

N° d'ordre : 424

50376  
1978  
49

50376  
1978  
49

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain PERCHE

OXYNITRATION ET NITRATION DU METHANE.  
PYROLYSE EXPERIMENTALE ET SIMULEE  
DU NITROMETHANE.



Soutenu le 29 JUIN 1978, devant la Commission d'Examen

MM.	M. DELHAYE	Président
	M. LUCQUIN	Rapporteur
	H. JAMES	Rapporteur
	P. GRAY	Rapporteur
	J.C. DECHAUX	Examineur

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

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

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
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. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
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.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
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.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVRAUD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mme	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
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.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
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. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKÉ Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
Mme ZIN-JUSTIN Nicole	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 à lui exprimer ici notre profonde gratitude pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire ainsi que pour les conseils, les encouragements et l'amitié qu'il nous a toujours prodigués.

Monsieur le Professeur M. DELHAVE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, a bien voulu accepter la Présidence de notre Jury. Nous le prions d'accepter nos sincères et respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur P. GRAY, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'École de Chimie de l'Université de LEEDS a bien voulu nous honorer de sa présence et faire partie de ce Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre très respectueuse gratitude.

Monsieur H. JAMES, Directeur de Recherches au C.N.R.S., au Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures à ORLEANS nous a fait l'honneur de suivre l'avancement de nos travaux depuis plusieurs années. Nous le prions d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance et le remercions d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur J.C. DECHAUX, Maître-Assistant dans notre Université, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail, la qualité de ses conseils et de son aide, et pour sa présence dans ce Jury.

Les simulations sur ordinateur ont été réalisées au Centre Inter-universitaire de Traitement de l'Information (C.I.T.I.) de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Nous remercions très sincèrement Madame REMY, Ingénieur au C.N.R.S., dont la compétence et l'amabilité furent très précieuses.

Les simulations sur calculateurs analogiques ont été effectuées au Centre d'automatique de notre Université. Que les Professeurs VIDAL et LAURENT, grâce à qui elles ont pu être menées à bien, trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus sincères.

Une part importante de notre travail a été réalisée en équipe : que ce soit avec Monsieur A. PEREZ lors des expériences d'oxynitration et des simulations analogiques ou avec Monsieur J.C. TRICOT au cours des études sur le nitrométhane, nous avons toujours éprouvé de grandes satisfactions et nous sommes heureux de les remercier et de les assurer ici de notre amitié. Ces remerciements s'adressent également à Monsieur J. MONTASTIER avec qui nous nous sommes initiés à la recherche au Laboratoire.

Nous n'oublierons pas non plus l'aide que nous avons reçue de la part de tous nos collègues du Laboratoire ni les conseils prodigués et le matériel prêté par nos camarades des Laboratoires voisins, en particulier le Laboratoire de Physicochimie des Etats Excités et le Laboratoire de Chimie Organique I. A tous, nous exprimons notre sympathie et nos remerciements.

Enfin, notre travail eût été considérablement plus difficile sans l'assistance technique efficace fournie par M. BARTIER et Mmes CALONNE et SAINLEGER pour le tirage de cette thèse et surtout par Mme TRICOT pour la réalisation de quelques expériences, M. CLEMENT pour l'usinage de parties métalliques de notre appareillage, M. LHOYEZ pour les dessins et leur reproduction et M. MAILLE pour la réalisation de pièces délicates en Pyrex soufflé. Nous les remercions tous bien sincèrement.

## S O M M A I R E

INTRODUCTION	p. 1.
CHAPITRE 1 : METHODE EXPERIMENTALE	p. 4.
1.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL	p. 4.
1.2. METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION	p. 5.
1.3. ANALYSES QUANTITATIVES	p. 7.
1.4. PRODUITS UTILISES	p. 14.
CHAPITRE 2 : OXYNITRATION ET NITRATION DU METHANE	p. 16.
2.1. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE	p. 16.
2.2. OXYNITRATION DU METHANE	p. 18.
2.3. NITRATION DU METHANE	p. 21.
2.4. DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION $\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HNO}_2$	p. 28.
CHAPITRE 3 : PYROLYSE DU NITROMETHANE SEUL	p. 35.
3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p. 35.
3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	p. 44.
CHAPITRE 4 : INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA PYROLYSE DU NITROMETHANE	p. 55.
4.1. ADDITIONS DE MONOXYDE D'AZOTE	p. 55.
4.2. ADDITIONS DE DIOXYDE D'AZOTE	p. 56.
4.3. ADDITIONS DE FORMALDEHYDE	p. 61.
4.4. ADDITIONS D OXYDE NITREUX	p. 62.
4.5. ADDITONS DE GAZ INERTES	p. 62.
4.6. ADDITIONS D'OXYGENE	p. 62.
4.7. CONCLUSION	p. 69.

CHAPITRE 5 : DETERMINATION D'UN MECANISME REACTIONNEL SIMPLIFIE POUR LA PYROLYSE DU NITROMETHANE. ORDRE DE GRANDEUR DES CONSTANTES DE VITESSE	p. 73.
5.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETAPES REACTIONNELLES	p. 74.
5.2. SIMPLIFICATION DU MECANISME	p. 100.
5.3. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES D'UN SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE	p. 117.
5.4. CONCLUSION	p. 125.
CHAPITRE 6 : SIMULATION SUR ORDINATEUR DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DU NITROMETHANE	p. 134.
6.1. UTILISATION DU PROGRAMME, HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES	p. 134.
6.2. SIMULATION DE LA REACTION LENTE ET DE L'INFLUENCE D'ADDITIFS A 700°K	p. 140.
6.3. SIMULATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE LIMITE D'EXPLOSION	p. 145.
6.4. EXPLOITATION DES CALCULS POUR LA DETERMINATION DE CONSTANTES DE VITESSE DE REACTIONS NE FIGURANT PAS DANS LE SCHEMA SIMPLIFIE	p. 158.
CONCLUSION GENERALE	p. 164.

## I N T R O D U C T I O N

La consommation de gaz naturel se situe aux alentours de 1.400 Milliards de mètres cubes par an, les réserves étant actuellement estimées à 70.000 Milliards de  $m^3$  (1). Loin de diminuer à mesure que la consommation augmente, les évaluations de ces réserves vont au contraire en croissant, de sorte que l'on ne peut pas prévoir l'époque où cette source d'énergie fera défaut. L'intérêt des recherches d'utilisations nouvelles du méthane, principal constituant des gaz naturels, reste donc d'actualité.

Si sa principale utilisation reste la combustion industrielle ou domestique, on s'oriente de plus en plus vers sa valorisation chimique:

- La pyrolyse du méthane permet d'obtenir soit de l'acétylène (à  $1500^{\circ}C$ ), soit du carbon black (à  $900^{\circ}C$ ).

- L'halogénéation conduit à des produits divers, solvants, anesthésiques et liquides frigorigènes.

- L'oxydation partielle par l'air ou l'oxygène, enfin, est certainement la réaction qui présente le plus d'intérêt :

- En présence de vapeur d'eau pour aboutir au mélange  $CO + H_2$ , à l'origine de nombreuses synthèses.

- En présence d'ammoniac, on forme du cyanure d'hydrogène, lui même utilisé à la fabrication de matières plastiques.

- Sans additif, l'oxydation ménagée conduit également à la formation du mélange  $CO + H_2$ , mais, réalisée dans des conditions plus douces, elle peut fournir directement du méthanol et du formol.

L'un des buts recherchés depuis plusieurs années au Laboratoire étant la valorisation des hydrocarbures par oxydation ménagée, soit en recyclant les matières plastiques (2), soit en utilisant le méthane comme matière première (3), nous nous sommes posés la question de savoir si une exploitation industrielle de l'oxydation ménagée du méthane était envisageable.

Dans le cas de la réaction avec l'oxygène ou l'air, la réponse est plutôt négative, les rendements étant faibles et surtout la cinétique trop lente. La présence d'un catalyseur est donc nécessaire, les oxydes d'azote semblant les promoteurs les plus appropriés.

En fait, la complexité des phénomènes observés au cours de l'oxy-nitration nous a conduit à envisager un milieu réactionnel plus simple et c'est ainsi que nous avons abordé la nitration du méthane.

Là encore, les difficultés d'analyse ont fait que nous avons envisagé un processus moins complexe bien que faisant intervenir les mêmes molécules et les mêmes intermédiaires, la pyrolyse du nitrométhane.

Cette étude représente l'essentiel de notre travail, son but étant de déterminer et de tester un mécanisme aussi représentatif que possible de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

Elle comprend une approche phénoménologique et analytique de la décomposition du nitrométhane entre 400 et 500°C seul (chapitre 3) et en présence d'additifs variés,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  (chapitre 4).

L'examen de la littérature et l'observation des faits expérimentaux permet la détermination d'un schéma réactionnel comportant un nombre limité d'étapes et l'estimation de leurs paramètres cinétiques (chapitre 5).

Ce mécanisme est enfin simulé à l'aide d'un ordinateur, et les résultats confrontés aux expériences dans un très vaste domaine paramétrique, pour le nitrométhane seul ou en présence d'additifs (chapitre 6).

REFERENCES DE L'INTRODUCTION :

- (1) - ULLMANS Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, WEINHEIM,  
t.11, 1976.
- (2) - SAVINEAU G. Thèse de troisième Cycle, LILLE, 1977.
- (3) - MERIAUX B., VANDEVELDE M.C. et LUCQUIN M. Bull. Soc. Chim., 3846, 1970.
- MERIAUX B. Thèse de troisième Cycle, LILLE, 1975.
  - ANTONIK S. Bull. Soc. Chim., 3296, 1973.
  - PELINI N. Thèse de troisième Cycle, LILLE, 1974.
  - MERIAUX B., ANTONIK S. et LUCQUIN M., Information Chimie, sous presse.
  - MERIAUX B., ANTONIK S. et LUCQUIN M., Bull. Soc. Chim., sous presse.

## CHAPITRE I

### 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 et des dispositifs de mesure de leurs pressions.

##### 1.1.1.-LE REACTEUR.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur cylindrique en "Pyrex" ou en silice d'un volume de 330 cc., dont le rapport surface sur 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  $1^\circ\text{C}$ .

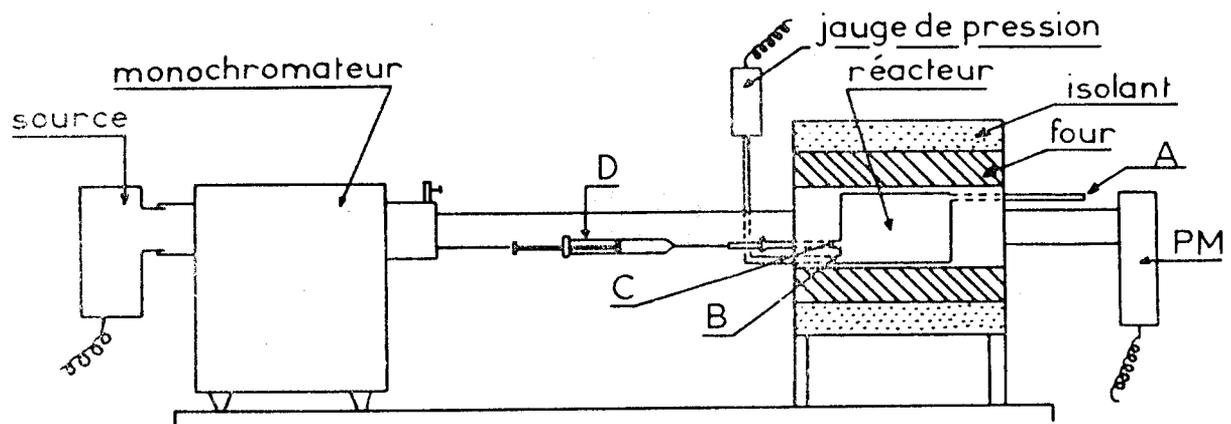


FIGURE 1.1. Représentation schématique du dispositif expérimental.

- A- Introduction du microthermocouple.
- B- Introduction et évacuation des gaz.
- C- Introduction des liquides ou prélèvement d'échantillons gazeux à l'aide d'une seringue D.

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

- le passage d'un couple thermo-électrique,
- l'introduction et l'évacuation des gaz,
- la vaporisation des liquides à travers un septum.

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 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 de trois paramètres, la pression, la température et l'effet lumineux au cours de la réaction.

##### 1.2.1.-MESURE DE LA PRESSION.

Le changement de stoechiométrie 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 variation de la pression (1 mV. correspond à 18,8 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 (figure 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 thermique, (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, tant des mesures physiques qu'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 réactif, se produise.

### 1.2.3.-EMISSION ET ABSORPTION DE LUMIERE.

L'émission lumineuse de la réaction est transformée en courant électrique par un photomultiplicateur RCA 1P 21 placé dans l'axe du réacteur (figure 1.1., PM). La photocathode est une couche bi-alcaline (K-Cs-Sb) dont la réponse spectrale s'étend approximativement de 3000 à 7000 Å avec un maximum à 4000 Å.

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.

Ce dispositif permet également de mesurer l'intensité lumineuse fournie par une source placée devant un monochromateur, et de suivre ainsi, spectrophotométriquement, l'évolution de toute espèce chimique absorbant à une longueur d'onde donnée, (4). Le dioxyde d'azote présentant un spectre d'absorption électronique caractérisé par un grand nombre de raies dans le domaine visible, nous avons utilisé cette méthode pour détecter  $\text{NO}_2$  et choisi la longueur d'onde  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  pour laquelle le coefficient d'absorption est pratiquement maximum (5), et vaut  $3,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$  à  $470^\circ\text{C}$ .

La loi de BEER-LAMBERT,  $\log(I^0/I) = \epsilon \cdot (\text{NO}_2) \cdot l$ , où  $I$  et  $I^0$  sont les intensités lumineuses transmises respectivement en présence et en absence de dioxyde d'azote et  $l$  la longueur du réacteur, s'applique pourvu que la pression partielle du dioxyde d'azote ne dépasse pas 60 torr. La détermination est encore possible pour des concentrations supérieures, mais la précision des mesures décroît rapidement.

### 1.3.-ANALYSES QUANTITATIVES.

A l'exception de la détermination 'in situ' de la concentration du dioxyde d'azote, et de quelques rares mesures pH métriques du nombre de moles d'acide nitrique, les analyses des produits formés et des réactifs se sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse chromatographique ne peut être menée à bien que si le dispositif de piégeage fournit des résultats reproductibles et permet l'analyse de tous les produits de la réaction.

#### 1.3.1.-TECHNIQUE DE PIEGEAGE.

Le problème posé par le prélèvement d'un échantillon représentatif est souvent difficile à résoudre de façon satisfaisante. L'éventail des propriétés physiques des produits présents dans le réacteur est en effet tel que l'on n'obtient généralement qu'une fraction des produits du milieu réactionnel. La plupart des méthodes dérivent de celle décrite par GUERIN (6) : Par pompage à travers une éprouvette refroidie dans l'azote liquide, on extrait les seuls produits "condensables", alors que par détente et recompression à température ambiante, on ne prélève que les composés gazeux dans ces conditions. D'autres solutions plus élaborées ont été envisagées, il s'agit par exemple d'une détente dans un volume grand vis à vis du réacteur à travers plusieurs pièges en série, refroidis à des températures différentes. Il est également possible de "balayer" les produits de réaction par un courant de gaz inerte dans une éprouvette refroidie dans de l'azote liquide. Lors de l'utilisation de ces deux dernières méthodes, si le mélange gazeux est riche en produits à hauts points d'ébullition, les résultats obtenus risquent d'être faussés du fait des condensations possibles sur les parois non chauffées des liaisons entre le réacteur et les éprouvettes de piégeage.

Le dispositif de piégeage que nous avons utilisé consiste en une détente brusque dans une éprouvette refroidie. Cette technique simple donne

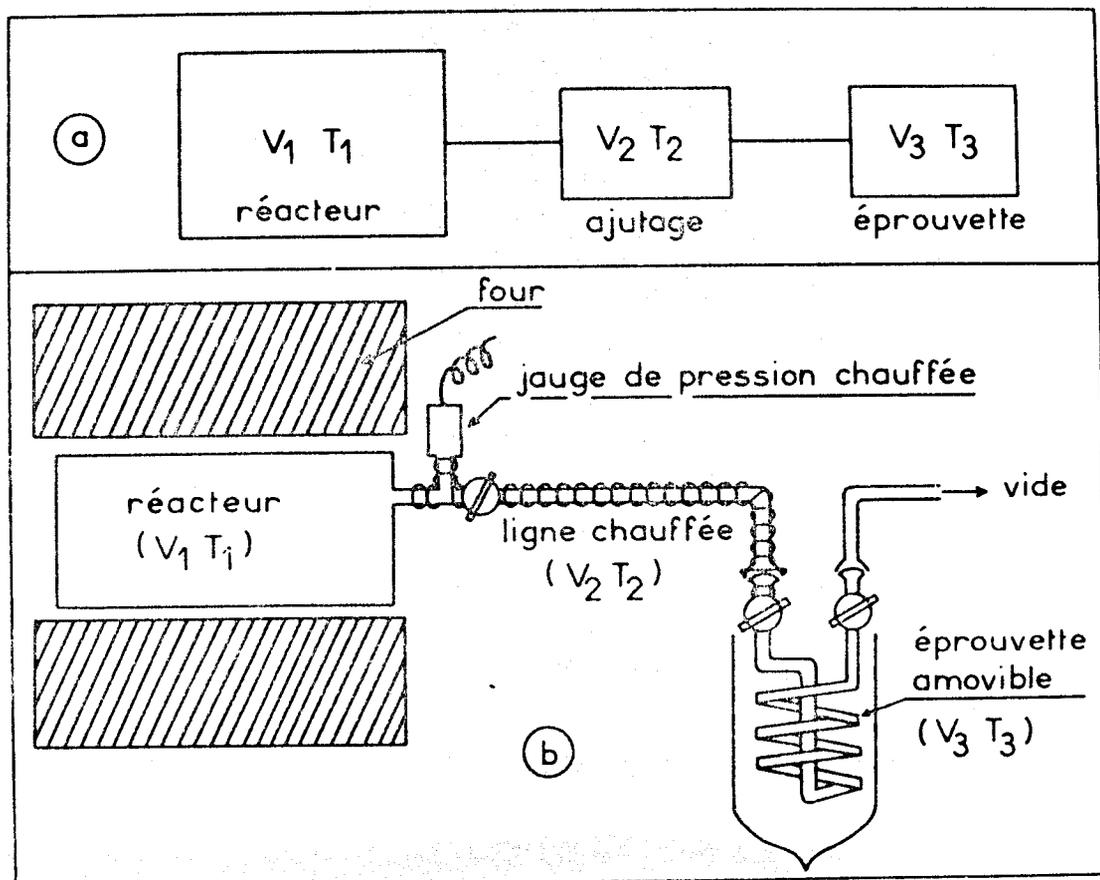


FIGURE 1.2. Système de piégeage par détente brusque du réacteur dans une éprouvette amovible refroidie, à travers une ligne chauffée à  $120^{\circ}\text{C}$ .

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. (8) .

#### 1.3.1.1. Système de piégeage.

Il est schématisé sur la figure 1.2.,a :

Le réacteur de volume  $V_1$  (porté à la température  $T_1$ ), isolé quand la réaction se produit, est brusquement mis en communication avec l'éprouvette amovible de volume  $V_3$ , refroidie à la température  $T_3$  par l'intermédiaire d'une ligne chauffée à la température  $T_2$  (volume  $V_2$ ), un vide poussé ayant été préalablement réalisé dans  $V_2$  et  $V_3$ .

La figure 1.2.b. donne une vue plus détaillée du dispositif expérimental, la jauge chauffée servant à mesurer la pression dans le réacteur. Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  sont respectivement de 330 et 15,8 cc. et les températures  $T_1$ ,  $T_2$ , et  $T_3$  430, 120 et  $-196^\circ\text{C}$ . Deux éprouvettes amovibles ont été utilisées, l'une en "Pyrex" ( $V_3 = 18,9$  cc.) l'autre en acier inoxydable ( $V_3' = 12,1$  cc.), cette dernière permettant l'utilisation de pressions de gaz vecteur importantes lors de l'analyse chromatographique.

Le mode d'injection dans le chromatographe est décrit au §1.3.2.

#### 1.3.1.2. Résultats obtenus lors de la pyrolyse du nitrométhane.

Lors du piégeage effectué au cours de la pyrolyse du nitrométhane, la condensation de la quasi totalité des produits à hauts points d'ébullition ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , ...) semblait prévisible. Les résultats obtenus ont montré que la pression dans  $V_1$  après détente était manifestement trop importante pour résulter de la seule présence des produits gazeux à la température de l'azote liquide ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ). Il fallait donc admettre qu'une part non négligeable des produits "condensables" à la température de l'azote liquide se trouvait encore dans le réacteur après la détente.

Pour tester la validité de cette hypothèse, nous avons réalisé un certain nombre de mesures à partir de mélanges connus non réactifs.

#### 1.3.1.3. Résultats obtenus au cours du piégeage de mélanges artificiels inertes.

1) Mélange  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons introduit les cinq premiers constituants dans le réacteur à  $430^\circ\text{C}$  et injecté à la seringue des quantités variables d'eau, puis détendu ce mélange pendant quelques secondes dans  $V_3$ .

L'échantillon a été analysé grâce à une colonne de Tamis moléculaire 5A sur laquelle l'eau ne peut être dosée. Les résultats reportés dans le tableau 1.1. où F.P. représente la fraction piégée, c'est à dire le nombre de moles n présentes après la détente dans  $V_3$  divisé par le nombre de moles N initialement dans le réacteur  $V_1$ , montrent que tous les produits semblent prélevés de façon identique en dépit des importantes différences présentées par leurs propriétés physiques. On constate également que les quantités piégées sont des fonctions croissantes des pourcentages d'eau présents dans le réacteur.

TABLEAU 1.1. Piégeage de mélanges artificiels  $H_2, N_2, NO, CH_4, CO, H_2O$ .  
La fraction piégée expérimentale F.P. est indépendante de la nature des produits.

% $H_2O$ , moles.	$P_r/P_t$	F.P. $H_2$	F.P. $N_2$	F.P. NO	F.P. $CH_4$	F.P. CO	$(1 - 1,085 \cdot (P_r/P_t))$
86,6	0,303	0,71	0,81	0,79	0,79	0,81	0,779
80,3	0,284	0,62	0,61	0,66	0,62	0,65	0,692
52,7	0,470	0,48	0,49	0,49	0,48	0,49	0,490

$P_r$  = pression résiduelle après détente

$P_t$  = pression avant détente

2) Mélange  $CH_4, CO_2, N_2O, H_2O$ .

L'analyse de ces quatre produits s'effectue sur la même colonne (Porapak Q). Elle conduit aux résultats du tableau 1.2.

TABLEAU 1.2. Piégeage de mélanges artificiels  $CH_4, CO_2, N_2O, H_2O$ .  
La fraction piégée expérimentale F.P. est indépendante de la nature des produits.

