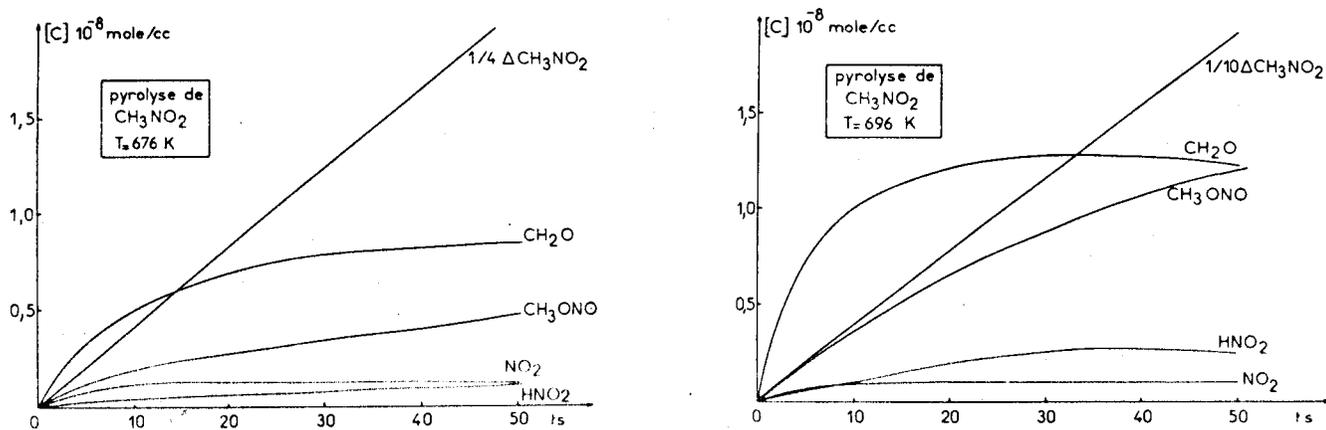


fig. 2.26.

Pyrolyse du nitrométhane :

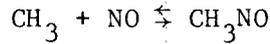
Dosages spectrophotométriques au cours de la réaction lente.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc.}$$



bandes d'absorption qui pourraient correspondre à celles d'un composé nitrosé (voir § 2.1.2.), fig.2.24 (b).

Le nitrosométhane étant formé par la réaction :



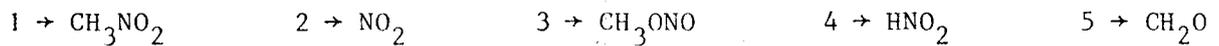
l'addition d'une importante quantité de NO, doit faire croître sa concentration. On constate effectivement que l'absorbance à 7450 Å double lors de l'introduction de 100 torr de NO. (fig.2.24. (a)).

Signalons par ailleurs, qu'à cette température, on observe une faible absorption entre 4000 et 5500Å, qui correspond de toute évidence au dioxyde d'azote (fig 2.1).

2.5.2. ANALYSES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

Il s'agit de la pyrolyse de $1,67 \cdot 10^{-6}$ mole/cc de CH_3NO_2 . Les dosages sont réalisés à deux températures différentes : 676°K et 696°K.

Les espèces dosées sont indiquées comme suit :



La loi de Beer-Lambert généralisée s'écrit :

$$\frac{1}{\ell} \log I_0/I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^5 \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i(t) \quad -1-$$

Le tableau 2.7. donne la forme de la relation (1) ainsi que les valeurs des ϵ_i aux longueurs d'onde choisies pour faire ces dosages.

TABLEAU 2.7.

λ [Å]	ϵ_i à T = 676°K					ϵ_i à T = 696°K					Relation -1-
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
4200	0	172,6	0	0	0	0	172,6	0	0	0	$\epsilon_2 C_2$
3900	0,09	179,7	12	0	0	0,123	179,7	13	0	0	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3$
3844	0,12	159,2	12	≈100	0	0,146	159,2	≈13	≈100	0	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4$
3680	0,22	142,9	35	≈150	≈0	0,282	142,9	≈37	≈150	0	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4$
3256	2,22	86,7	30	≈15	8,5	2,29	86,70	≈32	≈15	8,5	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4 + \epsilon_5 C_5$
3150	3,3	67,0	40	≈12	12,3	3,71	67,0	≈42	≈12	12,3	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4 + \epsilon_5 C_5$
3040	5,85	40,0	47	≈10	13,0	6,00	40,0	≈50	≈10	13,0	$\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \epsilon_4 C_4 + \epsilon_5 C_5$

Les valeurs de ϵ_4 (HNO_2), sont connues à ± 50% (voir § 2.3.3.4.), la concentration de HNO_2 sera donc déterminée à 50% près. Les courbes d'évolution des espèces dosées sont reportées sur les figures 2.25 et 2.26. On notera la présence de quantités non négligeables de CH_3ONO . Ces résultats expérimentaux sont exploités au Chapitre 5, § 5.3.1.

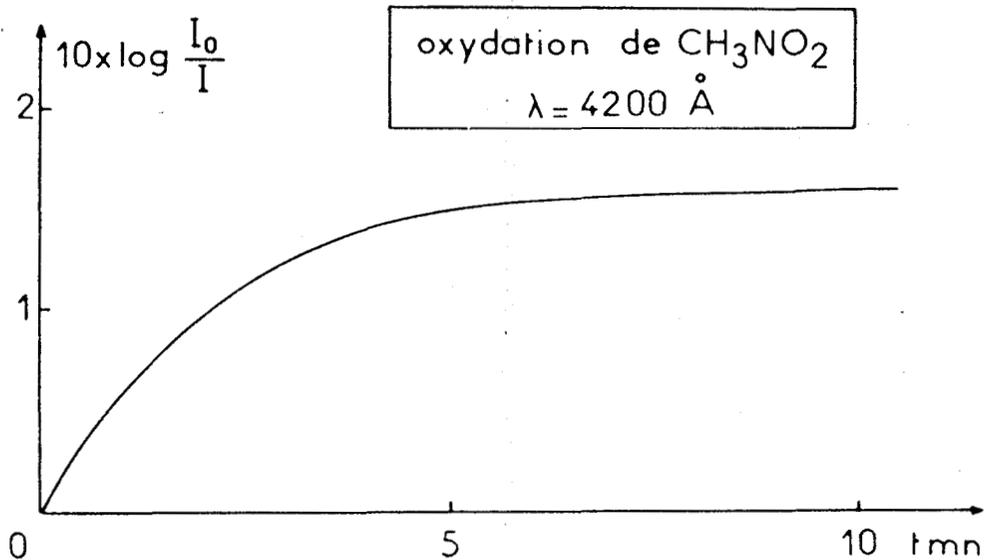


fig. 2.27.1. Oxydation du nitrométhane :

Variation de $\log I_0/I$ en fonction du temps, enregistrée à 4200 \AA : seul NO_2 absorbe.

$P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^0 = 255 \text{ Torr}$; $P_{\text{O}_2}^0 = 80 \text{ Torr}$; $\theta = 357^\circ\text{C}$.

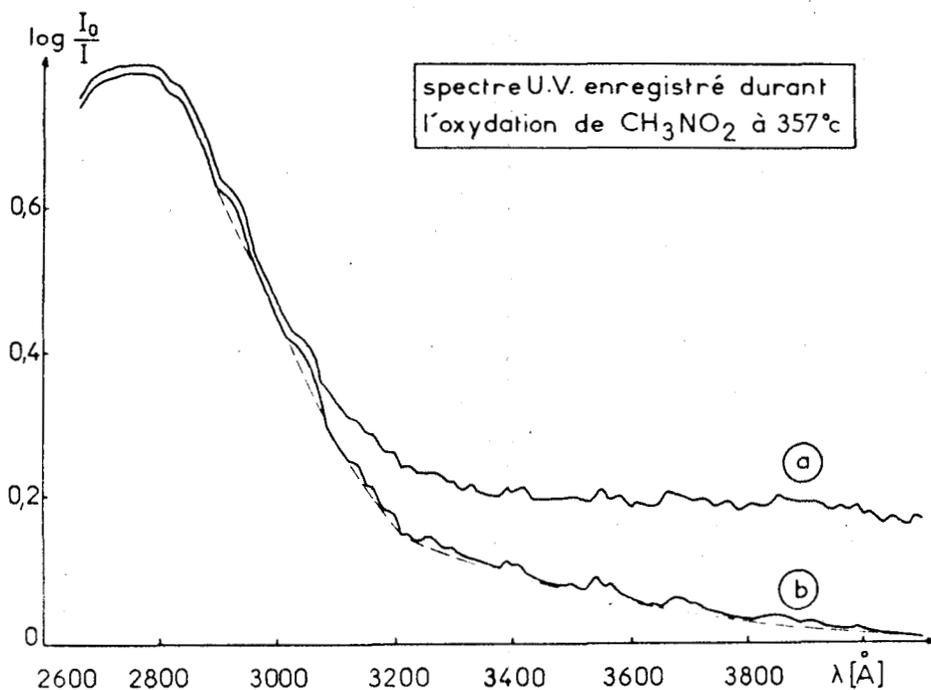


fig. 2.27.2. a) Spectre d'absorption obtenu au cours de la réaction lente d'oxydation du nitrométhane.

$P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^0 = 255 \text{ Torr}$; $P_{\text{O}_2}^0 = 80 \text{ Torr}$; $\theta = 357^\circ\text{C}$.

b) Spectre calculé afin d'éliminer la contribution du dioxyde d'azote.



2.6. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'OXYDATION DU NITROMETHANE
DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

2.6.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE.

Il s'agit du mélange $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{O}_2$; les pressions initiales sont respectivement de 255 torr et de 80 torr, la température de 357°C. Entre 5mn et 8mn12sec de réaction, le spectre d'absorption est donné par la figure 2.23 (a). On remarque que les quantités de NO_2 sont beaucoup plus importantes que dans le cas de la pyrolyse du nitrométhane seul. En réglant le spectrophotomètre sur 4200Å , on a l'évolution de $\log I_o/I$ en fonction du temps (fig. 2.27).

Pour $\lambda_o = 4200\text{Å}$, on a :

$$\log I_o/I = \ell \cdot \epsilon_{\text{NO}_2}(\lambda_o) \cdot [\text{NO}_2]_t$$

puisque seul NO_2 absorbe à cette longueur d'onde.

Les valeurs de $\epsilon_{\text{NO}_2}(\lambda)$ étant connues (fig. 2.5), il est donc possible de calculer l'absorption due aux autres espèces que le dioxyde d'azote :

$$\log I_o/I(\lambda, t) = \ell \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i(t) - \epsilon_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot [\text{NO}_2]_t \cdot \ell$$

Le spectre représenté par la figure 2.23(b) est tracé à partir de ces calculs. On y retrouve l'allure générale du spectre d'absorption du nitrométhane avec des maxima d'amplitude plus faible. Leurs longueurs d'onde sont tout à fait comparables à celles relevées dans le cas de la pyrolyse. Toutefois les maxima correspondant à CH_3ONO et CH_2O sont moins prononcés. On ne distingue pas de nouvelles bandes d'absorption.

2.6.2. DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

Au cours de l'oxydation du nitrométhane, la formation de quantités importantes de NO_2 , perturbe considérablement l'analyse des autres produits.

Nous avons étudié la forme des courbes de NO_2 obtenues en mesurant l'absorption à 4000Å , lorsque l'on fait varier tour à tour la concentration de CH_3NO_2 et de O_2 (fig. 2.28).

Si dans tous les cas, ces courbes présentent un maximum, l'amplitude de ce maximum, le temps au bout duquel il est atteint et la vitesse initiale de formation de NO_2 (dP_{NO_2}/dt)_o, varient différemment suivant le mode opératoire utilisé. Ainsi, les quantités maximales de NO_2 varient de façon linéaire avec P_{O_2} lorsque la concentration de nitrométhane reste constante, et passent au contraire par un maximum, quand $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^o$ varie (Tableau 2.8.).

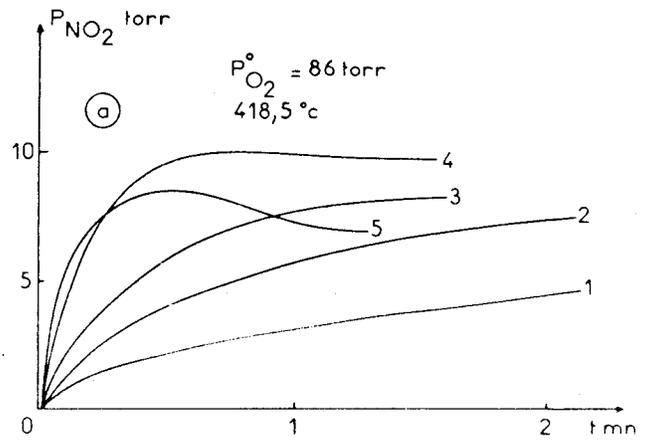
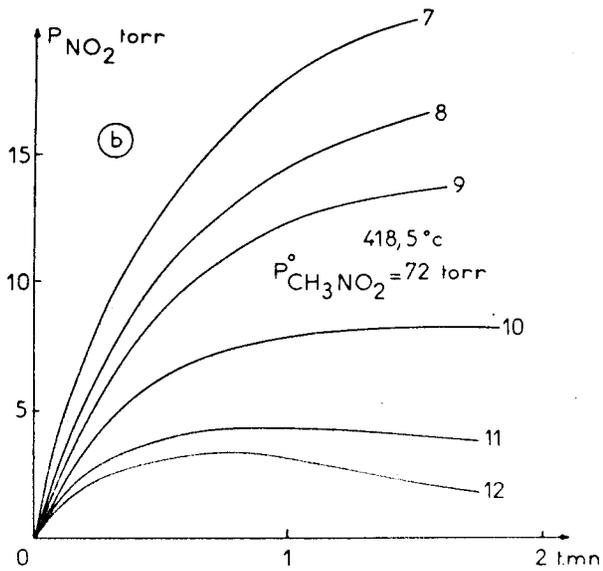


fig. 2.28.

Oxydation du nitrométhane.

Formation de NO_2 .

a) $P_{\text{O}_2}^{\circ} = \text{Constante}$; $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{\circ}$ variable :

Valeurs de P_{NM}° : 1) 15 ; 2) 35 ;
3) 55 ; 4) 116 ;
5) 168 Torr.

b) $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{\circ} = \text{Constante}$; $P_{\text{O}_2}^{\circ}$ variable :

Valeurs de $P_{\text{O}_2}^{\circ}$: 7) 24 ; 8) 30 ; 9) 40 ;
10) 67 ; 11) 120 ; 12) 248 Torr.

TABLEAU 2.8.

PRESSION PARTIELLE MAXIMALE DE NO₂ (P_{NO₂}^{max}) en torr.
 CONSTANCE DE VITESSE GLOBALE k en torr⁻¹s⁻¹.

$$k = (dP_{NO_2}/dt)_0 / P_{CH_3NO_2}^0 \cdot P_{O_2}^0$$

θ °C	P _{CH₃NO₂} ⁰	P _{O₂} ⁰	P _{NO₂} ^{max}	k
418,75	72	22	3,4	2.10 ⁻⁴
418,75	72	42	4,5	1,49.10 ⁻⁴
418,75	72	78	8,5	0,9.10 ⁻⁴
418,75	72	128	14,0	0,8.10 ⁻⁴
418,75	72	175	18,0	0,95.10 ⁻⁴
418,75	72	219	21,5	1,0.10 ⁻⁴
418,75	15	86	5,5	1,16.10 ⁻⁴
418,75	35	86	7,5	1,1.10 ⁻⁴
418,75	55	86	8,4	1,16.10 ⁻⁴
418,75	116	86	10,0	1,2.10 ⁻⁴
418,75	168	86	8,5	0,97.10 ⁻⁴
464,0	13,4	15	0,5	0,85.10 ⁻³
464,0	13,4	21,5	0,83	1,39.10 ⁻³
464,0	13,4	42	1,85	1,17.10 ⁻³
464,0	13,4	53	2,07	1,05.10 ⁻³
464,0	13,4	70	2,6	1,03.10 ⁻³
464,0	18	18	0,66	1,1.10 ⁻³
464,0	26,3	17,2	0,58	1,1.10 ⁻³
464,0	41,3	13,4	0,50	0,8.10 ⁻³

La vitesse initiale d'accumulation du dioxyde d'azote obéit approximativement à une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oxygène et au nitrométhane,

$(dP_{NO_2}/dt)^0 = k \cdot P_{O_2}^0 \cdot P_{CH_3NO_2}^0$ étant vérifiée en première approximation.

L'énergie globale de k est voisine de 50 kcal/mole.

2.7. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA NITRATION DU METHANE.

DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

2.7.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE.

Le spectre obtenu au cours de la nitration du méthane (fig.2.29.a), correspond aux conditions opératoires suivantes : mélange CH₄ - NO₂ (4 - 1), θ = 360°C, P_o = 100 torr. Le début d'enregistrement de ce spectre (4200Å) intervient après 16 minutes de réaction (vitesse d'enregistrement : 500Å/mn).

Les quantités de dioxyde d'azote (mesurées à 4200Å) sont alors relativement faibles (fig. 2.30).Elles n'en masquent pas moins l'absorption des autres

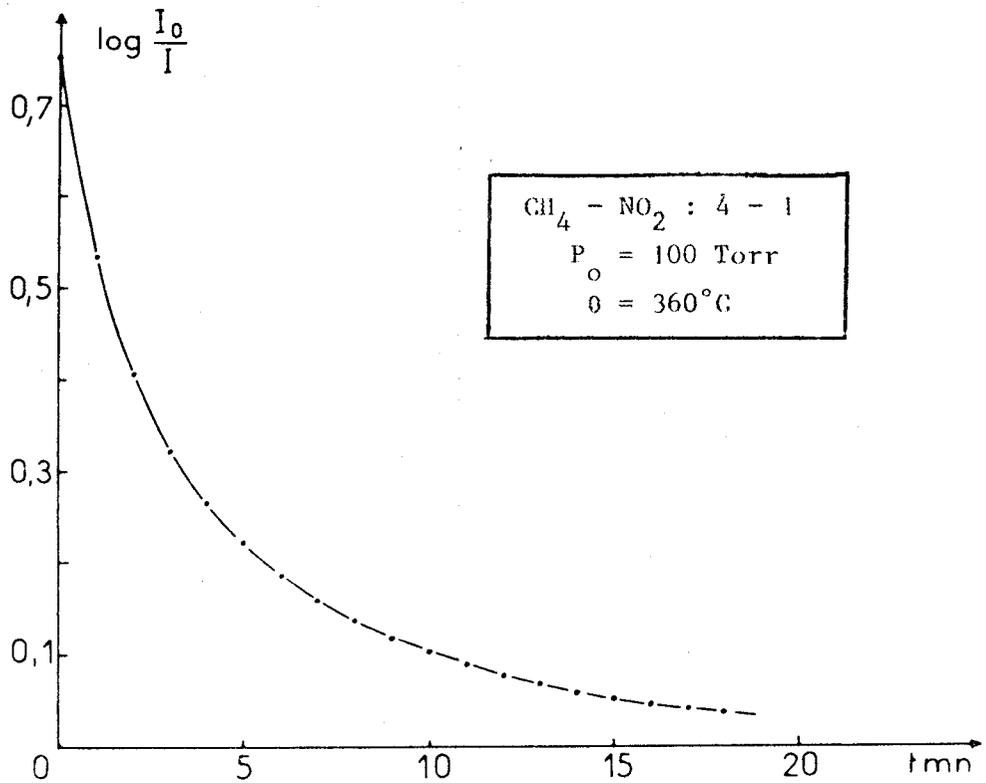


fig. 2.30. : Nitration du méthane, enregistré à 4200 Å, seul NO₂ absorbe.

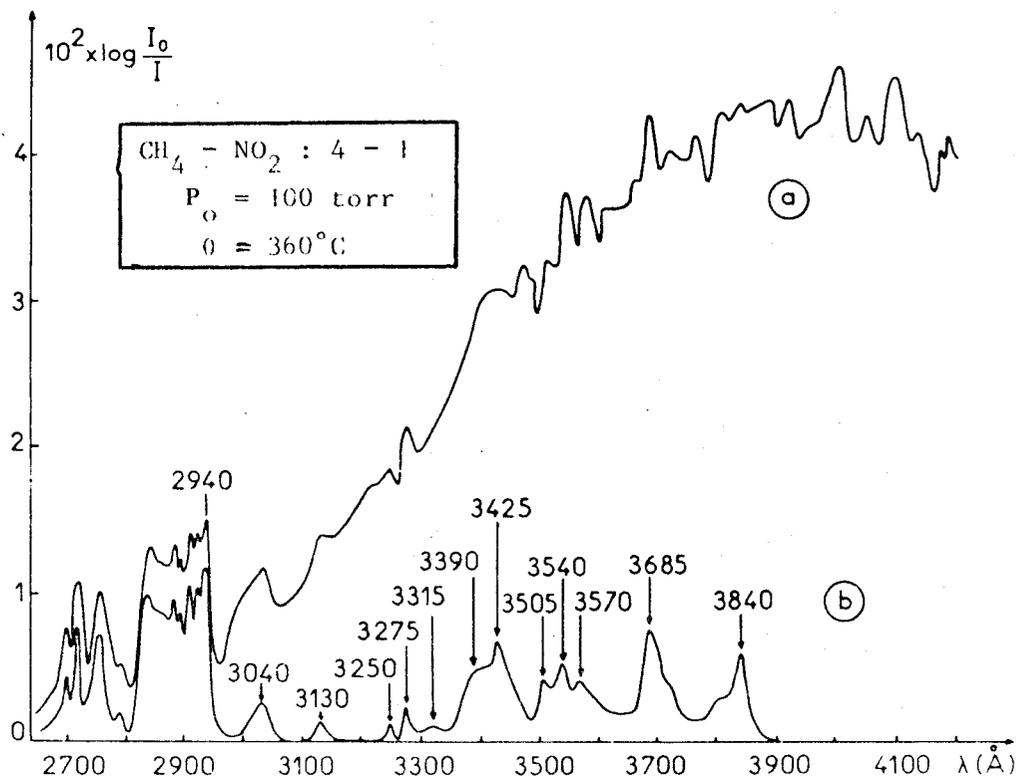


fig. 2.29. : a) Spectre d'absorption au cours de la nitration du méthane.
 b) Spectre calculé afin d'éliminer la contribution de NO₂.



espèces.

En adoptant le même principe de calcul que dans le cas de l'oxydation du nitrométhane, on peut tracer la courbe reportée sur la figure 2.29 b, pour laquelle on soustrait l'absorption due au dioxyde d'azote :

$$1/l \log I_0/I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i(t) - \epsilon_{NO_2}(\lambda) \cdot [NO_2]_t$$

Les longueurs d'onde caractéristiques que l'on y relève (tableau 2.9), ne laissent aucun doute quant à la présence de HNO₂.

TABLEAU 2.9.

NITRATION DU METHANE.

LONGUEURS D'ONDE CARACTERISTIQUES DU SPECTRE D'ABSORPTION.

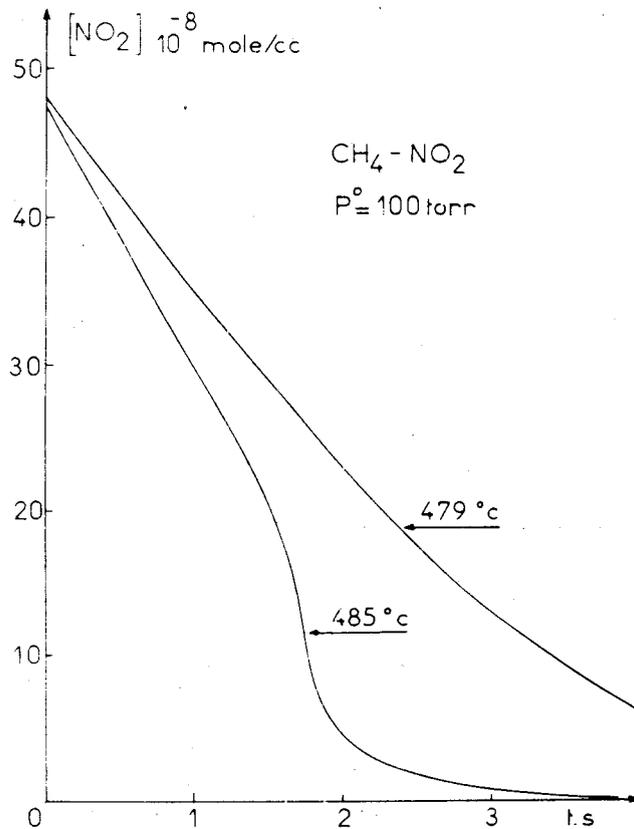
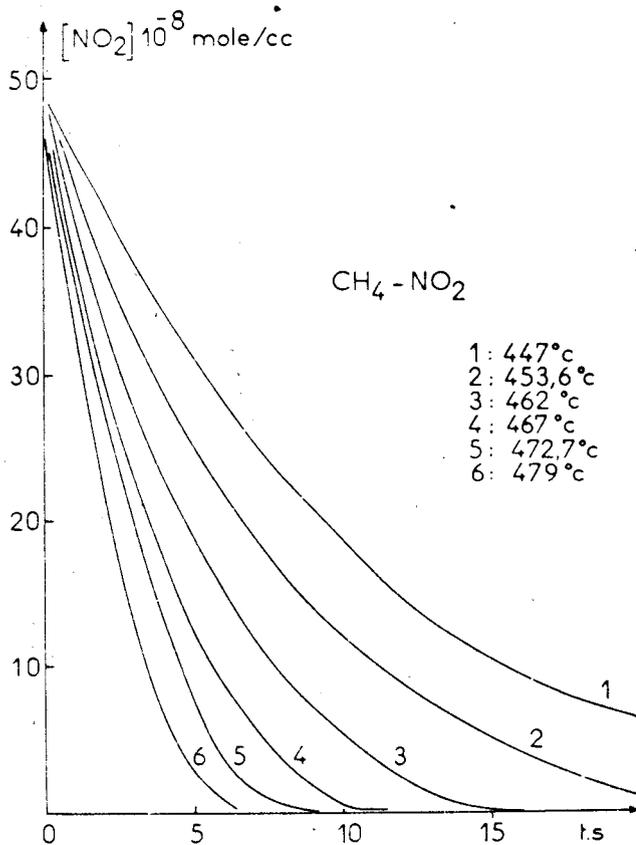
COMPARAISON AVEC HNO₂, CH₃ONO, CH₂O.

λ [Å]												
NITRATION DE CH ₄	3840	3685	3570	3540	3505	3425	3390	3315	3275	3250	3130	3040
HNO ₂	3840	3682	3573	3538	3505	3417	3387	3307	-	3250	-	-
CH ₃ ONO	-	-	-	-	3510	-	3390	-	3285	-	3127	-
CH ₂ O	-	-	-	-	-	-	3387	-	-	3256	-	3040

De même, CH₃ONO et CH₂O sont sans doute présents dans ce milieu, en faibles quantités. Entre 2700 et 2950Å, on observe une absorption importante qui ne saurait être attribuée à la seule présence de CH₂O et CH₃ONO. Sans doute s'agit-il d'une espèce intermédiaire pour laquelle, en l'absence de données complémentaires, nous ne ferons aucune hypothèse.

2.7.2. DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

La présence de quantités importantes de dioxyde d'azote (réactif initial), ne permet pas le dosage des autres espèces du milieu réactionnel. Quelques exemples d'évolution de la concentration de NO₂ sont représentés sur la figure 2.31. Il est consommé rapidement sans entraîner de perturbation sur les courbes de variation de pression. L'ordre apparent par rapport à NO₂ varie avec la température : il passe de l'unité à 419°C à une valeur proche de zéro au voisinage de la limite d'explosion. Le passage de l'explosion entraîne la disparition rapide de la totalité de NO₂ (fig. 2.32).



Nitration du méthane - $P^\circ = 100$ torr, 75 % CH_4

Fig. 2.31. : La consommation du dioxyde d'azote est quasi-totale. La cinétique de disparition de NO_2 est complexe, l'ordre apparent par rapport à NO_2 variant avec la pression initiale.