% $H_2O$ , moles	$P_r/P_t$	F.P. $CH_4$	F.P. $CO_2$	F.P. $N_2O$	F.P. $H_2O$	$(1 - 1,085 \cdot (P_r/P_t))$
87,6	0,0737	0,91	0,90	0,94	0,92	0,920
79	0,119	0,87	0,86	0,90	0,85	0,871
65	0,188	0,80	0,81	0,79	0,79	0,796
50	0,1233	0,77	0,73	0,74	0,73	0,747
0	0,384	0,58	0,57	0,58		0,583

De même que lors des expériences qui précèdent, tous les produits prélevés le sont dans des proportions identiques.

Dans ces conditions, on peut exprimer la fraction piégée, identique pour chaque composé, par :

F.P. =  $\Sigma n_i / \Sigma N_i$  ; or, on peut également écrire :

$$\Sigma N_i = \Sigma n_i + (P_r/R) \cdot (V_1/T_1 + V_2/T_2) ;$$

où  $P_r$  est la pression résiduelle après piégeage et  $R$  la constante des gaz parfaits.

En remarquant que :

$\Sigma N_i = (P_t \cdot V_1 / R \cdot T_1)$ ,  $P_t$  étant la pression dans le réacteur avant détente, il vient :

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

soit dans nos conditions expérimentales :

$$F.P. = 1 - 1,085 \cdot (P_r/P_t) \quad (1.I)$$

On peut constater dans les tableaux 1.1. et 1.2. que l'accord entre les valeurs numériques expérimentales des fractions piégées et celles calculées grâce à l'expression (1.I) est assez bon, ce qui confirme nos calculs. L'interprétation des phénomènes observés nous semble trop délicate pour que nous nous hasardions à émettre une hypothèse, et nous nous contenterons donc d'utiliser par la suite ce phénomène.

#### 1.3.1.4. Application à la pyrolyse du nitrométhane.

Les valeurs des F.P. calculées d'après la relation 1.I. sont respectivement de 0,852 et 0,880 lorsque l'analyse est effectuée sur tamis moléculaire 5A ou sur Porapak Q, cette différence n'étant évidemment due qu'à l'utilisation de deux éprouvettes distinctes.

En utilisant ces valeurs, on obtient les  $N_i$  reportés dans le tableau 1.3. pour lesquels les bilans atomiques sont satisfaisants.

TABLEAU 1.3. Dosages et bilans atomiques au cours de la pyrolyse du nitrométhane,  $(CH_3NO_2)^0 = 554 \cdot 10^{-6}$  moles, 430°C, 1 mn. de réaction. Concentrations en  $10^{-6}$  moles.

Tamis moléculaire 5A, F.P. = 0,852						Porapak Q, F.P. = 0,880								
i	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	HCN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
$n_i$	0,34	3,6	35,5	11	19,5	2,8	2,2	0,17	0,16	45	5,6	5,6	3,4	431
$N_i$	0,40	4,3	41,7	12,9	22,9	3,2	2,5	0,18	0,17	51	6,4	6,4	3,9	490

Bilans atomiques :  $\Sigma C = 546,1$  ;  $\Sigma N = 551,7$  ;  $\Sigma O/2 = 557,5$  ;  $\Sigma H/3 = 553,8$  .

Lors de la pyrolyse de  $554 \cdot 10^{-6}$  moles de nitrométhane à  $430^{\circ}\text{C}$ , d'autres essais ont été réalisés afin de connaître l'influence de la température de piégeage  $T_3$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.4.

TABLEAU 1.4. Influence de la température de piégeage  $T_3$  sur les valeurs des  $N_i$  ( $10^{-6}$  moles).

Sur Tamis moléculaire 5A :

$T_3$ , °K	F.P.	$N_i$				
		$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	NO	$\text{CH}_4$	CO
77	0,852	0,40	4,3	41,7	12,9	22,9
177	0,520	0,39	3,9	37,0	12,2	22,1
227	0,435	0,39	4,5	40,0	11,8	24,0
247	0,404	0,38	2,9	42,6	12,9	21,5
265	0,380	0,33	2,9	40,1	10,9	20,9
298	0,270	0,33	1,9	41,8	10,3	18,4

Sur Porapak Q :

$T_3$ , °K	F.P.	$N_i$								
		$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{O}$	HCN	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
77	0,880	3,18	2,5	0,18	0,17	51	6,4	6,4	3,9	490
177	0,602	3,70	2,9	0,18	0,20	51	6,4	5,6	3,7	500
227	0,557	3,2	2,1	0,20	0,19	50,5	6,2	6,6	3,6	505
247	0,436	3,1	2,2	0,19	0,19	50	6,5	6,5	3,6	508

On constate que la valeur de la fraction piégée diminue régulièrement sans pour autant modifier de façon significative les valeurs des  $N_i$  par rapport aux valeurs obtenues à la température de l'azote liquide, du moins pour des températures  $T_3$  inférieures à  $247^{\circ}\text{K}$ . Quand  $T_3$  se rapproche de la température ambiante, les  $N_i$  calculés sont un peu inférieurs à ce qu'ils devraient être pour les quatre produits les plus volatils, l'hydrogène, l'azote, le monoxyde de carbone et le méthane. Il faut toutefois remarquer que si l'on détendait un mélange de ces quatre produits seuls dans une éprouvette à la température ambiante, la fraction piégée serait beaucoup plus faible (0,074 au lieu de 0,270) que celle mesurée dans nos conditions expérimentales. La présence d'autres produits condensables à  $25^{\circ}\text{C}$  modifie donc de façon très spectaculaire la fraction piégée.

1.3.1.5. Influence de la durée du piégeage  $\tau$ .

Pour terminer cette étude, nous avons fait varier la durée du piégeage définie comme le temps pendant lequel les volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  sont en communication.

Le tableau 1.5. montre que la fraction piégée varie effectivement avec la durée du piégeage  $\tau$ ; après un temps suffisamment long, on constate que la presque totalité des produits "condensables" se retrouve dans le piège alors qu'au contraire, la fraction piégée des produits volatils décroît de façon continue.

TABLEAU 1.5. Piégeage de mélanges artificiels  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ .  
Evolution de la fraction piégée en fonction de la durée du piégeage  $\tau$ .

Durée du piégeage $\tau$ , s.	3	5	25	40	60	300	3600
F.P. $\text{CH}_4$	0,64	0,65	0,64	0,64	0,63	0,52	0,40
F.P. $\text{CO}_2$	0,64	0,65	0,67	0,70	0,71	0,81	0,97
F.P. $\text{N}_2\text{O}$	0,64	0,64	0,66	0,68	0,70	0,79	0,94

Il résulte des faits expérimentaux présentés sur le tableau précédent que les fractions piégées sont indépendantes de la nature de la molécule pour des durées de piégeage relativement courtes, et qu'en standardisant  $\tau$  à une valeur constante de l'ordre de quelques secondes, on obtiendra une reproductibilité satisfaisante.

La technique de piégeage que nous avons mise au point, permet donc l'analyse de tous les constituants d'un mélange réactif, indépendamment de leurs caractéristiques physiques.

1.3.2.-ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.

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 oeuvre de pressions élevées

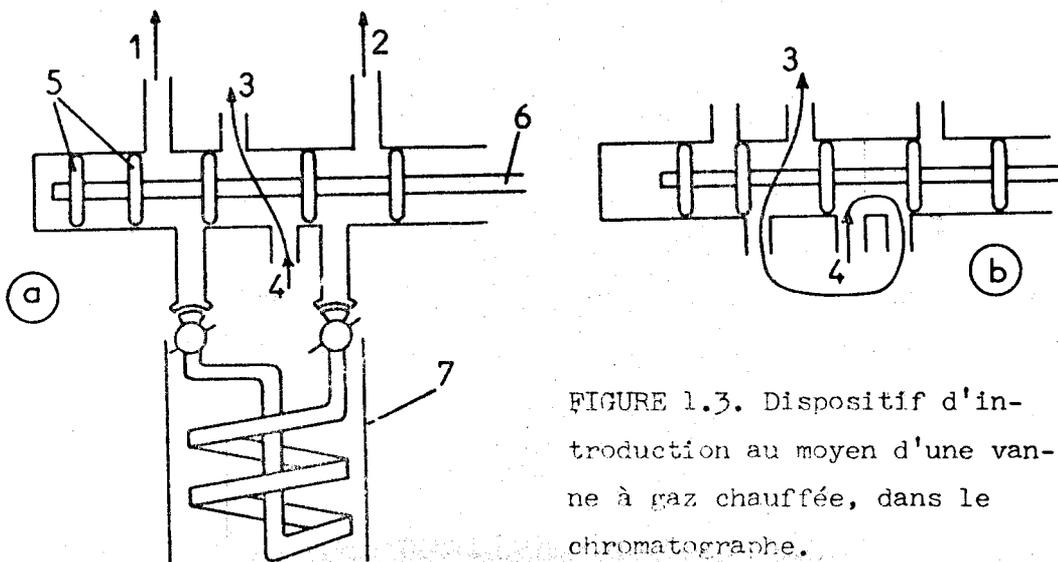


FIGURE 1.3. Dispositif d'introduction au moyen d'une vanne à gaz chauffée, dans le chromatographe.

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.

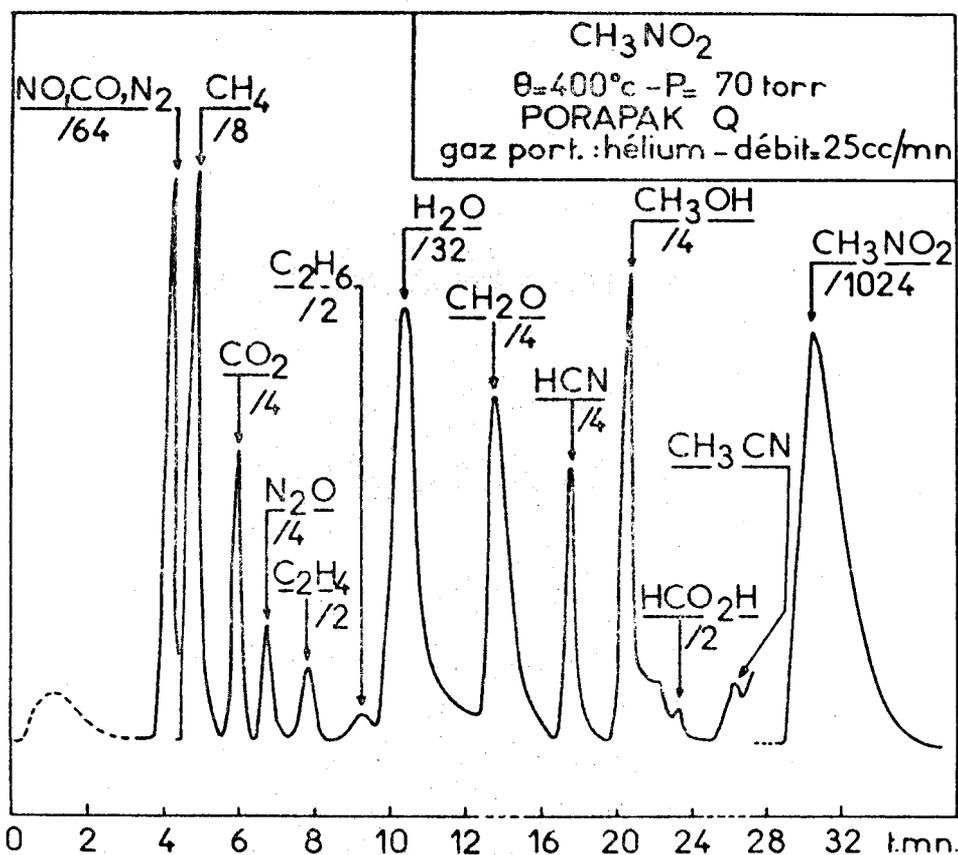


FIGURE 1.4. Chromatogramme type sur Porapak Q.

BHS  
LILLE

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 figure 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 vecteur (débit 25 cc. par minute), et en maintenant sa température à 50°C, cette colonne nous a permis de doser et de séparer successivement H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub>, et CO. Bien que ces conditions d'utilisation soient celles préconisées par CRAWFORTH et WADDINGTON (7), 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 140 et 100°C, et le diamètre de la colonne 1/8 de pouce.

- Un chromatographe VARIAN 2860-10 également à catharomètre, muni de deux colonnes de Porapak Q en parallèles. Ces colonnes de 3,60 m. de long et 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. par minute.

Une programmation de la température du four a permis de réduire la durée d'un chromatogramme à 40 mn. (figure 1.4.) et d'analyser 12 produits. Elle consistait à maintenir la température constante à 100°C pendant 12 mn. puis à la faire croître jusqu'à 190°C à raison de 6°C par minute.

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.

Ces deux chromatogrammes nous permettent de doser au total 16 produits en fonction du temps.

#### 1.4.-PRODUITS UTILISES.

Le nitrométhane provenant de la société PROLABO est distillé et conservé en présence de chlorure de calcium.

Les gaz proviennent de la société l'AIR LIQUIDE :

Le méthane à 99,9 % de pureté est utilisé sans traitement préalable.

L'oxygène également à 99,9 % de pureté est purifié par passage dans un piège refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

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 de l'anhydride phosphorique.

Le monoxyde d'azote à 99,9 % contient des traces d'azote.

Après purification, la présence de traces de corps étrangers est détectée par chromatographie ce qui permet d'éventuelles corrections lors des dosages.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1.

- 1 - MALLARD et LE CHATELIER Ann. des Mines 4, 274, 1883.
- 2 - SAWERYSYN J.P. Thèse d'Etat, LILLE, 1974.
- 3 - LUCQUIN M. J. Chim. Phys. 55, 827, 1958.
- 4 - FREJACQUES C. Thèse d'Etat, PARIS, 1953.
- 5 - HALL T.C. Jr et BLACET F.E. J. Chem. Phys. 20, 11, 1952.
- 6 - GUERIN H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz  
MASSON Ed. PARIS, 1952.
- 7 - CRAWFORTH C.G. et WADDINGTON D.J. J. Gas. Chrom. 6, 103, 1968.
- 8 - PERCHE A., TRICOT J.C., et LUCQUIN M. Bull. Soc. Chim. 53, 1978.

## CHAPITRE 2

### OXYNITRATION ET NITRATION DU METHANE.

L'exploitation de l'oxydation ménagée du méthane dans le but de fabriquer industriellement du méthanol ou du formol se heurte à de nombreuses difficultés : tout d'abord, le mécanisme de la réaction est en chaînes ramifiées à ramification indirecte (1) et de ce fait, la réaction ne démarre qu'après un temps relativement long pendant lequel apparemment rien ne se produit. D'autre part, les rendements maxima en produits intermédiaires sont toujours très faibles et les conditions optimales de leur formation ne semblent guère favorables : pour éviter leur décomposition, la réaction doit être effectuée à basse température dans des conditions paramétriques pour lesquelles la période d'induction est très longue. Pour pallier cet inconvénient, les chercheurs ont essayé de réduire cette période d'induction en introduisant un additif qui augmenterait simultanément la vitesse de l'étape d'initiation et le rendement en composés intermédiaires. Les initiateurs les plus utilisés sont d'une part des halogènes ou des composés halogénés (2) d'autre part les oxydes d'azote et leurs dérivés. C'est avec ces derniers que les résultats les plus encourageants ont été obtenus et c'est pour cette raison que nous avons étudié à notre tour l'influence du dioxyde d'azote sur l'oxydation du méthane.

Nous avons pu alors bénéficier de la grande expérience acquise au Laboratoire par DECHAUX dont les études sur l'oxynitration et la nitration d'hydrocarbures supérieurs, le butane et le propane (3) ont abouti à des exploitations industrielles (4).

#### 2.1. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU DIOXYDE D'AZOTE.

L'utilisation de  $\text{NO}_2$  pose un certain nombre de problèmes pratiques, le premier étant de connaître la concentration de ce gaz dès la température ordinaire sous une pression donnée. On sait en effet que deux réactions équilibrées peuvent se produire :

à basse température, la dimérisation  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ,

à plus haute température, la décomposition  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{O}_2$ .

On trouve dans la littérature (37) les grandeurs thermodynamiques relatives à ces équilibres, ce qui permet de calculer le degré de dissociation dans différentes conditions. Ainsi, sous 1 atmosphère les valeurs de  $x = (\text{NO}_2) / ((\text{NO}_2) + (\text{N}_2\text{O}_4))$  sont les suivantes:

T °C	26,7	60,2	100,1	140
x	0,1995	0,5284	0,8923	1,000

le dimère n'existant plus au delà de 140°C sous la pression atmosphérique. La sensibilité du degré de dissociation vis à vis de la pression ne peut être négligée, x augmentant notablement quand la pression diminue (38). Ne disposant que de valeurs très rares de x pour les pressions sous atmosphériques, nous avons procédé de la façon suivante pour déterminer le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  présentes potentiellement dans un mélange donné: Le mélange  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  est tout d'abord stocké dans un ballon sous une pression égale à sa pression partielle dans le mélange avec l'hydrocarbure et l'oxygène. On détend ensuite une partie de ce mélange dans le réacteur à une température supérieure à 140°C c'est à dire dans des conditions telles que l'équilibre soit intégralement déplacé vers la formation du monomère. La mesure de la pression régnant alors dans le réacteur et l'application de la loi des gaz parfaits permet de calculer la concentration en  $\text{NO}_2$  quand la dissociation est complète. En la comparant à la concentration "initiale" en  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ , on peut en déduire facilement la valeur de x.

Cette procédure expérimentale s'est révélée inutile par la suite lorsque la méthode de dosage spectrophotométrique du dioxyde d'azote a été utilisée.

La cinétique de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4$  est extrêmement rapide, l'équilibre étant atteint en moins de  $3 \cdot 10^{-6}$  seconde à température ambiante. (5).

Il n'en va pas de même de la dissociation relativement lente

$2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{O}_2$ . La constante de vitesse de la dissociation, processus d'ordre 2, vaut  $10^{11,8} \exp(-25,6/RT) \text{cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(6). La valeur de la constante d'équilibre étant donnée par la relation suivante:  $\text{Log}K = (25,2/2 RT) - 0,75 \text{Log}T + 5 \cdot 10^{-4} T - 0,925$ , K étant en cc./mole, il est facile de calculer le degré de dissociation  $y = (\text{NO}) / ((\text{NO}) + (\text{NO}_2))$  à différentes températures (37) :

T °C	222	390	485	594
y	0,0417	0,3505	0,5748	0,9871

La dissociation en monoxyde et en oxygène est comme pour l'équilibre précédent favorisée par un abaissement de la pression (38). Dans nos conditions expérimentales, (400 à 500°C, pression inférieure à la pression atmosphérique)

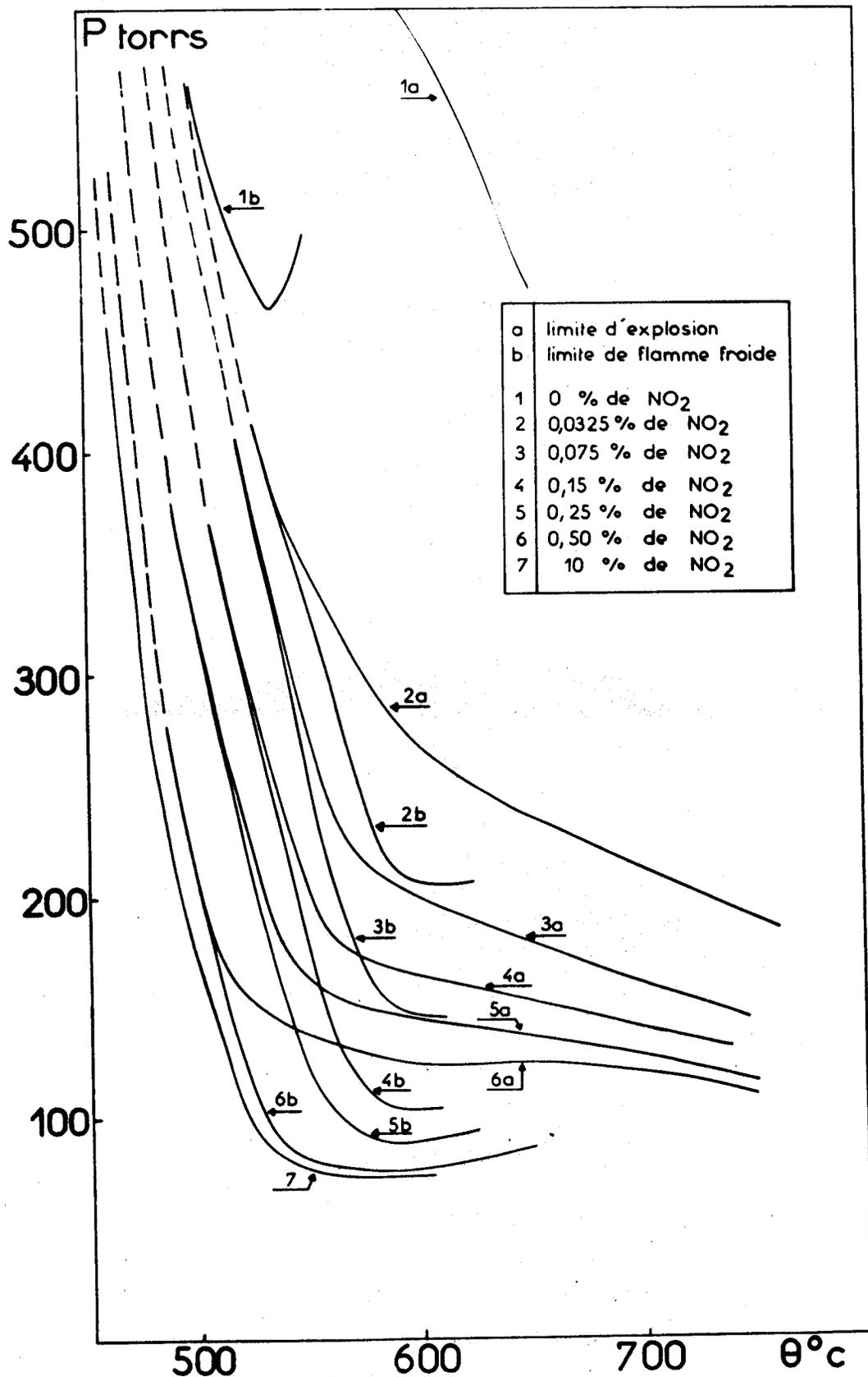


FIGURE 2.1. Déplacement des limites d'explosions normales (a) et froides (b) lors de l'oxydation du méthane en présence de quantités croissantes de NO<sub>2</sub>.

Mélange CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub> : 2 - 1 .



rique), les temps de réaction toujours inférieurs à quelques minutes sont insuffisants pour que l'on atteigne l'équilibre thermodynamique. Nous avons étudié la cinétique de cette décomposition en  $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$  dans les conditions de nos expériences, afin d'apprécier la part prise par cette réaction dans la disparition du dioxyde d'azote. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec la valeur citée ci-dessus: la réaction est du second ordre et possède une énergie d'activation de 26 kcal/mole. Les corrections dues à la décomposition de  $\text{NO}_2$  seul, sans être négligeables, sont relativement faibles, du moins pour des pressions partielles de  $\text{NO}_2$  assez basses et il semble alors plus simple d'étudier les processus de nitration et d'oxynitration à partir de mélanges contenant  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  à température ordinaire, plutôt que d'introduire dans le réacteur  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  seuls et d'attendre l'établissement des équilibres avant d'ajouter l'hydrocarbure (7).

Examinons à présent les phénomènes observés dans l'oxynitration du méthane puis au cours de la nitration pure.

## 2.2. - OXYNITRATION DU METHANE.

### 2.2.1. MORPHOLOGIE DE LA REACTION.

Comme celle de tous les hydrocarbures, l'oxydation du méthane se caractérise par deux types d'autoinflammation, "froide" et "normale", dont les limites d'apparition sont représentées sur la figure 2.1. (courbes la et lb). L'effet le plus spectaculaire de l'addition de dioxyde d'azote est certainement l'abaissement de ces limites, mis en évidence par DIXON (8) et confirmé plus tard (9, 10).

Jusqu'à présent, cette promotion, assez complexe en fonction des quantités de dioxyde ajoutées (10) n'avait été observée qu'en ce qui concerne la limite d'inflammation normale. Nos résultats confirment cet abaissement considérable des limites de Flammes normales même en présence de traces de  $\text{NO}_2$  et montrent qu'il s'accompagne d'un effet également important sur les limites de flammes froides comme on peut le constater sur la figure 2.1. (courbes b). On note également la disparition de la périodicité des flammes froides mais le maintien d'un coefficient négatif de température assez peu marqué.

Les additions de dioxyde d'azote modifient également la réaction lente et l'on remarque par exemple la présence de plusieurs maxima dans la courbe d'évolution thermique ;

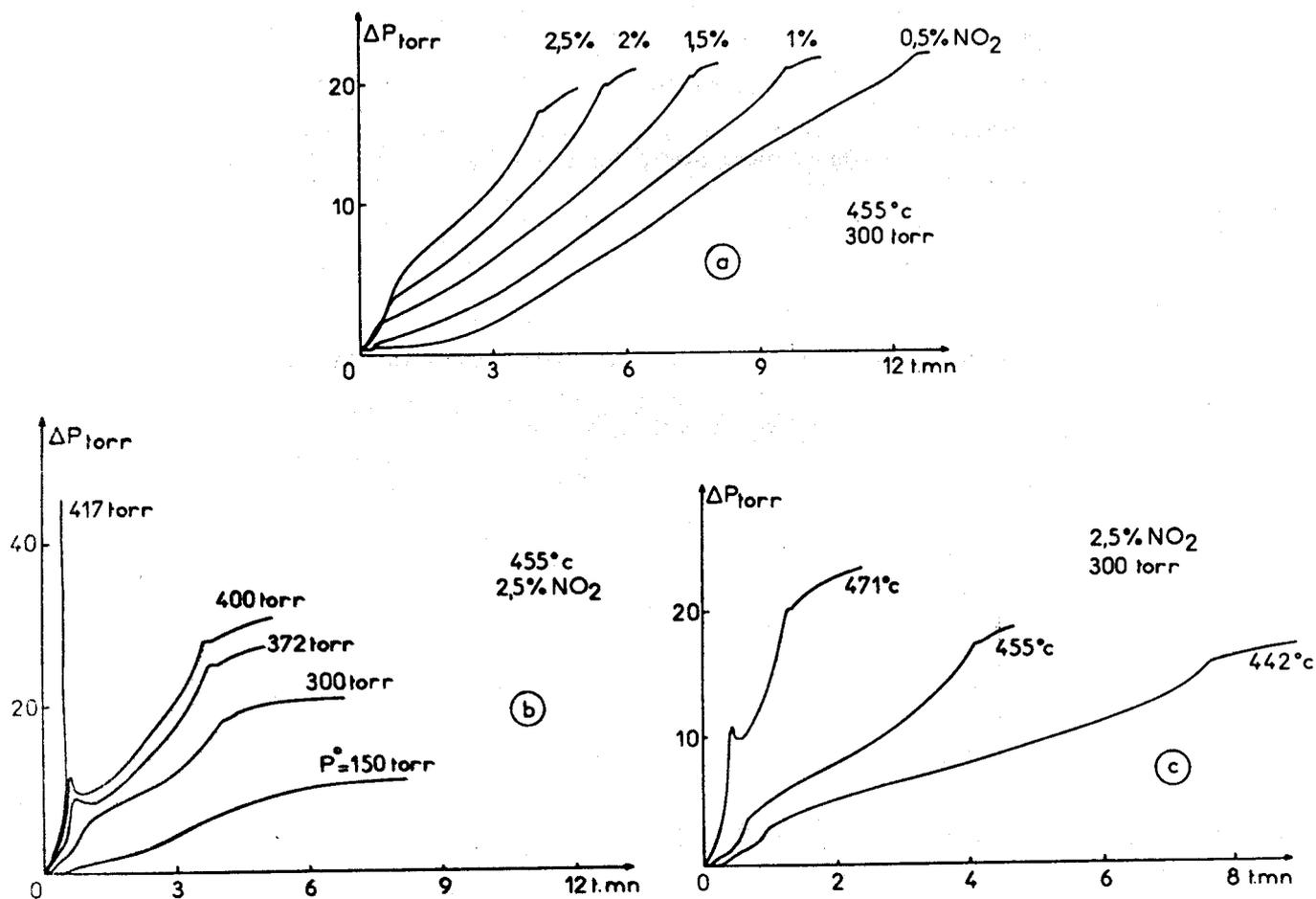


FIGURE 2.2. Oxynitration du méthane : Perturbations des courbes de variation de pression en fonction du temps par la présence de dioxyde d'azote. Mélange  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ , 2 - 1.

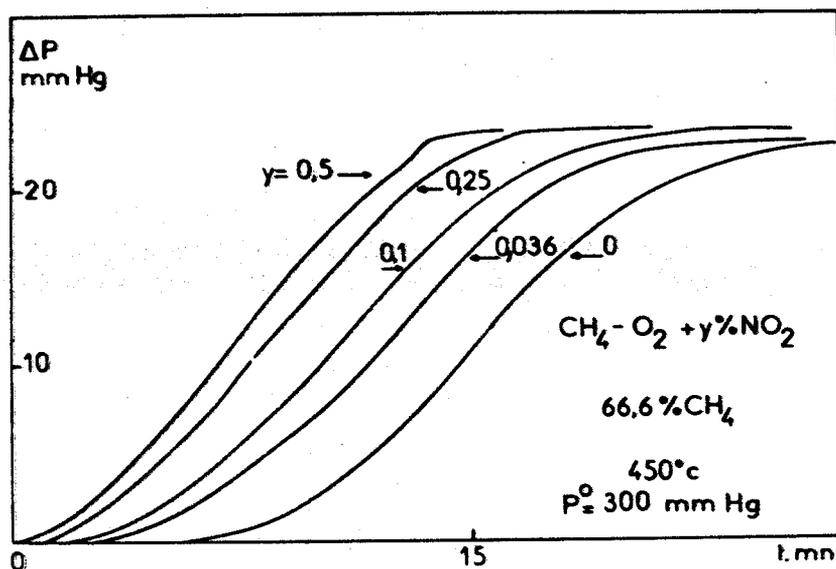


FIGURE 2.3. Oxynitration du méthane : L'addition de traces de  $\text{NO}_2$  semble n'avoir d'effet que sur la période d'induction.

BUS  
LILLE

YENIKOLOPYAN et KONOREVA (11) ont attribué le premier à la réaction de nitration seule et le second à l'influence d'un produit intermédiaire, le nitrométhane sur la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure. Pour étayer cette hypothèse, ils font remarquer que lors de la nitration du méthane, le premier maximum existe seul, le second n'apparaissant que lors de l'addition d'oxygène, et que la réaction du méthane avec l'oxygène en présence de nitrométhane ne présente que le second maximum de température. L'allure des courbes de variation de pression que nous avons enregistrées en fonction du temps s'accorde bien avec les observations de YENIKOLOPYAN: Elles possèdent plusieurs points d'inflexion ce qui permet de décomposer la réaction en différentes phases (Figure 2.2):

-Une réaction initiale très sensible aux variations de pressions, températures ou proportions initiales d'additif. Quand l'un de ces trois paramètres croît, cette phase initiale peut devenir explosive.

-Une évolution sigmoïde plus lente que la précédente qui semble correspondre à la réaction d'oxydation du méthane. En effet, quand les quantités d'additifs sont extrêmement faibles, il n'y a pas d'altération de cette partie de la courbe (Figure 2.3.), l'effet du dioxyde d'azote ne se manifestant que par une diminution de la période d'induction. Pour des quantités plus importantes, l'accélération de la réaction devient beaucoup plus nette. Apparaît alors un phénomène de fin de réaction qui se traduit par une cassure sur les courbes de pression; cette accélération n'est pas sans rappeler les phénomènes de fin de réaction observés au cours de l'oxydation des hydrocarbures: le "pic d'arrêt" qui apparaît quand l'oxygène a été totalement consommé (12) et les "flammes à long retard" qui ne peuvent prendre naissance qu'après disparition complète de l'hydrocarbure (13). On peut donc faire l'hypothèse que cette accélération brutale en fin de réaction résulterait de la disparition complète de l'oxygène ou de l'un des produits intermédiaires formés au cours de la première phase réactionnelle.

ASHMORE et PRESTON (10) rejoignant YENIKOLOPYAN et SHTERN (14) ont attribué l'existence de la première limite d'explosion à la réaction d'initiation

$$\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HNO}_2 \quad (\text{En présence de NO, il faut alors admettre la transformation rapide du monoxyde en dioxyde d'azote. Comme MERIAUX l'a montré, (15) la vitesse de la réaction}$$

$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ , d'ordre global 3, est très insuffisante pour expliquer la transformation quasi instantanée de NO en NO<sub>2</sub> et il faut sans doute chercher une explication en faisant intervenir des réactions du type  $\text{XO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{X}$ ). Cette hypothèse est confortée par plusieurs faits expérimentaux:

-Le fait que les courbes de disparition de NO<sub>2</sub> soient confondues dans les premiers instants de la nitration ou de l'oxynitration indépendamment

de la quantité d'oxygène présente dans le milieu.

-La valeur de l'énergie d'activation déduite de la première limite d'explosion, 38 kcal/mole, assez voisine de celle trouvée par EMANUEL (7), 42 kcal dans la nitration pure du méthane. Ce dernier argument peut être contesté dans la mesure où, d'une part la détermination de l'énergie d'activation globale d'ASHMORE utilise la mesure de la vitesse critique de la réaction et nécessite la connaissance de constantes physiques difficiles à calculer à priori et où d'autre part l'énergie d'activation de 42 kcal/mole est beaucoup plus élevée que la valeur couramment admise ( 26 à 30 kcal/mole ) pour la nitration du méthane. (voir §2.3.1.)

2.2.2.-RESULTATS ANALYTIQUES.

Le tableau 2.1. dresse un bilan de l'effet des oxydes d'azote sur le rendement en formol. Si la sélectivité, c'est à dire le rendement par mole

TABLEAU 2.1. Bilan de la catalyse homogène de l'oxydation de CH<sub>4</sub> par les oxydes d'azote. (τ = temps de contact , en s.)

Pourcentage de CH <sub>4</sub> .	Catalyseur	T °C	Rendement en %		Référence
			par passe	sélectivité	
16,7-66%/air	sans	450 à 700	1		MERIAUX (16)
16,7/air	0,1% NO	522 à 625	1,2		MERIAUX (15)
16,7/air	" "	600 à 652	0,9 à 1,35	4,6 à 24	
11,7-37,5/air	" "	600	τ=0,4 à 1,3		
28,5/air	0,05-0,5% NO	620	0,9 à 1,25	10 à 22,5	
			τ=0,5 à 0,7		
14 / air	HNO <sub>3</sub>	550	τ = 0,0356	42	EUSUF (17)
90 / O <sub>2</sub>	1 à 3% NO	600 à 700	τ=0,2 à 0,7	30	OTSUKA (18)
33 / air	0,1% NO	590 à 610	2,5 à 2,8		GUDKOV (19)
			τ=0,1 à 0,6		
50 / O <sub>2</sub>	1 à 3% NO <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub> ou N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1,6 à 2,3	25 à 30	OTSUKA (20)
	2% NO <sub>2</sub> ou 2% CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>		Identique avec NO <sub>2</sub> ou avec CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>		YENIKOLOPYAN (21)
/ air	0,1% NO			22	YENIKOLOPYAN (22)
50 / O <sub>2</sub>	0,67% NO <sub>2</sub>	524	1	11,4	ASHMORE (10)

d'hydrocarbure consommée atteint parfois des valeurs appréciables c'est presque toujours pour un temps de contact extrêmement faible et une consommation de méthane infime. Le rendement n'est au mieux augmenté que d'un facteur 2 ou 3 quelles que soient les conditions paramétriques initiales, comme le montre l'étude très complète de MERIAUX (15). Les quelques essais analytiques que nous avons réalisés concordent tout à fait avec ses résultats et ceux d'ASHMORE: les rendements en produits intermédiaires sont très faibles, ces produits passant très tôt par un maximum.

La présence du nitrométhane parmi les produits intermédiaires instables et sa forte réactivité (21) laisse présager le rôle très important que cette molécule peut jouer, peut être au cours de la seconde phase de la réaction

Si l'utilisation de l'oxynitration semble irréaliste pour fabriquer industriellement du formaldéhyde, - une étude chiffrée (23) montre que le prix de revient de la même quantité de formol fabriquée par oxydation ménagée du méthane serait 2 à 3 fois plus élevé que par le procédé classique de déshydrogénation du méthanol - les problèmes cinétiques semblent particulièrement intéressants; leur compréhension passant par celle de la réaction de nitration en absence initiale d'oxygène, examinons à présent les principales caractéristiques de la nitration du méthane.

## 2.3. - LA NITRATION DU METHANE.

### 2.3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Une revue bibliographique complète ayant récemment été publiée au laboratoire par DECHAUX (24), il ne nous a pas semblé utile de reprendre un historique de travaux abondamment décrits par ailleurs. Nous nous contenterons donc de résumer ou de faire ressortir les résultats les plus marquants et de compléter la mise au point de DECHAUX avec les résultats les plus récents.

#### 2.3.1.1. Morphologie de la réaction.

La première mise en évidence du caractère explosif de la nitration des hydrocarbures date de 1953 (25) quand YOFFE met en évidence trois comportements différenciés par la nature de l'émission lumineuse, deux réactions lentes pas ou peu lumineuses et une réaction explosive très lumineuse.

Une première approche cinétique entre 350 et 420°C (26) conduit à une expression relativement complexe de la vitesse de la réaction définie par rapport à la variation de la pression :

$$w = \lambda_1 \cdot (\text{CH}_4) \cdot (\text{NO}_2)^{0,8} - \lambda_2 (\text{CH}_4)^2 \cdot (\text{NO}_2)$$

Peu de temps après, en 1958, EMANUEL et GAGARINA (27) précisent l'allure des courbes de variation de pression: Celles ci ne possèdent ni période d'induction ni point d'inflexion à 400°C; il est vrai que l'introduction préalable du NO<sub>2</sub> longtemps avant celle du méthane fait que la réaction étudiée s'apparente davantage à une oxynitration qu'à une nitration. Ils trouvent un ordre un par rapport au méthane, et un ordre par rapport au dioxyde d'azote variable avec la température (1 à 380°C, 0,3 à 420°C). La vitesse de la réaction,  $d(\Delta p)/dt$ , augmente avec la concentration de NO et diminue quand on ajoute de l'oxygène; elle peut se mettre sous la forme :

$$w = k (\text{CH}_4) \cdot (\text{NO}_2) / (\text{O}_2),$$
 k ayant une énergie d'activation de 42 kcal/mole.

C'est à des conclusions nettement différentes qu'aboutissent TOPCHIEV et SHTERN (28) à partir de 1962. Procédant avec des prémélanges à température ambiante, ces auteurs précisent la limite de flamme froide et cernent une zone d'inflammation normale. En corrigeant la vitesse globale de la réaction, mesurée à partir de la variation de pression, de la contribution due à la dissociation, ils obtiennent un ordre un par rapport à chacun des constituants. Peut être doit on expliquer la différence entre ce résultat et celui de leurs prédécesseurs par la différence des modes de détermination, TOPCHIEV utilisant la méthode des vitesses initiales, EMANUEL déterminant un ordre "dans le temps". Ils déterminent l'expression suivante de la vitesse globale:

$$w = 7,2 \cdot 10^{14} \exp(-33,5/RT) \cdot (\text{CH}_4) \cdot (\text{NO}_2) \text{ mole/cc.s.}$$

Contrairement aux additions de monoxyde d'azote, l'introduction d'oxygène n'est pas inhibitrice (28) ce qui semble à nouveau en désaccord avec les expériences d'EMANUEL. Enfin, la promotion apportée par l'addition de nitrite de méthyle ou de formol se traduit par un net abaissement de la limite de flamme froide sans que la répartition des produits de la réaction soit qualitativement modifiée.

### 2.3.1.2. Résultats analytiques.

Dès 1928, FROHLICH (29) essaye de fabriquer du méthanol par nitration du méthane entre 430 et 680°C. En dépit de l'absence de méthanol dans les produits de la réaction, son étude révèle l'existence d'un certain nombre de corps intermédiaires, le formaldéhyde dont la sélectivité atteint 25% à la température la plus basse, et l'acide formique à l'état de traces, les produits finaux étant par ordre d'importance le monoxyde d'azote, l'hydrogène, les oxydes de carbone et l'azote moléculaire.

Par la suite, l'attention des chercheurs se mobilise vers la fabrication industrielle de dérivés nitrés. Ainsi HASS et coll. (30) atteignent des rendements en dérivés nitrés supérieurs à 20% avec HNO<sub>3</sub>.

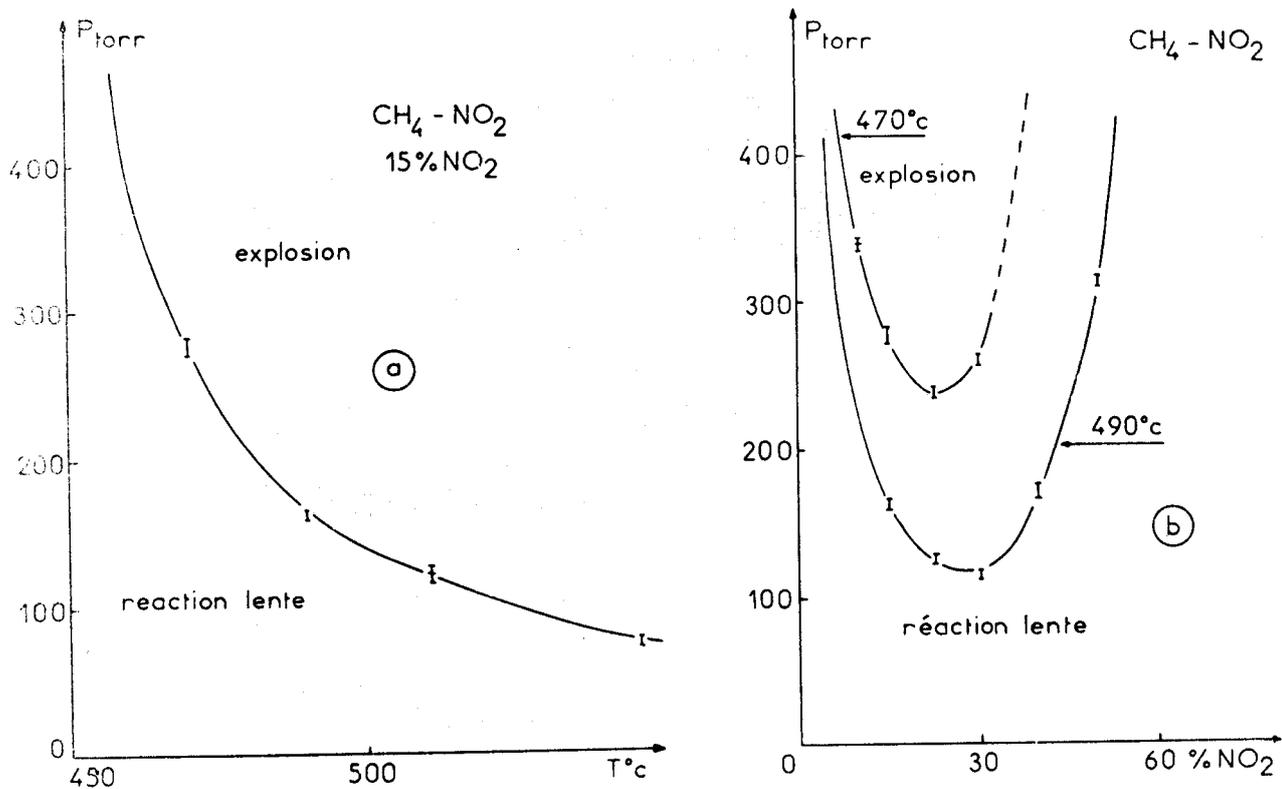


FIGURE 2.4. Nitration du méthane : Limites d'explosions isochores (a) et isothermes (b).

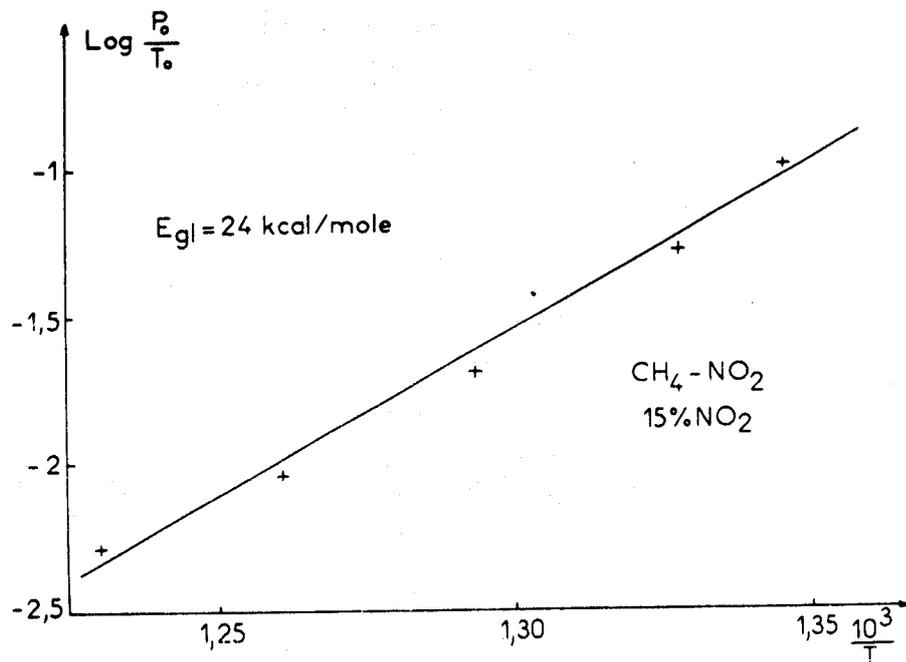
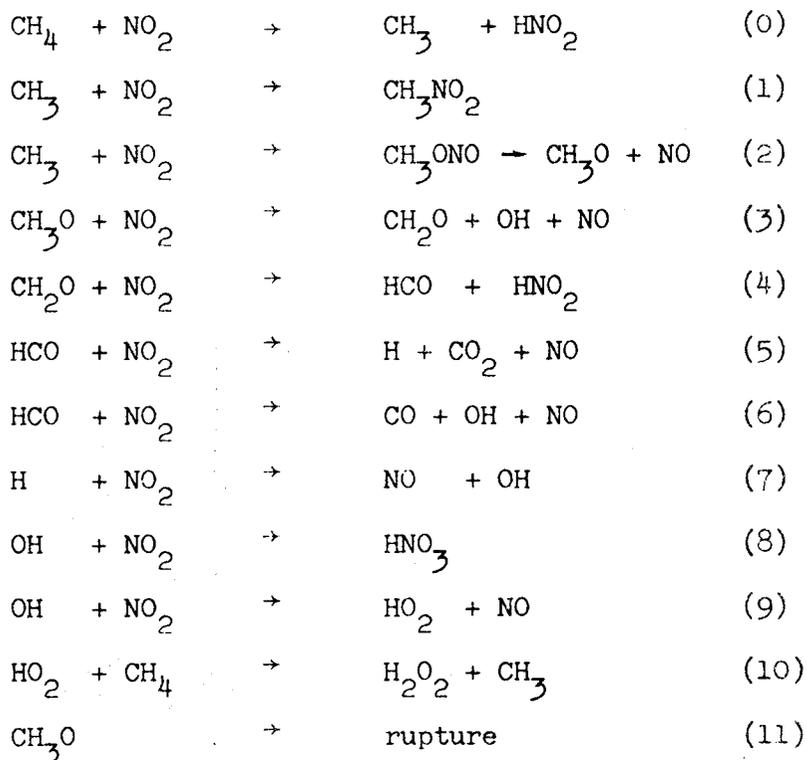


FIGURE 2.5. Nitration du méthane : Application de la relation de SEMENOV à la limite d'explosion isochore pour déduire une énergie d'activation globale.