Fig. 2.32. : La transition de la réaction lente à l'explosion s'accompagne d'une augmentation brutale de la consommation du dioxyde d'azote.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2
oooooooooooooooooooooooooooo

- 1 - J.G. CALVERT et J.N. PITTS Jr.
Photochemistry, Wiley, NEW-YORK, 1967.
- 2 - U.V. ATLAS OF ORGANIC COMPOUNDS
Butterworth LONDON 1966, 1967, 1968 et 1971.
- 3 - MELVIN et WULF
J. Chem. Phys. 3, 755, 1935.
- 4 - NEWIT et OUTRIDGE
J. Chem. Phys. 6, 752, 1938.
- 5 - P. TARTE
Bull. Soc. Chim. Belge 59, 365, 1950.
- 6 - G. PORTER
J. Chem. Phys. 19, 10, 1278, 1951.
- 7 - G.W. KING et D. MOULE
Can. J. Chem. 40, 2057, 1962.
- 8 - H.S. JONSTON et R. GRAHAM
Can. J. Chem. 59, 1415, 1974.
- 9 - R.A. COX et R.G. DERWENT
J. Photochem. 6, 23, 1977.
- 10 - J.M. AVEZ
Thèse de 3^{ème} Cycle, LILLE, 1978.
- 11 - W. LÜTTKE
Z. Electrochem. 61, 302, 1957.

- 12 - J.G. CALVERT, S.S. THOMAS et P.L. HANST
J. Am. Chem. Soc. 89, 1, 1, 1960.
- 13 - J. MASSON
J. Chem. Soc. 3904, 1957.
- 14 - KASHA
Disc. Faraday Soc. 9, 14, 1950.
- 15 - P. PASCAL
Nouveau traité de Chimie Minérale 10, 366, 1956.
- 16 - J. SLATER
J. Chem. Soc. 117, 590, 1920.
- 17 - R. SPENCE et W. WILD
J. Chem. Soc. p338, 1935.
- 18 - A. PACAULT et G. PANNATIER
Complément au Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. PASCAL
Vol. 4, P.A. GIGUERE.
- 19 - F. ALMASY et H. LAEMMEL
Helv. Chim. Acta 32, 7, 2092, 1950.
- 20 - H. KIJEWski et J. TRÖE
Helv. Chim. Acta 55, 205, 1972.
- 21 - L.H. JONES, R.M. BADGER et G.E. MOORE
J. Chem. Phys. 19, 1599, 1951.
- 22 - I.C. HISATSUNE
J. Phys. Chem. 72, 1, 269, 1968.
- 23 - N. PELINI
Thèse de 3^{ème} Cycle, LILLE, 1974.
- 24 - A. PERCHE
Thèse d'ETAT, LILLE, 1978.

C H A P I T R E 3

OXYDATION DU NITROMETHANE

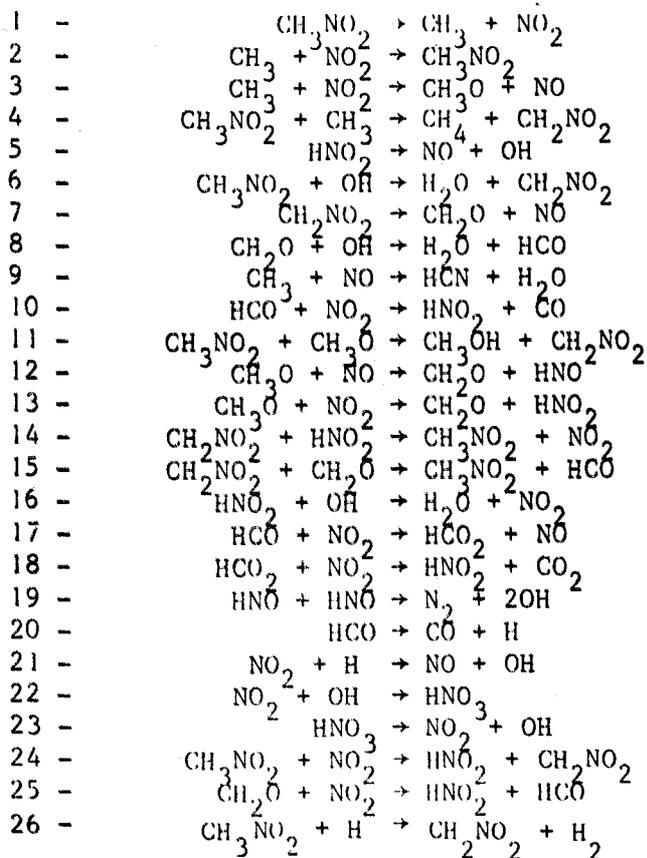
3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

3.1.1. PYROLYSE DU NITROMETHANE.

La pyrolyse du nitrométhane seul a été largement étudiée, dans des conditions paramétriques variées : $300^{\circ}\text{K} < T < 1300^{\circ}\text{K}$, $5.10^{-3} \text{ atm} < P < 40 \text{ atm}$.

Des additions tant d'espèces chimiques inertes (H_2O , N_2 , He et CO_2) que d'espèces réactives (NO , CH_3O , NO_2 et O_2) ont permis de préciser les grandes lignes du mécanisme réactionnel.

Après un examen minutieux des données bibliographiques et des résultats analytiques, PERCHE (1) propose un schéma réactionnel simplifié comprenant 26 étapes :



Après avoir attribué des paramètres cinétiques à chaque étape et résolu à l'aide d'un ordinateur le système différentiel correspondant, il compare l'évolution calculée aux courbes expérimentales, pour le nitrométhane seul, ou en présence de 3 additifs (NO , CH_2O , NO_2). Le mécanisme, ainsi que le jeu de constantes cinétiques choisies, donnent des résultats en bon accord avec les courbes expérimentales. De plus, en faisant intervenir le bilan thermique de chaque étape élémentaire, il simule le phénomène explosif et retrouve la courbe d'explosion expérimentale.

On peut donc considérer que l'essentiel des étapes du schéma réactionnel de décomposition est connu et nous attacher à la détermination du mécanisme d'oxydation.

3.1.2. OXYDATION DU NITROMETHANE.

Dès 1934, TAYLOR (2) met en évidence l'effet accélérateur de l'oxygène vis à vis de la décomposition du nitrométhane.

A 420°C , le temps de demi-réaction passe de 4 à 3 minutes en présence de 44% d'oxygène. En 1953, HILLENBRANDT (3) et FREJACQUES (4) confirment cet effet promoteur. Ce dernier remarque en outre une modification dans la stœchiométrie de la réaction qui a pour conséquence une diminution du rapport P_∞/P_0 des pressions en fin et en début de réaction.

Aux pressions élevées, le nombre de moles de cyanure d'hydrogène est considérablement réduit par la présence d'oxygène (5) ; cependant, pour les autres produits, l'effet global demeure promoteur.

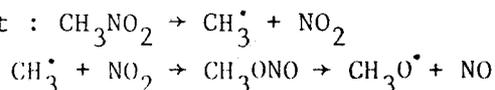
En 1960, l'étude de l'oxydation du méthane en présence de nitrométhane marqué ($^{14}\text{CH}_3\text{NO}_2$), conduit aux résultats suivants (9) :

l'activité spécifique du nitrométhane décroît rapidement en début de réaction, puis reste pratiquement constante. En contre partie, les activités spécifiques de CH_2O , CO et CO_2 sont maximales dès les premiers instants de la réaction. Lorsque l'on ajoute du nitrométhane pendant l'oxydation du méthane marqué, l'activité spécifique de CH_3NO_2 augmente. Il est donc reformé à partir de $^{14}\text{CH}_4$. De plus, ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en absence d'oxygène. La vitesse de formation du nitrométhane est alors 2 à 3 fois plus lente dans ce dernier cas.

Au cours de l'étude des flammes nitrométhane - oxygène, DE JAEGERE et VAN TIGGELEN (10) mesurent une énergie d'activation globale anormalement faible. Elle dépend des quantités respectives de CH_3NO_2 et O_2 , elle varie entre 10 et 16 kcal/mole.

La réaction explosive des mélanges $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{O}_2$ et $\text{CO} - \text{O}_2$ a été étudiée par COHEN en 1963 (6), l'explosion étant initiée par photolyse flash. Cette réaction s'accompagne de 2 phénomènes lumineux successifs. Le premier est attribué au spectre d'émission d'un certain nombre de radicaux diatomiques (NH, CH, CN). Le second à la réaction chimiluminescente entre l'oxygène atomique et l'oxyde de carbone.

Dans un dispositif statique sous la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 700 et 850°K, BORISOV et al (7) mesurent les délais d'inflammation des mélanges $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{O}_2 - \text{inerte}$, les deux seules étapes prises en compte dans cette étude étant :



aucun élément nouveau n'est apporté en ce qui concerne le mécanisme.

Quelques études sur l'inflammation du nitrométhane liquide dans l'oxygène (8), ayant pour principal but de définir les conditions d'utilisation de ce combustible dans les moteurs, apportent peu d'enseignement quant au mécanisme de la réaction.

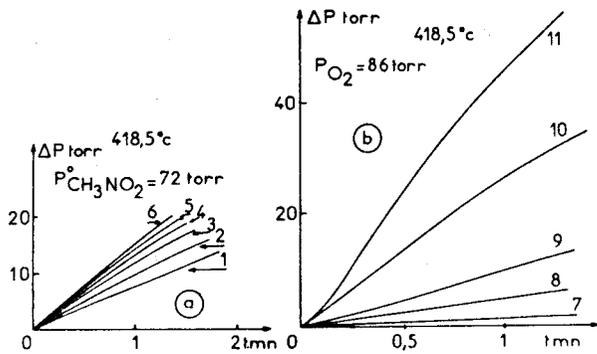


fig. 3.1. : Oxidation de CH_3NO_2 .

a) $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^0 = \text{Cte}$; $P_{\text{O}_2}^0$ variable.

Valeurs de $P_{\text{O}_2}^0$: 1) 0 ; 2) 21 ; 3) 43 ; 4) 77 ; 5) 128 ; 6) 175 Torr.

b) $P_{\text{O}_2}^0 = \text{Cte}$; $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^0$ variable.

Valeurs de P_{NM}^0 : 7) 15 ; 8) 35 ; 9) 55 ; 10) 116 ; 11) 168 Torr.

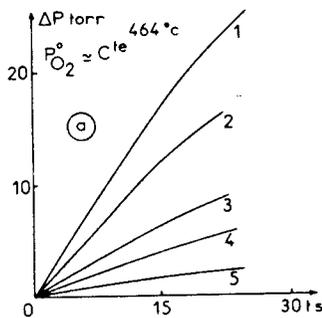
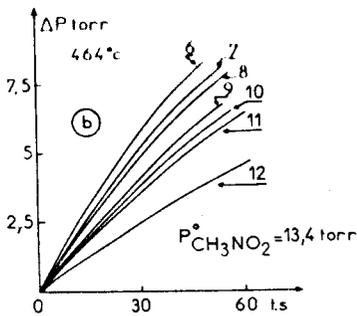


fig. 3.2. Oxidation de CH_3NO_2 .

a) $P_{\text{O}_2}^0 = 141 \text{ Torr}$; $P_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^0$ variable :

Valeurs de P_{NM}^0 : 1) 51,5 ; 2) 41,2 ; 3) 26,3 ; 4) 18 ; 5) 11 Torr.



b) $P_{\text{NM}}^0 = \text{Cte}$; $P_{\text{O}_2}^0$ variable :

Valeurs de $P_{\text{O}_2}^0$: 6) 70 ; 7) 53 ; 8) 42 ; 9) 21 ; 10) 15 ; 11) 14 ; 12) 0 Torr.

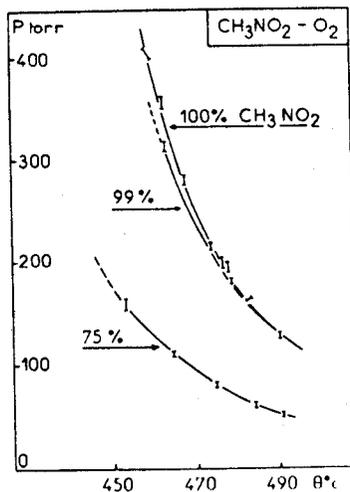


fig. 3.3. Oxidation du nitrométhane

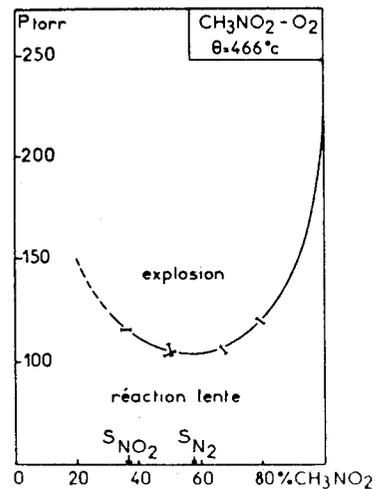


fig. 3.4. Oxidation du nitrométhane

La présence d'oxygène abaisse considérablement la limite d'explosion.

L'effet maximum est obtenu pour environ 40% d'oxygène.

3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.2.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE.

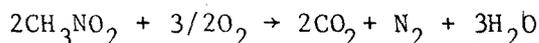
Nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit au chapitre 1 : le nitrométhane liquide est tout d'abord vaporisé dans le réacteur. Celui-ci est alors mis en communication avec un ballon rempli d'oxygène sous une pression supérieure à celle existant dans le réacteur. Lorsque l'équilibre des pressions est établi, et le réacteur à nouveau isolé, on suit l'oxydation à l'aide des techniques déjà décrites (§ 1.2.). La vaporisation du nitrométhane dans l'oxygène qui paraît à priori plus simple, conduit parfois à une explosion brutale brisant souvent le réacteur.

3.2.1.1. Variation de la pression.

Quelques exemples sont reportés sur la figure 3.1. En maintenant tour à tour l'un des réactifs initiaux constant, on observe 2 comportements différents : lorsque l'on ajoute des quantités croissantes d'oxygène au nitrométhane, l'accroissement de pression reste assez peu marqué (fig. 3.1.a). En réalisant l'opération inverse (fig. 3.1.b), l'augmentation de pression est au contraire beaucoup plus nette. A 464°C, on observe d'une manière analogue 2 allures nettement différentes des courbes $(d\Delta P/dt)_0$ en fonction de quantités croissantes de réactifs : si l'augmentation semble linéaire en fonction du nitrométhane, elle varie asymptotiquement en fonction de l'oxygène initial (fig. 3.2).

En augmentant la pression initiale pour un mélange $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{O}_2$ donné, un point d'inflexion apparaît sur les courbes $\Delta P = f(t)$; il précède finalement une explosion dont les limites d'apparition sont reportées sur la figure 3.3., sur laquelle est également tracée la limite trouvée pour CH_3NO_2 seul.

Lorsque l'on fait varier les proportions du mélange binaire pour une température initiale constante, on obtient un diagramme isotherme (fig. 3.4.) qui présente un minimum pour un mélange sensiblement équimolaire ; sa composition est alors voisine du mélange stœchiométrique calculée d'après l'équation globale :



L'application de la théorie des explosions thermiques de SEMENOV permet de déterminer une valeur approximative de l'énergie globale d'activation ; en effet, en un point donné de la limite d'explosion, on peut écrire (11):

$$\log P_0/T_0^3 + E_g/RT_0 + \text{Cte} = 0 \quad -1-$$

où P_0 est la pression totale en torr, T_0 la température initiale du milieu en °K, R la constante des gaz parfaits et E_g l'énergie globale d'activation en cal/mole.

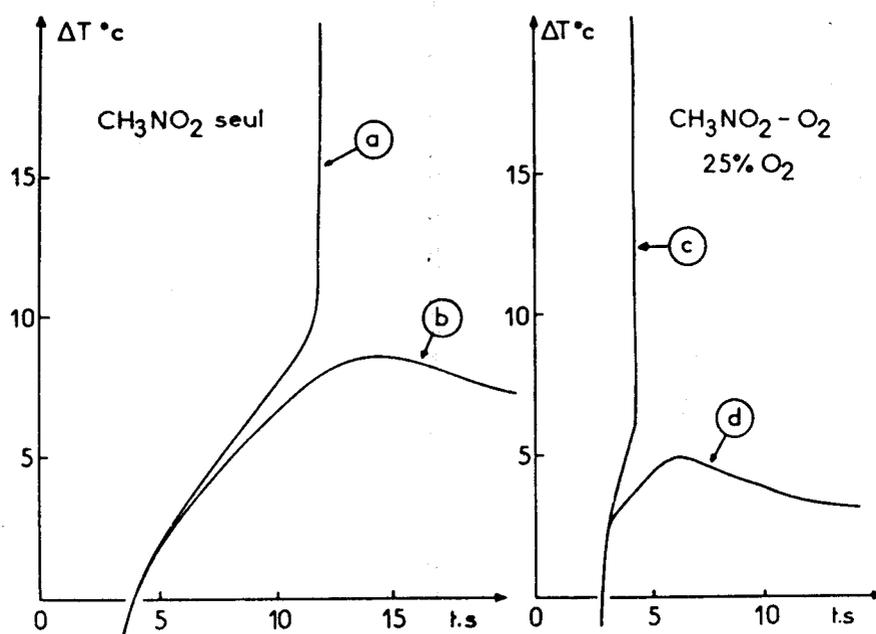


fig. 3.5. Oxydation du nitrométhane : l'élévation de Température Critique est inférieure dans le cas de l'oxydation.

a) $P_o = 360$ torr

b) $P_o = 350$ torr

c) $P_o = 120$ torr

d) $P_o = 115$ torr

$\theta = 463^\circ\text{C}$

L'énergie globale d'activation diminue quand le pourcentage d'oxygène augmente (Tableau 3.1).

TABLEAU 3.1.

% CH ₃ NO ₂	100%	99%	75%
Energie globale [Kcal/mole]	44,5	40,5	35,2

3.2.1.2. Variation de la température et de l'émission lumineuse.

Les courbes de variation de température en fonction du temps (fig. 3.5) permettent la mesure de l'élévation de température critique ΔT_c , de l'élévation maximale de température ΔT_M enregistrée au cours de l'explosion, et du délai d'inflammation $\Delta t_{expl.}$ (tableau 3.2.).

TABLEAU 3.2.

ELEVATION DE TEMPERATURE CRITIQUE ΔT_c , [°C]
 ELEVATION MAXIMALE DE TEMPERATURE ΔT_M , [°C]
 DELAI D'INFLAMMATION $\Delta t_{expl.}$, [sec]

% CH ₃ NO ₂	T, [°C]	P _o , [torr]	ΔT_c	ΔT_M	$\Delta t_{expl.}$
100	462	355	9,5	167	11,5
75	462	117	5,5	370	4,2
100	484	160	8,55	95	6,8
99	484	160	8,5	108	4,0
75	484	65	4,8	177	2,8

Le thermocouple étant très proche de la paroi du réacteur, il ne nous est pas possible d'exploiter quantitativement ces résultats. Toutefois, du point de vue qualitatif, il est possible de comparer 2 expériences réalisées à partir de 2 mélanges différents. L'énergie d'activation globale diminuant avec les quantités d'oxygène ajoutées dans le mélange, on devrait constater inversement, une augmentation de ΔT_c ($\Delta T_c = RT_o^2/E_g$ (11)). La variation expérimentale de ΔT_c allant en sens inverse, il semble que l'on puisse attribuer ce fait à une modification profonde du mécanisme réactionnel qui serait en chaîne ramifiée dans les condi-

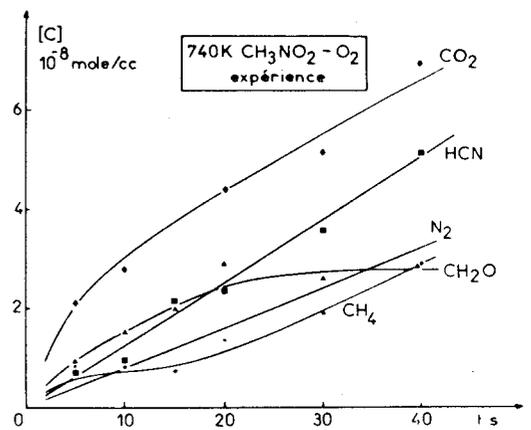
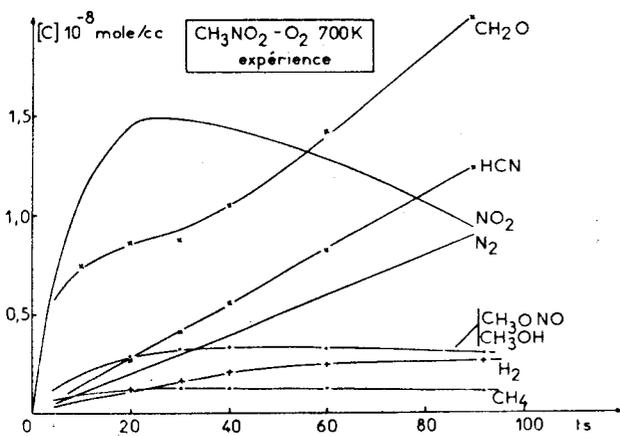
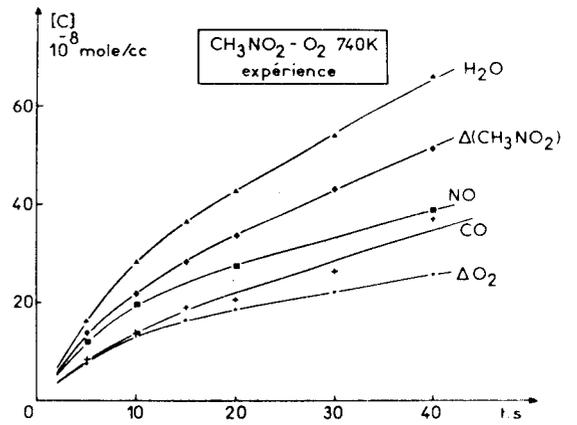
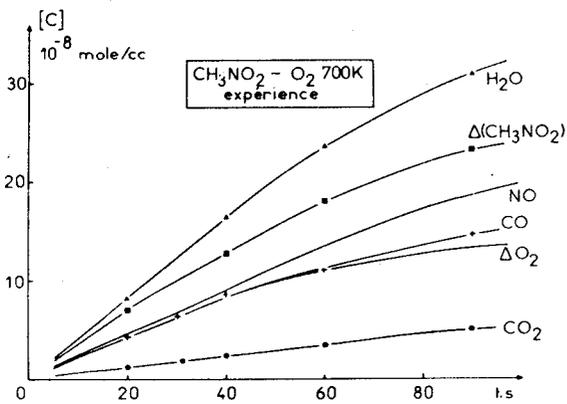


fig. 3.6.

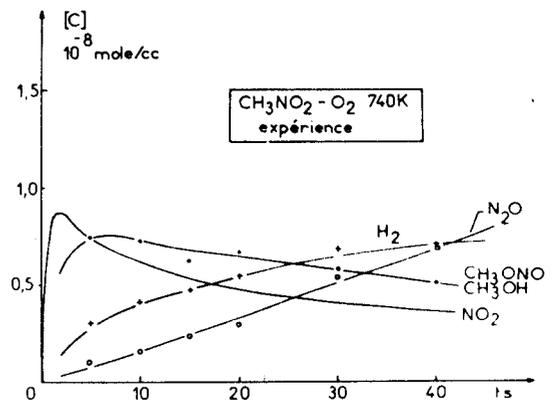


fig. 3.7.

Oxydation du nitrométhane : Evolution des produits formés en fonction du temps.

à 700°K : fig. 3.6.

$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,65 \cdot 10^{-6}$ mole/cc

$(\text{O}_2)_0 = 4,68 \cdot 10^{-7}$ mole/cc

à 740°K : fig. 3.7.

$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,07 \cdot 10^{-6}$ mole/cc

$(\text{O}_2)_0 = 3,77 \cdot 10^{-7}$ mole/cc



tions conduisant à une explosion en présence d'oxygène (12).

De la même façon, les valeurs des élévations maximales de température ΔT_M sont mesurées par défaut, étant donnés l'inertie thermique du microthermocouple et le temps de réponse de l'enregistreur (du même ordre de grandeur que la durée de l'explosion). On constate toutefois que le dégagement de chaleur par unité de temps est bien supérieur dans le cas de l'oxydation, et le délai d'inflammation plus court, en dépit des pressions initiales plus faibles.

L'émission lumineuse au cours d'une réaction lente d'oxydation est très faible et reste toujours à la limite de détection. On enregistre par contre une pulsation lumineuse intense pendant l'explosion.

3.2.2. ANALYSES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

Les quantités de NO_2 sont déduites de la mesure de $\log I_0/I$ à 4000\AA . Des exemples d'évolution ont été données dans le § 2.6.2. pour des conditions initiales variées. A 700°K et 740°K , elles sont reportées sur les figures 3.6 et 3.7.

3.2.3. DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES.

Les conditions d'analyses sont exposées au chapitre 1. La présence de quantités importantes de dioxyde d'azote et d'oxygène dans le milieu réactionnel, accroît les difficultés expérimentales.

- Lorsque l'on réchauffe l'échantillon à température ambiante, les analyses chromatographiques obtenues avec une colonne de Tamis moléculaire 5A, sont fortement perturbées (les bilans atomiques ne sont pas bouclés). En réalisant des mélanges artificiels contenant H_2 , N_2 , NO , CH_4 et CO , avec et sans dioxyde d'azote, on constate que sa présence modifie le chromatogramme. Nous avons quasiment supprimé ces perturbations en ne réchauffant l'échantillon qu'à 243°K , avant l'injection.

- La détermination des quantités de monoxyde d'azote n'est plus possible du fait de sa recombinaison avec l'oxygène dans l'éprouvette contenant l'échantillon à analyser. C'est pourquoi, la concentration en NO sera, comme celle de l'oxygène, estimée à partir des relations rendant compte des bilans atomiques.

3.2.4. BILANS ATOMIQUES.

D'une manière générale, pour un milieu réactionnel contenant initialement une ou plusieurs molécules du type $\text{A}_a \text{B}_b \dots \text{M}_m$, on peut écrire les égalités :

$$\begin{aligned} 1/a \sum \Lambda_{\text{formés}} &= 1/b \sum B_{\text{formés}} = \dots = 1/m \sum M_{\text{formés}} \\ &= \Delta \left[\text{A}_a \text{B}_b \dots \text{M}_m \right] \text{ (Consommation des réactifs).} \end{aligned}$$

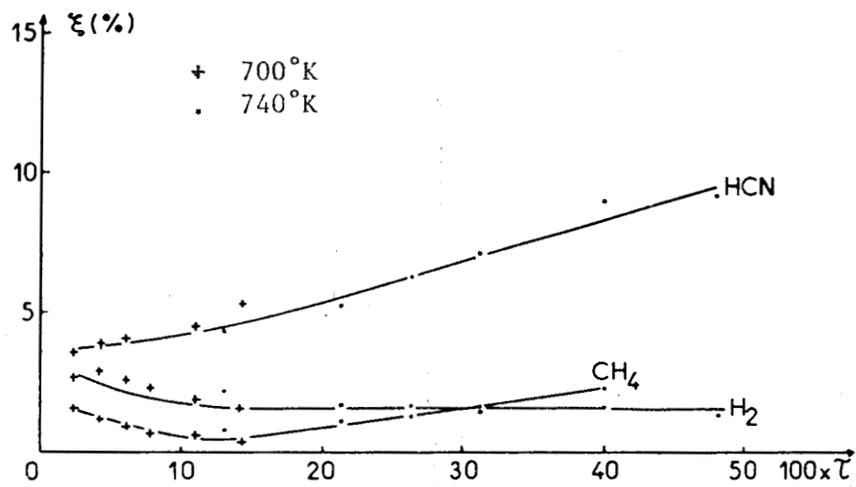
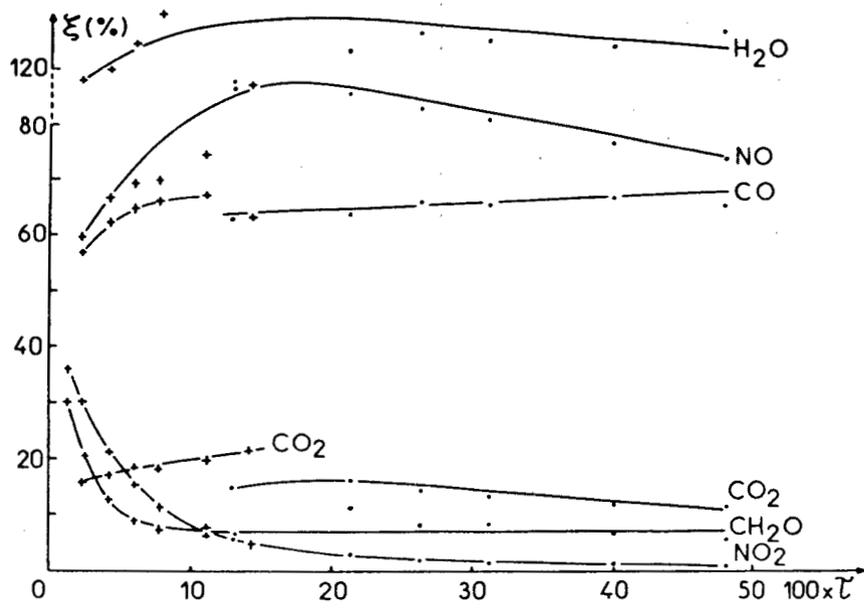


fig. 3.8.