Les rendements obtenus par GAGARINA (7) sont nettement plus faibles mais la pression est très inférieure et les conditions opératoires sont celles d'une oxynitration. Outre le nitrométhane et les produits déjà mis en évidence par FROHLICH, il faut signaler la présence de faibles quantités d'acide cyanhydrique.

Les résultats de TOPCHIEV et SHTERN (28) apportent peu d'éléments analytiques nouveaux dans le domaine de la réaction lente puisque seuls  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont analysés avec le  $\text{NO}_2$  dont la consommation est assez rapide. Le nombre de moles de nitrométhane dosé encore plus faible que lors de l'étude précédente montre la grande réactivité de cette espèce chimique.

Paradoxalement, les mécanismes proposés considèrent le nitrométhane comme un produit final; TOPCHIEV envisage le mécanisme suivant:

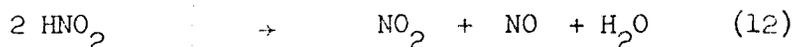


dans lequel, outre le nitrométhane, un certain nombre d'espèces vraisemblablement réactives ne participent pas à la réaction ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). On remarquera également qu'aucune réaction susceptible de former de l'eau n'est envisagée.

L'application de l'état stationnaire et l'utilisation d'approximations contestables telles que celle qui consiste à égaler la vitesse de la réaction d'initiation à celle de la réaction 4 ou à négliger les réactions 8 et 11 permettent d'aboutir à l'équation:

$$-d(\text{CH}_4)/dt = 2 k_0 \cdot (\text{CH}_4) \cdot (\text{NO}_2) \cdot (1 + 2 k_2/k_1)$$
 . En considérant les énergies d'activation des processus 1 et 2 très voisines, l'énergie d'activation globale de la réaction devient celle de la réaction d'initiation, qui serait alors voisine de 34 kcal/mole.

C'est à quelques variantes près ce schéma que BALLOD propose dix ans plus tard (31) : Les différences concernent la réactivité de  $\text{HNO}_2$  et le mode de formation du formol puisqu'il tient compte des réactions:



Assez logiquement, il envisage de former l'eau par réaction des radicaux OH sur le méthane mais ne fait plus intervenir l'acide nitrique.

Il calcule le facteur de ramification  $\varphi$  correspondant, à  $450^\circ\text{C}$  pour diverses pressions initiales du mélange  $4 \text{CH}_4 + 1 \text{NO}_2$  et trouve le même ordre de grandeur pour la pression à partir de laquelle  $\varphi$  est positif (200 torr.) et pour la pression limite d'explosion (160 torr.).

### 2.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### 2.3.2.1. Etude morphologique.

La limite d'explosion correspondant au mélange  $\text{CH}_4\text{-NO}_2$  à 15% de dioxyde d'azote (Figure 2.4a) a une allure un peu différente de celle présentée par SHTERN (28), le relèvement de cette limite aux températures les plus basses étant dans notre cas beaucoup moins accentué. La transition entre la réaction lente et l'explosion est très nette en dépit de la faible intensité du phénomène explosif. Ainsi, à l'intérieur du domaine d'explosion au voisinage de la limite, n'avons nous enregistré qu'une élévation de température critique de  $5^\circ\text{C}$ , et une élévation totale de  $14^\circ\text{C}$ , ces valeurs très faibles pouvant être dues à la localisation du microthermocouple au voisinage de la paroi du réacteur. Cette réaction explosive d'amplitude modérée présente de fortes analogies avec une flamme froide. Quand la pression augmente, l'intensité de la pulsation croît de façon continue jusqu'à ce que l'on obtienne une explosion très brutale capable de briser le réacteur. Les limites d'apparition de ce phénomène n'ont, pour des raisons évidentes, pu être déterminées.

La concentration du dioxyde d'azote a un effet très important sur les limites d'explosion: à  $470$  et  $490^\circ\text{C}$ , nous observons (Figure 2.4b) un effet promoteur maximum respectivement pour 22,5 et 27,5% de  $\text{NO}_2$ . (Les pourcentages indiqués correspondent à la proportion du mélange de  $(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4)$  à  $25^\circ\text{C}$  par rapport à la pression totale à la même température).

L'exploitation de la limite d'explosion en utilisant la relation de SEMENOV,  $\text{Log}(p^\circ/T^\circ) = C^{\text{te}} - E/RT$  conduit à une énergie d'activation globale assez faible de l'ordre de  $24 \text{kcal/mole}$  (Figure 2.5.). En fait, la linéarité de la courbe obtenue est douteuse et par conséquent, l'énergie d'activation ainsi mesurée est elle sans grande signification. Un essai d'application de

cette même relation à la limite d'explosion obtenue par SHTERN (28) montre que la non linéarité est alors encore plus marquée qu'en utilisant nos résultats.

Les courbes de variation de pression ne présentent de point d'inflexion qu'au voisinage de la limite d'explosion, et, la pression et la concentration initiale étant fixées, le logarithme de la vitesse initiale  $w^{\circ} = (dp/dt)^{\circ}$  est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. Si  $w^{\circ}$  peut se mettre sous la forme  $w^{\circ} = C^{te} \exp(-E_g/RT)$ , la pente de la droite obtenue fournira l'énergie d'activation globale  $E_g$  de la réaction. On constate alors que  $E_g$  varie avec la pression initiale:

$p^{\circ}$ torr.	25	55	152	300
$E_g$ , kcal/m.	32	39	42	45

Cette variation provient de la décomposition du dioxyde d'azote en monoxyde et en oxygène qui se produit compétitivement avec la réaction sur le méthane. En effet, en corrigeant  $w^{\circ}$  de la part prise par la réaction  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ , l'énergie d'activation devient indépendante de la pression initiale. Les corrections ont été effectuées de la manière suivante: une expérience avec un mélange  $\text{CH}_4\text{-NO}_2$  était suivie d'une expérience avec le mélange  $\text{N}_2\text{-NO}_2$  sous la même pression totale, la quantité d'azote étant identique à celle de méthane lors de l'essai précédent.

La valeur corrigée obtenue dans un réacteur neuf en silice,  $E_g = 54$  kcal/mole est plus élevée que celles du tableau précédent, ce qui se conçoit aisément puisque l'énergie d'activation du processus  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$  vaut 27 kcal/mole.

Dans un réacteur en quartz vieilli ou dans un réacteur en Pyrex, on note encore une augmentation de  $E_g$  quand on corrige la vitesse de la réaction, mais elle est beaucoup plus atténuée que dans un réacteur neuf. Les résultats sont d'ailleurs différents suivant que la vitesse initiale est définie à partir de la courbe de pression ou de la variation de la concentration du dioxyde d'azote. Ainsi dans un réacteur vieilli mesure t-on  $E_g = 39$  kcal/mole en utilisant la pression et 34 en partant de la variation de  $(\text{NO}_2)$ , ce qui donne après correction respectivement 48 et 36 kcal/mole. L'accord avec les résultats d'EMANUEL (27) (42 kcal/mole d'après les courbes de pression) et de SHTERN (28) (34 kcal/mole d'après les courbes  $p_{\text{NO}_2} = f(t)$ ) est alors meilleur.

A une température donnée, la vitesse initiale corrigée varie comme le carré de la pression et en faisant varier le rapport  $(\text{CH}_4)^{\circ}/(\text{NO}_2)^{\circ}$ , on trouve un ordre un par rapport à  $\text{CH}_4$  et à  $\text{NO}_2$ . Il est donc possible d'écrire:

$$-(d(\text{NO}_2)/dt)^{\circ} = 2,7 \cdot 10^{15} \exp(-36/RT) \cdot (\text{CH}_4) \cdot (\text{NO}_2) \text{ mole/cc.s.}$$

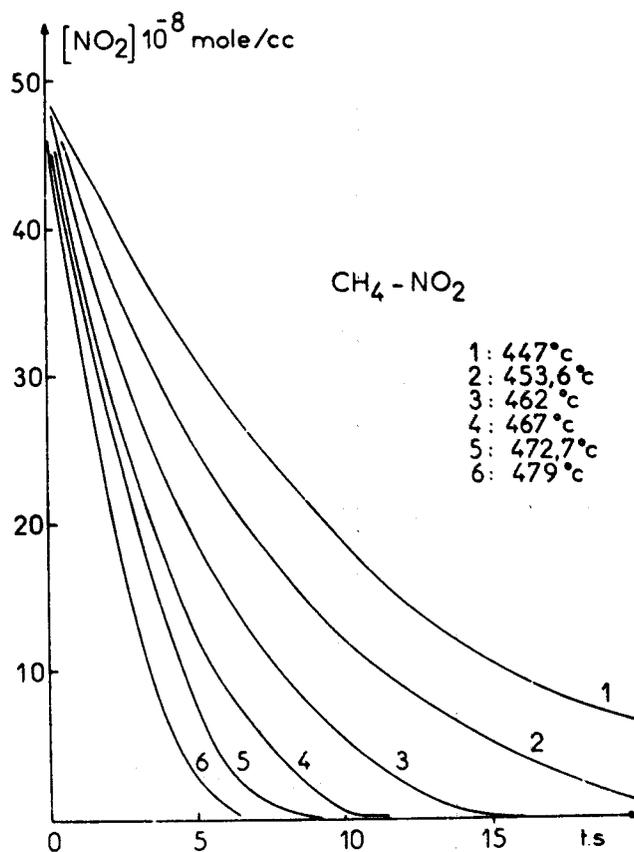


FIGURE 2.6. Nitration du méthane : La consommation du dioxyde d'azote est quasi-totale.

La cinétique de disparition de  $\text{NO}_2$  est complexe, l'ordre apparent par rapport à  $\text{NO}_2$  variant avec la température initiale.

$p^\circ = 100 \text{ torr.}, 75\% \text{ CH}_4 .$



et  $(dp/dt)^{\circ} = 3,5 \cdot 10^{10} \exp(-48/RT) \cdot p_{CH_4}^{\circ} \cdot p_{NO_2}^{\circ}$  torr./s.

Rappelons que SHTEEN avait donné l'expression:

$$-(d(NO_2)/dt)^{\circ} = 7,3 \cdot 10^{14} \exp(-33,6/RT) \cdot (CH_4) \cdot (NO_2) \text{ mole/cc.s.}$$

Il faut sans doute chercher l'explication des valeurs différentes calculées à partir de l'évolution de la pression totale ou de celle de la pression partielle de  $NO_2$  dans les contributions différentes des deux processus de disparition du dioxyde d'azote,  $2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2 = 3$  moles et

$CH_4 + NO_2 \rightarrow$  PRODUITS =  $\alpha$  moles, à l'augmentation de la pression, la contribution de la réaction avec le méthane étant probablement inférieure à celle de la première réaction, la valeur de  $\alpha$  variant sans doute également en fonction du temps et de la température.

### 2.3.2.2. Etude analytique.

Le dosage des produits formés lors de la nitration pose de nombreux problèmes inhérents à la présence de fortes quantités de dioxyde d'azote au sein du milieu réactionnel:

Quelques pics ( $NO, H_2O$ ) des chromatogrammes sont perturbés par le dioxyde d'azote et il est nécessaire d'opérer des corrections en fonction des quantités injectées.

D'autre part, l'oxygène éventuellement formé réagit dans l'éprouvette de piègeage avec le monoxyde d'azote et l'analyse chromatographique de l'oxygène est impossible tandis que celle du monoxyde d'azote est à nouveau perturbée.

Enfin, si l'on utilise la technique de piègeage par détente à  $77^{\circ}K$ , les fractions piégées sont très importantes et le pic correspondant au monoxyde de carbone est masqué par celui très important du méthane. Il faut alors détendre à température ambiante ce qui réduit les quantités introduites dans le dispositif d'analyse mais diminue la précision des mesures.

Ces nombreuses difficultés expliquent le volume réduit des résultats analytiques obtenus.

Quelques exemples de l'évolution de la concentration en dioxyde d'azote en fonction du temps sont représentés sur la figure 2.6. La disparition de ce réactif est très rapide mais sa consommation totale ne s'accompagne d'aucune perturbation sur les courbes de variation de pression. L'ordre apparent dans le temps par rapport à  $NO_2$  varie avec la température passant de l'unité à  $419^{\circ}C$  à une valeur proche de zéro au voisinage de la limite d'explosion.

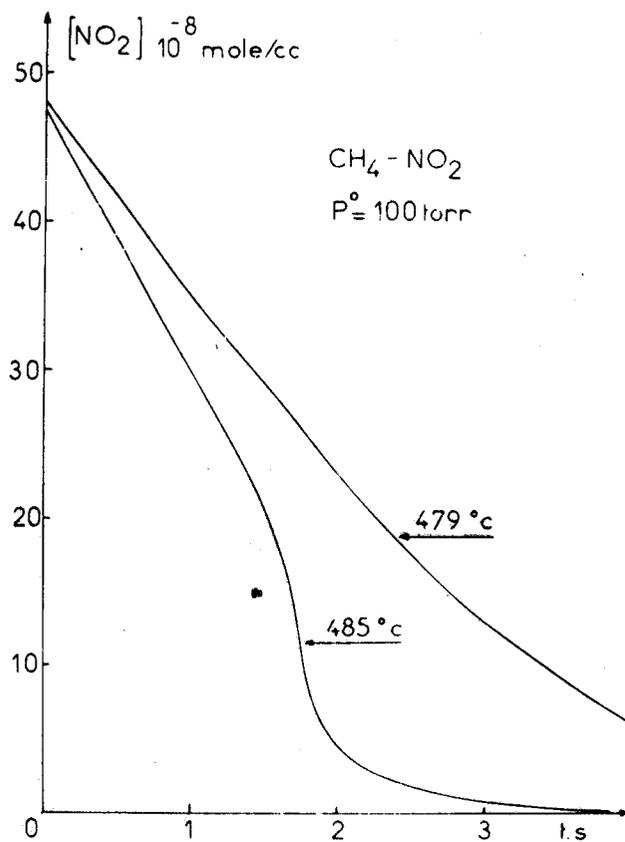


FIGURE 2.7. Nitration du méthane : la transition de la réaction lente à l'explosion s'accompagne d'une accélération brutale de la consommation du dioxyde d'azote.

Mélange à 75 % de méthane.



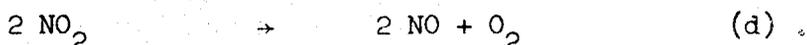
Enfin, le passage de l'explosion fait très rapidement disparaître la totalité du dioxyde d'azote présent, comme on le constate sur la figure 2.7.

A 426°C, la consommation du dioxyde d'azote est environ quatre fois supérieure à celle de l'hydrocarbure (Tableau 2.2.).

TABLEAU 2.2. Quantités de produits obtenues ( $10^{-6}$  mole) à 426°C pour les conditions initiales:  $(CH_4) = 560 \cdot 10^{-6}$  mole  $(NO_2) = 150 \cdot 10^{-6}$  mole.

	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	HCN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> ONO	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>	ΔCH <sub>4</sub>	ΔNO <sub>2</sub>
t = 15 s.	27	5,1	5,0	0,7	3,5	ε	0,3	ε	ε	1,0	0,055	39	6	12	50
	ΣC = 11,4 ; ΣH/4 = 14,3 ; ΣN = 48,4 ; ΣO/2 = 47,9 ; Σn <sub>d</sub> = 735,6 ; Σn <sub>e</sub> = 725.														
t = 45 s.	59,3	14	15	1,1	6	ε	0,5	0,2	ε	3,6	0,12	94	8	33	115
	ΣC = 33,3 ; ΣH/4 = 32,7 ; ΣN = 112,3 ; ΣO/2 = 110,9 ; Σn <sub>d</sub> = 764 ; Σn <sub>e</sub> = 744.														
X = bilan atomique sur les produits formés, n <sub>d</sub> = nombre de moles dosées, n <sub>e</sub> = nombre de moles présentes dans le réacteur déduites de la pression.															

Les deux produits majeurs sont l'eau et le monoxyde d'azote, mais l'erreur sur la détermination de NO est assez élevée. La concentration en oxygène ne pouvant être mesurée, elle a été déduite de la courbe  $(NO_2) = f(t)$  et de la constante de vitesse de la réaction de décomposition du second ordre



On obtient une valeur par excès puisque cette procédure suppose une très faible réactivité pour l'oxygène comme les résultats d'EMANUEL et GAGARINA (27) semblent l'indiquer. Les bilans atomiques sont alors approximativement vérifiés ce qui n'était pas le cas des résultats publiés par TOPCHIEV (28).

On comprend aisément que le dioxyde d'azote disparaisse beaucoup plus rapidement que le méthane, NO<sub>2</sub> réagissant en effet avec pratiquement toutes les espèces radicalaires ou moléculaires présentes; Reprenons par exemple les sept premières étapes du schéma de TOPCHIEV (§2.3.1.2.), les réaction 0 à 6 auxquelles nous pouvons adjoindre la dissociation de NO<sub>2</sub> (d) et le processus de formation d'eau  $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$  (14). Il vient, en appliquant la méthode de l'état stationnaire aux espèces radicalaires et au formol :

$$v_{CH_4} = v_0 + v_{14} \text{ et}$$

$$v_{NO_2} = 2 v_d + v_{NO} - v_{CH_4}, \text{ avec } v_X = d(X)/dt. \text{ On constatera facilement que}$$

si la dernière relation est assez bien vérifiée par l'expérience, ce n'est pas le cas en ce qui concerne la formation de l'eau, puisque

la première égalité devient  $v_{\text{CH}_4} = v_{\text{O}} + v_{\text{H}_2\text{O}}$  et n'est pas vérifiée, la vitesse de formation de l'eau étant largement supérieure à celle de formation du méthane. Les radicaux hydroxyles doivent donc réagir avec d'autres composés hydrogénés que le méthane pour rendre compte des faits expérimentaux.

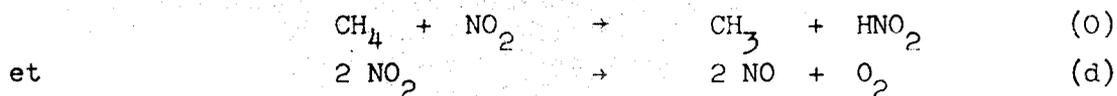
La détermination d'un mécanisme ne peut avoir lieu qu'à la condition de disposer de résultats analytiques nombreux et précis. Les difficultés rencontrées et le temps passé pour obtenir seulement deux points expérimentaux ne favorisant pas une telle étude cinétique, nous avons pensé simplifier le problème en étudiant un système réactionnel où interviendraient les mêmes réactions élémentaires mais pour lequel les expériences et surtout les analyses seraient simplifiées.

La décomposition du nitrométhane répond à ces exigences:

La réaction d'initiation fournit des radicaux méthyles et du dioxyde d'azote,

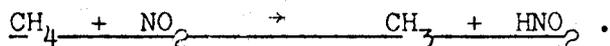
$$\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$$
 qui peuvent ensuite réagir selon les mêmes réactions que celles qui se produisent au cours de la nitration du méthane. Nous aurions donc à étudier un système réactionnel identique à celui de la nitration mais en présence de quantités d'hydrocarbure et surtout de dioxyde d'azote beaucoup plus faibles et surtout beaucoup moins "gênantes" lors des mesures chromatographiques.

Il resterait à introduire les réactions initiales



et éventuellement quelques étapes faisant intervenir l'oxygène pour obtenir une représentation probable de la nitration du méthane. Les données relatives à la réaction d'étant assez bien connues, nous allons nous intéresser tout d'abord à  $k_0$  puis entreprendre la recherche du mécanisme de la décomposition du nitrométhane et des données cinétiques qui s'y rattachent.

#### 2.4. - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION



Il est a priori difficile de cerner l'ordre de grandeur de la constante de vitesse d'initiation d'un processus en chaînes sans disposer de supports expérimentaux nombreux. Il serait donc plus ou hasardeux de s'engager dans la voie qui consisterait à postuler un mécanisme de nitration et à utiliser un certain nombre d'hypothèses simplificatrices plus ou moins fondées. Nous proposons au contraire une méthode assez simple, ne faisant appel qu'à un nom-

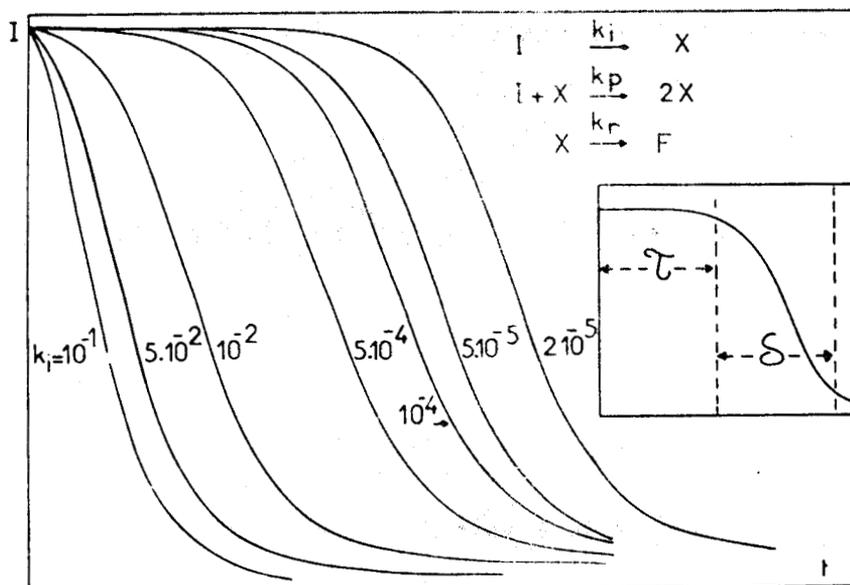


FIGURE 2.8. Simulation de l'évolution de la consommation du réactif I en fonction de la constante de vitesse de la réaction d'initiation d'un schéma réactionnel très simplifié en chaînes ramifiées.

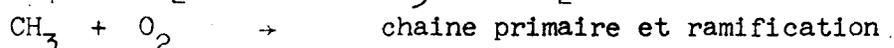
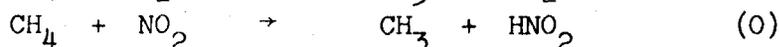
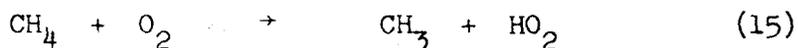
$$(I)^{\circ} = 1 ; (X)^{\circ} = 0 ; k_p = 1 ; k_r = 0,3 .$$

bre limité de mesures, basée sur l'analogie entre les résultats obtenus par l'expérience et par la simulation d'un modèle très simple (32).

L'addition de faibles quantités de dioxyde d'azote à un mélange de méthane et d'oxygène modifie légèrement la réaction lente à des températures inférieures à 500°C en diminuant notablement sa période d'induction ( fig. 2.3.). Le fait que les parties sigmoïdes des différentes courbes soient superposables signifie vraisemblablement que, dans ces conditions paramétriques particulières, NO<sub>2</sub> n'influe que très peu sur le processus de ramification.

#### 2.4.1. MODELE REACTIONNEL.

Le rôle du dioxyde d'azote n'étant notable que sur la vitesse d'initiation, il n'y a lieu d'ajouter au schéma d'oxydation du méthane par l'oxygène que la réaction (0). Le mécanisme se ramène alors, en simplifiant au maximum les étapes de propagation, ramification et rupture à :



qui peut être simplifié en utilisant le formalisme habituel (33) en  $I \rightarrow X$  (i),  $I + X \rightarrow 2 X$  (p), et  $X \rightarrow F$  (r) où I, X et F sont respectivement les produits initiaux, les centres actifs et les produits finaux.

La vitesse d'initiation se met alors sous la forme :

$$v_i = k_{15}(\text{CH}_4)(\text{O}_2) + k_0(\text{CH}_4)(\text{NO}_2) = v_{i,y=0}(1 + 0,03(k_0/k_{15})y),$$

avec  $y = \text{pourcentage de NO}_2 = 100 \cdot (p_{\text{NO}_2} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{NO}_2}))$ , et  $(\text{CH}_4)^0 = 2 (\text{O}_2)^0$ .

#### 2.4.2. PRINCIPE DES CALCULS. DETERMINATION DE LA VITESSE D'INITIATION.

La résolution des équations du système d'équations correspondant au mécanisme simplifié a été effectuée à l'aide d'un calculateur analogique. Les résultats sont reportés sur la figure 2.8..

L'identification entre les courbes expérimentales et les courbes calculées est réalisée en admettant une correspondance entre le rapport  $\tau/\delta$  de la période d'induction  $\tau$  sur le temps de réaction  $\delta$  et le rapport  $k_i/k_p$ , c'est à dire qu'à deux courbes ayant même rapport  $\tau/\delta$  correspondent deux mécanismes pour lesquels les rapports  $k_i/k_p$  sont identiques. En pratique, le temps  $\tau$  correspond à la période écoulée jusqu'à un avancement de 2,5% de la réaction et  $\delta$  au temps nécessaire pour passer de 2,5 à 95% d'avancement de réaction. Ce critère adopté, il est possible de déduire  $k_i/k_p$  à partir des mesures de  $\tau$

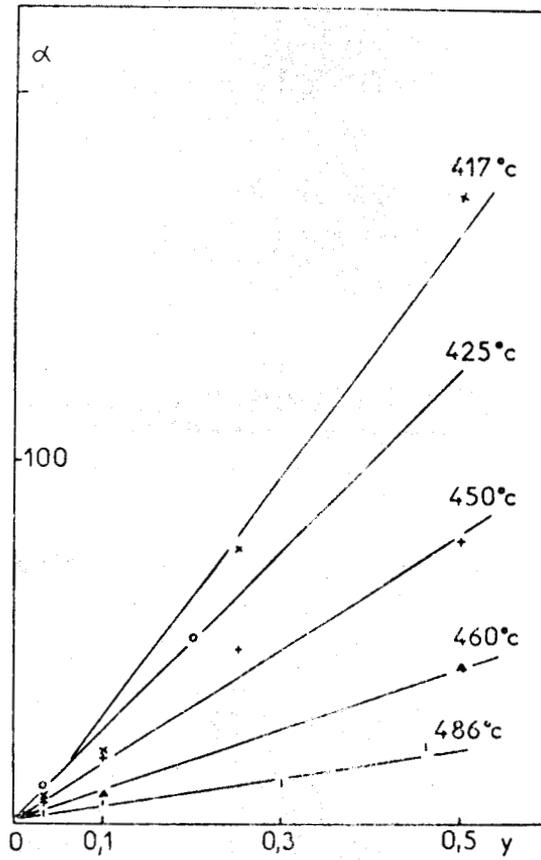


FIGURE 2.9. Oxynitration du méthane :  
Vérification de la relation 2.I. :

$$\alpha = k_{1,y} / k_{1,y=0} = 1 + 0,03 \cdot (k_0 / k_{15}) \cdot y ;$$

Mélange à 66,6 % de méthane,  
y = pourcentage de NO<sub>2</sub> .



et  $\delta k_p$  n'étant pas affectée par la présence d'oxyde d'azote à l'état de traces, on peut écrire:

$$(2.I) \quad \alpha = (k_1/k_p)_y / (k_1/k_p)_{y=0} = k_{1,y} / k_{1,y=0} = 1 + 0,03(k_0/k_{15}) \cdot y .$$

### 2.4.3. RESULTATS.

Entre 417 et 486°C la relation (2.I) semble vérifiée et les courbes  $\alpha = f(y)$  sont effectivement des droites (Figure 2.9). Leurs pentes conduisent aux valeurs suivantes de  $k_0/k_{15}$  :

T, °C	417	425	450	460	486
$10^{-3} \cdot (k_0/k_{15})$	10,9	6,5	5,5	2,8	1,8

d'où l'on tire la différence des énergies d'activation:

$$E_{15} - E_0 = 26 \text{ kcal/mole.}$$

La littérature ne fournit que quelques estimations de  $k_{15}$  basées sur la valeur de l'enthalpie de la réaction et considérant un facteur préexponentiel d'un ordre de grandeur habituel pour ces réactions (34). La valeur moyenne habituellement retenue est:

$$k_{15} = 10^{13,5} \exp(-55/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1} .$$

Au cours de simulations récentes de l'oxydation du méthane, MONTASTIER (35) n'a pu accorder les faits expérimentaux et les calculs qu'à la condition de multiplier par 400 la valeur de la constante  $k_{15}$  déduite de l'expression précédente, cette augmentation pouvant être due au caractère partiellement hétérogène de l'initiation. Malheureusement, MONTASTIER ne propose pas d'expression de  $k_{15}$  en fonction de la température.

Les valeurs de  $k_0$  sont évidemment très différentes suivant que l'on choisit l'une ou l'autre des estimations de  $k_{15}$  :

Calculée à partir de la valeur moyenne de  $k_{15}$ , (34),  $k_0$  est beaucoup plus faible que les estimations antérieures (tableau 2.4.b) alors qu'elle est à peine inférieure à l'ordre de grandeur de la constante globale  $k_g$  si l'on utilise des expressions de  $k_{15}$  compatibles avec la valeur des simulations de MONTASTIER (tableau 2.4. c et d). Dans ce dernier cas, l'accord avec l'expression de  $k_0$  proposée récemment par BALLOD est quasiment parfait.

TABLEAU 2.4. Valeurs de la constante de vitesse de la réaction entre  $\text{CH}_4$  et  $\text{NO}_2$ ,  $\text{cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot k_g =$  constante globale,  $k_0 =$  constante de la réaction d'initiation.

Référence	36	7	28	31	Présent travail			
	$k_g$	$k_g$	$k_g$	$k_0$	$k_g$	$k_{0,b}$	$k_{0,c}$	$k_{0,d}$
A	$10^9$	$10^{13}$	$7 \cdot 10^{14}$	$10^{11}$	$10^{15,4}$	$10^{9,1}$	$10^{11,7}$	$10^{10,9}$
E	21	28	33,6	24	36	29	29	24
$k_{450^\circ\text{C}}$	$10^{2,7}$	$10^{5,4}$	$10^{4,8}$	$10^{3,8}$	$10^{4,6}$	$10^{0,4}$	$10^{3,0}$	$10^{3,7}$
b) calculée avec $k_{15} = 10^{13,5} \exp(-55/RT)$								
c) " " " " $10^{16} \exp(-55/RT)$								
d) " " " " $10^{14,9} \exp(-50/RT)$								

Les estimations antérieures sont le plus souvent relatives à des vitesses globales de réaction; nos mesures globales sont en bon accord avec ces déterminations et la valeur de  $k_0$  est nécessairement inférieure à celle de  $k_g$ . L'estimation la plus faible de  $k_0$  correspondrait à un mécanisme de nitration du méthane en chaînes relativement longues, alors que les valeurs les plus fortes devraient être associées à des chaînes beaucoup plus courtes.

Notre détermination des rapports  $k_0/k_{15}$  à différentes températures, permet néanmoins de cerner l'ordre de grandeur de  $k_0$ , un encadrement plus étroit ne devant être atteint qu'en utilisant des méthodes de calcul plus élaborées pour simuler un mécanisme plus complet.

C'est le but que nous nous sommes fixés en utilisant comme support expérimental les résultats obtenus plus aisément que lors de la nitration en décomposant le nitrométhane.

C H A P I T R E 3

PYROLYSE DU NITROMETHANE SEUL .

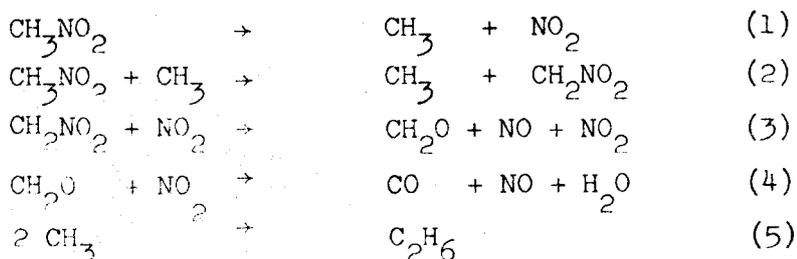
3.1.-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

3.1.1.-REACTION A BASSE PRESSION.

TAYLOR et VESSOLOVSKY (1) sont les premiers ,en 1934, à entreprendre l'étude cinétique de la décomposition thermique du nitrométhane. Utilisant la méthode statique entre 380 et 420°C, ils montrent que les temps de quart, demi et trois quart de réaction sont indépendants de la pression initiale et concluent à une réaction du premier ordre. L'énergie d'activation de 61 kcal/mole ayant été déduite des temps de quart de réaction, ces auteurs postulent l'étape d'initiation  $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + 1/2 \text{O}_2$ , la présence parmi les produits de la réaction d'une petite fraction dont le point d'ébullition correspond à celui de la formaldoxime, isomère de  $\text{CH}_3\text{NO}$ , leur semblant un argument suffisant en faveur de la coupure initiale de la liaison N-O .

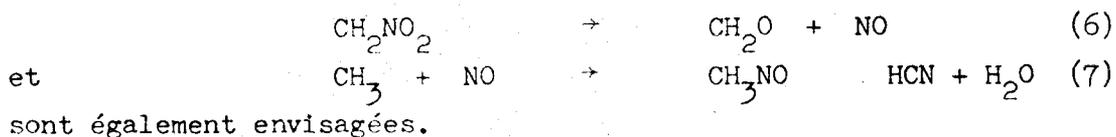
En 1951, COTTRELL, GRAHAM et REID (2) publient la première valeur numérique de la constante globale et montrent qu'elle dépend de la pression; au delà de 200 torr., elle a la valeur indiquée dans le tableau 3.1.

L'analyse des produits réactionnels permet de mettre en évidence les produits principaux,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ , et  $\text{CH}_4$  ainsi que des quantités moindres de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  , la répartition des produits en fonction de l'avancement de la réaction étant indépendante des conditions initiales. Ils proposent le mécanisme suivant:



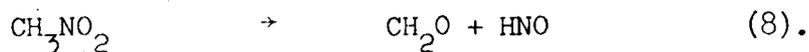
L' énergie d'activation voisine de l'énergie de la liaison C-N étant un argument important en faveur de la nouvelle réaction d'initiation qu'ils proposent.

Les réactions suivantes:



sont également envisagées.

Peu après cette étude, HILLENBRANDT et KILPATRICK (3) reprennent l'étude en système dynamique: Si la constante de vitesse globale d'ordre 1 est voisine de la détermination de COTTRELL (tableau 3.1), par contre de forts pourcentages de formol sont mis en évidence, ce produit étant le composé carboné formé majoritaire pour de très faibles taux d'avancement de la réaction l'extrapolation à un temps de réaction nul laissant penser qu'une molécule de nitrométhane disparaît en formant une molécule de formaldéhyde. Pour expliquer cette formation initiale importante, HILLENBRANDT conclut à un réarrangement initial du nitrométhane par une réaction du type:



A la même époque, à l'aide d'un dispositif "statique", FREJACQUES (4) détermine également la constante globale (tableau 3.1) et l'ordre de cette réaction. En utilisant la méthode de l'ordre par rapport au temps (5) qui consiste à vérifier la linéarité de la relation  $\text{Log}(dp/dt) = f(\text{Log } p)$ , où  $p$  représente la pression partielle de nitrométhane, il met en évidence une augmentation de cet ordre avec la température, le caractère homogène de la décomposition étant chiffré à 97%. Enfin, l'addition de plomb tétraéthyle montre le caractère radicalaire de la pyrolyse: à 290°C, température pour laquelle la vitesse de décomposition du nitrométhane est pratiquement nulle, 0,2 torr. de  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  induisent la décomposition de 5 torr. de nitrométhane. FREJACQUES en déduit que dans ces conditions, la longueur de chaîne est supérieure ou égale à six. Il propose ensuite un mécanisme qui comprend outre les étapes 1 à 7 l'intervention des radicaux méthylène  $\text{CH}_2$ , la présence de deux porteurs de chaînes lui semblant indispensable pour expliquer l'évolution de l'ordre avec la température.

Le caractère radicalaire de la réaction a été définitivement établi à la suite des travaux de P. GRAY, YOFFE et ROSELAAR (6) qui ont tout d'abord mis en évidence l'influence des radicaux libres sur la pyrolyse des nitroparaffines, puisqu'à 240°C, 5 secondes de réaction sont suffisantes pour décomposer une fraction importante de nitrométhane en présence de ditertiobutyle peroxyde. Les produits formés contiennent alors une importante proportion

de formol et des nitrites ou de l'acide nitreux, la formation de radicaux libres ayant été caractérisée à l'aide de miroirs métalliques.

S'il met également en évidence de l'acide cyanhydrique et du formol à 480°C, GRAY n'obtient qu'une sélectivité en formol de 16% soit une valeur beaucoup plus faible que celle d'HILLENBRANDT, même pour des avancements de réaction très limités. Il n'écarte d'ailleurs pas la possibilité d'erreurs dans les mesures d'HILLENBRANDT, parceque d'une part la précision dans le calcul de la sélectivité diminue pour les taux d'avancement les plus faibles, et d'autre part qu'il est possible que ce soit la somme (CH<sub>2</sub>O) + (formaldoxime) qui ait été déterminée par HILLENBRANDT et non le formol seul.

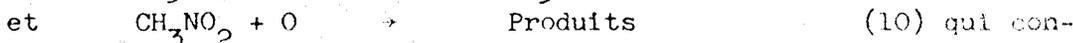
### 3.1.2.-REACTION A HAUTE PRESSION.

La formation et la réactivité du nitrosométhane sont largement au centre des préoccupations des auteurs des deux études qui suivent celle de GRAY; elles ont été réolidées dans des conditions de pression beaucoup plus rigoureuses.

Ainsi, MULLER (7) montre que sous 12 à 20 atmosphères, à 355°C, le produit carboné le plus important devient le cyanure d'hydrogène dont la sélectivité atteint 40%. Pour expliquer ce rendement très élevé, il suggère que les étapes d'initiation soient non seulement la rupture de la liaison C-N mais également la réaction proposée par TAYLOR, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>NO + O (9), le nitrosométhane ainsi formé se décomposant rapidement en acide cyanhydrique. Pour justifier cette hypothèse, MULLER effectue deux calculs d'état stationnaire, l'un à partir du schéma proposé par COTTRELL (réactions 1 à 7) qui fournit la relation

$$(CH_3NO_2) = 2 (CH_4) + 2 (C_2H_6) + (HCN) \quad (3.I)$$

l'autre en utilisant un mécanisme comprenant outre les réactions 1 à 5 les



$$(CH_3NO_2) = 2 (CH_4) + 2 (C_2H_6) + 2 (HCN) \quad (3.II)$$

La relation 3.II étant la seule à être vérifiée à la fois à haute et à basse pression, MULLER conclut à la validité du seul second mécanisme. On s'aperçoit en fait que chacune de ces relations doit être vérifiée simultanément avec l'égalité :  $(CH_4) = (CH_2O) + (CO)$  que l'on obtient en appliquant l'état stationnaire aux autres espèces radicalaires que les radicaux CH<sub>3</sub>; cette nouvelle relation n'étant jamais conforme aux faits expérimentaux, on peut conclure à la non représentativité des deux mécanismes proposés, par COTTRELL comme par MULLER.

Sous une pression encore plus élevée, à 40 atmosphères, MAKOVSKI et GRUENWALD (8) mesurent une énergie d'activation de 49,2 kcal/mole. Si la réac-

tion 9 d'énergie d'activation plus grande que celle de la réaction 1 devenant prépondérante aux fortes pressions, on devrait au contraire enregistrer une énergie d'activation nettement supérieure dans ces conditions expérimentales et par conséquent, MAKOVSKI conclut que la nature du mécanisme est indépendante de la pression, que la réaction 1 est la seule étape d'initiation plausible, et que l'accroissement des quantités d'HCN avec la pression serait dû à la réaction :

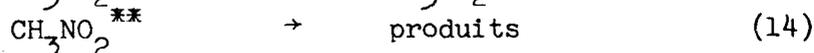
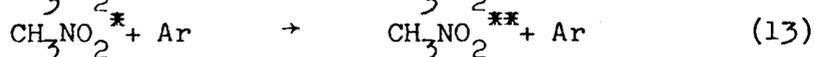
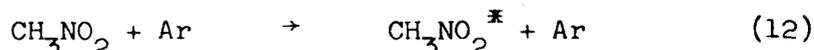
$$\text{CH}_3 + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2=\text{N}-\text{OH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \quad (11)$$

TABLEAU 3.1. Les différentes déterminations de la constante globale de décomposition de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $\text{s}^{-1}$ , E en kcal/mole).  
Méthode expérimentale: S=statique, D=dynamique,  
T= tube à chocs.

Méthode	T, °C	Pression	A	E	k <sub>700K</sub>	Références
S	380-420	27-200 torr.		61		TAYLOR (1)
S	380-430	40-400 "	10 <sup>14,6</sup>	53,6	10 <sup>-2</sup>	COTTRELL (2)
S	310-440	4-40 "	10 <sup>11,4</sup>	42,8	10 <sup>-1,8</sup>	FREJACQUES (4)
D	420-480	1 atm.	10 <sup>13,4</sup>	50,6	10 <sup>-2,1</sup>	HILLENBRANDT (3)
S	312-340	40 atm.	10 <sup>13,7</sup>	49,2	10 <sup>-1,5</sup>	MAKOVSKI (8)
T	872-1187			13		BRADLEY (9)
T et S	425-1025		10 <sup>11,2</sup> (57/RT) <sup>2,7</sup>	57	10 <sup>-2,1</sup>	BORISOV (11)
S	305-440	10-250 torr.	10 <sup>14,1</sup>	55,2	10 <sup>-3</sup>	CRAWFORTH (26)
T	625-1225	→ 0	10 <sup>17,1</sup> (M)	42		GLANZER (28)
		→ ∞	10 <sup>16,2</sup>	59		"
T	750-1300	1-2,8 atm.	10 <sup>12,8</sup>	48,1		ZASLONKO (29)

### 3.1.3.-REACTION A HAUTE TEMPERATURE.

La première étude à haute température est celle de BRADLEY dans un tube à chocs. L'énergie d'activation qu'il détermine exceptionnellement faible, 13 kcal/mole, est particulièrement surprenante. Pour expliquer cette valeur anormale, il propose le mécanisme suivant:



faisant intervenir deux états excités du nitrométhane. Il ne parvient pas néanmoins à un résultat très convaincant, le nombre de postulats et d'hypothèses arbitraires nécessaires pour accorder les faits expérimentaux et les calculs étant très élevé.

HIRAOKA et HARDWICK par contre (10) apportent une contribution importante à la connaissance de cette réaction. Comparant l'émission lumineuse dans un tube à chocs, pour des mélanges  $\text{NO}_2$ -Ar et  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Ar, ils constatent que le dioxyde d'azote disparaît à une vitesse beaucoup plus grande quand il provient du nitrométhane. Ils considèrent qu'à haute température, les deux seules étapes

$$\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2 \quad (1) \text{ et}$$

$$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} \quad \text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \quad (15) \text{ sont}$$

représentatives des premiers instants de la réaction. Si, à l'instant initial les concentrations en radicaux méthyles sont égales, l'extrapolation de la vitesse à laquelle le dioxyde d'azote est consommé permet d'estimer la constante de vitesse  $k_{15} = 5,6 \cdot 10^{12} \exp(-5,7/RT) \text{ cc; mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

BORISOV et al. postulent également un mécanisme très voisin du précédent (11) dans des conditions expérimentales analogues. L'originalité de leur étude réside dans la déduction de  $k_1$  des mesures du délai d'inflammation  $\tau$ . La détermination de  $\tau$  s'effectue à l'aide de trois appareillages distincts:

- Un tube à chocs pour  $\tau$  inférieur à  $10^{-3}$  s.
  - Un appareil à compression adiabatique pour  $\tau$  compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  s.
  - Un système statique pour les délais de l'ordre de 3 à  $5 \cdot 10^{-2}$  s.
- Dans ce dernier cas, les mélanges étudiés sont des ternaires  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ - $\text{O}_2$ -inerte contrairement aux mélanges utilisés dans les deux premiers appareils qui sont des binaires  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -gaz inerte.

Les valeurs expérimentales de  $\tau$  sont ensuite comparées à la valeur calculée pour le système des deux réactions 1 et 15. En appliquant la méthode de l'état stationnaire aux radicaux  $\text{CH}_3$  et au dioxyde d'azote, puis en opérant le changement de variable classique mais approximatif,

$\exp(-E/RT) \approx \exp(-E/RT_0) \cdot \exp(\theta)$ , avec  $\theta = E \cdot \Delta T / RT_0^2$ , ils calculent le délai d'inflammation  $\tau = f(k_1)$  et en déduisent la valeur du tableau 3.1. Bien que cette valeur soit en bon accord avec les précédentes déterminations, il apparaît critiquable d'utiliser des approximations valables essentiellement pour l'étude des réactions lentes, à l'étude de phénomènes explosifs et surtout de simplifier à l'extrême le mécanisme qui ne peut être représentatif de la réaction à basse température en présence d'oxygène.