Oxydation du nitrométhane.

Sélectivité des produits de la réaction
 en fonction du taux d'avancement de réaction τ
 défini par rapport au nitrométhane.



De plus, les vitesses d'apparition et de disparition d'espèces doivent vérifier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} 1/a \sum dA/dt_{\text{formés}} &= 1/b \sum dB/dt_{\text{formés}} = \dots = 1/m \sum dM/dt_{\text{formés}} \\ &= -d[A_a B_b \dots M_m] / dt \end{aligned}$$

Enfin, le nombre de moles dosées doit être, à tout instant, égal au nombre de mole présentes dans l'enceinte réactionnelle (calculé à partir de la pression), soit : $\sum n_{\text{dosées}} = \sum n_{\text{enceinte}}$

Dans le cas de l'oxydation du nitrométhane, il existe de nombreuses "relations de bilans". Il semble donc raisonnable d'en déduire deux concentrations moléculaires inaccessibles par le dosage (O_2 et NO).

La précision obtenue sur les bilans atomiques est visible dans le tableau 3.3. On constate que dans l'ensemble, ces relations sont vérifiées.

TABLEAU 3.3.

BILANS ATOMIQUES AU COURS DE L'OXYDATION DE CH_3NO_2 .
 $[CH_3NO_2]_0 = 544,5 \cdot 10^{-6}$ moles ; $[O_2]_0 = 154,4 \cdot 10^{-6}$ moles.
 $T = 700^\circ K$

	temps, [sec]					
	20	30	40	60	90	
ΔCH_3NO_2	24	34	43	60	77	$\times 10^{-6}$ moles
$\sum^C_{\text{formés}}$	29,6	32,7	42,7	60,5	76,9	
$\sum^N_{\text{formés}}$	23,9	33,6	42,1	57,5	77,0	
$\sum^{H/3}_{\text{formés}}$	22,4	32,4	42,0	59,0	76,7	
$\Delta(CH_3NO_2 + O_2)$	38,5	55,0	71,0	97,0	121,4	
$\sum^{O/2}_{\text{formés}}$	40,5	57,4	73,3	101,7	130	
$-dCH_3NO_2/dt$	1,05	0,98	0,89	0,76	0,46	$\times 10^{-6}$ moles /sec
$\sum dc/dt$	1,04	1,00	0,95	0,78	0,44	
$\sum dN/dt$	1,01	0,96	0,87	0,74	0,49	
$1/3 \sum dH/dt$	1,01	0,96	0,90	0,76	0,45	
$-2d(CH_3NO_2 + O_2)/dt$	3,53	3,19	2,90	2,33	1,42	
$\sum dO/dt$	3,52	3,29	3,04	2,48	1,46	
$\sum n_{\text{dosées}} / \sum n_{\text{enceinte}}$	1,033	1,024	1,039	0,987	0,937	

TABLEAU 3.3. (suite).

$$[\text{CH}_3\text{NO}_2]_0 = 353,1 \cdot 10^{-6} \text{ moles} ; [\text{O}_2]_0 = 124,4 \cdot 10^{-6} \text{ moles.}$$

$$T = 740^\circ\text{K}$$

	temps, [sec]						
	5	10	15	20	30	40	
$\Delta\text{CH}_3\text{NO}_2$	43,0	78,8	82,4	97,8	141	171	$\times 10^{-6}$ moles
$\sum^{\text{C}}_{\text{formés}}$	45,4	75,2	93,0	110,4	141,6	167,7	
$\sum^{\text{N}}_{\text{formés}}$	45,5	75,3	93,0	109,9	141,6	179	
$\sum^{\text{H}/3}_{\text{formés}}$	45,6	75,4	93,0	110,5	141,9	172,7	
$\Delta(\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2)$	68	123,8	136,8	158,7	212,4	254,7	
$\sum^{\text{O}/2}_{\text{formés}}$	70,7	119,5	147,2	171,4	213,0	253,7	
$-\text{dCH}_3\text{NO}_2/\text{dt}$	6,6	4,73	3,87	3,29	3,07	2,80	$\times 10^{-6}$ moles /sec
$\sum \text{dC}/\text{dt}$	6,46	4,75	3,72	3,19	2,97	2,73	
$\sum \text{dN}/\text{dt}$	7,20	4,70	3,43	3,10	3,03	2,73	
$1/3 \sum \text{dH}/\text{dt}$	6,88	4,75	3,54	3,32	3,07	2,70	
$-2\text{d}(\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2)/\text{dt}$	21,8	15,06	10,94	9,13	8,35	7,70	
$\sum \text{dO}/\text{dt}$	21,8	15,07	10,93	9,12	8,35	8,01	
$\sum^n_{\text{dosées}} / \sum^n_{\text{enc.}}$	0,950	0,946	0,930	1,052	1,031	1,042	

3.3. ETUDE ANALYTIQUE DE LA REACTION LENTE.

Les réactions étudiées, correspondent aux conditions initiales suivantes :

$$\begin{aligned}
 -T &= 700^\circ\text{K} & [\text{CH}_3\text{NO}_2] &= 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc} \\
 & & [\text{O}_2] &= 4,68 \cdot 10^{-7} \text{ moles/cc} \\
 & & & \text{soit 78\% de nitrométhane.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -T &= 740^\circ\text{K} & [\text{CH}_3\text{NO}_2] &= 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc} \\
 & & [\text{O}_2] &= 3,77 \cdot 10^{-7} \text{ moles/cc} \\
 & & & \text{soit 73\% de nitrométhane.}
 \end{aligned}$$

3.3.1. EVOLUTION DU NITROMETHANE ET DE L'OXYGENE.

Comparée à la réaction de pyrolyse, la consommation du nitrométhane

en présence d'oxygène, est multipliée par un facteur 1,3 à 700°K. Ceci confirme l'effet "promoteur" mis en évidence dans les travaux antérieurs. D'autre part, le nitrométhane est consommé plus rapidement que l'oxygène. Le rapport $\Delta\text{CH}_3\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2$ croît avec l'avancement de la réaction ; il passe de 1,5 à 2 au cours de nos expériences (tableau 3.4.).

TABLEAU 3.4.
RAPPORT DES CONSOMMATIONS
DE NITROMETHANE ET D'OXYGENE
POUR DIVERS TEMPS DE REACTION.

Temps de réaction sec. Température K	5	10	20	30	40	60	90
700	-	-	1,5	1,51	1,54	1,63	1,73
740	1,82	1,67	1,81	1,99	2,03	-	-

3.3.2. EVOLUTION DES PRODUITS MAJEURS.

Les courbes de sélectivité $\xi_x = [X]/\Delta\text{CH}_3\text{NO}_2$ (fig.3.8), tracées en fonction du taux d'avancement de la réaction, et leur extrapolation au temps nul, apportent des renseignements intéressants pour l'élaboration du mécanisme réactionnel. C'est ainsi que la formation de l'eau devient rapidement du même ordre de grandeur que la consommation du nitrométhane. Ceci implique l'apparition rapide d'espèces intermédiaires aboutissant à la formation de l'eau.

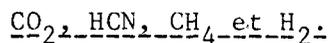
Les sélectivités de NO et de CO sont initialement réduites, une part importante des atomes d'azote et de carbone se retrouvant sous forme de NO₂ et CH₂O. Elles ne présentent qu'une faible dépendance vis à vis de la température.

3.3.3. PRODUITS MINEURS PASSANT PAR UN MAXIMUM : NO₂, CH₂O.

La sélectivité du dioxyde d'azote est maximale au tout début de la réaction ($\xi_{\text{NO}_2}^0 \approx 50\%$). Elle décroît ensuite rapidement, sans doute à cause de la grande réactivité de NO₂ avec les autres espèces.

La sélectivité du formaldéhyde présente une évolution assez semblable à celle du dioxyde d'azote : elle décroît rapidement avec le taux d'avancement de la réaction sans pour autant devenir aussi faible.

3.3.4. PRODUITS MINEURS NE PASSANT PAS PAR UN MAXIMUM :



Parmi ces 4 produits, CO₂ a la plus forte sélectivité. Toutefois, il semble qu'elle diminue lorsque la température augmente.

Les sélectivités des autres espèces restent toujours inférieures à 10%.

3.3.5. SELECTIVITES EXTRAPOLEES A TAUX D'AVANCEMENT NUL.

COMPARAISON AVEC LA PYROLYSE DU NITROMETHANE.

Les valeurs de $\xi_0(X)$ (lorsque $\tau \rightarrow 0$) sont reportées dans le tableau 3.5. Elles y sont comparées avec celles obtenues par PERCHE (1) dans le cas de la pyrolyse du nitrométhane.

TABLEAU 3.5.

SELECTIVITES EXTRAPOLEES A TAUX D'AVANCEMENT NUL

(en %) DES REACTIONS D'OXYDATION ET DE PYROLYSE

DU NITROMETHANE.

$$[\text{CH}_3\text{NO}_2]_0 = 550 \cdot 10^{-6} \text{ moles.}$$

$$[\text{O}_2]_0 = 154,4 \cdot 10^{-6} \text{ moles.}$$

$$T = 700^\circ\text{K}$$

	H ₂ O	NO	CO	CO ₂	NO ₂	CH ₂ O	HCN	CH ₄	H ₂
ξ_0 Oxydation	110	50	45	14	50	45	3,5	2	3,5
ξ_0 Pyrolyse	25	80	10	4,5	12	45	1,2	25	0,4
$\frac{\xi_0 \text{ Oxydation}}{\xi_0 \text{ Pyrolyse}}$	4,4	0,62	4,50	3,11	4,17	1	2,92	0,08	8,75

Parmi les composés majoritaires, H₂O et CO sont ceux pour lesquels le rendement initial augmente le plus en présence d'oxygène. Il en est de même avec CO₂ et NO₂, pour les composés minoritaires.

La sélectivité initiale du formaldéhyde semble assez peu influencée par la présence d'oxygène. Les concentrations mesurées pendant la pyrolyse ou l'oxydation, étant par ailleurs du même ordre de grandeur.

La concentration des radicaux CH₃ semble fortement réduite si l'on en juge par les valeurs de $\xi_0 \text{CH}_4$. Par contre, le rendement initial en acide cyanhydrique est multiplié par un facteur 3, alors qu'il est indirectement issu de

la réaction $\text{CH}_3 + \text{NO}$.

L'hydrogène est le composé le plus fortement promu initialement, ce qui semble indiquer un accroissement important de la concentration des radicaux H^\cdot .

Enfin, on peut vérifier que les bilans atomiques effectués à partir des rendements initiaux ξ_0 sont approximativement bouclés ; on obtient en effet :

$$\xi_0 \text{H}/3 = 109,5\%$$

$$\xi_0 \text{C} = 109,5\%$$

$$\xi_0 \text{N} = 103,5\%$$

Le même calcul conduit à $1/2 \xi_0 \text{O} = 189\%$. Il semble donc que dans les 1^{ères} étapes de l'oxydation, la consommation de l'oxygène et celle du nitrométhane soient assez voisines.

3.4. CONCLUSION.

Les principaux apports de cette étude, concernant l'oxydation du nitrométhane, tant sur le plan morphologique qu'analytique, sont d'une part d'avoir précisé les limites d'explosion, d'autre part, d'avoir effectué à 2 températures de la zone de réaction lente, une analyse de la quasi-totalité des espèces présentes, en fonction du temps.

Ces résultats comparés à ceux obtenus au cours de la pyrolyse du nitrométhane, suggère une modification importante du mécanisme réactionnel.

Il convient à présent, d'exploiter ces faits expérimentaux en sélectionnant, parmi un nombre important d'étapes élémentaires, celles susceptibles de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

.....

- 1 - A. PERCHE
Thèse d'Etat, LILLE, 1978.
- 2 - H.A. TAYLOR et V.V. VESSELOVSKY
J. Phys. Chem. 39, 1095, 1935.
- 3 - L. HILLENBRANDT et M. KIRL PATRICK
J. Chem. Phys. 21, 525, 1953.
- 4 - C. FREJACQUES
C. R. Acad. Sc. 231, 1061, 1950.
Thèse d'Etat, PARIS, 1953.
- 5 - A. MAKOVSKY et T.B. GRUENWALD
Trans. Farad. Soc. 55, 952, 1959.
- 6 - N. COHEN
Dissertation, Univ. of CALIFORNIA, BERKELEY, 1963.
- 7 - A. BORISOV, S.M. KOGARKO et G. SKACHKOV
Kin. i Katal. 7, 521, 1966.
- 8 - A. MAKOVSKY et L. LENJI
Chem. Rev. 58, 627, 1958.
- 9 - V.B. MILLER, P.I. LEVIN, G.P. KONAREVA, M.B. NEIMAN et
Zh. Fiz. Khim. 34, 1980, 1960. N.S. ENIKOLOPIAN
- 10 - S. DE JAEGERE et A. VAN TIGGELEN
Comb. and Flame 3, 187, 1959.
- 11 - N.N. SEMENOV
*Some Problems of Chem. Kin. and react., t.2, PERGAMON PRESS
LONDON 1959.*
- 12 - A. PERCHE, A. PEREZ et M. LUCQUIN
J. Chem. Phys. 68, 645, 1971.

CHAPITRE 4

DETERMINATION D'UN MECANISME REACTIONNEL SIMPLIFIE POUR L'OXYDATION DU NITROMETHANE

Les conditions paramétriques relatives à l'étude de l'oxydation du nitrométhane, sont très proches de celles concernant sa pyrolyse.

En outre, si l'oxydation modifie la répartition des produits dosés, aucune espèce moléculaire nouvelle, en quantité appréciable, n'a été mise en évidence.

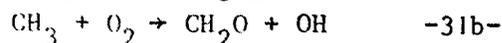
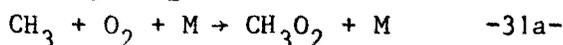
L'existence d'au moins 8 espèces intermédiaires prises en compte dans l'étude de PERCHE (1), semble donc être une hypothèse tout à fait légitime. L'examen des différentes possibilités d'interaction de ces espèces avec les produits moléculaires aboutit dans le cas de la pyrolyse à un mécanisme comprenant 74 étapes élémentaires. Comme les valeurs de ξ_X (déterminées au chapitre précédent) laissent présumer un changement important des concentrations radicalaires, il serait tout à fait arbitraire d'éliminer certaines réactions.

Ces réactions sont rassemblées au § 4.2. : il s'agit des étapes numérotées de 1 à 30. On trouvera les valeurs les plus probales des constantes de vitesse que PERCHE (1) déduit d'un examen minutieux des données bibliographiques. De plus, figurent les valeurs adoptées au cours des travaux de simulation d'un mécanisme simplifié, ne comportant plus que 26 réactions (valeurs mises entre parenthèses).

Examinons à présent la manière dont l'oxygène peut interagir avec les différentes espèces du milieu réactionnel (toute espèce nouvelle formée étant elle-même prise en compte).

4.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETAPES REACTIONNELLES.

4.1.1. REACTIONS $\text{CH}_3 + \text{O}_2$:



Il existe un accord relativement bon entre les diverses déterminations de k_{31a} (Tableau 4.1).

L'énergie d'activation serait faiblement négative (5), (9), comme c'est souvent le cas des réactions trimoléculaires.

TABLEAU 4.1.
VALEURS EXPERIMENTALES DE $k_{31a} \cdot [M]$

[M] mole/cc	k. [M] cc/mole.sec	E kcal.mole ⁻¹	REFERENCES
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	0,57	MARCOTTE et NOYES 1951 (2)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{11}$		HOEY et KUTSCHKE 1955 (3)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{10}$		SLEEPY 1959 (4)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{10}$	faiblement négative	BARNARD et COHEN 1968 (5)
∞	$1,1 \cdot 10^{12}$		VAN DER BERGH et CALLEAR 1971 (6)
$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{11}$		BASCO, JAMES et JAMES 1972 (7)
∞	$1,7 \cdot 10^{12}$		LAUFER et BASS 1975 (8)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{11}$		COX 1976 (9)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{11}$ à $6,8 \cdot 10^{10}$	faiblement négative	WASHIDA et BAYES 1976 (10)
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{12}$ à $2,4 \cdot 10^{11}$		PARKES 1977 (11)
∞	$1,3 \cdot 10^{12}$		HOCHANADEL, GHORMLEY, BOYLE et OGREN 1977 (12)

Dans nos conditions expérimentales, nous aurions donc :

$$3 \cdot 10^{10} \leq k_{31a} \cdot [M] \leq 3 \cdot 10^{11}$$

Les déterminations de k_{31b} sont nettement moins nombreuses et les résultats contradictoires :

des mesures de GOLDEN (14) par la technique V.L.P.P. ("Very Low Pressure Pyrolysis") entre 500 et 1400°K, on déduit :

$$k_{31b} \leq 10^{12,5} \exp(-24000/RT)$$

soit : $k_{31b} \leq 10^5$ cc/mole.sec à 700°K.

Par contre WASHIDA (10), entre 259 et 339°K, considérant simultanément les processus -31a- et -31b-, détermine k_{31b} par extrapolation de la somme $k_{31a} \cdot [M] + k_{31b}$ à pression nulle. Il obtient :

$$k_{31b} = 10^{11,24 \pm 0,35} \exp(-1840 \pm 500/RT)$$

soit : $1,41 \cdot 10^{10} \leq k_{31b} \leq 1,45 \cdot 10^{11}$ à 700°K.

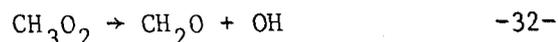
L'incompatibilité entre ces 2 résultats peut difficilement être attribuée aux différences des conditions expérimentales.

Une explication pourrait être que k_{31a} ne tende pas vers zéro avec la pression, c'est à dire que :

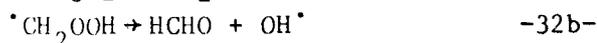
$$k_{31a} = k'_{31a} + k''_{31a} \cdot [M]$$

Si tel était le cas, la réaction -31b- serait alors négligeable dans nos conditions expérimentales, et la formation de CH_2O s'expliquerait par la décomposition du radical CH_3O_2 suivant la réaction -32-.

4.1.2. REACTION $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$.



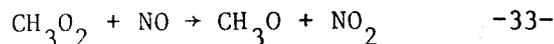
La réaction -32- serait le résultat d'un transfert d'hydrogène intramoléculaire :



Avec la réaction -31b-, c'est la seconde voie envisageable pour la formation du formaldéhyde.

On ne connaît que des estimations concernant la valeur de l'énergie d'activation de l'étape -32- : 47 kcal.mole⁻¹ (15), 20 à 26 kcal.mole⁻¹ (16), 26 kcal.mole⁻¹ (17). Une estimation plus récente, donnée par WALKER (18), s'appuie sur des études réalisées dans des tubes à choc entre 1250 et 2500°K : on aurait $E_{32} \approx 146$ kJ/mole soit 35 kcal/mole ; le facteur préexponentiel serait de $10^{12,5} \text{ sec}^{-1}$.

4.1.3. REACTION $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$.



A la suite de mesures réalisées pendant la photooxydation de l'azométhane, en présence de NO et NO₂, SPICER et al (19) négligent la réaction -33-. Toutefois, ils arrivent à cette conclusion en constatant l'absence de nitrite de méthyle dans les produits de réaction. Or, dans ces conditions expérimentales, CH_3ONO a très bien pu être photolysé rapidement, du fait de la forte intensité lumineuse requise. En effet, DEMERJIAN (13), utilisant la méthode de calcul proposée par BENSON (20), aboutit à l'expression suivante :

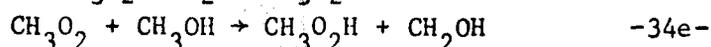
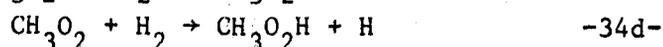
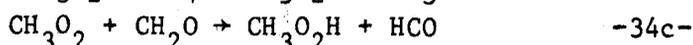
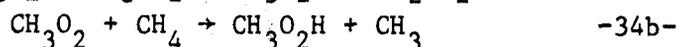
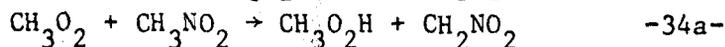
$$k_{33} = 10^{12,3} \exp(-1000/RT) \text{ cc/mole.sec}$$

soit $k_{33} \approx 10^{12}$ à 700°K.

Alors que récemment COX (9) et ANASTASI (55) bornent inférieurement k_{33} :

(9) : $k_{33} \geq 7,5 \cdot 10^{11}$; (55) : $k_{33} \geq 6 \cdot 10^{11}$ cc/mole.sec (à température ambiante), les valeurs proposées par ces 2 derniers auteurs étant loin d'être négligeables.

4.1.4. REACTIONS $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{R}$.



En l'absence de données cinétiques précises, relatives à l'abstraction d'un atome d'hydrogène par le radical CH_3O_2 , WALKER (22) suggère d'utiliser les mêmes paramètres que pour les réactions du type $\text{HO}_2 + \text{RH}$ (le facteur preexponentiel étant toutefois légèrement plus petit).

Par analogie avec les autres étapes d'abstraction d'hydrogène (par exemple -12i-), on peut écrire :

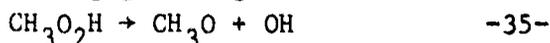
$$k_{34c} \gg k_{34a}, k_{34b}, k_{34d} \text{ et } k_{34e}$$

Compte tenu de ces 2 hypothèses, on a :

$$k_{34c} < 3,3 \cdot 10^9 \text{ cc/mole.sec à } 700^\circ\text{K.}$$

Les autres valeurs des k_{34i} étant toutes très inférieures à $3,3 \cdot 10^9$.

4.1.5. REACTION $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$.

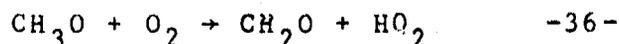


De nombreuses valeurs sont disponibles pour la décomposition homogène des hydroperoxydes (23), (24), et (25).

La plus probable semble voisine de :

$$k_{35} \approx 10^{16} \exp(-40000/RT) \text{ sec}^{-1}.$$

4.1.6. REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$.



Les valeurs numériques de k_{36} sont rassemblées dans le tableau 4.2.

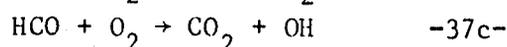
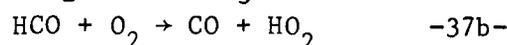
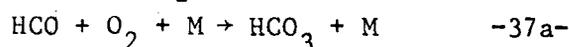
Il semble que les déterminations les plus récentes (28), (29) soient en bon accord et permettent d'attribuer à k_{36} la valeur de $2 \cdot 10^{10}$ cc/mole.sec à 700°K.

TABLEAU 4.2.
VALEURS DE k_{36} .

T°K	k_{36} (cc/mole.sec)	Références	k_{36} à 700°K
298	$1,6 \cdot 10^6$	HEICKLEN 1968 (15)	
298	$2,5 \cdot 10^{11} \exp(-6000/RT)$	DEMERJIAN 1974 (13)	$3,44 \cdot 10^9$
300	$3,5 \cdot 10^8$	MENDENHALL 1975 (26)	
298	$1,1 \cdot 10^9$	COX 1976 (9)	
1500 - 1800	10^{11} (E = 0kcal/mole)	BURCAT 1977 (28)	10^{11}
391 - 432	$\log(k_{36}/k_{5a}^*) = -1,33 \pm 1,46 - \frac{4,0 \pm 2,8}{2,3 \cdot RT}$	BARKER 1977 (29)	$1,05 \text{ à } 26,6$ 10^{10}

(* $k_{5a} = 6,3 \cdot 10^{12}$)

4.1.7. REACTIONS HCO + O₂



Les déterminations expérimentales des constantes de vitesse de ces 3 réactions, sont souvent liées.

Ainsi trouve-t'on dans la littérature, les valeurs de $k_{37b}/k_{37a} \cdot [M] = 5 \cdot 10^{-3}$ à 500°C (30), $k_{37a} \cdot [M]/k_{37b} = 5 \pm 1$ à température ambiante (31).

Au cours de l'étude de flammes Méthane-Oxygène, PEETERS (32) détermine une valeur de k_{37b} à 1600°K : $k_{37b} = 3 \cdot 10^{13}$ cc.mole⁻¹.sec⁻¹.

En 1973, WASHIDA et al (33) mesurent l'influence de l'addition d'oxygène sur la concentration stationnaire des radicaux HCO. Ils obtiennent le rapport $k_{37b}/k_{(\text{HCO}+\text{O})} = 2,74 \pm 0,21 \cdot 10^{-2}$ à 297°K. Ayant déterminé auparavant $k_{(\text{HCO} + \text{O})} = 1,3 \pm 2,4 \cdot 10^{14}$ cc/mole.sec, ils en déduisent $k_{37b} = 3,4 \pm 7,2 \cdot 10^{12}$ cc/mole.sec.

Ces mesures ont été obtenues pour une pression totale de 3,8 torr, donc dans des conditions opératoires défavorables à l'étape réactionnelle -37a- qui serait alors négligeable.

Cette hypothèse semble confirmée par 2 études récentes dans lesquelles la concentration des radicaux HCO est mesurée par spectrophotométrie "in situ".

A température ambiante et pour une pression totale variant entre 20 et 530 torr, on aurait :

$$2,8.10^{12} \leq k_{37b} \leq 3,9.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad (34)$$

et pour une pression totale de 10 torr :

$$1,9.10^{12} \leq k_{37b} \leq 2,9.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad (35).$$

La réaction entre le radical HCO et l'oxygène, se ferait donc essentiellement par l'intermédiaire d'une étape bimoléculaire, en l'occurrence le processus -37b-. La réaction -37c- n'est connue que par comparaison à l'étape -37b-. On aurait :

$$k_{37c}/k_{37b} \leq 0,19 \quad (31)$$

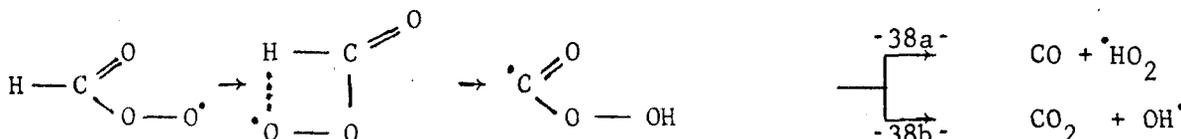
En outre, l'étude des spectres RPE obtenus au cours de la photolyse du formaldéhyde (36), semble être en faveur de la formation des radicaux HO₂ par l'intermédiaire de la réaction -37b-.

Notons enfin que DEMERJIAN (14) adopte respectivement les valeurs de 4,1.10¹⁰ et de 10¹¹ cc.mole⁻¹.sec⁻¹ pour les étapes -37a- et -37b-, à température ambiante.

4.1.8. REACTIONS HCO₃ →.

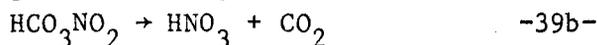
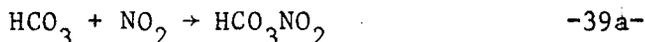


Comme dans le cas de la réaction -32-, il s'agirait d'une isomérisation du radical HCO₃ par transfert d'hydrogène.

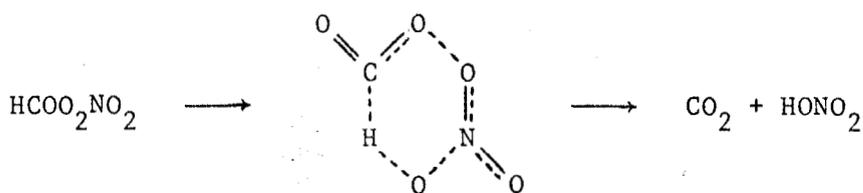


S'il n'existe pas de données cinétiques précises concernant cette isomérisation, on remarque toutefois que la formation d'un cycle à 4 chaînons implique une énergie d'activation élevée.

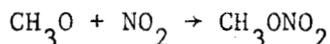
4.1.9. REACTIONS HCO₃ + NO₂.