#### 3.1.4.-LA DECOMPOSITION DU NITROMETHANE SOUS L'EFFET D'UN RAYONNEMENT .

Vers les années soixante, l'utilisation des techniques de photolyse va fournir un grand nombre de renseignements concernant le mécanisme de la décomposition. Il est en effet possible d'identifier des produits très réactifs

aux températures d'une décomposition spontanée, ceux-ci étant beaucoup plus stables dans les conditions relativement douces d'une décomposition initiée photochimiquement.

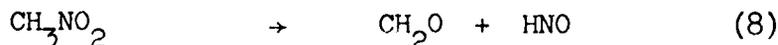
Le tableau 3.2. rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU 3.2. Espèces chimiques identifiées lors de la décomposition du nitrométhane sous l'influence d'un rayonnement.  
Méthode : C = continue, F = flash, R = radiolyse.

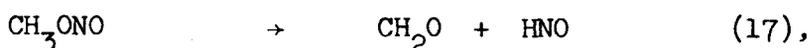
T, °K	p, torr.	Méthode	Espèces identifiées .	Références.
374		C	$N_2 > NO > CO > CO_2$	HIRSHLAFF 1936 (12)
20		C	$CH_3ONO, CH_2O, NO, CO, N_2O, HNO, H_2O, CO_2, HNCO$	BROWN 1958 (13)
293		C	$CH_2O > (CH_3NO)_2$	CHRISTIE 1964 (14)
300	22		$CO > NO > H_2 > N_2 > CH_4 > C_2H_6$ $NO_2, CH_3OH, CH_2O + CH_3NO$	NICHOLSON 1961 (15)
		F	HNO	DALBY 1958 (16)
300-478	20	C	$CH_3ONO > NO > CO > CH_4 > H_2 > CH_3OH > CH_3ONO_2, CH_2O$	REBBERT 1962 (17)
		F	$CH_3$	MAC GARVEY 1964 (18)
77		C	$CH_3, NO_2$	BIELSKY 1964 (19)
77		R	$CH_3, NO_2, CH_2NO_2$	CHACHATY 1965 (20)
374		C	$CH_2O, NO, NO_2$	PASZYC 1965 (25)
300		R	$CH_3ONO > (CH_3NO)_2 > NO > N_2O > CH_2O > CO_2 > CO > H_2 > N_2 > C_2H_6$	CUNDALL 1966 (21)
300		F	t = 0: $CH_3, NO, OH, NO_2, CH_3NO$ t = $322 \cdot 10^{-6}$ s. : $CH_2O$ t = 46 ms. : $CH_3ONO$ t = 1 mn. : $(CH_3NO)_2$	NAPIER 1967 (22)
328	28	C	$CH_3ONO > CH_2O > NO > CH_3NO$ $N_2O = N_2 + CO \quad H_2 = CH_4$	HONDA 1972 (23)
273-300		R	$CH_2O > CH_3ONO$	COREY 1970 (24)

Trois espèces radicalaires ont été mises en évidence,  $CH_3$ ,  $CH_2NO_2$ , et OH ainsi que plusieurs molécules instables ( $HNO, CH_3ONO, HNCO...$ ). Les conditions d'expérimentation extrêmement variables (température de 20 à 400°K),

sont certainement à l'origine des très grandes différences entre les divers auteurs. Dans certaines conditions par exemple, le formol est l'un des produits majeurs (12,14,23,25) alors qu'il est en faible quantité dans d'autres cas (17,21). On retrouve les mêmes divergences dans les interprétations; ainsi, la réaction d'initiation proposée par NORRISH, en 1936 :



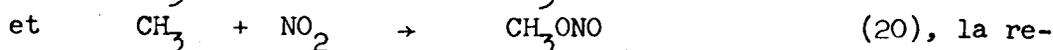
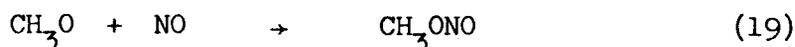
est soutenue par ceux qui ont identifié HNO initialement (16) ou qui ont mis en évidence de grandes quantités de formol (12,23) alors que l'initiation par rupture de la liaison C-N est proposée par ceux qui ont identifié  $\text{CH}_3$  et  $\text{NO}_2$  (20,18) ou qui n'obtiennent que de faibles rendements en  $\text{CH}_2\text{O}$  (15,17). Ce dernier proviendrait alors soit de la décomposition chimique du nitrite (13)



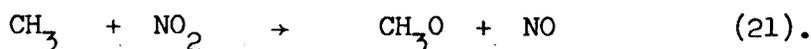
soit de la réaction  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$  (18), proposée par NAPIER et NORRISH (22) ou encore de la coupure du radical  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  suggérée par NICHOLSON (15):  $\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$  (6) et déjà

postulée par COTTRELL.

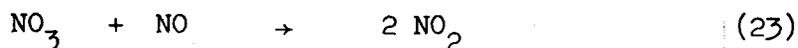
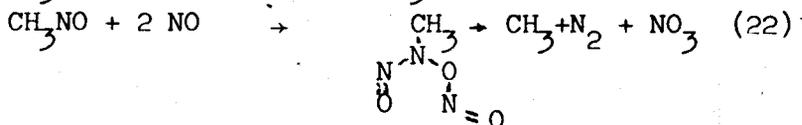
L'unanimité se fait pourtant en ce qui concerne le mécanisme de formation du nitrite de méthyle:



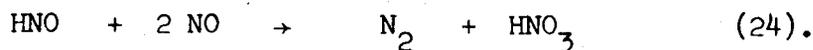
combinaison des radicaux méthyles et du dioxyde d'azote pouvant également former un radical méthoxy et du monoxyde d'azote (17) :



Pour rendre compte des fortes quantités d'azote détectées dans certains cas, CHRISTIE (14) puis NAPIER (22) reprennent le mécanisme proposé par BURRELL (31) :



encore que l'on puisse également envisager la décomposition du nitroxyde sous l'action de NO :



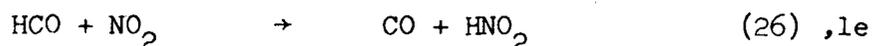
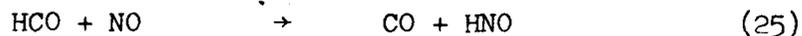
### 3.1.5.-TRAVAUX RECENTS.

En 1969 et 1970, CRAWFORTH et WADDINGTON (26) publient deux études réalisées dans un système statique, l'une sur le nitrométhane, l'autre sur le nitrométhane deutéré. Ils confirment la variation de la constante de vitesse globale vis à vis de la pression et déterminent sa valeur limite (tableau 3.1.) ainsi les variations de l'énergie d'activation en fonction de la pression ( de 35 à 55kcal/mole ). Ils montrent également que l'ordre global n'est égal à l'unité qu'au delà d'une certaine pression (150 torr. vers 400°C) et que sa valeur est supérieure à 1 pour des pressions inférieures à 100 torr.

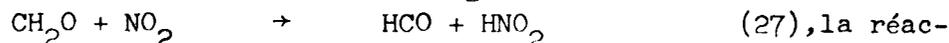
Les produits dosés en fonction du temps, grâce à une analyse chromatographique élaborée (32), sont outre ceux déjà identifiés lors des précédentes études dans des conditions similaires (2), le cyanure d'hydrogène, en quantité beaucoup plus faibles qu'aux pressions élevées, le formol, le méthanol, l'hydrogène et le dioxyde d'azote dosé par voie chimique par spectroscopie avec l'acide 1 naphtylamine sulfanilique. Les produits les plus réactifs sont le dioxyde d'azote et le formol dont les concentrations passent toutes deux par un maximum en fonction du temps.

Au cours de la pyrolyse du nitrométhane deutéré  $d_3$ , un effet isotopique important est observé qui se traduit par un ralentissement de la réaction ainsi que par un abaissement de l'énergie d'activation globale à 49,3 kcal/mole .

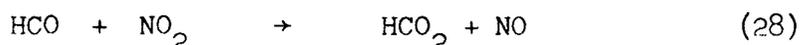
De l'ensemble de ces résultats et de certaines expériences en présence d'additifs (voir §4.1) CRAWFORTH et WADDINGTON proposent un certain nombre d'étapes réactionnelles. La plupart des réactions fondamentales proposées par COTTRELL y figurent ainsi que quelques nouvelles explications de la formation de produits majeurs: Le monoxyde de carbone, formé par les étapes



radical formyle HCO provenant de l'attaque de  $\text{CH}_2\text{O}$  par des radicaux ou par  $\text{NO}_2$  :



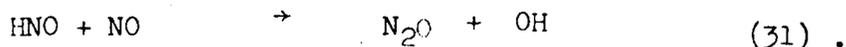
Le dioxyde de carbone résulterait de la rencontre des mêmes molécules que celles mises en jeu dans la réaction 26, soit



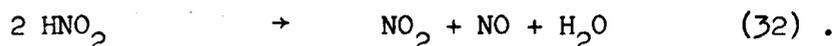
suivie de  $\text{HCO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}_2 \quad (29)$ , le

nitroxyle HNO étant à l'origine de l'existence de l'oxyde nitreux  $\text{N}_2\text{O}$

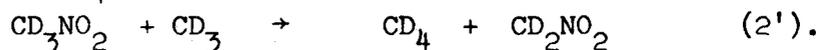
suivant  $2 \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad (30)$  ou



Enfin, la principale origine de l'eau serait la réaction 27, HNO<sub>2</sub> ainsi formé se décomposant suivant:



L'effet isotopique est attribué essentiellement à la réaction de formation du méthane d<sub>4</sub>



La constante de vitesse de la réaction 2, des radicaux méthyles avec le nitrométhane, est déterminée à la même époque par FEDOROVA, BALLOD et SHTERN (27) en décomposant le ditertiobutyleperoxyde en radicaux CH<sub>3</sub> dans un dispositif dynamique parcouru très rapidement par un flux de nitrométhane. De la mesure à 200°C des concentrations stationnaires en méthane, éthane et nitrosométhane ils déduisent la valeur de k<sub>2</sub> en supposant le mécanisme réduit aux étapes 2, 5, 6 et 7 et en appliquant la méthode des concentrations stationnaires à CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> et à NO. En prenant k<sub>5</sub> = 2,2.10<sup>13</sup> cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> ils trouvent:

$$1,6.10^7 < k_2 < 2,2.10^7 \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1} \text{ à } 200^\circ\text{C}.$$

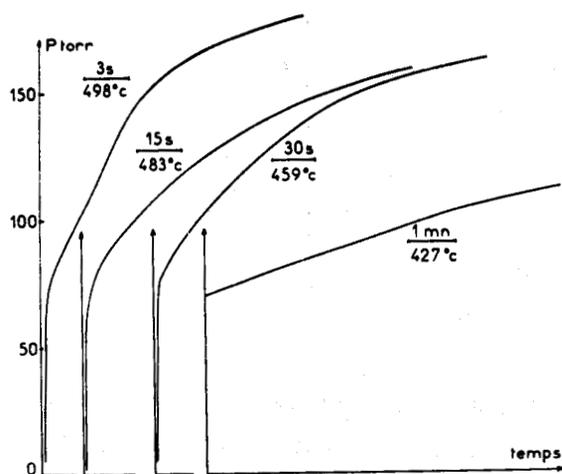
La détermination des paramètres cinétiques de la réaction 21 a fait l'objet des deux études les plus récentes (GLANZER et TROE (28) et ZASLONKO et al. (29)). La technique expérimentale est identique dans les deux cas, c'est la spectroscopie derrière une onde de choc entre 700 et 1300°C.

GLANZER et TROE obtiennent ainsi les profils de concentration de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>; ils confirment la sensibilité de la constante de décomposition vis à vis de la pression (tableau 3.1) et considèrent qu'à haute température les seules étapes 1 et 21 sont importantes dans les premiers instants de la réaction. Connaissant k<sub>1</sub>, (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) et (NO<sub>2</sub>) ils en déduisent k<sub>21</sub> = 1,3.10<sup>13</sup> cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> entre 1200 et 1400°K, la constante présentant un coefficient de température faiblement positif.

Par un raisonnement identique, ZASLONKO et al. obtiennent une valeur numérique un peu différente soit 2,5.10<sup>12</sup> cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> après avoir déterminé k<sub>1</sub>, dont la valeur est rappelée dans le tableau 3.1.

Depuis lors, un grand nombre de constantes de vitesse ont été mesurées. Une revue détaillée de ces valeurs se trouve au Chapitre 5, c'est pourquoi nous n'examinerons pas ici la bibliographie correspondante.

Au terme de cette revue, on constate que si la cinétique globale de décomposition du nitrométhane semble obéir à des lois simples - encore que la constante de vitesse, l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation glo-



· FIGURE 3.1. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Courbes  $p = f(t)$  à diverses températures.

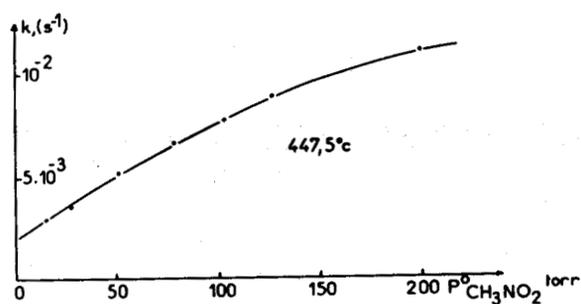


FIGURE 3.2. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Variation de la constante globale de décomposition avec la pression initiale.

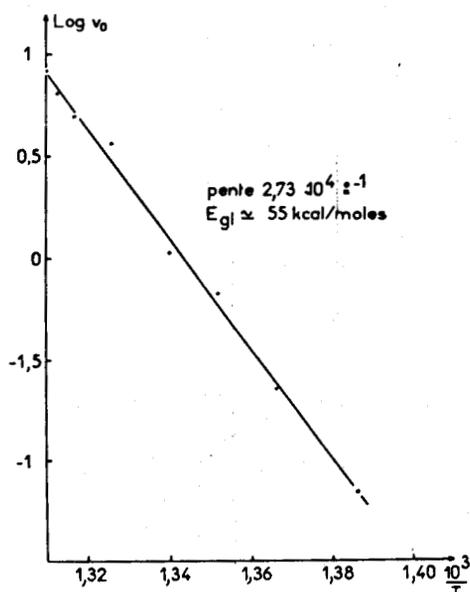


FIGURE 3.3. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Détermination de l'énergie d'activation globale à partir de la vitesse initiale  $v^0 = (d(\Delta p)/dt)^0$ .

bale soient sensibles aux variations de pression - un certain nombre de problèmes sont posés. Ils concernent:

- Les quantités de formol présentes pour de faibles taux de conversion, qui peuvent être très différentes suivant les auteurs (3,2,26).

- L'eau, produit majeur de la pyrolyse du nitrométhane qui se formerait essentiellement par les réactions globales 4 et 32 en dépit de la présence de radicaux OH dans le milieu (22) .

- Le caractère en chaînes du mécanisme, les conclusions des auteurs dépendant essentiellement de l'écart entre l'énergie d'activation globale mesurée (variable avec les conditions expérimentales ...) et la valeur choisie pour l'énergie de la liaison C-N, dont les déterminations varient avec les auteurs entre 58 (33) et 53 kcal/mole (34).

Enfin, alors que le nitrate et le nitrite de méthyle possèdent une limite d'explosion bien définie déterminée en système statique (35,36) et que les propriétés détonantes de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  sont largement utilisées (30), la transition de la décomposition lente à l'explosion n'a jusqu'à présent jamais été observée avec le nitrométhane.

### 3.2. -RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### 3.2.1. -ETUDE MORPHOLOGIQUE.

Nous avons utilisé le dispositif expérimental statique décrit au Chapitre 1, dans lequel des quantités variables de nitrométhane liquide peuvent être introduites. La vaporisation est quasi instantanée comme nous l'avons vérifié en introduisant du nitrométhane à des températures assez basses pour lesquelles sa réactivité est négligeable. Le réacteur en PYREX ne permettant pas d'opérer à plus de 500°C, nous avons étudié la réaction entre 400 et 500°C et pour des pressions initiales inférieures à 500 torr.

##### 3.2.1.1. Variations de la pression.

Des variations de la pression en fonction du temps sont présentées sur la figure 3.1 A des températures et des pressions peu élevées, nos résultats recourent ceux des auteurs précédents l'ordre global étant unitaire et la constante sensible à la pression (figure 3.2.), l'énergie d'activation globale déterminée à partir des vitesses initiales valant 55 kcal/mole pour une pression initiale de nitrométhane de 85 torr. (figure 3.3.). Quand la température augmente, l'ordre évolue dans le temps; ainsi à 474°C la linéarité du logarithme de la pression partielle du nitrométhane, assimilée à  $(p^0 - \Delta p/1,3)$ , (26)

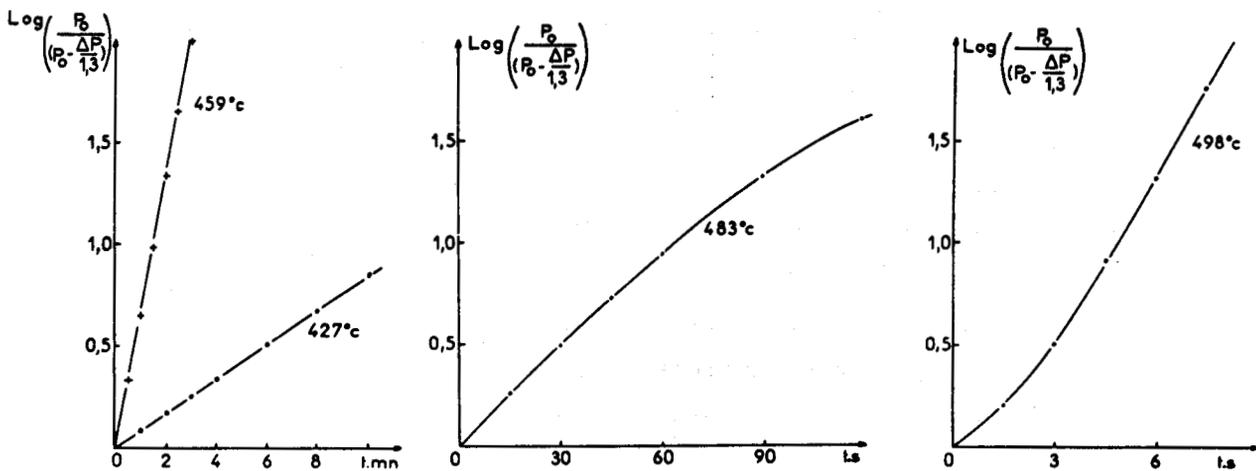


FIGURE 3.4. Pyrolyse du nitrométhane : Détermination de l'ordre "dans le temps" à différentes températures.

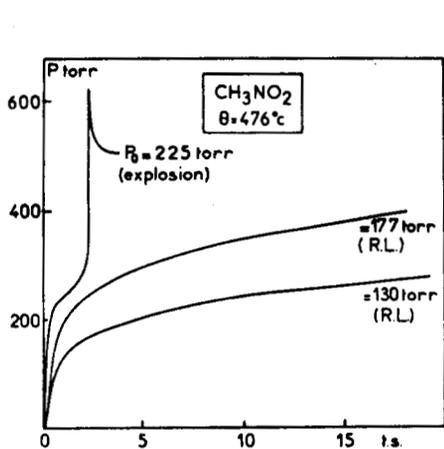


FIGURE 3.5. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Transition R.L.  $\rightarrow$  Explosion sur les courbes  $p = f(t)$ .

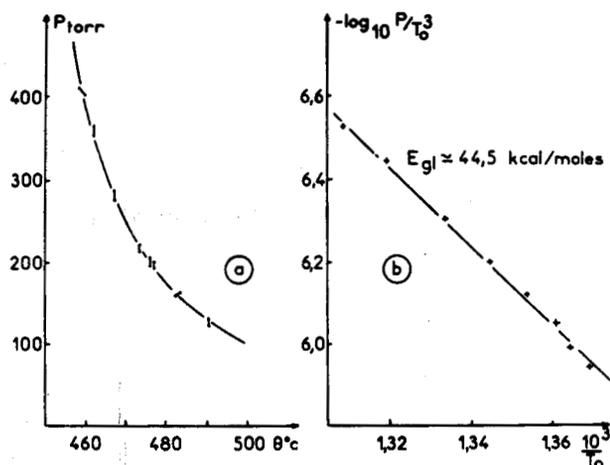


FIGURE 3.6. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Limite d'explosion (a) et énergie d'activation globale déduite de cette limite (b).

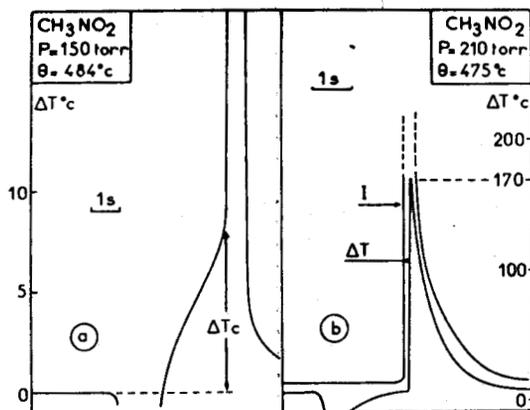


FIGURE 3.7. Pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Variation d'émission lumineuse I et élévation de température  $\Delta T$  au cours d'une explosion.

où  $p^{\circ}$  est la pression initiale et  $\Delta p$  la variation de la pression, n'est vérifiée que pour un avancement limité de la réaction (figure 3.4.). Quand la pression augmente il n'est alors plus possible de définir d'ordre par rapport au temps; il apparaît en effet un point d'inflexion sur les courbes  $p = f(t)$ , celui-ci précédant, lorsque les conditions initiales de pression sont encore plus élevées une explosion (figure 3.5.) dont la limite d'apparition est reportée sur la figure 3.6.a.

L'application de la relation de SEMENOV (37) ,

$$\text{Log}(p^{\circ}/T_0^3) = - E/RT_0 + C^{te}$$
, conduit à une énergie d'activation globale plus faible que celle déterminée à partir des courbes de variation de pression,  $E_g = 44,5 \text{ kcal/mole}$  (figure 3.6.b) .

### 3.2.1.2. Variations de la température et de l'émission lumineuse.

L'élévation de température est toujours faible (inférieure à  $2^{\circ}\text{C}$ ) au cours d'une réaction lente, sauf au voisinage de la limite d'explosion, la lumière émise dans les mêmes conditions étant à peine détectable.

Lors de l'explosion, on observe un décalage (figure 3.7.b) entre les courbes de température et d'émission lumineuse ; il provient de ce que la première mesure ( $\Delta T$ ) est ponctuelle, la seconde (I) étant intégrale. L'élévation de température critique  $\Delta T_c$  (figure 3.7.a) nettement inférieure à  $RT_0^2/E_g$  ne peut être quantitativement exploitée, le microthermocouple se trouvant trop près de la paroi et les mesures sont très vraisemblablement par défaut.

### 3.2.2.-DOSAGE DU $\text{NO}_2$ PAR SPECTROSCOPIE 'IN SITU'.

La méthode utilisée nous a permis la détection de quantités très faibles de dioxyde d'azote. La figure 3.8. donne un exemple des résultats obtenus à  $422^{\circ}\text{C}$  pour des concentrations initiales de nitrométhane croissantes. Le dioxyde d'azote se forme dès les premiers instants de la réaction, sa concentration atteignant un maximum très aplati pour un faible avancement de réaction. Dans des conditions voisines de celles de CRAWFORTH et WADDINGTON, le rendement maximum,  $(\text{NO}_2)_{\text{max.}}/(\text{CH}_3\text{NO}_2)^{\circ}$  est  $2.10^{-3}$ , valeur qui diffère de plus d'un ordre de grandeur de celle mesurée par ces auteurs,  $7.10^{-2}$ . Il faut sans doute rendre la méthode chimique de dosage utilisée par CRAWFORTH responsable de l'écart entre ces deux valeurs, l'équilibre entre les différents oxydes d'azote étant probablement déplacé au cours des manipulations nécessaires à ce dosage.

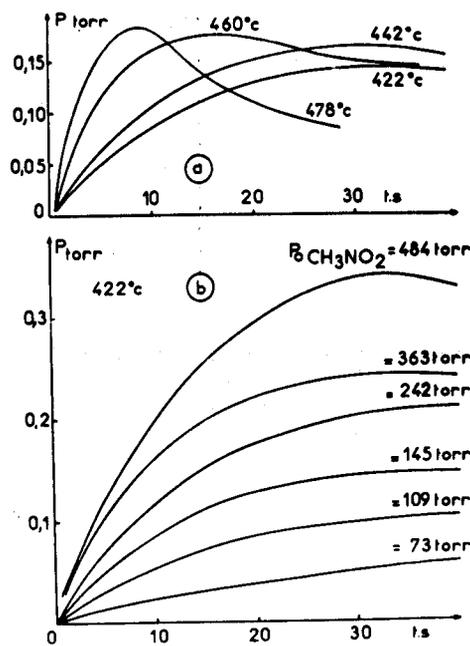


FIGURE 3.8. Pyrolyse du nitrométhane : Evolution des pressions partielles de dioxyde d'azote formé en fonction du temps.

- a) sur une isobare à différentes températures.
- b) sur une isotherme à différentes pressions.

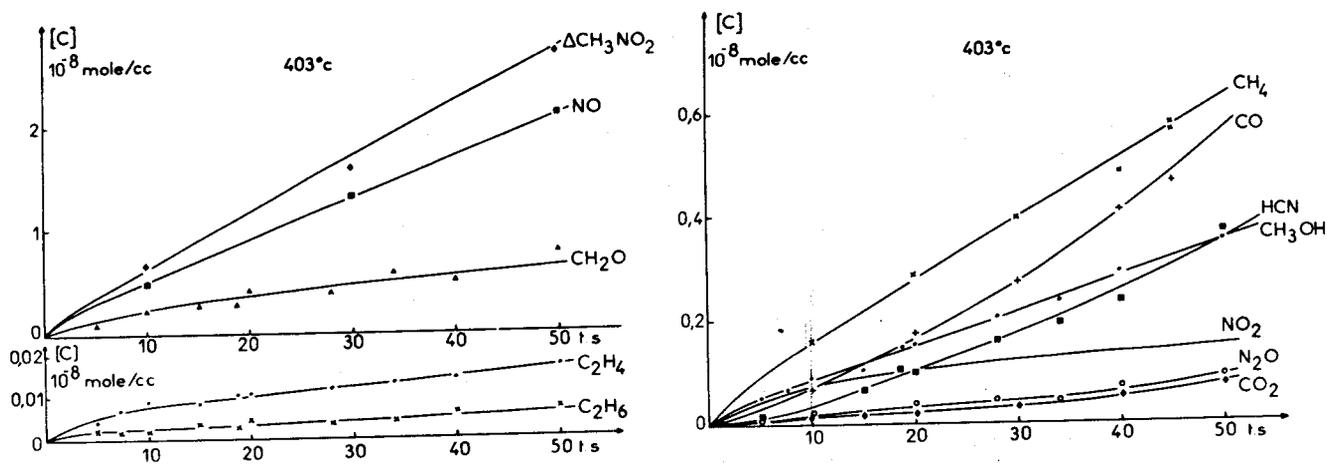


FIGURE 3.9. Pyrolyse du nitrométhane : Concentrations des produits formés en fonction du temps à 403°C.

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



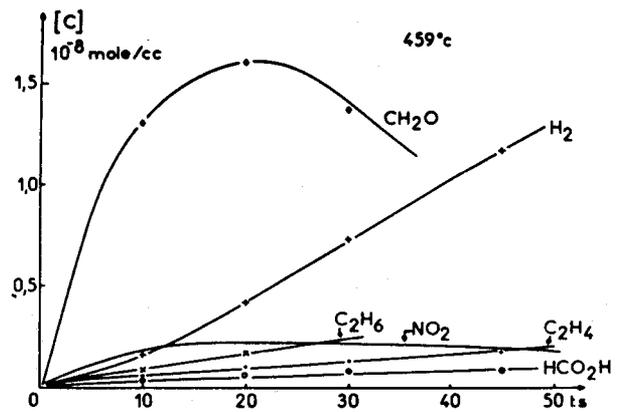
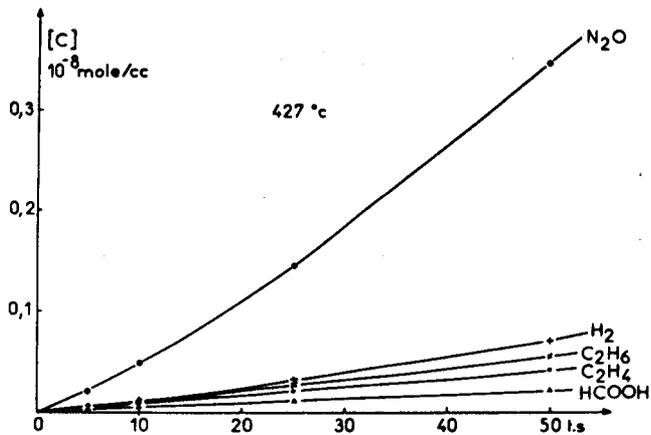
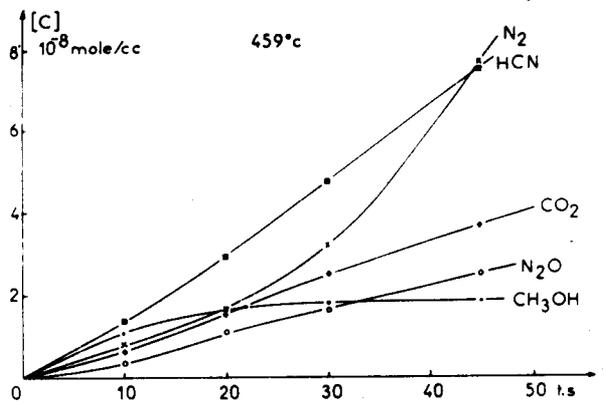
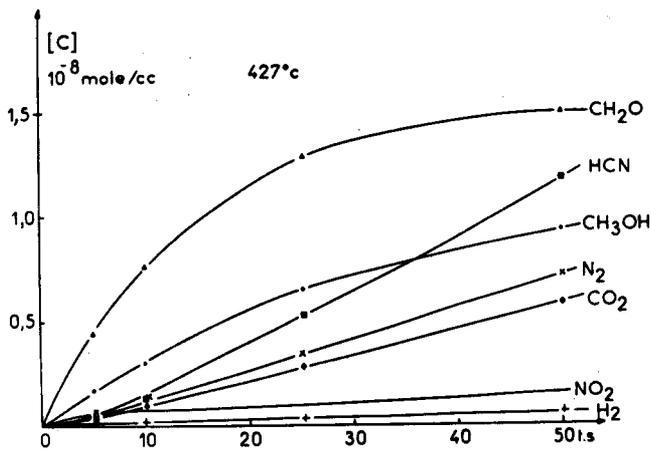
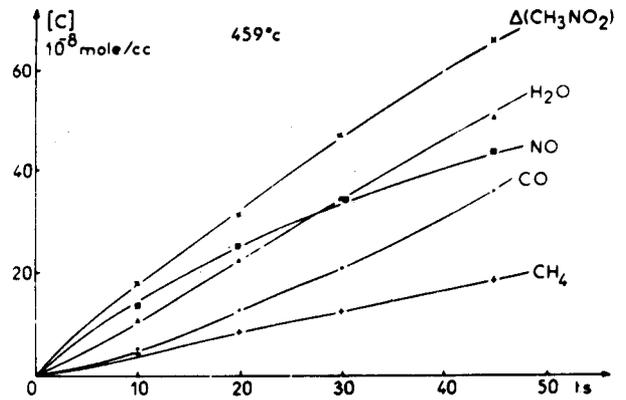
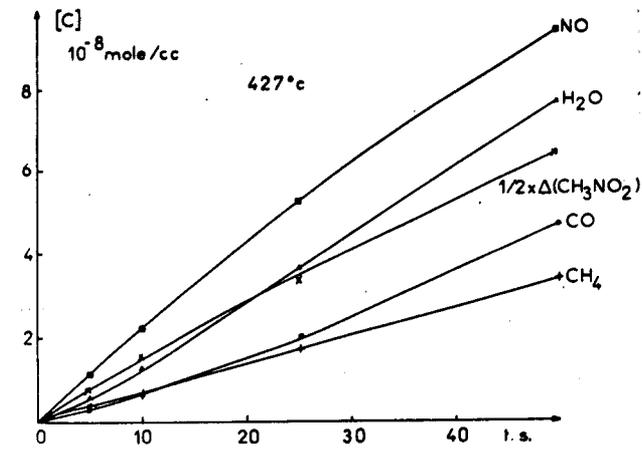


FIGURE 3.10.

FIGURE 3.11.

Pyrolyse du nitrométhane : Concentrations des produits formés en fonction du temps à 427 et 459°C.

$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6}$  moles/cc.



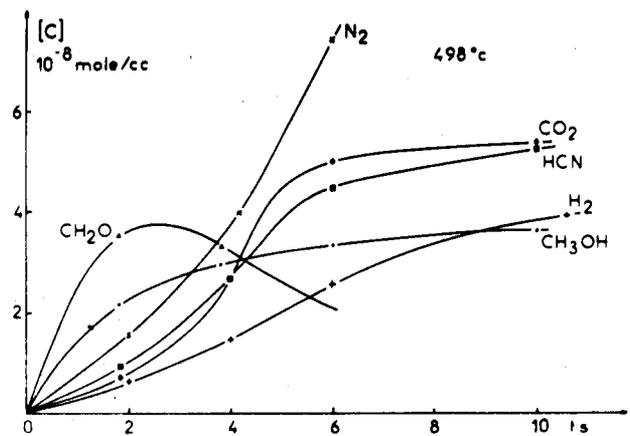
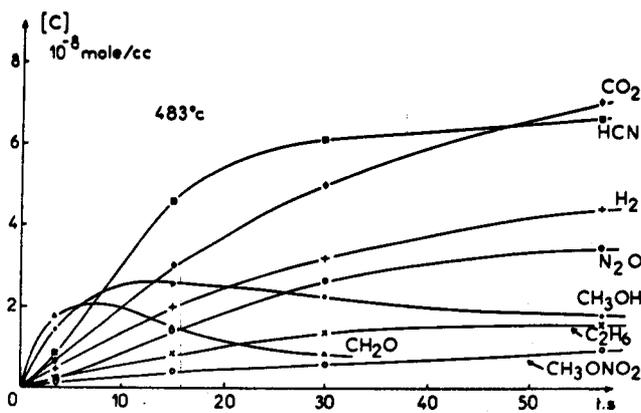
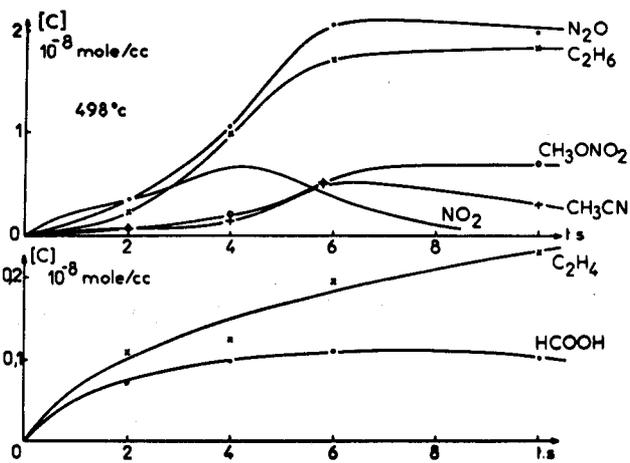
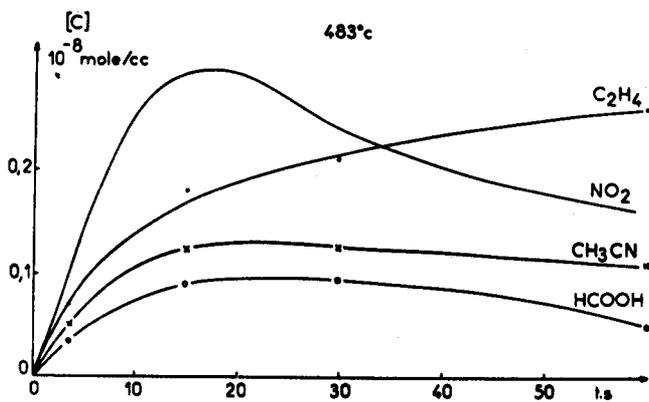
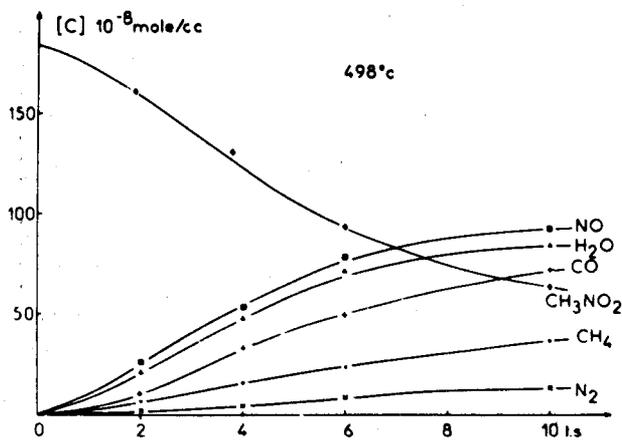
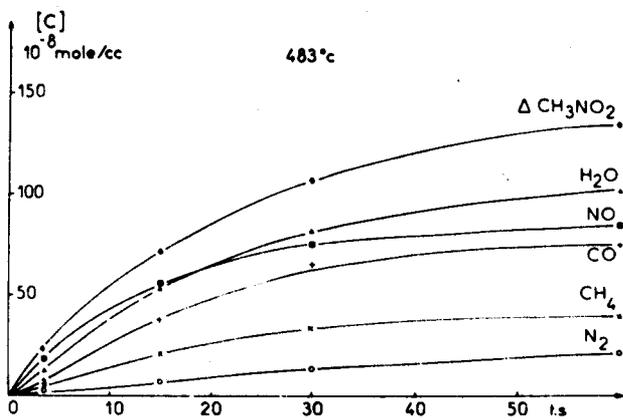


FIGURE 3.12.

FIGURE 3.13.

Pyrolyse du nitrométhane : Concentrations des produits formés en fonction du temps à 483 et 498°C.

$$\begin{aligned}
 (\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ &= 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc. à } 483^\circ\text{C}, \\
 &= 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ " " à } 498^\circ\text{C}.
 \end{aligned}$$



### 3.2.3.-DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES.

Nous avons entrepris une étude analytique de la décomposition du nitrométhane à partir d'une zone de très faible réactivité, à 400°C, jusqu'à ce que l'on observe une autoinflammation à 498°C.

Pour chacun des dosages, nous avons vérifié que les bilans étaient bouclés, non seulement sur les atomes mais également sur les vitesses, c'est à dire que les relations suivantes:

$$\Sigma N = \Sigma C = \Sigma O/2 = \Sigma H/3 = \Delta (CH_3NO_2)$$

$$\text{et } \Sigma dN/dt = \Sigma dC/dt = 1/2. \Sigma dO/dt = 1/3. \Sigma dH/dt = d(CH_3NO_2)/dt$$

sont vérifiées. On constatera que c'est bien le cas au vu des résultats présentés sur le tableau 3.3. et que le nombre total de moles dosées  $\Sigma n_d$  correspond bien au nombre total de moles présentes dans le réacteur  $\Sigma n_e$ , calculé à partir de la pression.

TABLEAU 3.3. Bilans atomiques à 427°C ( $10^{-6}$  mole ou  $10^{-6}$  mole/s.)

temps s.	5	10	25	50
$\Sigma N$	4,94	9,35	22,80	42,90
$\Sigma dN/dt$	0,920	0,879	0,797	0,722
$\Sigma C$	4,73	9,22	21,60	42,07
$\Sigma dC/dt$	0,917	0,873	0,827	0,750
$\Sigma O/2$	5,01	10,27	23,90	43,44
$1/2. \Sigma dO/dt$	0,954	0,937	0,822	0,775
$\Sigma H/3$	4,79	9,10	22,18	41,50
$1/3. \Sigma dH/dt$	0,888	0,864	0,814	0,717
$\Sigma n_e$	559,7	564,2	580,1	609,1
$\Sigma n_d$	560,1	566,2	585	614,2

### 3.2.4.-ETUDE ANALYTIQUE DE LA REACTION LENTE.

La réaction étudiée correspond à la décomposition de  $554.10^{-6}$  moles de nitrométhane à 403,427,459 et 483°C, de  $600.10^{-6}$  moles à 498°C, soit à la limite de l'explosion à cette dernière température. Les résultats sont reportés sur les figures 3.9 à 3.13.

#### 3.2.4.1. Evolution du nitrométhane.

L'allure des courbes de consommation de  $CH_3NO_2$  est la même entre 403 et 483°C : la vitesse de disparition est maximale à l'instant initial,

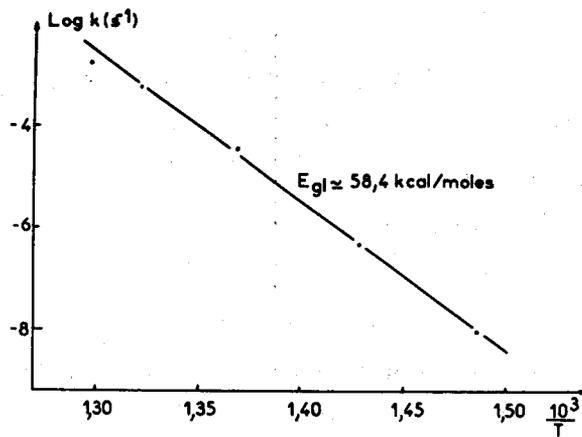


FIGURE 3.14. Pyrolyse du nitrométhane : Détermination de l'énergie d'activation globale à partir des courbes  $(\text{CH}_3\text{NO}_2) = f(t)$ .

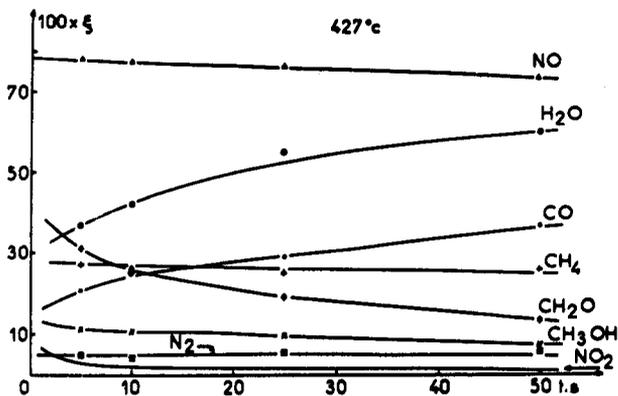


FIGURE 3.15.

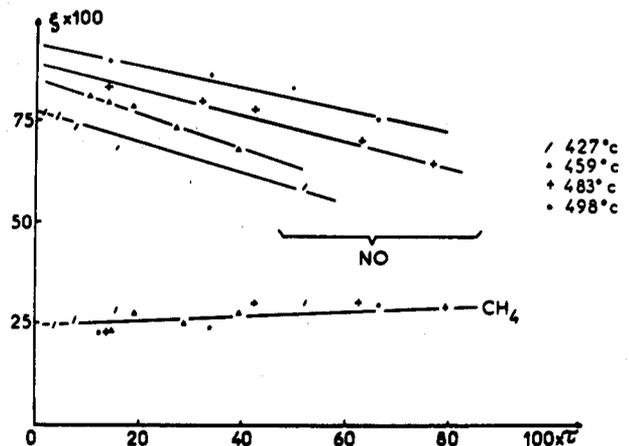


FIGURE 3.16.

Pyrolyse du nitrométhane : Sélectivités des divers produits formés en fonction du temps à 427°C, (Fig. 3.15.) ou en fonction de l'avancement de réaction  $\tau$  (Fig. 3.16.).

Contrairement à celle du méthane, la sélectivité du monoxyde d'azote augmente avec la température, pour un avancement de réaction donné.

et la cinétique correspondante est du premier ordre. Au voisinage de l'explosion à 498°C, la consommation est auto-accélérée et un point d'inflexion apparaît sur la courbe. Il est alors évidemment impossible de définir un ordre dans le temps. L'exploitation de la relation

$(d(\text{CH}_3\text{NO}_2)/dt)^\circ = -k_g \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ$  permet toutefois de mesurer une constante globale dont les valeurs numériques sont reportées ci-dessous:

T °C	403	427	458	483	498
$k_g$ (s. <sup>-1</sup> ).	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$

et dont l'énergie d'activation globale est 58 kcal/mole (figure 3.14.).

### 3.2.4.2. Les produits majeurs, NO, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>.

Le monoxyde d'azote et le méthane semblent formés dès les premières étapes de la réaction ou plus précisément provenir d'espèces chimiques dont la concentration est maximale très peu de temps après l'introduction du nitrométhane. L'introduction de la sélectivité  $\xi_X = (X)/\Delta(\text{CH}_3\text{NO}_2)$  est intéressante, par exemple pour obtenir des renseignements sur le mécanisme par extrapolation des courbes  $\xi$  au temps initial. Les courbes sont reportées sur la figure 3.15. La sélectivité du monoxyde d'azote atteint une valeur élevée, supérieure à 0,8, dès les premières mesures quelle que soit la température. Ce résultat est en complet désaccord avec celui de CRAWFORTH et WADDINGTON (26) qui trouvent  $\xi_{\text{NO}} < 0,4$ . Sans doute la cause de ce nouvel écart entre nos mesures et les leurs est-elle identique à celle qui leur fait trouver des concentrations de dioxyde d'azote très supérieures aux nôtres (§3.2.2.).

La diminution légère de  $\xi_{\text{NO}}$  quand le taux d'avancement de la réaction croît provient sans doute de la réactivité assez faible du monoxyde d'azote. En reportant les sélectivités non plus en fonction du temps mais du taux d'avancement de la réaction  $\tau = \Delta(\text{CH}_3\text{NO}_2)/(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ$ , il est plus facile de comparer les résultats obtenus aux différentes températures. Ainsi, la sélectivité de NO augmentant avec la température laisse présager une ou plusieurs étapes de formation de ce produit à forte énergie d'activation. (figure 3.16)

La sélectivité du méthane a la même valeur que celle trouvée par CRAWFORTH; elle reste pratiquement constante en fonction du temps et indépendante de la température. L'extrapolation au temps nul montre que dans les premiers instants de la décomposition, une molécule de nitrométhane sur quatre est transformée en méthane.