La réaction -39a- relative à la formation du peroxyformyl nitrate (PFN) a été envisagée au cours des études concernant la pollution atmosphérique. On aurait le schéma réactionnel suivant :



DEMERJIAN (13) attribue à k_{39a} une valeur identique à celle du processus 5a :



On aurait donc :

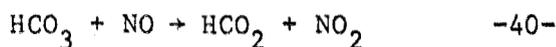
$$2.10^{11} < k_{39a} < 8.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad (1)$$

Etant donné la structure de l'état de transition décrit précédemment, il estime l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel de l'étape 39b :

$$k_{39b} \approx 3,2.10^{11} \exp(-5000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

soit $8,9.10^9 \text{ sec}^{-1}$ à 700°K

4.1.10. REACTION $\text{HCO}_3 + \text{NO}_2$



Il n'existe pas de données expérimentales relatives à k_{40} . Néanmoins, en considérant qu'il s'agit d'une réaction du type $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$, DEMERJIAN (13) minore le facteur préexponentiel :

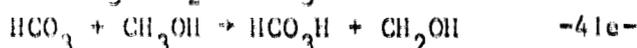
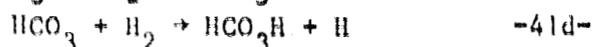
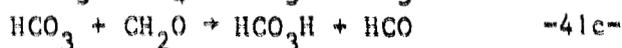
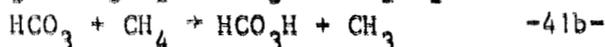
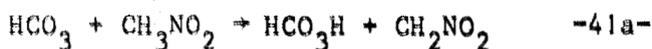
$$A_{40} \geq 2,0.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}.$$

Dans ces conditions, l'énergie d'activation serait voisine de 1 kcal/mole.

On aurait :

$$k_{40} \approx 9,8.10^{11} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K}.$$

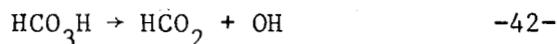
4.1.11. REACTIONS $\text{HCO}_3 + \text{RH}$



Il n'existe pas de données cinétiques précises concernant ces réactions. Toutefois, un raisonnement analogue à celui du § 4.1.4., nous conduit à écrire :

$$k_{41c} \gg k_{41a}, k_{41b}, k_{41d}, k_{41e}$$

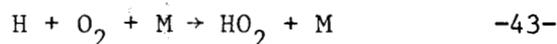
4.1.12. REACTION $\text{HCO}_3\text{H} \rightarrow$



La constante de vitesse k_{42} peut être minorée par celle relative à la décomposition du péricide acétique (37) soit :

$$k_{42} > 5,6 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1}.$$

4.1.13. REACTION $\text{H} + \text{O}_2$



Dans leur revue, BAULCH, DRYSDALE, HORNE et LLOYD (38) comparent les résultats de 26 articles. Ils aboutissent à l'expression suivante :

$$k_{43} = 1,5 \cdot 10^{15} \exp(500/T) \text{ cm}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

(M = He, Ar).

Cette expression est en accord avec celle proposée plus récemment par BLACK (39) :

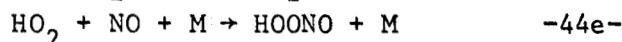
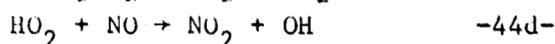
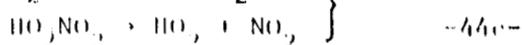
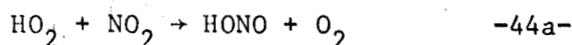
$$k_{43} = 2,1 \cdot 10^{18} T^{-1} \text{ cm}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

(M = Ar).

Dans nos conditions expérimentales, ($[M] \approx 2,1 \cdot 10^6 \text{ mole/cc}$), on a :

$$k_{43} = 6,3 \cdot 10^9 \text{ cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

4.1.14. REACTIONS $\text{HO}_2 + \text{NO}_x$



Dans des études concernant la pollution atmosphérique, ces réactions ont été l'objet de travaux récents :

En 1975, COX et DERWENT (40) simulent les résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus au cours de la photolyse de l'acide nitreux, en utilisant la valeur suivante :

$$k_{44a} = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 296^\circ\text{K}.$$

En 1976, SIMONAITIS et HEICKLEN (41), mesurent le rapport suivant :

$$k_{44d}/k_{44a} = 7 \pm 1 \quad \text{à température ambiante}.$$

En ce qui concerne la réaction 44b, il semble que l'existence de l'espèce HOONO_2 ne fasse plus aucun doute, puisque détectée récemment par spectroscopie infra-rouge (42).

La constante de vitesse de la réaction 44b serait de l'ordre de 10^{17} $\text{cc}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 300°K (43).

Toutefois, dans nos conditions opératoires, la réaction inverse -44c- se fera avec une vitesse suffisamment rapide pour que l'on puisse négliger la contribution de ces 2 étapes (21).

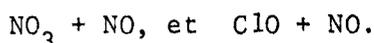
Les valeurs expérimentales de k_{44d} sont rassemblées dans le tableau 4.3, elles sont pour la plupart très récentes.

TABLEAU 4.3.

T°K	k_{44d} $\text{cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	Références
298°K	$6 \cdot 10^{10}$ à $5,4 \cdot 10^{11}$	PAYNE 1973 (44)
298°K	$5,4 \cdot 10^{11}$ à $9 \cdot 10^{11}$	COX 1975 (40)
296°K	$7 \cdot 10^{11}$ à $4,8 \cdot 10^{12}$	SIMONAITIS 1976 (41)
296°K	$3,9 \cdot 10^{12}$ à $5,8 \cdot 10^{12}$	HOWARD 1977 (45)

Seule la détermination la plus récente (45) se fonde sur la mesure directe des concentrations de HO_2 , NO_2 et de OH .

La valeur de k_{44d} ainsi obtenue est du même ordre de grandeur que les constantes de vitesse des réactions similaires :



L'énergie d'activation étant vraisemblablement inférieure à 2 kcal/mole (27), on peut alors estimer :

$$k_{44d} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K}.$$

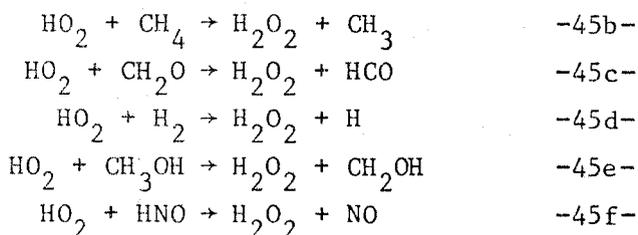
COX (40) détermine une valeur approximative de k_{44e} à température ambiante et pour une pression de 1 atm. :

$$k_{44e} \approx 8 \cdot 10^{10} \text{ cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Il semble que dans nos conditions expérimentales, cette étape soit négligeable par rapport à k_{44d} .

4.1.15. REACTIONS $\text{HO}_2 + \text{RH}$.





LLOYD (46) a passé en revue récemment les valeurs des constantes de vitesse des réactions 45c et 45d. A 700°K, il estime :

$$\begin{array}{l} k_{45\text{c}} = 3,3 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \\ k_{45\text{d}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \end{array}$$

On ne trouve que des estimations concernant la valeur de $k_{45\text{e}}$, la plus récente (47) donne :

$$k_{45\text{e}} \approx 1,6 \cdot 10^8 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K}.$$

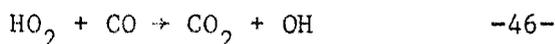
Il n'existe pas de données cinétiques pour $k_{45\text{a}}$ et $k_{45\text{b}}$; cependant, compte tenu des réactivités habituelles du méthane et du nitrométhane dans les réactions d'abstraction d'hydrogène (étape 4i, 7i, et 12i), il semble que l'on puisse écrire :

$$1,6 \cdot 10^8 \leq k_{45\text{a}} \text{ et } k_{45\text{b}} \leq 3,3 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \\ \text{à } 700^\circ\text{K}.$$

Enfin, KONDRATIEV (48) cite une valeur de $k_{45\text{f}}$ qui serait égale, dans nos conditions expérimentales, à :

$$k_{45\text{f}} = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

4.1.16. REACTION HO₂ + CO.



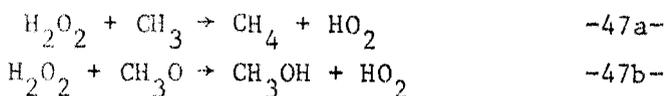
Cette réaction a été étudiée récemment, et principalement à cause de son importance dans l'élimination de CO de l'air pollué. Nous avons adopté la valeur recommandée par BAULCH, DRYSDALE, DUXBURY et GRANT (49) :

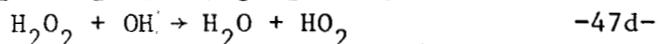
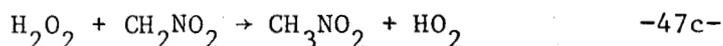
$$1,5 \cdot 10^{14} \exp(-23800/RT)$$

soit :

$$k_{46} = 6,2 \cdot 10^6 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K}.$$

4.1.17. REACTIONS H₂O₂ + R.





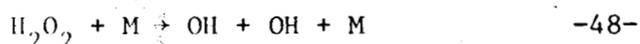
Il n'existe pas de données concernant les 3 premières étapes réactionnelles. Néanmoins, il paraît raisonnable de majorer leurs constantes de vitesse par k_{47d} , pour laquelle BAULCH, DRYSDALE, HORNE et LLOYD (38) recommandent l'expression suivante :

$$k_{47d} = 10^{13} \exp(-1820/RT) \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$$

soit :

$$k_{47d} = 2,7.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K.}$$

4.1.18. REACTION $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$.



Il existe un assez bon accord entre les diverses déterminations de k_{48} à partir desquelles BAULCH, DRYSDALE, HORNE et LLOYD (38) donnent l'expression suivante :

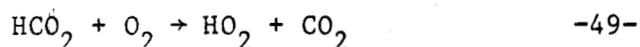
$$k_{48} = 1,2.10^{17} \exp(-45800/RT) \text{ cc.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$$

(M = N₂)

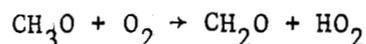
soit :

$$k_{48} = 1,56.10^{-3} \text{ sec}^{-1}, \text{ dans nos conditions opératoires.}$$

4.1.19. REACTION $\text{HCO}_2 + \text{O}_2$.



DEMERJIAN (13) calcule la constante de vitesse de cette réaction en la comparant à l'étape -36- :



pour laquelle il adopte :

$$k_{36} = 10^7 \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à température ambiante.}$$

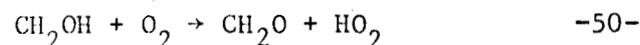
il trouve :

$$k_{49} \approx 2,5.10^{11} \exp(-1500/RT)$$

soit :

$$k_{49} \approx 9.10^{10} \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à } 700^\circ\text{K.}$$

4.1.20. REACTION $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$.



Il n'existe que peu de déterminations expérimentales de k_{50} :

$$k_{50} = 1,2.10^{13} \exp(-3900/RT) \text{ KONDRATIEV (48) ; } k_{50} = 5.10^{10} \text{ (1545 } \leq T \leq 2180^\circ\text{K)}$$

BOWMAN (54)

4.2. RECAPITULATION.

Les réactions 1 à 30 sont envisagées par PERCHE (1), lors de l'étude de la pyrolyse du nitrométhane.

Les autres sont déduites de l'examen de la littérature, les constantes de vitesse étant calculées à 700°K.

Sauf indication contraire, ces constantes sont exprimées en cc/mole.sec, l'énergie d'activation E en kcal/mole.

		k (littérature)	k (simulation PERCHE)(1) Valeurs à 700°K et énergie d'activation
-1-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$10^{-2,5} \text{ sec}^{-1}$	$(10^{-2,86}, E = 57)$
-2a-	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$	$5.10^{11} \text{ à } 10^{13}$	$(5.10^{11}, E = 0)$
-2b-	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$5.10^{11} \text{ à } 10^{13}$	$(10^{12}, E = 0)$
-2c-	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	$k_{2a}/k_{2c} = 8$	
-3-	$\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}$	$2.10^{12} \text{ à } 6.10^{12}$	$(4.10^{12}, E = 0)$
-4a-	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NO}_2$	4.10^8	$(3,87.10^8, E = 9)$
-4b-	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$	$1,3.10^9$	
-4c-	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$2,5.10^8$	
-4d-	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	2.10^8	
-5a-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	$2.10^{11} \text{ à } 8.10^{12}$	
-5b-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$5.10^{11} \text{ à } 8.10^{12}$	$(5.10^{12}, E = 0)$
-6a-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	6.10^{12}	$(10^{13}, E = 0)$
-6b-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	$8.10^{11} \text{ à } 2.10^{12}$	$(10^{11}, E = 0)$
-7a-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{NO}_2$	$3,5.10^9$	$(2.10^9, E = 9)$
-7b-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$1,6.10^8$	
-7c-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	$1,3.10^{10}$	
-7d-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	5.10^9	
-8a-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$		$(2.10^2 \text{ sec}^{-1}, E = 36)$
-8b-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$		$(\ll k_{8a})$
-8c-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{NO}_2$	très faible	

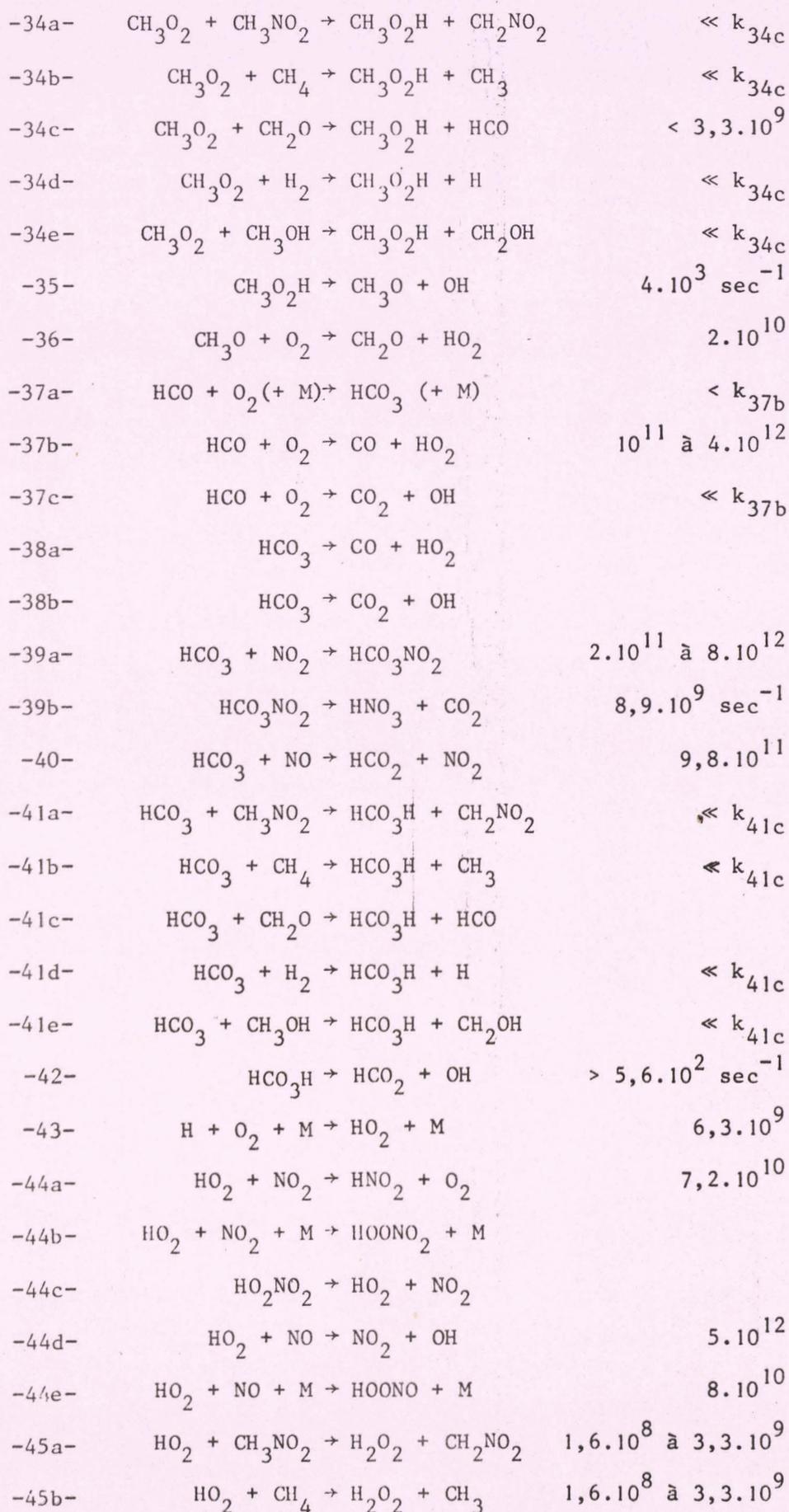


-9a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$	$10^{1,4} \text{ à } 10^4$	$(1,8 \cdot 10^4)$
-9b-	$\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HNO}_2$	$10^{0,4} \text{ à } 10^3$	
-9c-	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HNO}_2$	$10^{4,4} \text{ à } 10^7$	$(7 \cdot 10^6)$
-10a-	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$1,1 \cdot 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$	$(5 \text{ sec}^{-1}, E = 45)$
-10b-	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$	$\ll k_{10a}$	
-11a-	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{17} \frac{2}{\text{ccmole}} \text{ sec}^{-1}$	$(6 \cdot 10^{12})$
-11b-	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$		
-11c-	$\text{NO} + \text{OH} (+ \text{M}) \rightarrow \text{HNO}_2 (+ \text{M})$	$3 \cdot 10^{12}$	$(1,6 \cdot 10^{12}, E = 3,5)$
-12a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$> 5,5 \cdot 10^{11}$	$(5,9 \cdot 10^{10}, E = 5)$
-12b-	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11} \text{ à } 5 \cdot 10^{11}$	$(2 \cdot 10^{11}, E = 0)$
-12c-	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{12} \text{ à } 10^{13}$	$(5,0 \cdot 10^{12}, E = 3)$
-12d-	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^{11}$	$(10^{12}, E = 0)$
-12e-	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11,2} \text{ à } 10^{11,4}$	
-12f-	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\geq 4 \cdot 10^{12}$	$(2 \cdot 10^{13})$
-12g-	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11} \text{ à } 2 \cdot 10^{12}$	
-12h-	$\text{HNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	10^{13}	
-13-	$(\text{M} +) \text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} (+ \text{M})$	$2,5 \cdot 10^{11}$	
-14-	$\text{N}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{Produits}$	$\ll 10^8$	
-15a-	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$1,5 \cdot 10^9$	
-15b-	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	$\leq 5 \cdot 10^7$	
-15c-	$\text{NO} + \text{H} (+ \text{M}) \rightarrow \text{HNO} (+ \text{M})$	$1,6 \cdot 10^{11}$	
-15d-	$\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$	$\ll k_{15c}$	
-15e-	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$1,6 \cdot 10^{14} \text{ à } 3 \cdot 10^{14}$	
-16a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	$4 \cdot 10^{10}$	$(5,9 \cdot 10^9, E = 10)$
-16b-	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	10^{10}	
-16c-	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$2 \cdot 10^{12}$	
-16d-	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$3 \cdot 10^9$	
-17a-	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}$	$6 \cdot 10^{11}$	
-17b-	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\ll k_{17a}$	



-17c-	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2$	$\ll k_{17a}$	
-18a-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3$		
-18b-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HCO}$	$\gg k_{18a}$	$(2 \cdot 10^{10}, E = 10)$
-18c-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$\gg k_{18a}$	$(10^{12}, E = 0)$
-19a-	$\text{CH}_3\text{ONO} (+ \text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO} (+ \text{M})$	$5 \cdot 10^1 \text{ à } 10^3 \text{ sec}^{-1}$	$(54 \text{ sec}^{-1}, E = 36)$
-19b-	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}$	$8 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1}$	$(1,1 \cdot 10^2, E = 38)$
-19c-	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{NOH}$	5 sec^{-1}	$(0,2 \text{ sec}^{-1}, E = 0)$
-19d-	$\text{CH}_2\text{NOH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$		
-20-	$2\text{NO} + \text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{N}_2 + \text{NO}_3$	$9,4 \cdot 10^6 \text{ cc Mole}^{-2} \text{ s}^{-1}$	
-21-	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$> 10^1$	
-22-	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$3 \cdot 10^{13}$	
-23-	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$5 \cdot 10^8 \text{ à } 1,5 \cdot 10^9$	$(1,6 \cdot 10^9, E = 15)$
-24a-	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCO}_2 + \text{NO}$	$3 \cdot 10^{11}$	$(1,8 \cdot 10^{12}, E = 4)$
-24b-	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}$	$7,6 \cdot 10^{11}$	$(10^{13}, E = 0)$
-24c-	$\text{HCO} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{CO}$		$(\ll k_{24b})$
-25	$\text{HCO}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HCOOH}$		
-26a-	$\text{HCO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HNO}$		
-26b-	$\text{HCO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HNO}_2$		$(2,0 \cdot 10^{12}, E = 4)$
-27a-	$2\text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	
-27b-	$2\text{HNO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{OH}$	$> k_{27a}$	$(8 \cdot 10^{11}, E = 0)$
-27c-	$\text{HNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,7 \cdot 10^4$	
-27d-	$\text{HNO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	$2 \cdot 10^1 \text{ à } 4 \cdot 10^1$	
-28-	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$4,4 \cdot 10^1 \text{ sec}^{-1}$	
-29-	$\text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$1 \cdot 10^5 \text{ à } 5 \cdot 10^5$	$(2,4 \cdot 10^5)$
-30-	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$		
-31a-	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 (+ \text{M})$	$3,0 \cdot 10^{10} \text{ à } 3,0 \cdot 10^{11}$	
-31b-	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,4 \cdot 10^{10} \text{ à } 1,45 \cdot 10^{11}$	
-32-	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$		
-33-	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	10^{12}	





-45c-	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$3,3 \cdot 10^9$
-45d-	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1,1 \cdot 10^6$
-45e-	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	$1,6 \cdot 10^8$
-45f-	$\text{HO}_2 + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}$	$1,6 \cdot 10^{11}$
-46-	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$6,2 \cdot 10^6$
-47a-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	$< k_{47d}$
-47b-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2$	$< k_{47d}$
-47c-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$< k_{47d}$
-47d-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,7 \cdot 10^{12}$
-48-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$1,56 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$
-49-	$\text{HCO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$9 \cdot 10^{10}$
-50-	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{10} \text{ \AA } 10^{12}$



4.3. SIMPLIFICATION DU MECANISME.

Le principe général de cette simplification est le même que dans le cas de la pyrolyse du nitrométhane (1).

Pour chaque molécule M intervenant dans le mécanisme réactionnel, la simplification consiste à ne conserver que les termes les plus importants figurant dans l'équation différentielle de :

$$dM/dt = \sum_i v_i^M$$

où v_i^M représente la vitesse de la réaction (i) relative à l'espèce M.

La plupart du temps, il s'agira des concentrations et des vitesses expérimentales des produits moléculaires dosés.

Dans le cas contraire, les relations de bilans, en première approximation, étant vérifiées, il semble raisonnable de considérer que la concentration des espèces non dosées ne dépasse pas 1% du total.

On s'attachera à ne représenter qu'un faible avancement de réaction, et par conséquent, on utilisera les valeurs numériques des concentrations des produits formés pour une consommation très limitée du nitrométhane et de l'oxygène, soit après 20 secondes de réaction à 700°K.

Les données analytiques sont rassemblées dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4.
CONCENTRATIONS ET VITESSE DE FORMATION (OU DE DISPARITION)
DES ESPECES MOLECULAIRES DOSEES
APRES 20 SECONDES DE REACTION A 700°K.

	CH ₃ NO ₂	O ₂	H ₂ O	NO	CO	NO ₂	CO ₂
$10^{10} \frac{M}{\text{molecc}^{-1}}$	15780	4230	818	454	424	144	115
$10^{10} \frac{dM/dt}{\text{molecc}^{-1} \text{sec}^{-1}}$	-32,1	-21,4	40	22,1	21,4	0,96	5,7
	CH ₂ O	HCN	H ₂	CH ₃ OH	N ₂	CH ₄	N ₂ O
$10^{10} \frac{M}{\text{molecc}^{-1}}$	86	27	20	< 38	15	12	3
$10^{10} \frac{dM/dt}{\text{molecc}^{-1} \text{sec}^{-1}}$	0,43	1,3	0,75	< 0,72	0,75	0,62	0,15

La concentration maximale des espèces non dosées est fixée à 1% du total, soit :

$$[M] \leq 21.10^{-10} \text{ mole.cc}^{-1}$$

Les résultats obtenus par ailleurs (1) étant convaincants, nous avons adopté pour nos calculs, les valeurs des paramètres cinétiques utilisés lors des simulations effectuées dans ce précédent travail.

4.3.1. FORMATION ET DISPARITION DES RADICAUX RO₂.

La simplification du mécanisme d'oxydation du nitrométhane fait nécessairement appel à la connaissance ou tout au moins à l'évaluation des concentrations radicalaires.

Dans la majorité des cas, elles pourront être déduites des données expérimentales (OH à partir de H₂O, CH₃ à partir de CH₄...).

Cette évaluation est beaucoup plus délicate dans le cas particulier des radicaux peroxydés.

Néanmoins, on peut calculer une limite supérieure pour les concentrations des espèces RO₂.

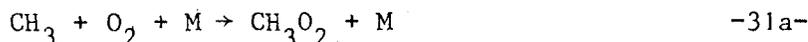
L'application de la méthode de l'état quasi-stationnaire aux radicaux RO₂, a pour conséquence de mettre leur concentration radicalaire sous la forme de relations du type :

$$[RO_2] = \sum_y v_y^{(RO_2)} / \sum_z k_z \cdot (M_z)$$

où $v_y^{(RO_2)}$ représente une vitesse de formation de RO₂,

et k_z la constante de vitesse d'une étape de consommation de ces mêmes radicaux par une molécule M_z.

Les étapes prépondérantes de formation sont les suivantes :



On vérifiera par la suite, que les réactions -38a-, -43-, -47a-,

-47b-, -47c-, -47d-, -49- et -50- sont négligeables.

On peut donc écrire :

$$\sum_j \sum_y v_y^j \leq - \frac{dO_2}{dt}$$

où j, représente les différents radicaux du type RO₂.

Si, d'autre part, on minore $\sum_z k_z M_z$ par $k_x [NO]$, il vient :

$$[CH_3O_2] < - \frac{dO_2}{dt} / k_{33}(NO)$$

$$[HCO_3] < - \frac{dO_2}{dt} / k_{40}(NO)$$

$$[HO_2] < - \frac{dO_2}{dt} / k_{44d}(NO)$$

soit :

$$[CH_3O_2] < 4,7 \cdot 10^{-14} \text{ mole/cc}$$

$$[HCO_3] < 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ mole/cc}$$

$$[HO_2] < 9,4 \cdot 10^{-15} \text{ mole/cc}$$

4.3.2. FORMATION DE L'EAU.

L'équation différentielle dH_2O/dt est la suivante :

$$\begin{aligned} dH_2O/dt = v_{12a} + v_{12b} + v_{12c} + v_{12d} + v_{12e} + v_{12f} + v_{12g} + v_{12h} + v_{17b} + v_{19d} \\ + v_{27a} + v_{47d} = 40 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On calcule :

$$\begin{aligned} v_{12a} = 9,31 \cdot 10^4 (OH) ; v_{12b} = 2,4 \cdot 10^2 (OH) ; v_{12c} = 4,3 \cdot 10^4 (OH) ; v_{12d} = 1,8 \cdot 10^3 (OH) \\ 3,8 \cdot 10^2 (OH) \leq v_{12g} \leq 0,6 \cdot 10^3 (OH) \end{aligned}$$

Comme de plus $[HNO_3]$, $[HNO_2]$ et $[H_2O_2] < 2 \cdot 10^{-9} \text{ mole.cc}^{-2}$

il vient :

$$v_{12c} \leq 5,3 \cdot 10^2 (OH)$$

$$v_{12f} \leq 4,0 \cdot 10^4 (OH)$$

$$v_{17b} \ll 1,26 \cdot 10^3 (H)$$

$$v_{47d} \leq 5,6 \cdot 10^3 (OH)$$

$$v_{12h} = 10^{13}(\text{HNO})(\text{OH}) ; v_{27a} = 2,5 \cdot 10^{10}(\text{HNO})^2$$

On vérifiera par la suite que $(\text{HNO}) < 10^{-10}$ mole/cc
et que, par conséquent :

$$v_{12h} < 10^3(\text{OH})$$

$$v_{27a} < 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.}$$

Notons enfin que le terme v_{19d} est inférieur à $d\text{HCN}/dt = 1,3 \cdot 10^{-10}$
mole/cc.sec.

Après simplification, il semble que l'on puisse écrire :

$$d\text{H}_2\text{O}/dt = v_{12a} + v_{12c} + v_{12f} + v_{19d} + v_{27a}$$

$$= 40 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.}$$

$$\text{et : } 36 \cdot 10^{-10} \leq 1,78 \cdot 10^5 [\text{OH}] \leq 40 \cdot 10^{-10}$$

ce qui donne l'estimation suivante pour la concentration des radicaux hydroxyles :

$$2,2 \cdot 10^{-14} \geq (\text{OH}) \geq 2 \cdot 10^{-14} \text{ mole/cc}$$

4.3.3. FORMATION ET DISPARITION DU METHANE.

$$d\text{CH}_4/dt = v_{4a} + v_{4b} + v_{4c} + v_{4d} + v_{47a} - v_{7b} - v_{9b} - v_{12b} - v_{16b} - v_{18a} - v_{34b}$$

$$- v_{41b} - v_{45b} = 0,62 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec}$$

On calcule facilement :

$$v_{4a} = 6,11 \cdot 10^2(\text{CH}_3) ; v_{4b} = 11(\text{CH}_3) ; v_{4c} = 0,50(\text{CH}_3) ; v_{4d} \leq 0,76(\text{CH}_3) ;$$

$$v_{47a} \leq 2,7(\text{CH}_3) ; v_{7b} = 0,19(\text{CH}_3\text{O}) ; v_{9b} < 1,7 \cdot 10^{-14} ; 5,3 \cdot 10^{-12} \leq v_{12b} \leq 4,8 \cdot 10^{-12}$$

$$v_{16b} = 0,2(\text{H}) ; v_{18a} \ll v_{18b} = 24(\text{CH}_2\text{NO}_2) ; v_{34b} \ll 1,9 \cdot 10^{-13} ; v_{41b} \ll 2,9 \cdot 10^{-13} ;$$

$$v_{45b} < 3,7 \cdot 10^{-14}.$$

La valeur de v_{4a} est nettement plus importante que celle des réactions concurrentes de formation du méthane.

PERCHE (1), a pu négliger l'étape 18a lors des simulations de la pyrolyse du nitrométhane, alors que la concentration du méthane pouvait être plus de 50 fois supérieure à celle que nous envisageons.

Dans nos conditions, pour négliger v_{18a} , il suffira que la concentration des radicaux nitrométhyles soit inférieure à $5 \cdot 10^{-10}$ mole/cc, condition qui sera largement remplie.

D'autre part, nous vérifierons ultérieurement que (CH_3O) et $(\text{H}) \ll 2,4 \cdot 10^{-10}$ mole/cc. Il semble donc, dès à présent, que seule l'étape de consommation du méthane par les radicaux hydroxyles, soit à prendre en considération.

On peut alors écrire :

$$d\text{CH}_4/\text{dt} = v_{4a} - v_{12b} = 0,62 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.}$$

On obtient ainsi l'ordre de grandeur de la concentration des radicaux méthyles :

$$(\text{CH}_3) \approx 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ mole/cc.}$$

4.3.4. FORMATION ET DISPARITION DE L'HYDROGENE.

$$\begin{aligned} d\text{H}_2/\text{dt} &= v_{16a} + v_{16b} + v_{16c} + v_{16d} - v_{4c} - v_{7d} - v_{12d} - v_{34d} - v_{41d} - v_{45d} \\ &= 0,75 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On calcule :

$$\begin{aligned} v_{16a} &= 6,4 \cdot 10^4 (\text{H}) ; v_{16b} = 12 (\text{H}) ; v_{16c} = 1,72 \cdot 10^4 (\text{H}) ; v_{16d} \leq 11,4 (\text{H}) ; \\ v_{4c} &\leq 4,7 \cdot 10^{-14} ; v_{7d} = 10 (\text{CH}_3\text{O}) ; v_{12d} \approx 4 \cdot 10^{-11} ; v_{34d} \ll 3,1 \cdot 10^{-13} ; \\ v_{41d} &\ll 4,8 \cdot 10^{-13} ; v_{45d} < 2 \cdot 10^{-17}. \end{aligned}$$

Seul le terme v_{7d} n'a pu être estimé ; néanmoins, il sera négligeable par rapport à la vitesse globale d'accumulation d'hydrogène dans la mesure où :

$$(\text{CH}_3\text{O}) < 0,75 \cdot 10^{-11} \text{ mole/cc}$$

On obtient alors l'expression simplifiée :

$$d\text{H}_2/\text{dt} = v_{16a} - v_{12d} = 0,75 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc}$$

ce qui permet d'estimer la concentration des atomes d'hydrogène à $9,3 \cdot 10^{-16} \text{ mole/cc.}$

4.3.5. FORMATION ET DISPARITION DU METHANOL.

$$\begin{aligned} d\text{CH}_3\text{OH}/\text{dt} &= v_{7a} + v_{7b} + v_{7c} + v_{7d} + v_{47b} - v_{4d} - v_{12g} - v_{16d} - v_{34e} - v_{41e} - v_{45e} \\ &\approx 0,72 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On calcule :

$$\begin{aligned} v_{7a} &= 3,31 \cdot 10^3 (\text{CH}_3\text{O}) ; v_{7b} = 22 (\text{CH}_3\text{O}) ; v_{7c} = 1,1 \cdot 10^2 (\text{CH}_3\text{O}) ; v_{7d} = 10 (\text{CH}_3\text{O}) ; \\ v_{47b} &\leq 27,3 (\text{CH}_3\text{O}) ; v_{4d} \leq 7,1 \cdot 10^{-14} ; v_{12g} \approx 8 \cdot 10^{-12} ; v_{16d} \approx 1,0 \cdot 10^{-14} ; \\ v_{34e} &< 5,9 \cdot 10^{-13} ; v_{41e} < 9,1 \cdot 10^{-13} ; v_{45e} < 5,7 \cdot 10^{-15}. \end{aligned}$$

L'équation différentielle générale se simplifie donc comme suit :

$$d\text{CH}_3\text{OH}/\text{dt} = v_{7a} - v_{12g} \approx 0,72 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.}$$

On peut alors majorer la concentration des radicaux méthoxyles :

$$(\text{CH}_3\text{O}) \approx 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ mole.cc}^{-1}$$

4.3.6. FORMATION ET DISPARITION DU FORMOL.

$$\begin{aligned} d\text{CH}_2\text{O}/dt &= v_{5b} + v_{6b} + v_{8a} + v_{8b} + v_{30} + v_{31b} + v_{32} + v_{36} - v_{4b} - v_{7c} - v_{9c} \\ &\quad - v_{12c} - v_{16c} - v_{34c} - v_{41c} - v_{45c} - v_{18b} \\ &= 0,43 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

A partir des estimations des paragraphes précédents, on peut déjà éliminer un certain nombre de termes :

$$\begin{aligned} v_{6b} &\approx 1,1 \cdot 10^{-10} ; v_{4b} \approx 1,0 \cdot 10^{-12} ; v_{7c} < 2,1 \cdot 10^{-12} ; v_{16c} \approx 1,5 \cdot 10^{-11} ; \\ v_{34c} &< 1,3 \cdot 10^{-12} ; v_{41c} < 2,1 \cdot 10^{-12} ; v_{45c} < 2,7 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

D'autre part, l'importance des étapes 8b et 30, a pu être minimisée par PERCHE (1), les concentrations radicalaires et moléculaires s'y rattachant étant dans certains cas supérieures aux nôtres.

Par contre, la vitesse de l'étape 9c, correspondant à la consommation du formaldéhyde par le dioxyde d'azote est égale à $8,7 \cdot 10^{-10}$ mole/cc.sec, et par conséquent n'est pas négligeable.

On obtient :

$$d\text{CH}_2\text{O}/dt = v_{5b} + v_{8a} + v_{31b} + v_{32} + v_{36} - v_{9c} - v_{12c} - v_{18b}$$

4.3.7. CONSOMMATION ET FORMATION DU NITROMETHANE.

$$\begin{aligned} d\text{CH}_3\text{NO}_2/dt &= v_1 + v_{4a} + v_{7a} + v_{9a} + v_{12a} + v_{16a} + v_{25} + v_{34a} + v_{41a} + v_{45a} \\ &\quad - v_{2a} - v_{18a} - v_{18b} - v_{18c} - v_{47c} \\ &= 32,1 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

Les étapes 18a, 25 et 47c peuvent être négligées sans grand risque. On vérifiera aisément qu'après simplification, on aboutit à l'expression :

$$d\text{CH}_3\text{NO}_2/dt = v_1 + v_{9a} + v_{12a} - v_{2a} - v_{18b} - v_{18c}$$

4.3.8. FORMATION ET DISPARITION DU MONOXYDE DE CARBONE.

$$\begin{aligned} d\text{CO}/dt &= v_{23} + v_{24b} + v_{24c} + v_{37b} + v_{38a} - v_{13} \\ &= 21,4 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On calcule :

$$\begin{aligned} v_{23} &= 3,2 \cdot 10^3 \text{ (HCO)} ; v_{24c} \ll v_{24b} \approx 1,44 \cdot 10^5 \text{ (HCO)} ; \\ 4,2 \cdot 10^4 \text{ (HCO)} &\ll v_{37b} \ll 1,69 \cdot 10^6 \text{ (HCO)} ; v_{13} \approx 2,1 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

On a donc :

$$dCO/dt = v_{24b} + v_{37b} + v_{38a} - v_{13} = 21,4 \cdot 10^{-10}$$

Ce qui permet de majorer la concentration des radicaux HCO :

$$1,26 \cdot 10^{-15} \leq [HCO] \leq 1,3 \cdot 10^{-14}$$

4.3.9. FORMATION ET DISPARITION DU MONOXYDE D'AZOTE.

$$\begin{aligned} dNO/dt &= v_{2b} + v_{8a} + v_{8b} + v_{10a} + v_{12b} + v_{15b} + v_{15e} + v_{19a} + v_{19b} + v_{24a} + v_{27d} \\ &+ v_{45f} - v_3 - v_{6a} - v_{6b} - v_{11b} - v_{11c} - v_{15c} - v_{15d} - 2v_{20} - v_{21} - v_{22} \\ &- v_{24c} - v_{26a} - v_{27c} - v_{33} - v_{40} - v_{44d} - v_{44e} \\ &= 22,1 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

Les termes positifs de cette expression peuvent être estimés de la façon suivante :

$$\begin{aligned} v_{2b} &\approx 13,5 \cdot 10^{-10} ; v_{8b} \ll v_{8a} ; v_{10a} \leq 105 \cdot 10^{-10} ; v_{12b} \approx 2 \cdot 10^{-12} ; \\ v_{15b} &< 1,4 \cdot 10^{-17} ; 21 \cdot 10^{-10} \leq v_{15e} \leq 39 \cdot 10^{-10} ; v_{27d} < 4 \cdot 10^{-16} ; v_{45f} < 1,6 \cdot 10^{-14} . \\ 3,4 \cdot 10^{-11} &< v_{24a} < 3,4 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Les équilibres relatifs aux termes v_{19a} et v_{6a} , v_{19b} et v_3 sont rapidement établis. On pourra donc considérer les égalités suivantes :

$$v_{6a} = -v_{19a} \quad \text{et} \quad v_3 = -v_{19b}$$

Les vitesses de consommation du monoxyde d'azote sont :

$$\begin{aligned} v_{6b} &\leq 8,5 \cdot 10^{-11} ; v_{11c} \approx 15 \cdot 10^{-10} ; v_{15c} \leq 9,4 \cdot 10^{-12} ; v_{15d} \ll v_{15c} ; \\ v_{20} &< 4 \cdot 10^{-17} ; v_{21} < 10^{-15} ; v_{27c} < 1,6 \cdot 10^{-12} ; v_{33}, v_{40} \text{ et } v_{44d} < 21,3 \cdot 10^{-10} ; \\ v_{44e} &< 3,4 \cdot 10^{-11} . \end{aligned}$$

Si d'autre part, on admet que NO_3 se trouve à l'état stationnaire, on peut assimiler v_{22} et $v_{12e} \leq 1 \cdot 10^{-11}$ mole/cc.sec.

En s'en tenant aux résultats obtenus au cours de la pyrolyse, on peut négliger les étapes v_{24c} et v_{26a} .

On obtient l'expression suivante :

$$dNO/dt = v_{2b} + v_{8a} + v_{10a} + v_{15e} + v_{24a} - v_{11c} - v_{33} - v_{40} - v_{44d}$$

4.3.10. FORMATION ET DISPARITION DU DIOXYDE D'AZOTE.

$$\begin{aligned} dNO_2/dt &= v_1 + v_{10b} + v_{11b} + v_{12f} + v_{17b} + v_{18c} + 2v_{22} + v_{28} + v_{29} + v_{33} + v_{40} \\ &+ v_{44c} + v_{44d} - v_{2a} - v_{2b} - v_{2c} - v_{5a} - v_{5b} + v_{8c} - v_{9a} - v_{9b} - v_{9c} - v_{11a} \\ &- v_{44a} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} - v_{39a} - v_{44b} \\ &= 0,96 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

La très forte réactivité du dioxyde d'azote entraîne la présence, après simplification, d'un grand nombre de termes négatifs dans l'expression de sa vitesse :

$$\begin{aligned} dNO_2/dt &= v_1 + v_{12f} + v_{18c} + v_{29} + v_{33} + v_{40} + v_{44d} - v_{2a} - v_{2b} - v_{5b} - v_{9a} - v_{9c} \\ &- v_{11a} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} - v_{39a} \end{aligned}$$

4.3.11. FORMATION DU DIOXYDE DE CARBONE.

$$\begin{aligned} dCO_2/dt &= v_{13} + v_{26a} + v_{26b} + v_{37c} + v_{38b} + v_{49} + v_{39b} \\ &= 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On ne peut calculer que $v_{13} = 2,1 \cdot 10^{-10}$ mole/cc.sec.

Pour les raisons exposées au §4.3.8., on peut négliger v_{26a} . Il en sera de même pour v_{37c} , puisque

$$k_{37c} \ll k_{37b}$$

On peut donc écrire :

$$dCO_2/dt = v_{13} + v_{26b} + v_{38b} + v_{39b} + v_{49}$$

Cette expression permet de majorer la concentration des radicaux HCO_2 :

$$(HCO_2) < 5,4 \cdot 10^{-15} \text{ mole/cc}$$

4.3.12. FORMATION DE L'AZOTE.

$$dN_2/dt = v_{15a} + v_{20} + v_{27b} = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ mole/cc.sec.}$$

$$v_{15a} \approx 5,8 \cdot 10^{-16} ; v_{20} \leq 4,1 \cdot 10^{-17}$$

Il reste donc un seul terme dans l'expression de dN_2/dt :

$$dN_2/dt = v_{27b}$$

La concentration en nitroxyde est donc voisine de $9,7 \cdot 10^{-12}$ mole/cc, ce qui justifie pleinement les hypothèses faites précédemment vis à vis de (HNO).

4.3.13. FORMATION ET DISPARITION DE L'OXYDE NITREUX.

$$dN_2O/dt = v_{21} + v_{27a} + v_{27c} - v_{14} - v_{15a} - v_{15b} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ mole/cc.sec.}$$

Nous avons :

$$\begin{aligned} v_{21} &\approx 10^{-15} ; \\ v_{27a} &= 2,5 \cdot 10^{10} \cdot [HNO]^2 ; \\ v_{27c} &= 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot [HNO] ; \\ v_{14} &\approx 6 \cdot 10^{-16} ; \\ v_{15a} &\approx 5,8 \cdot 10^{-16} ; \\ v_{15b} &\leq 2 \cdot 10^{-17} . \end{aligned}$$

La simplification donne :

$$dN_2O/dt = v_{27a}$$

La concentration en Nitroxyde HNO étant de l'ordre de :

$$9,7 \cdot 10^{-12} \text{ mole/cc}$$

(voir §4.3.12), il vient alors :

$$k_{27a} \approx 1,6 \cdot 10^{11} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

4.3.14. FORMATION ET DISPARITION DE L'OXYGENE.

$$\begin{aligned} -dO_2/dt &= v_{31a} + v_{31b} + v_{36} + v_{37a} + v_{37b} + v_{37c} + v_{43} + v_{49} + v_{50} - v_{44a} \\ &= 21,4 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.} \end{aligned}$$

On calcule :

$$\begin{aligned} 1,4 \cdot 10^{-9} < v_{31a} < 7,9 \cdot 10^{-9} ; 6,5 \cdot 10^{-10} < v_{31b} < 6,7 \cdot 10^{-9} ; \\ v_{36} \approx 2 \cdot 10^{-10} ; v_{37a} < v_{37b} ; v_{37c} \ll v_{37b} ; v_{43} \approx 2,4 \cdot 10^{-12} ; v_{49} < 2,1 \cdot 10^{-10} ; \\ v_{50} \text{ sans doute négligeable} ; v_{44a} < 9,7 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

soit :

$$dO_2/dt = v_{31a} + v_{31b} + v_{36} + v_{37a} + v_{37b} + v_{49}$$

Les calculs précédents semblent indiquer que les valeurs des constantes de vitesse des étapes 31a, 31b, et 37b doivent être proches des limites inférieures obtenues au cours de nos estimations et que :

les vitesses v_{31a} et v_{31b} représentent à elles seules, 80% au moins de la consommation d'oxygène.

La seconde hypothèse possible est que la part prise par l'un de ces 2 processus puisse être négligée dans nos conditions expérimentales.

4.3.15. FORMATION ET DISPARITION DU CYANURE D'HYDROGENE
ET DE LA FORMALDOXIME.

$$dHCN/dt = v_{19d} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.}$$

$$dCH_2=N-OH/dt = v_{19c} - v_{19d}$$

Si l'on applique la méthode des concentrations stationnaires à l'espèce $CH_2=N-OH$, il vient :

$$dHCN/dt = v_{19c}$$

et puisque l'équilibre entre CH_3 et NO est rapide,

$$d\text{HCN}/dt = k_{51} \cdot (\text{CH}_3) \cdot (\text{NO})$$

avec :

$$k_{51} = k_3 \cdot k_{19c} / k_{19b} \approx 7,3 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \\ \text{à } 700^\circ\text{K.}$$

Dans nos conditions expérimentales, nous aurions :

$$d\text{HCN}/dt \approx 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ mole.cc}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Ce résultat est totalement incompatible avec la valeur expérimentale de

$$d\text{HCN}/dt = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mole.cc}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Nous verrons par la suite, les conséquences qu'implique cette contradiction apparente.

4.3.16. FORMATION ET DISPARITION DE L'ACIDE NITREUX.

$$d\text{HNO}_2/dt = v_{5b} + v_{9a} + v_{9b} + v_{9c} + v_{11c} + v_{17a} + v_{24b} + v_{26b} + v_{44a} - v_{10a} \\ - v_{10b} - v_{12f} - v_{18c}$$

Une grande partie des vitesses intervenant dans cette expression, a déjà été estimée dans ce chapitre.

Après simplification, il reste :

$$d\text{HNO}_2/dt = v_{5b} + v_{9a} + v_{9c} + v_{11c} + v_{24b} + v_{26b} - v_{10a} - v_{12f} - v_{18c}$$

4.3.17. FORMATION ET REACTIVITE DE HNO.

$$d\text{HNO}/dt = v_{6b} + v_{15c} + v_{24c} + v_{26c} - v_{12h} - 2v_{27a} - 2v_{27b} - v_{27c} - v_{27d} - v_{45f}$$

On calcule :

$$v_{6b} < 8,5 \cdot 10^{-11} ; v_{15c} \approx 9,4 \cdot 10^{-12} ; v_{12h} \approx 2 \cdot 10^{-12} ; 2v_{27a} = 2 d\text{N}_2\text{O}/dt = 3 \cdot 10^{-11} ; \\ 2v_{27b} = 2 d\text{N}_2/dt = 1,5 \cdot 10^{-10} ; v_{27c} \approx 7,7 \cdot 10^{-15} ; v_{27d} \approx 8,4 \cdot 10^{-16} ; v_{45f} < 1,6 \cdot 10^{-14}.$$

L'équation différentielle se simplifie donc de la façon suivante :

$$d\text{HNO}/dt = v_{6b} - 2v_{27a} - 2v_{27b}$$

4.3.18. FORMATION ET REACTIVITE DE L'ACIDE NITRIQUE.

$$d\text{HNO}_3/dt = v_{11a} + v_{39b} - v_{12e} - v_{17a} - v_{17b} - v_{17c} - v_{29}$$

On a : $v_{11a} \approx 17,3 \cdot 10^{-10}$; $v_{12e} < 10^{-11}$;
 v_{17b} et $v_{17c} \ll v_{17a} < 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Si l'on considère l'état stationnaire sur l'espèce HCO_3NO_2 , v_{39b} est peu différent de v_{39a} , elle-même majorée par $5,8 \cdot 10^{-11}$ mole/cc.sec.

Il reste donc, après simplification :

$$d\text{HNO}_3/dt = v_{11a} - v_{29}$$

4.3.19. FORMATION ET REACTIVITE DE $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, HCO_3H et de H_2O_2 .

L'application de la méthode des concentrations stationnaires aux espèces $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, HCO_3H et H_2O_2 , conduit aux égalités suivantes :

$$v_{35} \approx \sum_i v_{34i} \approx 2,4 \cdot 10^{-10} ; (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) \approx 6,1 \cdot 10^{-14} \text{ mole/cc}$$

$$v_{42} \approx \sum_i v_{41i} \ll 3,8 \cdot 10^{-10} ; (\text{HCO}_3\text{H}) < 6,7 \cdot 10^{-13} \text{ mole/cc}$$

et $v_{45a} \approx v_{47d} \approx 4,9 \cdot 10^{-11} ; (\text{H}_2\text{O}_2) \approx 9,1 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc}$

Dans ces conditions, il semble que l'on puisse négliger, dans le schéma réactionnel simplifié, la contribution de ces 3 espèces ainsi que les étapes qui s'y rattachent.

4.3.20. FORMATION ET REACTIVITE DE CH_3ONO .

$$d\text{CH}_3\text{ONO}/dt = v_3 + v_{6a} - v_{19a}$$

Après simplification, il reste :

$$d\text{CH}_3\text{ONO}/dt = v_{6a} - v_{19a}$$

4.3.21. RECAPITULATION.

Après ce travail de simplification, les expressions des vitesses de formation et de disparition des différents produits sont les suivantes :

(Après 20 secondes de réaction, à 700°K) ; les vitesses sont en mole/cc.sec.

$$\begin{aligned} v_{\text{CH}_3\text{NO}_2} &= v_1 + v_{9a} + v_{12a} - v_{2a} - v_{18b} - v_{18c} \\ &= 32,1 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{O}_2} &= v_{31a} + v_{31b} + v_{36} + v_{37a} + v_{37b} + v_{49} \\ &= 21,4 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{NO}} &= v_{2b} + v_{8a} + v_{10a} + v_{15e} + v_{24a} - v_{11c} - v_{33} - v_{40} - v_{44d} \\ &= 22,1 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{H}_2\text{O}} &= v_{12a} + v_{12c} + v_{12f} + v_{19d} + v_{27a} \\ &= 40 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{CO}} &= v_{24b} + v_{37b} + v_{38a} - v_{13} \\ &= 21,4 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{NO}_2} &= v_1 + v_{12f} + v_{18c} + v_{29} + v_{33} + v_{40} + v_{44d} - v_{2a} - v_{2b} - v_{5b} - v_{9a} \\ &\quad - v_{9c} - v_{11a} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} - v_{39a} \\ &= 0,96 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{CO}_2} &= v_{13} + v_{26b} + v_{38b} + v_{39b} + v_{49} \\ &= 5,7 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{CH}_2\text{O}} &= v_{5b} + v_{8a} + v_{31b} + v_{32} + v_{36} - v_{9c} - v_{12c} - v_{18b} \\ &= 0,43 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{HCN}} &= v_{19c} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{H}_2} &= v_{16a} - v_{12d} \\ &= 0,75 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{CH}_3\text{OH}} &= v_{7a} - v_{12g} \\ &\leq 0,72 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{N}_2} &= v_{27b} \\ &= 0,75 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{CH}_4} &= v_{4a} - v_{12b} \\ &= 0,62 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{N}_2\text{O}} &= v_{27a} \\ &= 0,15 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$



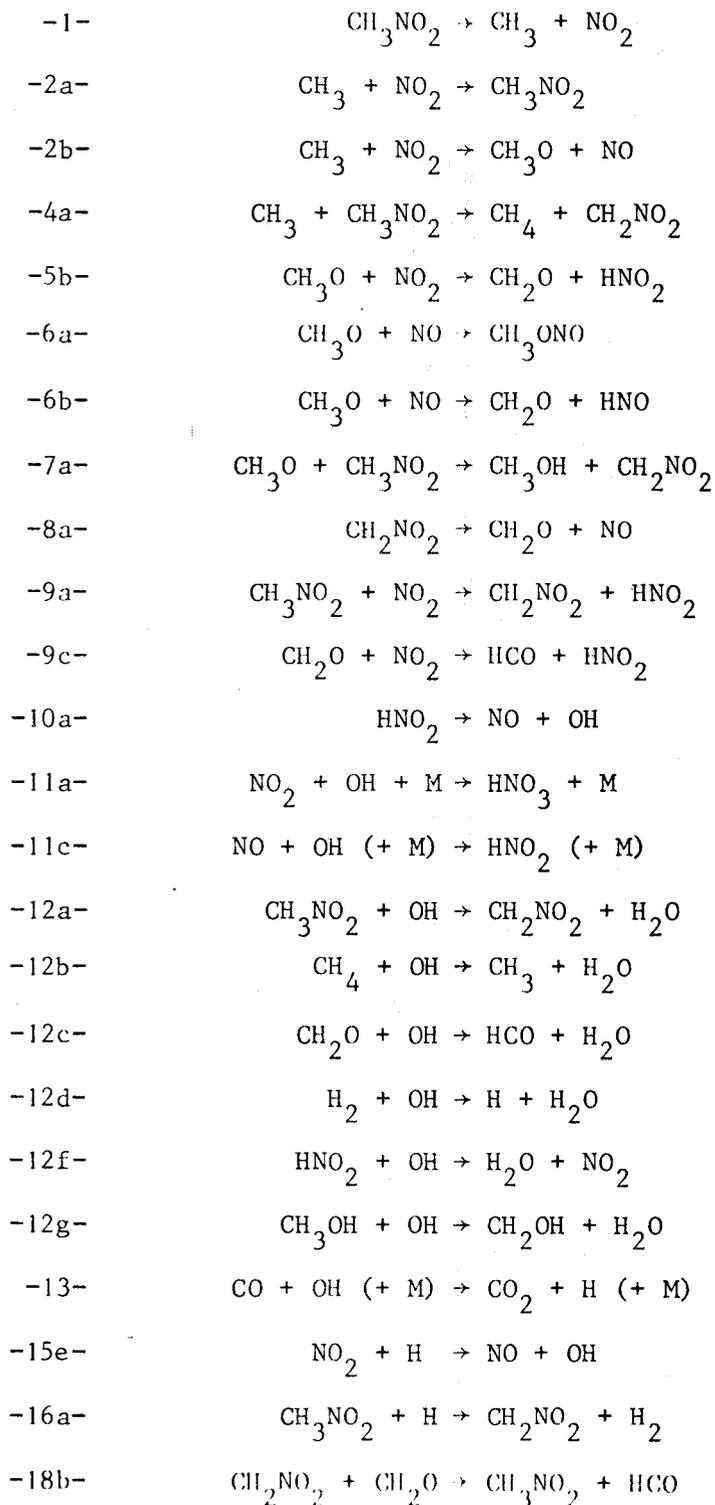
4.4. PREMIERE APPROCHE CINETIQUE.

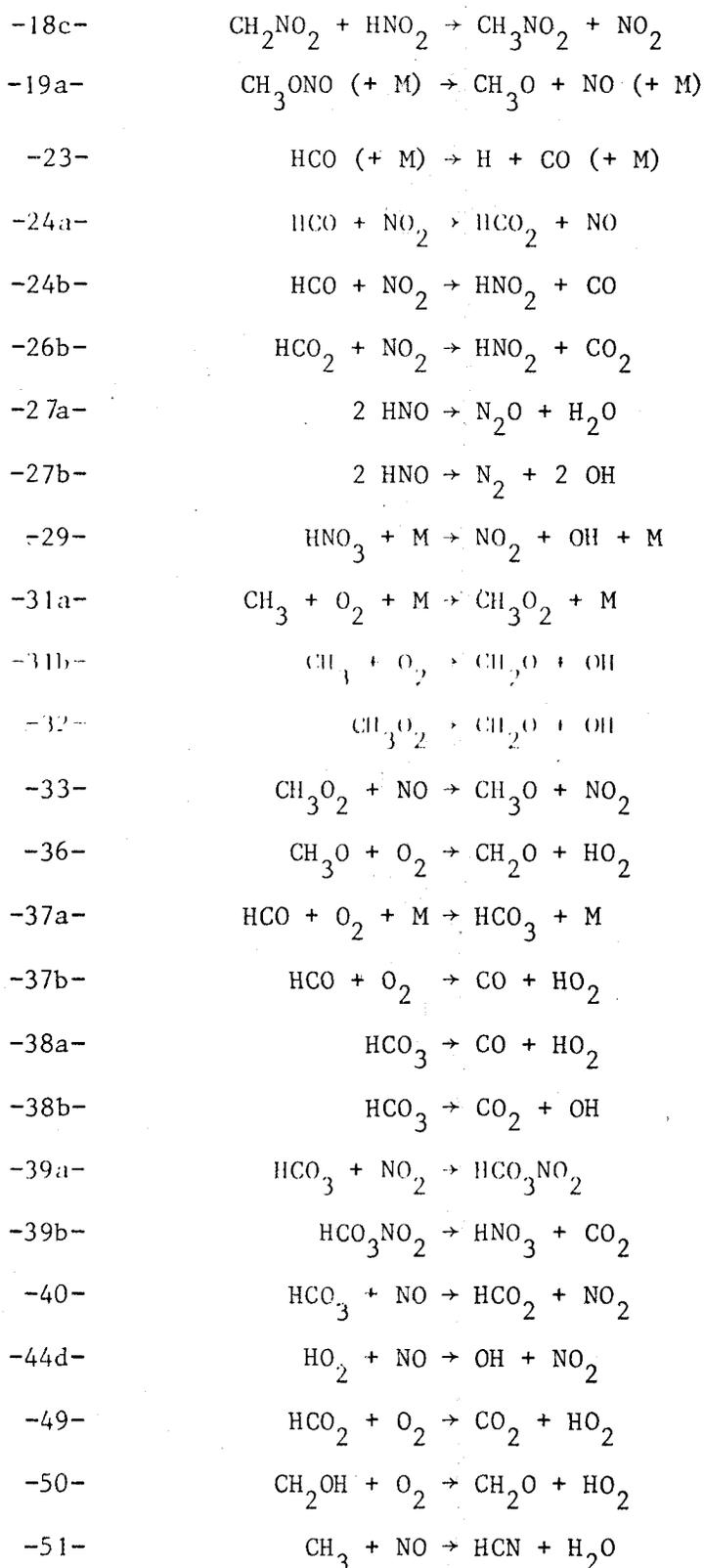
EVALUATION DE QUELQUES PARAMETRES DU SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE.

4.4.1. LE MECANISME SIMPLIFIE.

Les réactions considérées, sont celles relatives aux expressions simplifiées des vitesses de formation (ou de disparition) des différentes espèces.

Le schéma réactionnel simplifié, compte 49 étapes :





4.4.2. SYSTEME D'EQUATIONS LINEAIRES CORRESPONDANT AU MECANISME SIMPLIFIE.

Les valeurs expérimentales des vitesses d'apparition V_X des produits moléculaires dosés, sont confrontées aux valeurs calculées grâce au schéma réactionnel Simplifié.

En ce qui concerne les espèces dont les concentrations sont inférieures aux limites expérimentales de détection, les V_X seront considérées comme nulles, ce qui en d'autres termes, signifie qu'on leur applique la méthode des concentrations stationnaires.

Le Tableau 4.5. correspond au système d'équations ainsi obtenu.

TABIEAU 4.5.

$$\begin{aligned}
 v_{\text{CH}_3\text{NO}_2} &= v_1 + v_{9a} + v_{12a} - v_{2a} - v_{18b} - v_{18c} + v_{4a} + v_{7a} + v_{16a} = 32,1 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{O}_2} &= v_{31a} + v_{31b} + v_{36} + v_{37a} + v_{37b} + v_{49} + v_{50} = 21,4 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{NO}} &= v_{2b} + v_{8a} + v_{10a} + v_{15c} + v_{24a} - v_{11c} - v_{33} - v_{40} - v_{44d} + v_{51} = 22,1 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{H}_2\text{O}} &= v_{12a} + v_{12c} + v_{12f} + v_{12b} + v_{12g} + v_{24a} = 40 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{CO}} &= v_{24b} + v_{37b} + v_{38a} - v_{13} + v_{23} = 21,4 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{NO}_2} &= v_1 + v_{12f} + v_{18c} + v_{29} + v_{33} + v_{40} + v_{44d} - v_{2a} - v_{2b} - v_{5b} - v_{9a} \\
 &\quad - v_{9c} - v_{11a} - v_{15c} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} - v_{39a} = 0,96 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{CO}_2} &= v_{13} + v_{26b} + v_{38b} + v_{39b} + v_{49} = 5,7 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{CH}_2\text{O}} &= v_{5b} + v_{8a} + v_{31b} + v_{32} + v_{36} + v_{6b} + v_{50} - v_{9c} - v_{12c} - v_{18b} = 0,43 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{HCN}} &= v_{51} = 1,3 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{H}_2} &= v_{16a} - v_{12d} = 0,75 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{CH}_3\text{OH}} &= v_{7a} - v_{12g} \leq 0,72 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{N}_2} &= v_{27b} = 0,75 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{CH}_4} &= v_{4a} - v_{12b} = 0,62 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{N}_2\text{O}} &= v_{27a} = 0,15 \cdot 10^{-10} \\
 v_{\text{HNO}} &= v_{6b} - 2 v_{27a} - 2 v_{27b} = 0 \\
 v_{\text{HNO}_3} &= v_{11a} - v_{29} + v_{39b} = 0 \\
 v_{\text{HNO}_2} &= v_{5b} + v_{9a} + v_{9c} + v_{11c} + v_{24b} + v_{26b} - v_{10a} - v_{12f} - v_{18c} = 0 \\
 v_{\text{CH}_3} &= v_1 - v_{2a} - v_{2b} - v_{51} - v_{4a} - v_{31a} - v_{31b} + v_{12b} = 0 \\
 v_{\text{CH}_2\text{NO}_2} &= v_{4a} + v_{7a} + v_{9a} + v_{12a} + v_{16a} - v_{8a} - v_{18b} - v_{18c} = 0 \\
 v_{\text{OH}} &= v_{10a} + v_{15c} + 2 v_{27b} + v_{31b} + v_{32} + v_{38b} + v_{44d} - v_{11a} - v_{11c} - v_{12a} \\
 &\quad - v_{12c} - v_{12d} - v_{12f} - v_{12g} - v_{13} - v_{12b} = 0 \\
 v_{\text{HCO}} &= v_{9c} + v_{12c} + v_{18b} - v_{24a} - v_{24b} - v_{37a} - v_{37b} = 0
 \end{aligned}$$

$$v_{\text{CH}_3\text{ONO}} = v_{6a} - v_{19a} = 0$$

$$v_{\text{CH}_3\text{O}} = v_{2b} + v_{33} - v_{5b} - v_{6b} - v_{7a} - v_{36} = 0$$

$$v_{\text{HCO}_2} = v_{24a} + v_{40} - v_{26b} - v_{49} = 0$$

$$v_{\text{H}} = v_{12d} + v_{13} + v_{23} - v_{15e} - v_{16a} - v_{16c} = 0$$

$$v_{\text{HCO}_3} = v_{37a} - v_{38a} - v_{38b} - v_{39a} - v_{40} = 0$$

$$v_{\text{CH}_3\text{O}_2} = v_{31a} - v_{32} - v_{33} = 0$$

$$v_{\text{HO}_2} = v_{36} + v_{37b} + v_{38a} + v_{49} + v_{50} - v_{44d} = 0$$

$$v_{\text{CH}_2\text{OH}} = v_{12g} - v_{50} = 0$$

4.4.3. EVALUATION DE QUELQUES PARAMETRES CINETIQUES.

Le système du paragraphe précédent, comporte 28 équations linéaires.

Parmi les 49 constantes de vitesse intervenant dans les expressions des V_X , 31 ont été déterminées au cours des travaux de simulation concernant la pyrolyse du nitrométhane (1).

Par contre, 15 espèces (essentiellement les radicaux), n'ont pu être dosées.

Dans ces conditions, il n'est pas possible d'aboutir à une solution, même approximative, de l'ensemble de ce système d'équations linéaires. Néanmoins, cette première approche cinétique n'est pas inutile, puisqu'elle suggère, dans un certain nombre de cas, l'existence de mécanismes réactionnels nouveaux.

4.4.3.1. Formation du cyanure d'hydrogène.

La prise en compte des étapes -3-, -19c- et -19d- aboutit à une contradiction apparente en ce qui concerne la formation du cyanure d'hydrogène (voir § 4.3.15.).

On peut en effet écrire :

$$d\text{HCN}/dt = k_{51} [\text{CH}_3] [\text{NO}]$$

$$k_{51} = k_3 \cdot k_{19c} / k_{19b} \approx 7,3 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K}$$

Dans nos conditions expérimentales, après 20 secondes de réaction, on montre que la concentration des radicaux méthyles demeure voisine de $1,1 \cdot 10^{-13}$ mole/cc (voir § 4.3.3.).

Nous aurions :

$$d\text{HCN}/dt \approx 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ mole/cc/sec.}$$

Or, expérimentalement, on obtient :

$$d\text{HCN}/dt = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc/sec.}$$

Malgré cette différence importante, il est difficile de mettre en doute la filiation nitrosométhane \rightarrow Acide cyanhydrique.

En effet, l'addition de NO à la pyrolyse du nitrométhane, conduit à une modification spectaculaire de l'accumulation du cyanure d'hydrogène qui apparaît au tout début de la réaction (50), (1).

De plus, il semble que l'espèce responsable de la bande d'absorption située entre 6900Å et 7900Å, promue en présence de NO, est bien CH_3NO (fig. 2.24).

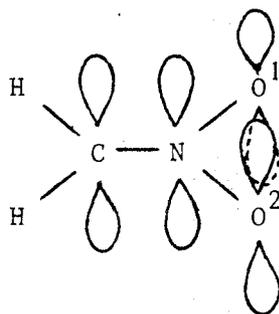
Dans ces conditions, on peut supposer qu'il existe, parallèlement aux réactions précédentes, une autre voie de formation de HCN.

Compte tenu de l'augmentation de la sélectivité initiale ,

$\xi_{\text{HCN}}^{\circ} = 3,5\%$ pour l'oxydation du nitrométhane à 700°K, au lieu de 1,2%, dans des conditions voisines, pour la pyrolyse, notre choix s'est orienté vers le réarrangement d'une espèce présente initialement dans le milieu réactionnel et promue au cours de l'oxydation : le radical Nitrométhyle.

Avant de faire des hypothèses concernant la réactivité de ce radical, nous nous sommes intéressés à sa structure électronique.

Il semble que la configuration la plus stable que l'on puisse adopter, soit la suivante :



Alors que les liaisons issues du carbone et de l'azote sont construites sur des hybrides sp^2 , les orbitales atomiques $2p_z$ non hybridées vont former 4 orbitales moléculaires dans lesquelles se placent les 5 électrons disponibles.

Le radical est plan, et les orbitales moléculaires ont ce plan comme plan d'antisymétrie.

Il est possible de calculer ces orbitales moléculaires grâce à la méthode L.C.A.O. empirique.

Cette méthode repose sur un certain nombre d'hypothèses qui peuvent être justifiées par une théorie plus complète.

Pour une fonction d'onde Ψ_i (monoélectronique, relative à l'électron i), on cherche une combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_r des atomes du système :

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^n C_{ir} \cdot \chi_r$$

avec

n = Nombre d'atomes du système

C_{ir} = Coefficient de proportionnalité relatif à l'atome r .

La minimisation des énergies électroniques E_i nécessite la vérification de la relation :

$$\sum_{r=1}^n C_{ir} (h_{rs} - E_i S_{rs}) = 0 \quad (s = 1 \text{ à } n)$$

où S_{rs} désigne l'intégrale de recouvrement $\int \chi_r(v) \chi_s(v) d\tau_v$

et h_{rs} l'intégrale : $\int \chi_r(v) h(v) \chi_s(v) d\tau_v$

Pour que ce système admette des solutions non identiquement nulles, il faut que le déterminant construit sur les termes $(h_{rs} - E_i S_{rs})$, soit nul :

$$D |h_{rs} - E_i S_{rs}| = 0$$

La méthode classique utilise des orbitales atomiques orthogonales.

Il en résulte que les intégrales de recouvrement S_{rs} valent 1 si $r = s$
et 0 si $r \neq s$

Les quantités h_{rr} ne dépendant que de la nature des orbitales r , on pose

$$h_{rr} = \alpha_r.$$

Il en est de même pour les quantités h_{rs} , quelle que soit la molécule dans laquelle elles sont engagées ; On pose

$$h_{rs} = \beta_{rs}.$$

Les valeurs de ces paramètres sont ajustées sur l'expérience.

En ce qui nous concerne, les paramètres utilisés sont les suivants (52)

$$\alpha_N = \alpha + 1,7\beta$$

$$\alpha_O = \alpha + 0,4\beta$$

$$\beta_{C-N} = 0,6\beta$$

$$\beta_{N-O} = 0,9\beta$$

α étant le paramètre coulombien et β le paramètre de liaison pour la liaison C = C dans l'éthylène (-6,5 eV).

On aboutit au déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & 0,6\beta & 0 & 0 \\ 0,6\beta & \alpha + 1,7\beta - E & 0,9\beta & 0,9\beta \\ 0 & 0,9\beta & \alpha + 0,4\beta - E & 0 \\ 0 & 0,9\beta & 0 & \alpha + 0,4\beta - E \end{vmatrix} = 0$$

dont les solutions conduisent aux 4 niveaux énergétiques E_i :

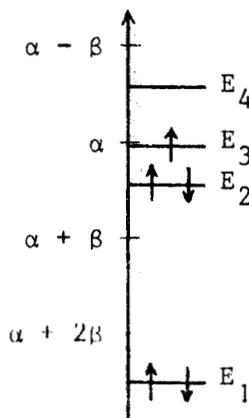
$$E_1 = \alpha + 2,58\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0,40\beta$$

$$E_3 = \alpha + 0,096\beta$$

$$E_4 = \alpha - 0,579\beta$$

avec le remplissage électronique suivant :



Les fonctions d'onde utilisées dans l'état fondamental sont :

$$\psi_1 = 0,197 p_z C + 0,845 p_z N + 0,349 p_z O_1 + 0,349 p_z O_2$$

$$\psi_2 = 0,707 p_z O_1 - 0,707 p_z O_2$$

$$\psi_3 = 0,822 p_z C + 0,132 p_z N - 0,391 p_z O_1 - 0,391 p_z O_2$$

On peut alors calculer les charges électroniques π portées par les différents atomes : $d_i = \sum_j n_j C_{ij}^2$ avec n_j = Nombre d'électrons sur le niveau j .

$$d C = 0,753$$

$$d N = 1,451$$

$$d O_1 = d O_2 = 1,40$$

ainsi que les indices de liaisons π , ($l_{rs} = \sum_i n_i C_{ir} C_{is}$) des liaisons C-N et N-O

$$l_{C-N} = 0,441$$

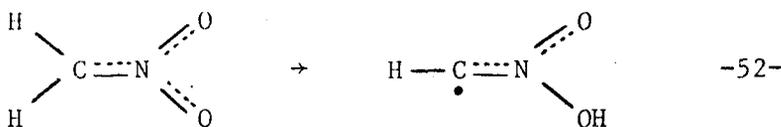
$$l_{N-O} = 0,538$$

Ces résultats suggèrent d'une part, une délocalisation du nuage électronique π vers les atomes d'oxygène, d'autre part l'existence d'un caractère partiel de double liaison entre les atomes de carbone et d'azote.

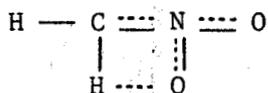
De plus, l'orbitale portant l'électron non apparié pouvant se conjuguer avec le groupement $-NO_2$, la durée de vie d'un tel radical est manifestement accrue. Sa réactivité vis à vis des autres espèces doit être faible.

Par contre, les réarrangements intra-radicalaires se trouvent favorisés.

La formation de HCN résulterait des réactions suivantes :

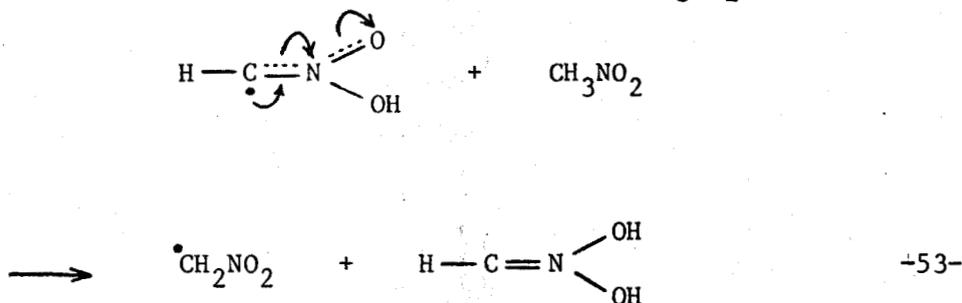


Cette isomérisation se fait par l'intermédiaire d'un cycle à 4 chaînons comportant 2 branches à caractère partiel de double liaison, donc fortement "tendu" :

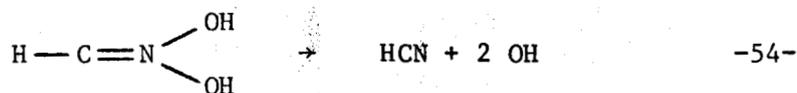
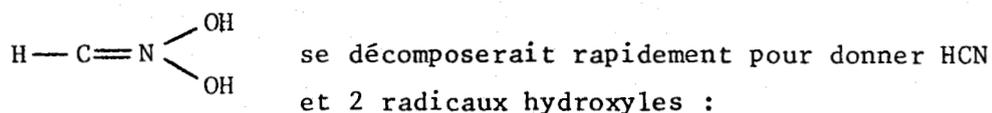


L'énergie d'activation A_{52} sera largement supérieure à celle d'une étape analogue telle que -32-, pour laquelle les estimations trouvées dans la littérature varient entre 26 et 47 kcal/mole (15), (16), (17).

L'espèce formée réagirait alors par abstraction d'un atome d'hydrogène sur une molécule du type RH (en l'occurrence CH_3NO_2).



puis :



Dans la mesure où l'on a $k_{54} \gg k_{53}(\text{N.M.}) \gg k_{52}$, on peut appliquer la méthode des concentrations stationnaires aux deux espèces intermédiaires précédentes ; On obtient :

$$d\text{HCN}/dt \approx k_{52} \cdot [\text{CH}_2\text{NO}_2]$$

Si ce schéma réactionnel est correct, la formation initiale d'acide cyanhydrique se fait essentiellement par l'intermédiaire du radical nitrométhyl :

$$[d\text{HCN}/dt]_0 \approx k_{52} \cdot [\text{CH}_2\text{NO}_2]$$

Les concentrations de CH_2NO_2 ont été calculées à diverses températures, au cours de la pyrolyse du nitrométhane (1).

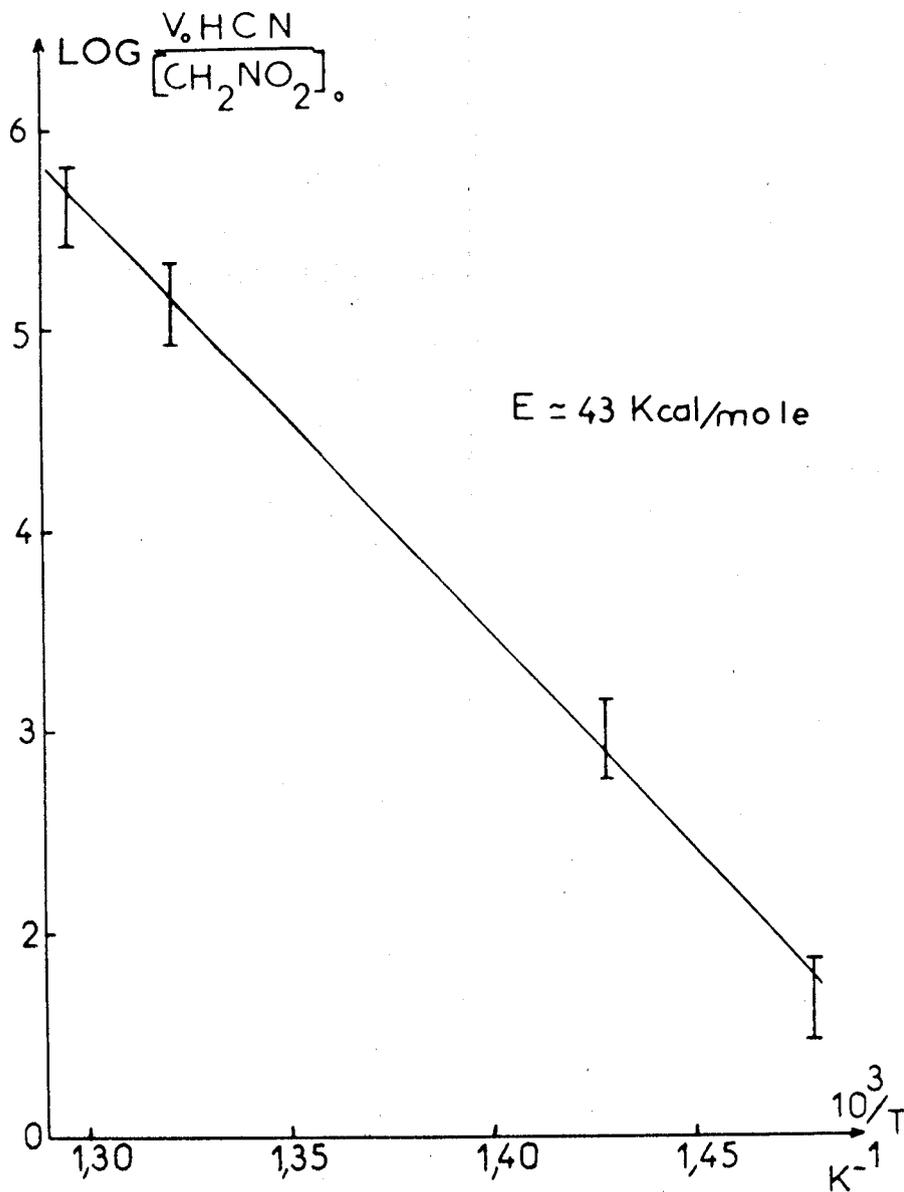


fig. 4.1.

Formation de HCN au cours de la pyrolyse du nitrométhane :
 $676^\circ\text{K} < T < 771^\circ\text{K}$

LES VALEURS DE $(\text{CH}_2\text{NO}_2)_0$ ont été calculées au cours des
travaux de simulation effectués par PERCHE (1) .



Sur la figure 4.1. nous avons porté le logarithme du rapport $[dHCN/dt]_0 / [CH_2NO_2]_0$ en fonction de $1/T$.

Entre 403 et 480°C, on obtient, en première approximation, une droite dont la pente permet d'estimer l'énergie d'activation ainsi que le facteur préexponentiel de k_{52} :

$$k_{52} \approx 3,8 \cdot 10^{14} \exp(-43000/RT)$$

soit :

$$17,4 \text{ sec}^{-1} \quad \text{à} \quad 700^\circ\text{K.}$$

Comme le suggérait le mécanisme, l'énergie d'activation expérimentale E_{52} est élevée et voisine les estimations les plus élevées, concernant l'étape-32-

4.4.3.2. Formation de l'hydrogène.

A 700°K, après 20 secondes de réaction, on a :

$$dH_2/dt = v_{16a} + v_{16c} - v_{12d} = 0,75 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.sec.}$$

Cette expression permet d'évaluer la concentration des radicaux hydrogène :

$$[H] \approx 0,9 \cdot 10^{-15} \text{ mole/cc}$$

Si l'on applique la méthode des concentrations stationnaires à ces mêmes radicaux, il vient :

$$v_H = v_{12d} + v_{13} + v_{23} - v_{15e} - v_{16a} - v_{16c} = 0$$

D'où, en combinant les 2 expressions précédentes :

$$v_{13} + v_{23} - v_{15e} = 0,75 \cdot 10^{-10}$$

Ces 3 termes ont déjà fait l'objet d'une estimation :

$$v_{13} \approx 2 \cdot 10^{-10}$$

$$v_{23} \approx 3,2 \cdot 10^{-11}$$

$$2,1 \cdot 10^{-9} < v_{15e} < 3,9 \cdot 10^{-9}$$

La somme des vitesses v_{13} et v_{23} ne suffit donc pas à compenser la forte réactivité des radicaux H vis à vis du dioxyde d'azote (étape 15e).

Différentes hypothèses pourraient permettre d'expliquer cette apparente contradiction ; examinons-les :

- La valeur de k_{15e} est beaucoup trop élevée. PERCHE (1) a revu les travaux relatifs à cette constante. Qu'il s'agisse du facteur préexponentiel ou de l'énergie d'activation, l'accord est excellent et l'on peut écrire :

$$k_{15e} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K.}$$

- La constante de vitesse de l'étape -13- est trop faible. Là encore, il s'agit d'une constante pour laquelle les déterminations les plus récentes convergent toutes vers une valeur voisine de :

$$1,6 \cdot 10^{11} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K} \quad (1).$$

(voir § 5.4.1.1.)

De plus, la vitesse expérimentale d'accumulation du dioxyde de carbone est égale à $5,7 \cdot 10^{-10}$ mole/cc.sec, v_{13} ne saurait donc être supérieure à cette valeur.

- la dernière hypothèse envisageable concerne l'existence d'un mécanisme nouveau susceptible de fournir des radicaux H en quantité importante. Certains faits expérimentaux ont guidé notre choix : il s'agit des valeurs de la sélectivité de l'hydrogène (ξ_{H_2}) mesurée dans diverses conditions expérimentales (Tableau 4.5.).

TABLEAU 4.5.

VALEURS DE ξ_{H_2} APRES 5 SECONDES DE REACTION A 700°K .

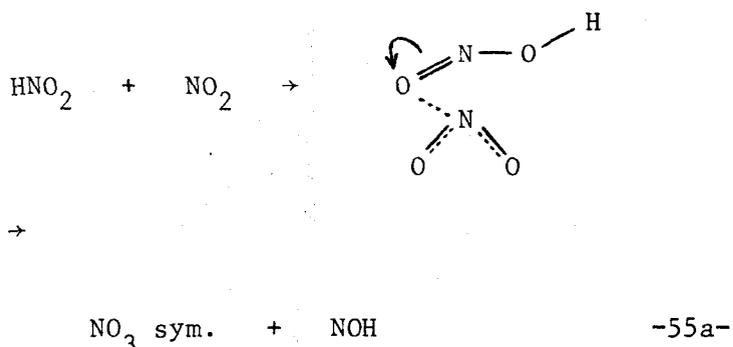
	CH ₃ NO ₂ seul	CH ₃ NO ₂ -NO ₂	CH ₃ NO ₂ -O ₂
$\xi_{H_2} \%$	1,0	1,1	2,6
$10^{10} \frac{[NO_2]}{\text{mole/cc}}$	10	$1,07 \cdot 10^3$	70

On remarque qu'en dépit des différences importantes dans les concentrations du dioxyde d'azote, la sélectivité de H_2 reste toujours du même ordre de grandeur.

Il semble donc que le nouveau processus de formation des radicaux H, fasse intervenir le dioxyde d'azote lui-même.

Après avoir envisagé différentes possibilités, nous avons retenu la réaction entre NO_2 et l'acide nitreux HNO_2 .

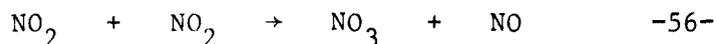
Un mécanisme possible serait, dans un premier temps, la formation du radical nitrate symétrique NO_3 :



Puis, l'espèce NOH se décomposerait très rapidement, de la manière suivante :



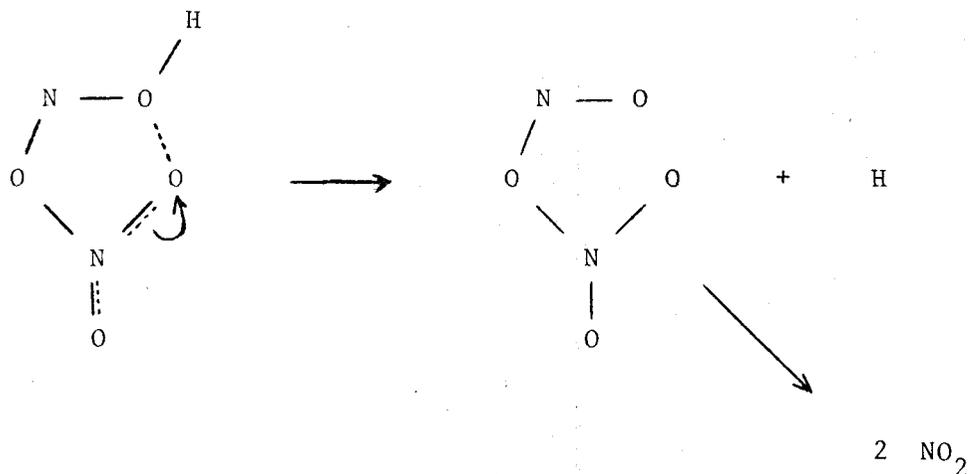
L'étape -55a- n'est pas sans rappeler la formation de NO_3 lors de la décomposition bimoléculaire du dioxyde d'azote :



pour laquelle ASHMORE et BURNETT (53) déterminent la constante de vitesse :

$$k_{56} \approx 4.10^{11} e^{-\frac{24000}{RT}} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Une autre possibilité conduirait à un complexe cyclique intermédiaire :



Après le départ de H, on aurait intermédiairement une structure équivalente à N₂O₄, instable dans nos conditions opératoires, se décomposant pour donner 2 NO₂.

4.5. CONCLUSION.

L'examen des données bibliographiques et des résultats analytiques permet de proposer un schéma réactionnel simplifié.

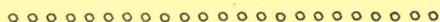
Une première approche cinétique dont nous avons montré l'intérêt dans 2 exemples particuliers, constitue le test préliminaire du mécanisme envisagé.

Les calculs peuvent être développés davantage. Ils conduisent alors -outre l'ordre de grandeur des concentrations radicalaires- à la connaissance approximative de quelques paramètres cinétiques.

A ce stade de notre travail, il reste à simuler les faits expérimentaux à l'aide d'un ordinateur (tout d'abord l'oxydation du nitrométhane à 700°K et 740°K).

Puis, il faudra vérifier que ces résultats sont compatibles avec la pyrolyse du nitrométhane seul ou en présence d'additifs.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4



- 1 - PERCHE A.
Thèse d'ETAT, LILLE 1978.
- 2 - F.B. MARCOTTE et W.A. NOYES
Disc. Faraday Soc. 10, 236, 1951.
- 3 - G.R. HOEY et K.O. KUTSCHKE
Can. J. Chem. 33, 496, 1955.
- 4 - W.C. SLEEPY et J.G. CALVERT
J. Am. Chem. Soc. 90, 268, 1959.
- 5 - J.A. BARNARD et A. COHEN
Trans. Faraday Soc. 64, 396, 1968.
- 6 - H.E. VAN DER BERGH et A.B. CALLEAR
Trans. Faraday Soc. 67, 2017, 1971.
- 7 - N. BASCO, D.G.L. JAMES et F.C. JAMES
Int. J. Chem. Kin. 4, 129, 1972.
- 8 - A.H. LAUFER et A.M. BASS
Int. J. Chem. Kin. 7, 639, 1975.
- 9 - R.A. COX, R.G. DERWENT, P.M. HOLT et J.A. KERR
J.C.S. Faraday I, 72, 2044, 1976.
- 10 - WASHIDA N. et K.D. BAYES
Int. J. Chem. Kin. 8, 777, 1976.
- 11 - D.A. PARKES
Int. J. Chem. Kin. 9, 451, 1977.

- 12 - C.J. HOCHANADEL, J.A. GHORMLEY, J.W. BOYLE et P.J. OGREN
J. Phys. Chem. 81, 3, 1977.
- 13 - K.L. DEMERJIAN, J.A. KERR et J.G. CALVERT
Adv. Envir. Sc. Techn. 4, 189, 1974.
- 14 - D.M. GOLDEN, G.N. SPOKES et S.W. BENSON
Angew. Chem. Int. Ed. 12, 534, 1973.
- 15 - J. HEICKLEN
ADVANCES IN CHEMISTRY
Oxidation of organic compounds II. p 23.
Am. Chem. Soc. WASHINGTON 1968.
- 16 - S.W. BENSON
ADVANCES IN CHEMISTRY
Oxidation of organic compounds II. p 143.
Am. Chem. Soc. WASHINGTON 1968.
- 17 - A. FISH
ORGANIC PEROXIDES Vol. I, p 141.
D. SWERN Editeur.
WILEY-INTERSCIENCE 1970.
- 18 - R.W. WALKER
REACTION KINETICS Vol. 1, p 200.
The Chemical Society, LONDON, 1975.
- 19 - C.W. SPIECER, A. VILLA, H.A. WIEBE et J. HEICKLEN
The reactions of methylperoxy radicals with NO and NO₂.
Center for Air environment studies n° 223-71.
Penn. State Univ., UNIVERSITY PARK 1971.
- 20 - S.W. BENSON
THERMOCHEMICAL KINETICS
J. WILEY, NEW-YORK, 1968.
- 21 - A.C. BALDWIN, J.R. BARKER, D.M. GOLDEN et D.G. HENDRY
J. Phys. Chem. 81, 2483, 1977.

- 22 - R.W. WALKER
REACTION KINETICS Vol.1, p 186.
The Chemical Society, LONDON, 1975.
- 23 - S.W. BENSON et M. SPOKES
J. Phys. Chem. 72, 1152, 1968.
- 24 - R. HIATT et K.C. IRWIN
J. Org. Chem. 33, 1436, 1968.
- 25 - W.H. RICHARDSON et H.E. O'NEAL
Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 5, 381.
Elsevier, NEW-YORK, 1972.
- 26 - G.D. MENDENHALL, D.M. GOLDEN et S.W. BENSON
Int. J. Chem. Kin. 7, 725, 1975.
- 27 - HACK et H.G. WAGNER
Int. J. Chem. Kin. 7, 329, 1974.
- 28 - A. BURCAT
Comb. and Flame 28, 319, 1977.
- 29 - J.R. BARKER, S.W. BENSON et D.M. GOLDEN
Int. J. Chem. Kin. 9, 31, 1977.
- 30 - R.R. BALDWIN, A.R. FULLER, D.LONGTORN et R.W. WALKER
Trans. Faraday Soc. 1362, 1972.
- 31 - T.L. OSIF et J. HEICKLEN
J. Phys. Chem. 80, 1526, 1976.
- 32 - J. PEETERS et G. MAHNEN
14th Symp. Comb. 133, 1972.
- 33 - N. WASHIDA, R.I. MARTINEZ et K.D. BAYES
Z. Naturforsch 29a, 251, 1974.

- 34 - K. SHIBUYA, T. EBATA, K. OBI et I. TANAKA
J. Phys. Chem. 81, 2292, 1977.
- 35 - J.H. CLARK, C.B. MOORE et J.P. REILLY
Int. J. Chem. Kinet. 10, 427, 1978.
- 36 - E.G. SARKISSIAN et I.A. VARDANIAN
Arm. J. Chem. 29, 293, 1976.
- 37 - S.S. LEVUSH, Z.P. PRISYAZKNYUK, V.V. SHEVCHUK et J.A. GARBUZYUK
Kinet. i Katal. 16, 1, 26, 1975.
- 38 - D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, D.G. HORNE et A.C. LLOYD
Evaluated Kinetic Data for high temperature Reactions (1)
Ed. BUTTERWORTHS, 1972.
- 39 - M.W. SLACK
Comb. and Flame 28, 3, 241, 1977.
- 40 - R.A. COX et R.G. DERWENT
J. Photochem. 4, 139, 1975.
- 41 - R. SIMONAITIS et J. HEICKLEN
J. Phys. Chem. 80, 1, 1976.
- 42 - S.Z. LEVINE, W.M. USELMAN, W.H. CHAN, J.C. CALVERT et J.H. SHAW
Chem. Phys. Lett. 48, 528, 1977.
- 43 - C.J. HOWARD
J. Chem. Phys. 67, 5258, 1977.
- 44 - W.A. PAYNE, L.J. STIEF et D.D. DAVIS
J. Am. Chem. Soc. 95, 7614, 1973.
- 45 - C.J. HOWARD
Geophys. Research Lett. 4, 437, 1977.
- 46 - A.C. LLOYD
Int. J. Chem. Kinet. 6, 169, 1974.

- 47 - E.M. KEGEYAN, I.A. VARDANYAN et A.B. NALBANDYAN
Kin. i Katal. 18, 823, 1977.
- 48 - V.N. KONDRATIEV
Reaction rate constants of gaseous radical reactions.
NAUKA, MOSCOU, 1970.
- 49 - D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, J. DUXBURY et S.J. GRANT
Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions.
Vol. 3, Ed. BUTTERWORTHS, LONDON, 1976.
- 50 - A. MAKOVSKY et T.B. GRUENWALD
Trans. Farad. Soc. 55, 952, 1959.
- 51 - J.M. HAY
Reactive Free Radicals
Acad. Press LONDON - NEW-YORK, 1974.
- 52 - A. JULG et O. JULG
Chimie quantique, p. 46.
DUNOD, PARIS, 1967.
- 53 - P.G. ASHMORE et M.G. BURNETT
Trans. Farad. Soc. 58, 253, 1962.
- 54 - C.T. BOWMAN
Comb. and Flame 25, 343, 1975.
- 55 - C. ANASTASI, I.W.M. SMITH et D.A. PARKES
J.C.S. Faraday I, 74, 1693, 1978.

C H A P I T R E 5

SIMULATION SUR ORDINATEUR DE LA REACTION LENTE D'OXYDATION DU NITROMETHANE.

5.1. MISE EN ŒUVRE DU PROGRAMME.

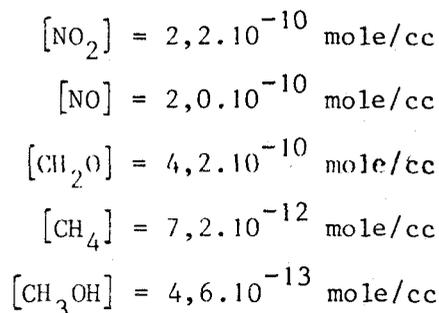
Nous avons réalisé l'essentiel des travaux de simulation au moyen d'un programme d'intégration en ALGOL, mis à notre disposition par le Centre Inter-universitaire de Traitement de l'Information.

Ce programme dérive du procédé classique de RUNGE-KUTTA d'ordre 4 (1). Son protocole d'utilisation est parfaitement connu (2), (3), (4).

L'application de la méthode de l'état quasistationnaire aux espèces instables nécessite la détermination préalable des concentrations des produits primaires de la réaction, et cela pour un temps ϵ petit.

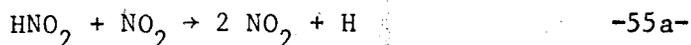
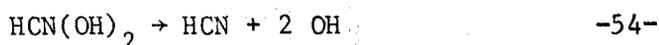
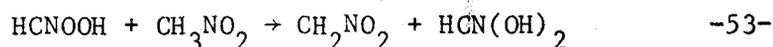
Ces concentrations peuvent être calculées approximativement pour $\epsilon = 0,1$ seconde en considérant un nombre limité d'étapes prépondérantes. PERCHE (4) a montré qu'il n'était pas nécessaire de connaître ces valeurs avec une grande précision ; pourvu que l'ordre de grandeur soit respecté, la précision de l'intégration reste excellente.

On calcule, par exemple à 700°K, les valeurs suivantes :

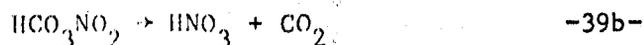


Examinons à présent les résultats obtenus dans le cas de l'oxydation du nitrométhane.

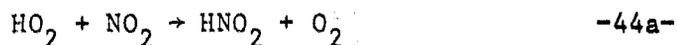
Afin de rendre compte de la formation de HCN et de H₂ (voir § 4.4.3.1. et 4.4.3.2.) au cours de l'oxydation du nitrométhane, nous avons ajouté dans le mécanisme simplifié, un certain nombre de nouvelles étapes élémentaires :



Le schéma ainsi obtenu a alors fait l'objet d'une première série de simulations. Après avoir confronté le résultat de ces calculs avec les faits expérimentaux, nous avons pu éliminer quelques étapes dont les vitesses étaient manifestement négligeables :



Par contre, la concentration des radicaux HO₂ (calculée) étant maximale au tout début de la réaction, nous avons été amené à tenir compte de leur réactivité avec le dioxyde d'azote dont la concentration devient rapidement importante :



De plus, pour des taux d'avancement de réaction importants, il devient nécessaire d'introduire le processus -15c- :



Enfin, en ce qui concerne l'étape -31b-, nous nous sommes rangés à l'avis de GOLDEN et al (9) en ne la faisant pas intervenir dans notre schéma réactionnel. Cette hypothèse ne pourra être vérifiée que lorsque nous aurons un nombre suffisant de faits expérimentaux, pour entreprendre par exemple, une étude complète de l'oxydation du méthane.

CONSTANTES DE VITESSE DU TABLEAU 5.1.

$$[M] \text{ à } 700^{\circ}\text{K} \approx 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc}$$

$$[M] \text{ à } 740^{\circ}\text{K} \approx 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc}$$

Les constantes de vitesse sont exprimées en $\text{cc.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$,
 $\circ \text{ sec}^{-1}$,
 $\circ\circ \text{ cc}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Valeurs de k pour T = 700°K

Valeurs de k pour T = 740°K

↓	↓	
1,377.10 ⁻³ °	1,244.10 ⁻² °	-1-
5,00.10 ¹¹	5,00.10 ¹¹	-2a-
1,00.10 ¹²	1,00.10 ¹²	-2b-
4,00.10 ¹²	4,00.10 ¹²	-3-
3,90.10 ⁸	5,40.10 ⁸	-4a-
5,00.10 ¹²	5,00.10 ¹²	-5b-
1,00.10 ¹³	1,00.10 ¹³	-6a-
1,00.10 ¹¹	1,00.10 ¹¹	-6b-
2,10.10 ⁹	2,92.10 ⁹	-7a-
1,97.10 ² °	7,91.10 ² °	-8a-
8,89.10 ³	2,83.10 ⁴	-9a-
5,00.10 ⁶	1,34.10 ⁷	-9c-
1,60 °	7,00 °	-10a-
6,00.10 ¹²	4,15.10 ¹²	-11a-
2,30.10 ¹²	1,48.10 ¹²	-11c-
2,40.10 ¹¹	3,00.10 ¹¹	-12a-
2,50.10 ¹¹	2,50.10 ¹¹	-12b-
9,50.10 ¹²	1,00.10 ¹³	-12c-
1,00.10 ¹²	1,00.10 ¹²	-12d-
5,00.10 ¹²	5,00.10 ¹²	-12f-
1,00.10 ¹¹	1,00.10 ¹¹	-12g-

5.2. SIMULATION DE LA REACTION LENTE D'OXYDATION DU NITROMETHANE.

Le meilleur accord entre la simulation et les faits expérimentaux, a été obtenu avec le schéma réactionnel et les valeurs numériques du tableau 5.1.

TABLEAU 5.1.

MECANISME REACTIONNEL D'OXYDATION DU NITROMETHANE
ET GRANDEURS CINETIQUES ASSOCIEES.

		k	
-1-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$6,62 \cdot 10^{14} \exp(-28500/T)$	°
-2a-	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$	$5 \cdot 10^{11}$	
-2b-	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	10^{12}	
-3-	$\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}$	$4 \cdot 10^{12}$	
-4a-	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NO}_2$	$2,4 \cdot 10^{11} \exp(-4500/T)$	
-5b-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$5 \cdot 10^{12}$	
-6a-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	10^{13}	
-6b-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	10^{11}	
-7a-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{NO}_2$	$1,3 \cdot 10^{12} \exp(-4500/T)$	
-8a-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	$2,9 \cdot 10^{13} \exp(-18000/T)$	°
-9a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$	$1,8 \cdot 10^{13} \exp(-15000/T)$	
-9c-	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HNO}_2$	$3,9 \cdot 10^{12} \exp(-9500/T)$	
-10a-	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$10^{12} \exp(-19000/T)$	°
-11a-	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2,86 \cdot 10^{18}$	°°
-11c-	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$1,1 \cdot 10^{18} \exp(800/T)$	°°
-12a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,74 \cdot 10^{13} \exp(-3000/T)$	
-12b-	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	
-12c-	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,96 \cdot 10^{13} \exp(-1000/T)$	
-12d-	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	10^{12}	
-12f-	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$5,0 \cdot 10^{12}$	
-12g-	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	10^{11}	

Valeurs de k pour T = 700°K



$1,60 \cdot 10^{11}$
 $1,60 \cdot 10^{10}$
 $7,00 \cdot 10^{13}$
 $2,50 \cdot 10^{10}$
 $2,00 \cdot 10^{10}$
 $2,00 \cdot 10^{11}$
 $2,04 \cdot 10^1$ °
 $1,14 \cdot 10^2$ °
 $1,00 \cdot 10^3$ °
 $1,80 \cdot 10^{12}$
 $1,00 \cdot 10^{13}$
 $2,00 \cdot 10^{12}$
 $8,00 \cdot 10^{11}$
 $7,50 \cdot 10^{-2}$ °
 $4,40 \cdot 10^{10}$
 $4,10 \cdot 10^4$ °
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $2,00 \cdot 10^{10}$
 $3,50 \cdot 10^{10}$
 $2,50 \cdot 10^{11}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $5,00 \cdot 10^{11}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $9,00 \cdot 10^{10}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $2,35 \cdot 10^1$ °
 $1,00 \cdot 10^7$
 $1,00 \cdot 10^4$ °
 $5,00 \cdot 10^7$
 $9,00 \cdot 10^{-2}$ °

Valeurs de k pour T = 740°K



$1,50 \cdot 10^{11}$
 $1,10 \cdot 10^{10}$
 $8,00 \cdot 10^{13}$
 $3,60 \cdot 10^{10}$
 $2,85 \cdot 10^{10}$
 $2,00 \cdot 10^{11}$
 $8,19 \cdot 10^1$ °
 $4,95 \cdot 10^2$ °
 $1,23 \cdot 10^3$ °
 $2,06 \cdot 10^{12}$
 $1,00 \cdot 10^{13}$
 $2,33 \cdot 10^{12}$
 $8,00 \cdot 10^{11}$
 $1,92 \cdot 10^{-1}$ °
 $2,70 \cdot 10^{10}$
 $1,21 \cdot 10^5$ °
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $2,33 \cdot 10^{10}$
 $2,40 \cdot 10^{10}$
 $3,00 \cdot 10^{11}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $9,50 \cdot 10^{10}$
 $1,00 \cdot 10^{12}$
 $1,20 \cdot 10^2$ °
 $1,00 \cdot 10^7$
 $1,00 \cdot 10^4$ °
 $2,50 \cdot 10^8$
 $2,90 \cdot 10^{-1}$ °

-13-

-15c-

-15e-

-16a-

-18b-

-18c-

-19a-

-19b-

-23-

-24a-

-24b-

-26b-

-27b-

-29-

-31a-

-32-

-33-

-36-

-37a-

-37b-

-40-

-44a-

-44d-

-49-

-50-

-52-

-53-

-54-

-55a-

-57-

-13-	$\text{CO} + \text{OH} (+ \text{M}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} (+ \text{M})$	voir § 5.4.1.1.	
-15c-	$\text{NO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	°°
-15e-	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$6 \cdot 10^{14} \exp(-1500/T)$	
-16a-	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	$3,16 \cdot 10^{13} \exp(-5000/T)$	
-18b-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HCO}$	$2,5 \cdot 10^{13} \exp(-5000/T)$	
-18c-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$2 \cdot 10^{11}$	
-19a-	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M}$	$7,15 \cdot 10^{17} \exp(-18000/T)$	
-19b-	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}$	$7 \cdot 10^{13} \exp(-19000/T)$	°
-23-	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$2,14 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$	
-24a-	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCO}_2 + \text{NO}$	$3,1 \cdot 10^{13} \exp(-2000/T)$	
-24b-	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}$	10^{13}	
-26b-	$\text{HCO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}_2$	$3,5 \cdot 10^{13} \exp(-2000/T)$	
-27b-	$2 \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{OH}$	$8 \cdot 10^{11}$	
-29-	$\text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$1,3 \cdot 10^{14} \exp(-15400/T)$	
-31a-	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{15} \exp(1000/T)$	°°
-32-	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^{13} \exp(-14000/T)$	°
-33-	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	10^{12}	
-36-	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$3,5 \cdot 10^{11} \exp(-2000/T)$	
-37a-	$\text{HCO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HCO}_3 + \text{M}$	$1,67 \cdot 10^{16}$	°°
-37b-	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$4,35 \cdot 10^{12} \exp(-2000/T)$	
-40-	$\text{HCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{HCO}_2 + \text{NO}_2$	10^{12}	
-44a-	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{17} \exp(-9000/T)$	
-44d-	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	10^{12}	
-49-	$\text{HCO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$3,7 \cdot 10^{11} \exp(-1000/T)$	
-50-	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	10^{12}	
-52-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HCNOOH}$	$2,5 \cdot 10^{14} \exp(-21000/T)$	°
-53-	$\text{HCNOOH} + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{HCN}(\text{OH})_2 + \text{CH}_2\text{NO}_2$	} voir § 4.4.3.1.	
-54-	$\text{HCN}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HCN} + 2 \text{OH}$		
-55a-	$\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{H}$		
-57-	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^8 \exp(-15000/T)$	°



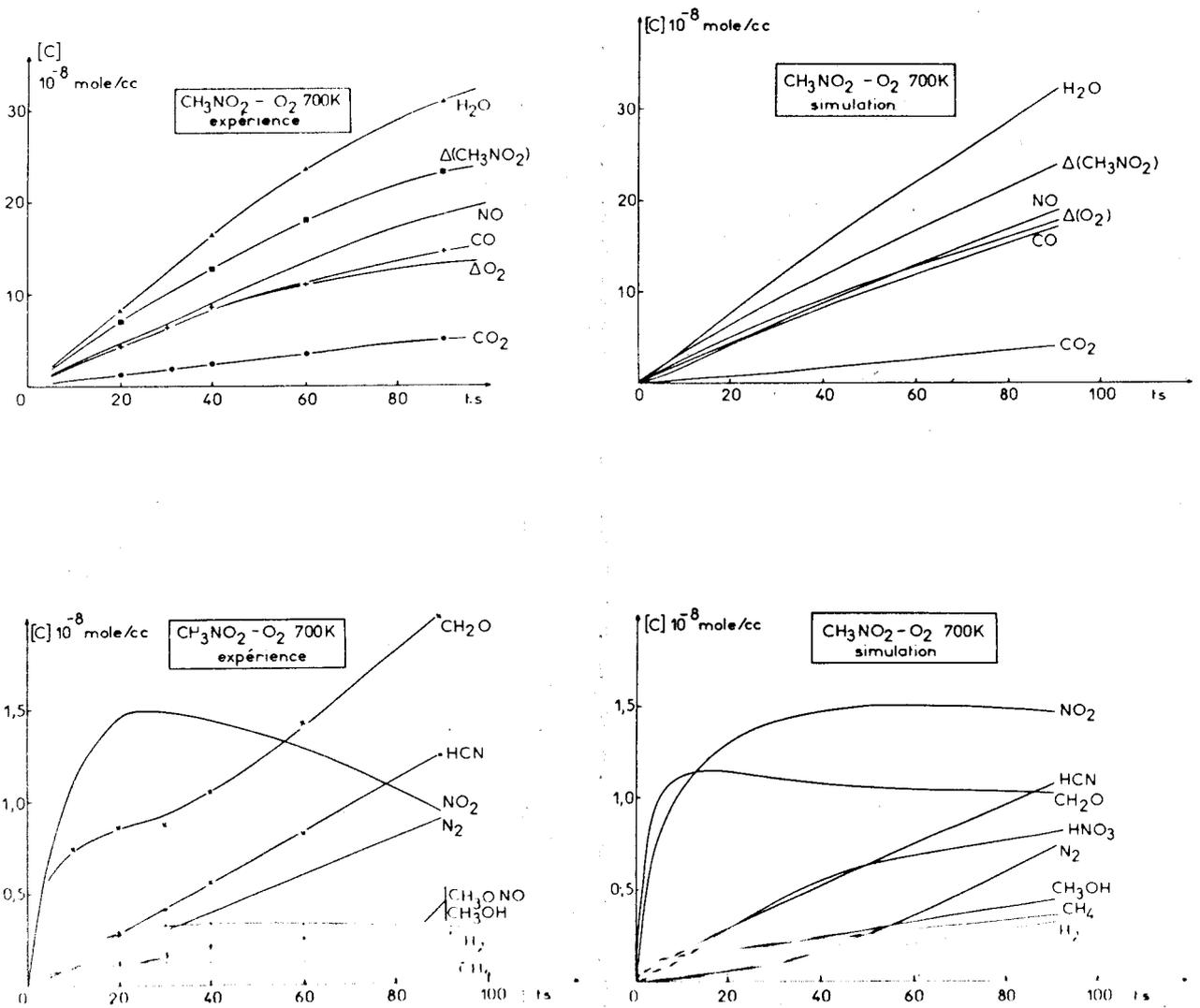


fig. 5.1.

Courbes expérimentales et simulées pour l'oxydation
du nitrométhane.

Le mécanisme simulé comprend les 51 réactions du tableau 5.1.

$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,65 \cdot 10^{-6}$ mole/cc ; $(\text{O}_2)_0 = 4,68 \cdot 10^{-7}$ mole/cc.

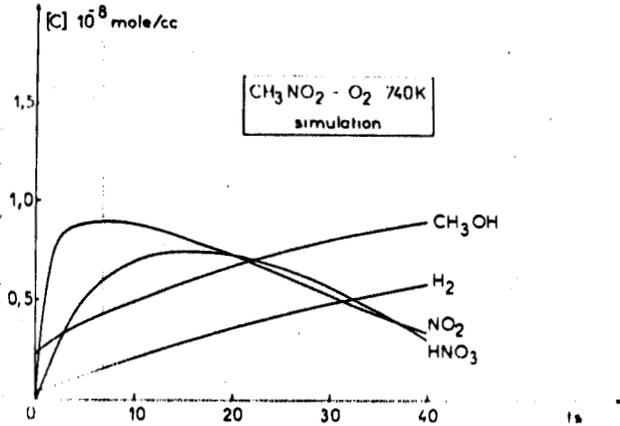
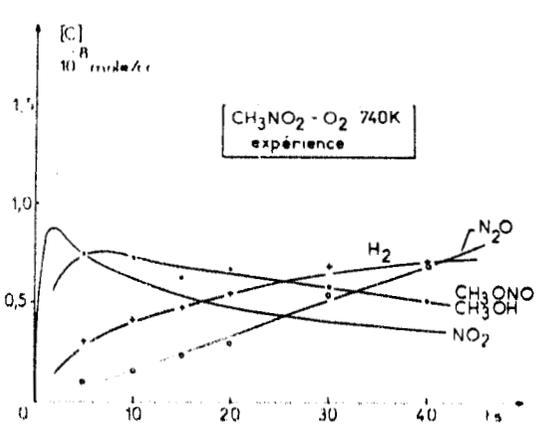
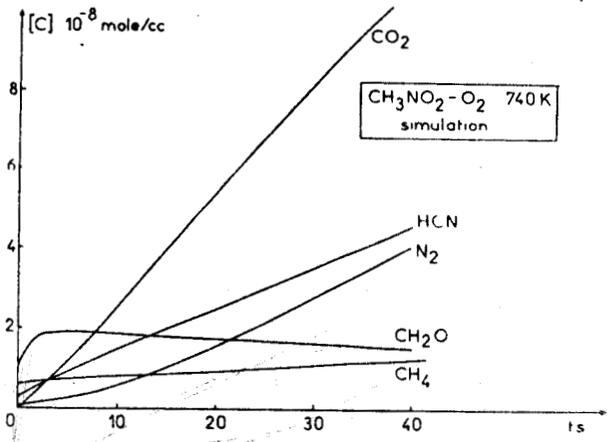
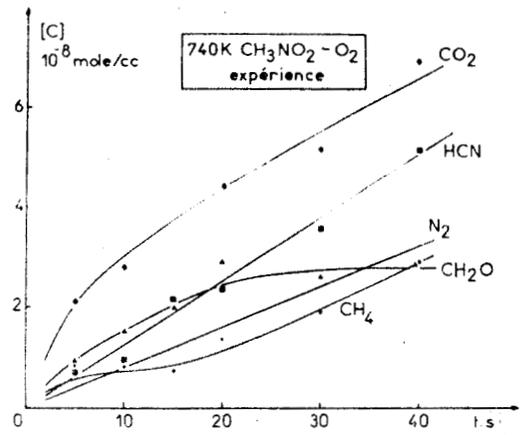
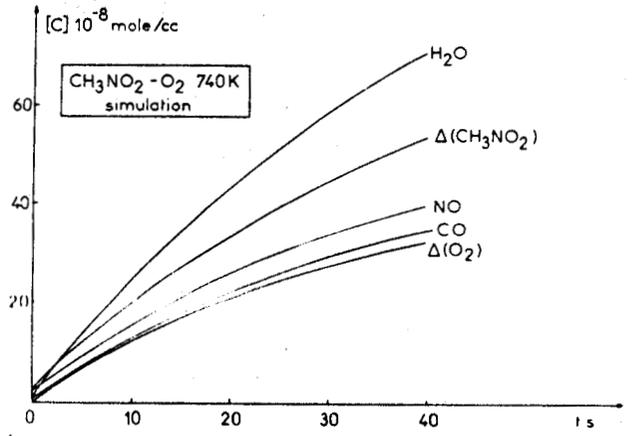
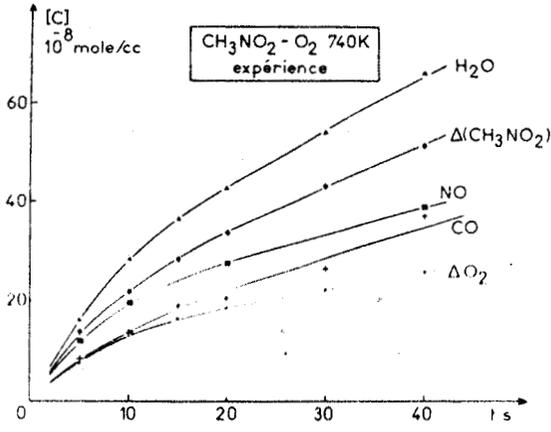


fig. 5.2.

Courbes expérimentales et simulées pour l'oxydation du nitrométhane.

Le mécanisme simulé comprend les 51 réactions du tableau 5.1.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc} ; (\text{O}_2)_0 = 3,77 \cdot 10^{-7} \text{ mole/cc}$$



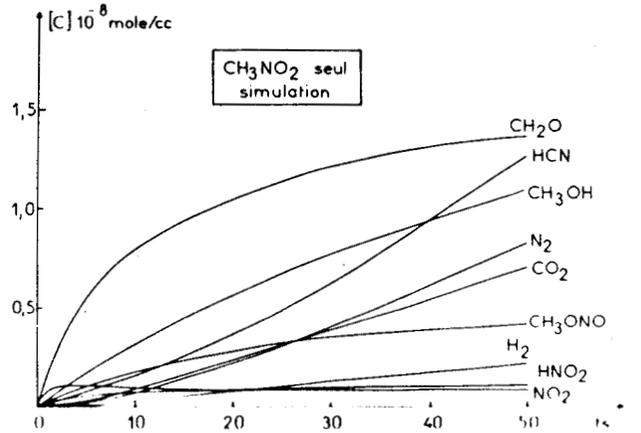
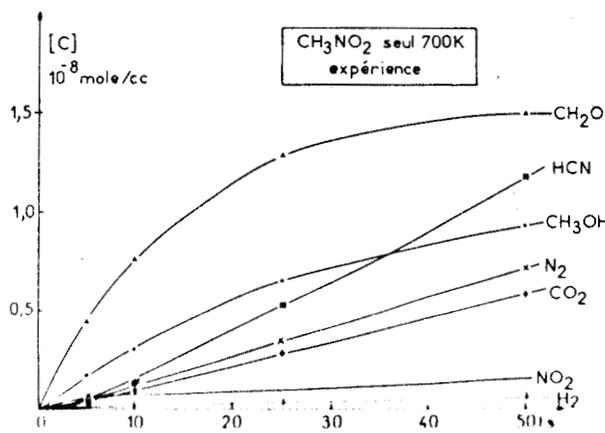
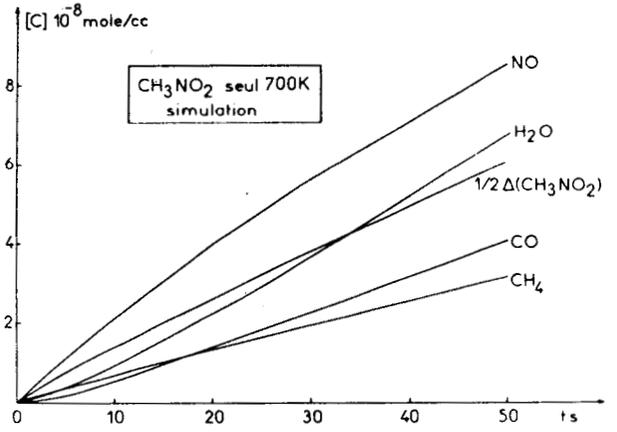
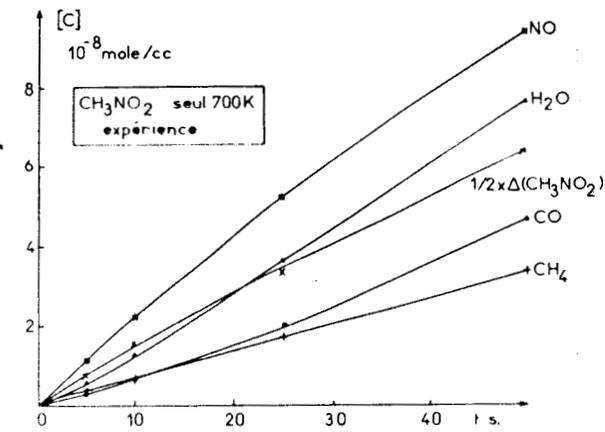


fig. 5.3.

Courbes expérimentales et simulées pour la pyrolyse du nitrométhane seul.

Le mécanisme comprend les 51 réactions du Tableau 5.1.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc} ; (\text{O}_2)_0 = 0$$



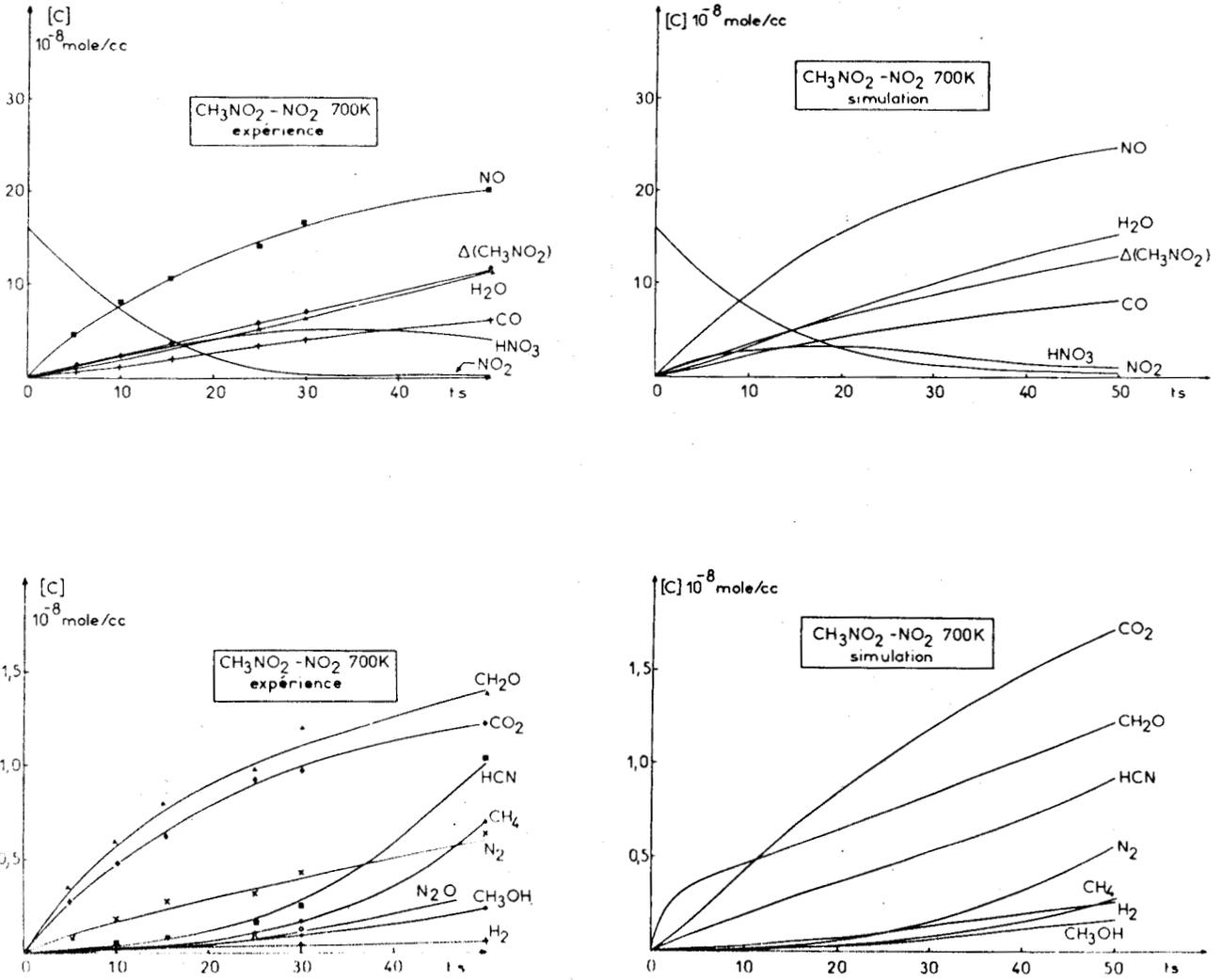


fig. 5.4.

Courbes expérimentales et simulées pour la nitration du nitrométhane.

Le mécanisme comprend les 51 réactions du tableau 5.1.

$$\begin{aligned}
 (\text{CH}_3\text{NO}_2)_0 &= 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc} ; (\text{NO}_2)_0 = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mole/cc.} \\
 (\text{O}_2)_0 &= 0.
 \end{aligned}$$



5.2.1. COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES ET SIMULEES.

Le protocole expérimental décrit au Chapitre 1, consiste tout d'abord à vaporiser le nitrométhane liquide dans le réacteur, ce dernier est alors mis en communication avec un ballon rempli d'oxygène.

Pendant un court laps de temps, CH_3NO_2 est donc pyrolysé seul (environ 1 seconde 1/2).

Afin de tenir compte de ce fait expérimental, les calculs sont effectués avec le mécanisme du tableau 5.1. en posant initialement : $[\text{O}_2] = 0$.

Puis, après 1 seconde 1/2, qu'il s'agisse des concentrations moléculaires ou radicalaires, les valeurs obtenues sont "réinjectées" dans le programme en tant que valeurs initiales d'intégration ($[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0$, $t = 0$).

Ces calculs sont confrontés aux résultats expérimentaux sur les figures 5.1 et 5.2.

Ils sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues à 700°K et 740°K, les écarts les plus notables ne concernant que les produits mineurs de la réaction.

5.3. SIMULATION DES REACTIONS LENTES DE PYROLYSE ET DE NITRATION DU NITROMETHANE.

5.3.1. PYROLYSE DU NITROMETHANE.

Des résultats nouveaux ayant été obtenus par spectrophotométrie "in situ", nous avons simulé à l'aide du mécanisme 5.1. la réaction de pyrolyse de CH_3NO_2 à 700°K.

Dans ce cas particulier, l'accord est excellent pour toutes les espèces dosées. (fig.5.3.).

La comparaison des calculs avec les mesures spectrophotométriques est plus délicate. En effet, les résultats de simulation se rapportent à des manipulations réalisées dans un réacteur en Pyrex, alors que ceux obtenus par spectrophotométrie dérivent d'expériences dans un réacteur en Silice.

Dans ce dernier cas, on constate un accroissement sensible de la vitesse de disparition du nitrométhane (voir fig. 2.25 et 2.26).

S'il n'est pas possible de confronter directement ces résultats avec la simulation, on peut néanmoins faire abstraction de la température en comparant les valeurs de la sélectivité.

La sélectivité ξ_X est définie comme le rapport de la quantité de $X_{\text{formé}}$ sur celle de nitrométhane consommée :

$$\xi_X = \frac{[X]_{\text{formé}}}{\Delta[\text{CH}_3\text{NO}_2]}$$

Ces valeurs, calculées en fonction du taux d'avancement de la réaction, sont reportées dans le tableau 5.2.

$$\tau = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{NO}_2]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]_0}$$

TABLEAU 5.2.

COMPARAISON DES SELECTIVITES EXPERIMENTALES

(déterminées par spectrophotométrie)

AVEC LES SELECTIVITES CALCULEES DE CH_2O , CH_3ONO , HNO_2 et NO_2 .

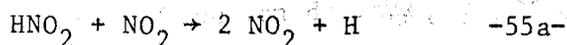
$\xi \%$	$10^2 \times \tau$	1	2	3	4	5	6
$\xi \text{ CH}_2\text{O}$	676°K	29,9	20,7	15,6	12,4	10,0	—
	696°K	35	26,2	19,8	16,4	12,2	10,8
	Simulation 700°K	36,0	26,4	20,1	16,6	14,6	11,7
$\xi \text{ CH}_3\text{ONO}$	676°K	10,9	8,2	6,7	6,0	5,6	—
	696°K	14,0	12,2	10,6	9,2	8,3	7,7
	Simulation 700°K	6,5	6,0	5,4	4,8	4,4	3,8
$\xi \text{ HNO}_2$	676°K	2,4	1,8	1,6	1,4	1,3	—
	696°K	2,5	2,5	2,5	2,4	2,3	2,2
	Simulation 700°K	4,0	2,2	1,8	1,4	1,3	1,1
$\xi \text{ NO}_2$	676°K	7,0	3,6	2,4	1,8	1,4	—
	696°K	≈ 4	2,4	1,8	1,5	1,2	1,1
	Simulation 700°K	6,2	2,2	1,6	1,1	0,9	0,8

BUS LILLE

On constate que dans l'ensemble, l'ordre de grandeur de la sélectivité déterminée expérimentalement à partir des dosages spectrophotométriques, est en accord avec les valeurs obtenues par simulation.

5.3.2. NITRATION DU NITROMETHANE.

Nous avons simulé cette réaction dans le but de tester le mécanisme de formation des radicaux H par la réaction :



Les résultats des calculs sont confrontés aux faits expérimentaux sur la figure 5.4.

La forte réactivité des atomes d'hydrogène avec le dioxyde d'azote est compensé par la vitesse importante de l'étape -55a-.

La concentration stationnaire qui en résulte explique la formation de H₂ par attaque du nitrométhane (réaction -16a-).

5.4. DISCUSSION DES RESULTATS.

5.4.1. CONSTANTES MODIFIEES PAR RAPPORT AUX SIMULATIONS PRECEDENTES.

Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et simulées a nécessité la modification d'un certain nombre de constantes de vitesse adoptées par PERCHE (4) au cours de ses travaux de simulation.

Il s'agit des 14 étapes réactionnelles regroupées dans le tableau 5.3.

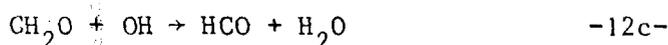
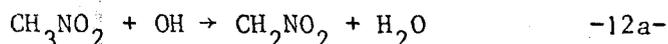
TABLEAU 5.3.
CONSTANTES DE VITESSE MODIFIEES
PAR RAPPORT AUX SIMULATIONS ANTERIEURES.

	Simulations précédentes	Présent travail
-9a- $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$	$1,80 \cdot 10^4$ à 700°K	$9,0 \cdot 10^3$ à 700°K
-9c- $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HNO}_2$	$7,00 \cdot 10^6$ à 700°K	$5,0 \cdot 10^6$ à 700°K
-10a- $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{12} \exp(-19000/T)$	$4,60 \cdot 10^{14} \exp(-22500/T)$
-11c- $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$9,50 \cdot 10^{18} \exp(-1750/T)$	$1,80 \cdot 10^{18} \exp(800/T)$
-12a- $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,10 \cdot 10^{12} \exp(-2500/T)$	$1,74 \cdot 10^{13} \exp(-3000/T)$
-12c- $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$4,30 \cdot 10^{13} \exp(-1500/T)$	$3,96 \cdot 10^{13} \exp(-1000/T)$
-12f- $\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	$5,00 \cdot 10^{12}$
-15e- $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$1,20 \cdot 10^{14}$ à 700°K	$7,0 \cdot 10^{13}$ à 700°K
-16a- $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	$7,50 \cdot 10^{12} \exp(-5000/T)$	$3,15 \cdot 10^{13} \exp(-5000/T)$

-18c-	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1,00 \cdot 10^{12}$	$2,00 \cdot 10^{11}$
-19a-	$\text{CH}_3\text{ONO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M}$	$3,80 \cdot 10^{18} \exp(-18000/T)$	$7,15 \cdot 10^{17} \exp(-18000/T)$
-23-	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$7,20 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$	$2,14 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$
-29-	$\text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$2,40 \cdot 10^5$ à 700°K	$3,60 \cdot 10^4$ à 700°K
-57-	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$ à 700°K	$9,0 \cdot 10^{-2}$ à 700°K

Les modifications les plus importantes concernent les étapes suivantes :

5.4.1.1. Réactions du nitrométhane et du formol
avec les radicaux hydroxyle.



Les valeurs antérieures (respectivement $5,9 \cdot 10^{10}$ et $5,0 \cdot 10^{12}$ cc/mole.sec) impliquaient une concentration stationnaire en radicaux hydroxyle trop grande, l'étape -13- entraînant alors une vitesse de formation de CO_2 , à 740°K , plus de 2 fois supérieures aux valeurs expérimentales.

En outre, la constante de vitesse de l'étape -13- : $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ est actuellement parfaitement cernée (4) ; elle dépend toutefois légèrement de la pression (5), (6). Ainsi, lorsque la pression totale varie de 100 à 700 Torr, k_{13} augmente de $8,5 \cdot 10^{10}$ à $1,84 \cdot 10^{11}$ cc/mole.sec ($\theta \approx 25^\circ\text{C}$) (5). Dans nos conditions expérimentales, la valeur la plus probable de k_{13} que l'on puisse actuellement adopter à 700°K , est $1,6 \cdot 10^{11}$ cc/mole.sec.

Le meilleur accord est alors fourni par la simulation en prenant :
 $k_{12a} = 1,74 \cdot 10^{13} \exp(-3000/T)$; $k_{12c} = 3,96 \cdot 10^{13} \exp(-1000/T)$ cc/mole.sec.

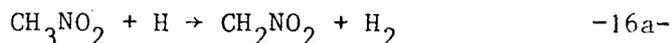
Il convient de noter qu'au cours des travaux de simulation concernant la pyrolyse de CH_3NO_2 , PERCHE (4) a montré que l'on pouvait faire varier la constante k_{12a} à condition toutefois de modifier k_{12c} dans le même sens. De plus, nos propres valeurs expérimentales fournissent un meilleur accord avec la seule détermination de k_{12a} (8) :

$$k_{12a} = 55 \pm 0,6 \cdot 10^{11} \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à } 292^\circ\text{C}$$

notre valeur étant de :

$$k_{12a} = 6 \cdot 10^8 \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à la même température.}$$

5.4.1.2. Réaction du nitrométhane avec les radicaux H.

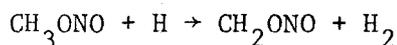


Là encore, il a fallu augmenter la constante de vitesse k_{16a} en la multipliant par un facteur voisin de 4.

On obtient :

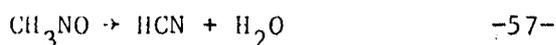
$$k_{16a} = 3,16 \cdot 10^{13} \exp(-5000/T) \quad \text{soit} \quad k_{16a} \approx 2,50 \cdot 10^{10} \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à } 700^\circ\text{K.}$$

Cette valeur est d'ailleurs tout à fait comparable à celle fournie par MOORTGAT (7) pour la réaction similaire d'attaque d'une molécule de nitrite de méthyle par un atome d'hydrogène :



qui vaut : $1,6 \cdot 10^{10}$ cc/mole.sec à 700°K .

5.4.1.3. Réaction du nitrosométhane.



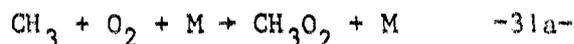
La nouvelle étape d'isomérisation des radicaux nitrométhyle -52- explique la formation initiale de l'acide cyanhydrique. Elle n'est cependant pas négligeable pour des taux d'avancement de réaction importants, du moins en ce qui concerne la pyrolyse du nitrométhane.

C'est pourquoi, il a fallu diminuer légèrement la part de la réaction -57- en prenant :

$$\begin{aligned} k_{57} &= 1,80 \cdot 10^8 \exp(-15000/T) \\ \text{soit} \\ k_{57} &= 9 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad \text{à } 700^\circ\text{K} \end{aligned}$$

5.4.2. REACTIONS PROPRES A L'OXYDATION DU NITROMETHANE.

5.4.2.1. Réaction des radicaux méthyle avec l'oxygène.



Les valeurs adoptées à 700°K et 740°K , suggèrent une énergie d'activation nulle ou faiblement négative (voisine de 2 kcal/mole).

Si l'on calcule l'expression de k_{31a} à température ambiante, on obtient :

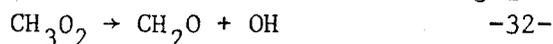
$$k_{31a} \approx 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cc}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

soit, pour $M = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc}$:

$$k_{31a} \approx 3,0 \cdot 10^{11} \text{ cc/mole} \cdot \text{sec}$$

Ce résultat est en excellent accord avec les déterminations les plus récentes (voir Tableau 4.1.).

5.4.2.2. Réaction de dismutation de CH_3O_2 .



Cette étape n'a d'importance qu'au début de la réaction. Elle est la seule, semble-t-il, susceptible d'expliquer les valeurs élevées de la sélectivité initiale de l'eau.

Son énergie d'activation élevée (28 kcal/mole) est en accord avec le mécanisme d'isomérisation radicalaire envisagé :



Nous avons réalisé des essais de simulation en supprimant l'étape -32-. Dans ces conditions, les modifications les plus importantes, sont de 2 ordres.

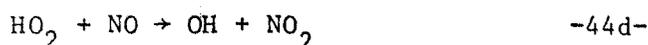
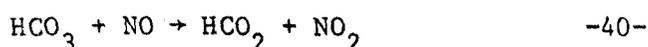
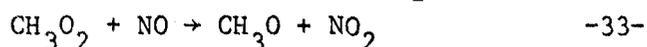
En effet, certains produits voient leur concentration diminuer :

NO , H_2O , CO (environ 15% après 10 secondes de réaction à 700°K) ; d'autres, au contraire, sont promus, en particulier NO_2 dont la sélectivité initiale calculée, passe de 59% à 90% (à 700°K).

Or, la sélectivité extrapolée à taux d'avancement nul, à partir des données expérimentales, voisine 50% (Tableau 3.5.).

Il semble, d'autre part, difficile d'envisager l'existence des réactions biradicalaires dans lesquelles interviendrait CH_3O_2 , puisque sa concentration maximale calculée (en l'absence de l'étape -32-) reste inférieure à 10^{-12} mole/cc .

5.4.2.3. Réactions des radicaux RO_2 avec le monoxyde d'azote.



Les travaux de simulation nous conduisent à adopter des valeurs identiques pour les constantes de vitesse de ces 3 étapes : 10^{12} cc/mole.sec à 700°K et 740°K .

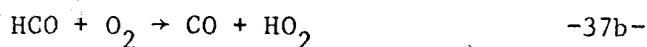
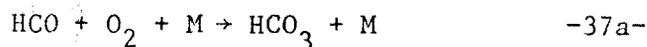
Elles expliquent en grande partie, la présence de quantités relativement importantes de dioxyde d'azote dans le milieu réactionnel.

A partir de ces résultats, il est intéressant, étant donné leur importance dans les réactions de formation du "smog photochimique", de fixer à température ambiante, une borne inférieure aux valeurs de ces 3 constantes.

Si l'on adopte 1 kcal pour l'énergie d'activation, on obtient :

$$k_{33}, k_{40} \text{ et } k_{44d} \geq 4 \cdot 10^{11} \text{ cc/mole.sec} \quad \text{à } 300^{\circ}\text{K}.$$

5.4.2.4. Réactions du radical Formyl avec l'oxygène.



Le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et simulées s'obtient en adoptant respectivement :

$$k_{37a} = 1,67 \cdot 10^{16} \text{ cc}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

et

$$k_{37b} = 4,35 \cdot 10^{12} \exp(-2000/T) \text{ cc/mole.sec}.$$

Dans nos conditions expérimentales, c'est donc l'étape -37b- qui est la réaction prépondérante entre les radicaux HCO et l'oxygène, puisqu'elle est environ 10 fois plus rapide que la réaction -37a-.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5
oooooooooooooooooooooooooooo

- 1 - J. LEGRAS
Précis d'Analyses Numériques.
DUNOD, PARIS, 1963.

- 2 - J. MONTASTIER
Thèse d'Etat, LILLE, 1973.

- 3 - G. COME
2^e Thèse, NANCY, 1968.

- 4 - A. PERCHE
Thèse d'Etat, LILLE, 1978.

- 5 - W.H. CHAN, W.M. USELMAN, J.G. CALVERT et J.H. SHAW
Chem. Phys. Lett. 45, 2, 240, 1977.

- 6 - R. OVEREND et G. PARASKEVOPOULOS
Chem. Phys. Lett. 49, 1, 109, 1977.

- 7 - G.K. MOORTGAT, F. SLEMR et P. WARNECK
Int. J. Chem. Kin. 9, 249, 1977.

- 8 - I.M. CAMPBELL et K. GOODMAN
Chem. Phys. Lett. 36, 382, 1975.

- 9 - D.M. GOLDEN, G.N. SPOKES et S.W. BENSON
Angew. Chem. Int. Ed. 12, 534, 1973.

C O N C L U S I O N

L'étude de l'oxydation du nitrométhane dans le but d'élucider les mécanismes de nitration et d'oxynitration du méthane, a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- Vérifier le caractère explosif des mélanges nitrométhane-oxygène et en préciser les limites d'explosion.

- Comparer les spectres d'absorption (Ultra-Violet et Visible) des produits purs avec ceux obtenus "in situ" au cours de la réaction lente.

- Mettre en évidence (et parfois doser) des espèces particulièrement réactives : NO_2 , HNO_2 , CH_3ONO , CH_2O . La quasi-totalité des produits stables a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un système d'échantillonnage original (Nous avons vérifié les résultats de ces dosages en montrant qu'ils étaient compatibles non seulement avec les bilans en matière, mais aussi avec les bilans des vitesses d'apparition ou de disparition des différents produits).

- Confirmer le caractère promoteur de l'oxygène grâce aux limites d'explosion d'une part et aux résultats analytiques d'autre part. Les quantités de méthane sont réduites dans le cas de l'oxydation et parmi les produits mineurs très réactifs, NO_2 atteint une concentration maximale importante alors que CH_2O est assez peu perturbé.

- Déterminer un mécanisme réactionnel simplifié à partir d'un schéma cinétique faisant intervenir l'essentiel des interactions entre les molécules et les espèces radicalaires.

- Simplifier ce schéma en ne conservant que les termes prépondérants des expressions $V_x = d(X)/dt$, (X étant une espèce moléculaire), à partir des résultats analytiques et des valeurs des paramètres cinétiques déterminés pour la pyrolyse du nitrométhane ou déduits de la littérature.

- Ajuster ces paramètres cinétiques pour obtenir par simulation sur ordinateur, le meilleur accord avec les faits expérimentaux, qu'il s'agisse de l'oxydation, de la pyrolyse ou de la nitration du nitrométhane.

L'ensemble de ces faits devrait permettre de déterminer dans un avenir proche, les mécanismes réactionnels de l'oxynitration du méthane. La simulation de cette dernière réaction autoriserait alors le calcul, à priori, des rendements en produits intermédiaires valorisables (CH_3OH et CH_2O par exemple), et le calcul des conditions paramétriques optimales pour leur obtention.

ooo00ooo