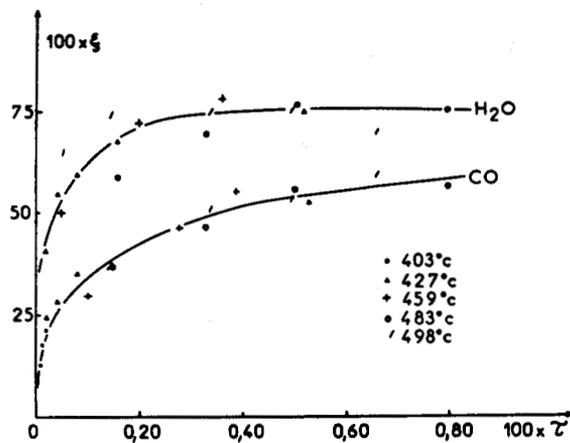


FIGURE 3.17. Pyrolyse du nitrométhane : Les sélectivités de l'eau et du monoxyde de carbone augmentent en fonction du taux d'avancement  $\tau$  de la réaction.

Pour un taux d'avancement donné, elles semblent indépendantes de la température.



L'eau et le monoxyde de carbone sont des produits secondaires c'est à dire qu'ils ne peuvent se former avec une vitesse appréciable que lorsque l'espèce chimique nécessaire à leur création est en concentration suffisante. Aux températures les plus basses, l'eau devient rapidement le produit majoritaire alors qu'au voisinage de la limite d'explosion, la courbe  $(H_2O) = f(t)$  ne rejoint plus celle du monoxyde d'azote.

La sélectivité  $\xi_{H_2O}$  tend vers une valeur apparemment indépendante de la température, de l'ordre de 0,75 (figure 3.17.) et il est possible de tracer une courbe unique passant par tous les points obtenus entre 403 et 498°C,  $\xi_{H_2O} = f(\tau)$ .

Il en est de même de la courbe  $\xi_{CO} = f(\tau)$  la croissance de la sélectivité avec  $\tau$  étant un peu moins rapide que dans le cas de l'eau. Sa valeur maximale est de l'ordre de 0,6.

3.2.4.3. Les produits mineurs ne passant pas par un maximum.

Ils se divisent en deux groupes:

Ceux dont la vitesse de formation croît en fonction du temps ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $HCN$ , et  $H_2$ )

et ceux dont la vitesse de formation est maximale au temps initial ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ).

Les rendements  $\xi_{N_2}$  et  $\xi_{CO_2}$  augmentent régulièrement en fonction du temps et de  $\tau$ , et semblent indépendants de la température à un avancement donné (tableau 3.4.). Par contre l'évolution de  $\xi_{N_2O}$  et  $\xi_{HCN}$  montre que pour ces deux produits, la sélectivité diminue quand la température augmente. Dans ce dernier cas, il faut envisager soit une diminution relative des vitesses de formation de ces deux produits, soit une réactivité accrue de  $N_2O$  et  $HCN$  quand la température s'élève. Au contraire, les quantités d'hydrogène sont beaucoup plus faibles aux basses températures, les sélectivités étant inférieures à 1% à 427°C et supérieures à 3% à 483 et 498°C.

Contrairement à la sélectivité de l'éthylène, celle de l'éthane est très sensible à la température:  $\xi_{C_2H_4}$  décroît régulièrement en fonction de  $\tau$  et la courbe  $\xi = f(\tau)$  est unique entre 403 et 498°C. L'extrapolation à  $\tau \rightarrow 0$  est possible et donne  $\xi_{C_2H_4}^0 = 0,35\%$ . Dans le cas de l'éthane, la sélectivité augmente en fonction de  $\tau$  à 403 et 427°C et au contraire diminue aux températures supérieures. L'extrapolation à  $\tau \rightarrow 0$  est néanmoins possible, elle donne  $\xi_{C_2H_6} = 0,4\%$ , valeur peu sensible à la température.

TABLEAU 3.4. Valeurs des sélectivités  $\xi$  (%) en fonction de la température et du taux d'avancement  $\tau$  de la réaction.

Produit	T °C	$\tau = 5\%$	$\tau = 10\%$	$\tau = 20\%$	$\tau = 40\%$	$\tau = 80\%$
N <sub>2</sub>	427	4,5	5	6,5	9	14,5
	459		4,5	6	11	
	483		5,5	7	9,2	
	498		6	6	6	
CO <sub>2</sub>	427	4,5	4,5	4,5	5	5,0
	459		3,5	4,5	5	
	483		3	3,8	4,2	
	498		3,5	4	4,2	
N <sub>2</sub> O	427	2,2	3,1	4,3	5,7	2,4
	459	1,6	2,1	3	3,9	
	483		0,8	1,2	1,8	
	498			1,1	1,4	
HCN	427	7,5	9,8	11	11	5,0
	459		7	9,2	10	
	483		3,5	4,5	5,8	
	498		3,8	4	4,5	
H <sub>2</sub>	427	0,45	0,55	0,65	0,85	3,3
	459		0,95	1,25	1,70	
	483		1,7	2,05	2,6	
	498		2	2,2	2,6	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	427	0,37	0,34	0,32	0,30	1,27
	459		0,45	0,52	0,62	
	483		0,52	0,70	1,0	
	498		1,20	1,30	1,55	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	427	0,32	0,31	0,29	0,24	0,19
	459		0,31	0,29	0,25	
	483		0,31	0,29	0,25	
	498		0,43	0,31	0,24	

3.2.4.4. Les produits intermédiaires NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH .

La réactivité de ces trois molécules intermédiaires est très différente.

Le dioxyde d'azote est de loin le moins stable; la sélectivité

BIS  
LILLE

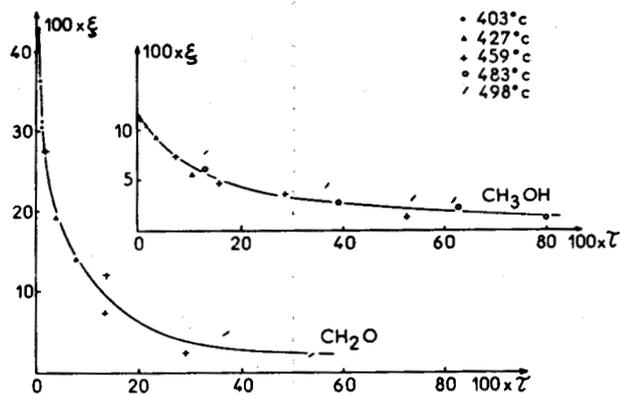


FIGURE 3.18. Pyrolyse du nitrométhane : les sélectivités du formol et du méthanol diminuent très rapidement avec le taux d'avancement de la réaction.

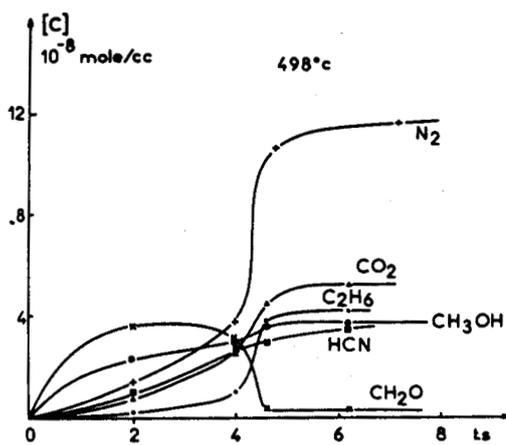
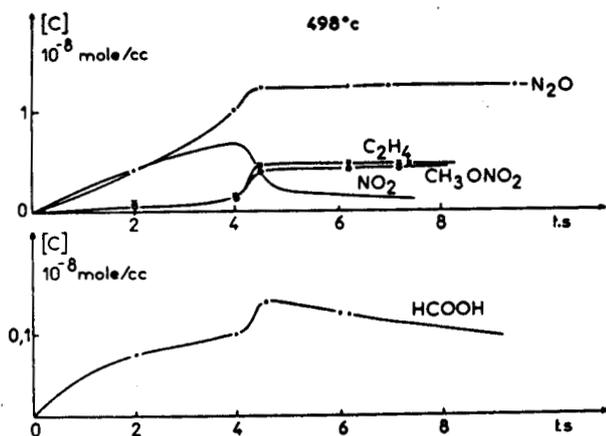
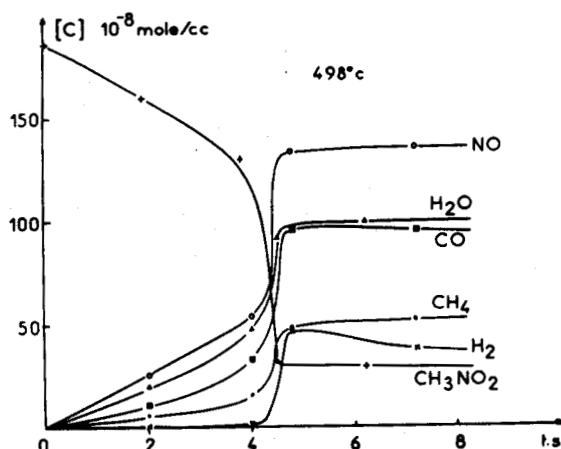


FIGURE 3.19. Pyrolyse du nitrométhane : Dosages lors d'une décomposition explosive de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

Seuls  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , et  $\text{NO}_2$  ont une concentration qui diminue au passage de l'explosion.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 498^\circ\text{C.}$$

$\xi_{NO_2}$  décroît très rapidement avec  $\tau$ , sa valeur extrapolée à  $\tau \rightarrow 0$  est de l'ordre de 10% .

Le formaldéhyde est le produit hydrocarboné le plus important pour des taux de conversion très faibles. A 403°C, après 10 secondes de réaction, la sélectivité est proche de 40 p.cent. Rapidement la vitesse de consommation de l'aldéhyde devient de l'ordre de grandeur de sa vitesse de formation et sa concentration passe par un maximum. La sélectivité décroît alors très rapidement avec  $\tau$  (figure 3.18.).

La réactivité du méthanol est considérablement plus faible puisque sa concentration ne passe par un maximum que lorsqu'une fraction très importante du nitrométhane a été consommée. Il existe néanmoins une certaine analogie entre les courbes  $\xi = f(\tau)$  du formol et du méthanol (figure 3.18.).

### 3.2.4.5. Sélectivités extrapolées à taux d'avancement de réaction nul.

Ces extrapolations permettent de mettre en évidence les produits primaires de la réaction, NO et CH<sub>2</sub>O. La décomposition de deux molécules de nitrométhane au moins est nécessaire à la formation d'une molécule de formol ce qui semble exclure la réaction de réarrangement 8, en dépit des proportions importantes de CH<sub>2</sub>O obtenues.

Les valeurs obtenues à 427°C sont les suivantes:

X	NO	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
$\xi_X$ , en %	80	25	10	25	45	1	15
X	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HCN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$\xi_X$ , en %	12	4	$\epsilon$	0,3	0,5	0	3

et malgré la grande imprécision de ces extrapolations, les bilans atomiques sont correctement bouclés puisque:

$$\sum \xi_N = 102\% , \quad \sum \xi_C = 99\% , \quad \sum \xi_O = 186\% , \quad \text{et} \quad \sum \xi_H = 304\% .$$

### 3.2.5.-TRANSITION DE LA REACTION LENTE A L'EXPLOSION.

Au moment de l'explosion, la consommation du nitrométhane est très rapide. Elle n'est toutefois pas totale et 15% du réactif initial sont encore présents en fin de réaction. (figure 3.19). Dans le même temps, la concentration de la plupart des produits formés augmente dans des proportions importantes: le monoxyde d'azote devient alors le produit majeur alors que la concentration en eau n'augmente que plus faiblement, celles du monoxyde de carbone, du méthane et de l'azote variant dans les mêmes proportions que celle du NO. On constate également qu'une fraction importante des atomes d'hydrogène se retrouve sous la forme H<sub>2</sub> et non plus H<sub>2</sub>O après l'explosion.

Le tableau 3.5. où est reporté le facteur par lequel est multipliée

la concentration des diverses molécules au cours de l'explosion, c'est à dire le rapport  $C_2/C_1$  où  $C_2$  est la concentration très peu de temps après l'explosion et  $C_1$  la concentration très peu de temps avant, fournit une vue d'ensemble de la perturbation causée par l'autoinflammation.

TABLEAU 3.5. Facteur multiplicatif f des concentrations des divers produits au cours de l'explosion.

Produit	NO	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HCN
f	2,4	2,0	2,8	3,0	25	2,5	1,7	4,1	1,05
Produit	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	HCOOH	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	
f	1,21	0,1	1,35	0,37	1,22	2,9	2,5	0,24	

Alors qu'en moyenne, le nombre de molécules est au mieux multiplié par 2 ou 3, le facteur multiplicatif est dix fois plus grand en ce qui concerne H<sub>2</sub>, la formation des atomes d'hydrogène se faisant sans doute par l'intermédiaire de processus à forte énergie d'activation.

On remarque également que quelques composés subissent une perturbation très faible et que les deux molécules dont la grande réactivité avait déjà été mise en évidence lors de l'étude de la réaction lente, CH<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>, sont consommés.

Les principaux apports de cette étude morphologique et analytique sont d'une part d'avoir mis en évidence la présence d'un domaine d'explosion et d'en avoir précisé les limites, d'autre part d'avoir effectué l'analyse systématique des produits formés en fonction du temps dans un domaine de température assez vaste de 403 à 498°C.

Ces résultats peuvent sembler suffisants pour permettre une interprétation et ébaucher un schéma réactionnel.

Il nous a semblé pourtant qu'avant d'entreprendre la difficile détermination d'un mécanisme, l'étude de la décomposition du nitrométhane en présence des produits de la réaction susceptibles d'être les plus réactifs, devrait compléter cette première approche.

## C H A P I T R E 4

### INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA PYROLYSE

#### DU NITROMETHANE .

Les résultats obtenus au chapitre précédent ont montré que, le dioxyde d'azote et le formol, de par leur réactivité élevée, jouent vraisemblablement un rôle très important dans le mécanisme de la réaction. Il nous a donc semblé intéressant d'observer leur influence sur la décomposition du nitrométhane.

De même, l'étude de l'effet d'additions de monoxyde d'azote, seul produit majeur de la réaction susceptible d'y participer de façon prépondérante, d'oxyde nitreux - pour éclaircir le mécanisme de la formation de l'azote - et d'oxygène, pour nous rapprocher des conditions de la nitration et de l'oxy-nitration, nous a paru nécessaire à la compréhension et à l'élaboration d'un schéma réactionnel.

#### 4.1.-ADDITIONS DE MONOXYDE D'AZOTE.

D'après les résultats déjà acquis, on peut conclure, soit à un effet nul (1,2) soit à un effet inhibiteur plus ou moins marqué suivant la pression initiale du nitrométhane (3,4,5), (tableau 4.1). FREJACQUES (3) est le seul qui mette en évidence une inhibition pour de faibles quantités de NO et une accélération pour des pourcentages supérieurs à 20 p.cent.

Les auteurs s'accordent à attribuer l'effet inhibiteur à la réaction :

$$\text{CH}_3 + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{M}$$

le nitrosométhane se décomposant ensuite en cyanure d'hydrogène. Selon MULLER (4), l'inhibition nécessite des additions importantes de monoxyde d'azote, le mécanisme étant selon lui en chaînes très courtes ou non en chaînes. La réaction trimoléculaire

serait à l'origine des fortes quantités d'HCN formées à hautes pressions (4,5).

TABLEAU 4.1. Influence de l'addition de NO sur la pyrolyse du nitrométhane. Le pourcentage de NO est défini comme le rapport  $(NO)^{\circ}/(CH_3NO_2)^{\circ} \cdot (v_{NM} = d(CH_3NO_2)/dt.)$

T °C	Pression.	% NO	Remarques.	Références.
380-420	25-300 torr.		Sans effet.	TAYLOR (1)
380-420	200-400 torr.		Effet inhibiteur très faible.	COTTRELL (2)
360-440	12 torr.	< 20%	Effet inhibiteur	FREJACQUES (3)
		> 20%	Effet promoteur	"
355	12 - 20 atm.	1%	Sans effet	MULLER (4)
		12%	Inhibition nette.	"
		20%	" "	"
330	40 atm.	9%	Sans effet sur $v_{NM}$ . Augmentation de HCN.	MAKOVSKI (5)
427	80 torr.	7,6%	Sans effet sur $v_{NM}$ . Augmentation de HCN, $N_2O$ , $H_2O$ . Diminution de NO, $CH_4$ , $CH_3OH$ , $C_2H_6$ .	Présent travail

A 427°C, nous ne trouvons pas de modification des courbes de variation de pression et de température lors de l'addition de 7,6 p.cent de monoxyde d'azote. Les analyses montrent un certain nombre de modifications dans l'évolution des produits (figure 4.1., l'évolution en absence d'additif est représentée sur la figure 3.10). La faible réactivité du monoxyde d'azote est confirmée par sa non consommation, le NO s'accumulant toutefois avec une vitesse un peu inférieure à celle que l'on mesure pour le nitrométhane seul.

La modification la plus spectaculaire concerne l'accumulation du cyanure d'hydrogène qui apparaît dès l'introduction du nitrométhane. La formation du méthanol, du méthane et d'une façon plus marquée de l'éthane et de l'éthylène est ralentie, celle de l'eau et de l'oxyde nitreux  $N_2O$ , légèrement accélérée.

#### 4.2.-ADDITIONS DE DIOXYDE D'AZOTE.

Sous des pressions élevées, MULLER (4) puis MAKOVSKI (5) enregistrent une diminution de la consommation du nitrométhane variable avec la

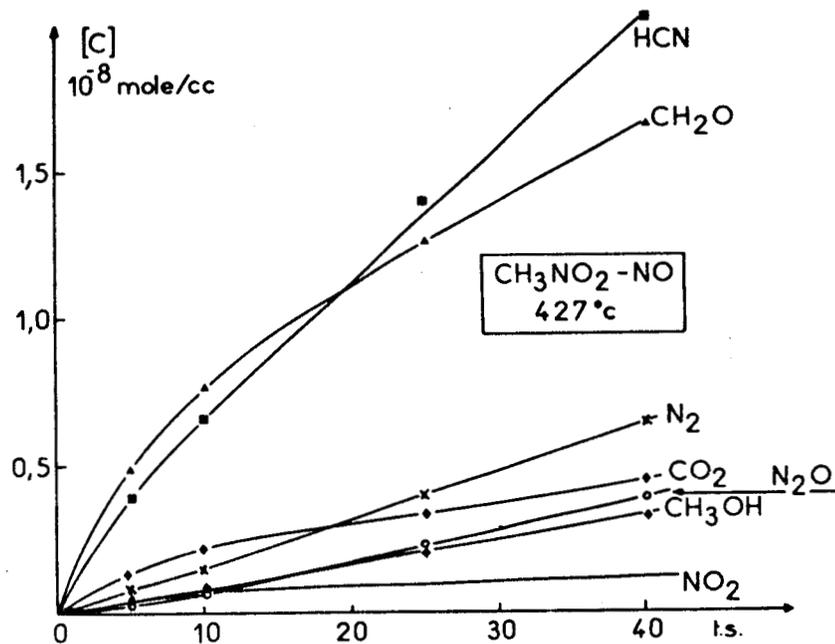
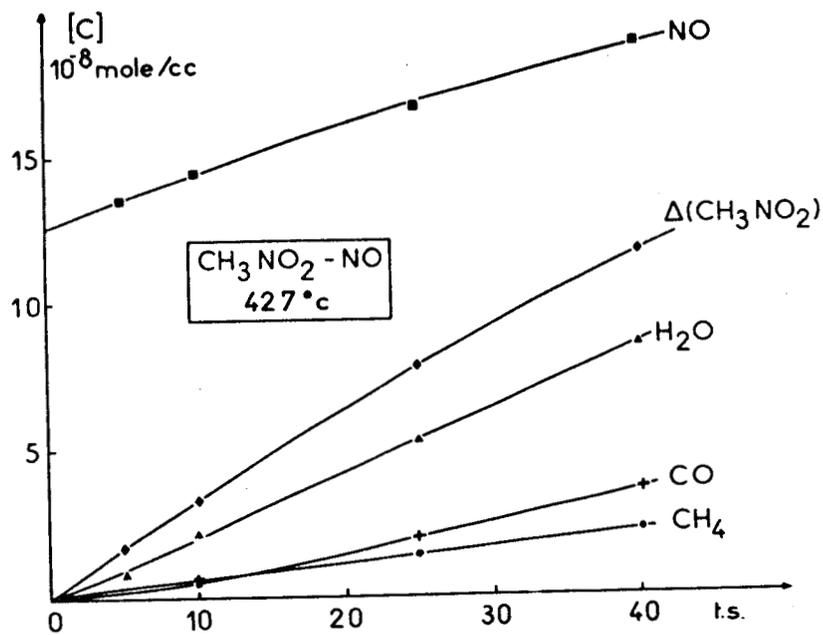


FIGURE 4.1. Décomposition du nitrométhane en présence de monoxyde d'azote : Evolution des produits en fonction du temps à 427°C.

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

$$(\text{NO})^\circ = 13 \cdot 10^{-8} \text{ moles/cc.}$$

quantité de dioxyde d'azote ajoutée et l'avancement de la réaction, (tableau 4.2)

TABLEAU 4.2. Influence d'additions de  $\text{NO}_2$  sur la décomposition du nitrométhane(NM).  $v_{\text{NM}} = d(\text{NM})/dt$  ;  $v_p = d \Delta p/dt$  .

T °C	Pression.	% $\text{NO}_2$	Remarques.	Références.
355	15 atm.	12	$v_{\text{NM}}$ diminue	MULLER (4)
330	25-40 atm.	10	$v_{\text{NM}}$ diminue de 40%	MAKOVSKI (5)
		36	$v_{\text{NM}}$ diminue de 50%	"
430		94	$v_{\text{NM}}$ augmente	SCHAY (6)
365-424	50 torr.	0-50	$v_{\text{NM}}$ diminue légèrement	CRAWFORTH (7)
			$v_p$ augmente aux faibles % $\text{NO}_2$ $v_p$ diminue aux forts % $\text{NO}_2$ $\text{CH}_4$ et $\text{CH}_3\text{OH}$ disparaissent.	
427	80 torr.	10	$v_{\text{NM}}$ légèrement plus faible. $\text{NO}_2$ quasi totalement consommé. $\text{NO}$ = produit majeur. $\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{HCN}$ fortement inhibés.	Présent travail.

A 430°C, dans un système dynamique, SCHAY (6) observe la formation de composés polynitrés à partir d'un mélange très riche en dioxyde d'azote (94 p.cent) et l'accélération de la décomposition du nitrométhane.

Enfin, CRAWFORTH et WADDINGTON (7) mettent en évidence une inhibition plus légère de la consommation du nitrométhane et une perturbation complexe de la variation de pression (tableau 4.2.) qu'il faut peut être relier au mode opératoire utilisé, le nitrométhane étant introduit non pas dans du dioxyde d'azote pur mais dans le mélange  $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$  obtenu après l'atteinte de l'équilibre  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ . L'analyse montre que certains produits ne se forment plus ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) d'autres étant fortement inhibés ( $\text{CH}_4$ ).

L'inhibition par attaque directe de  $\text{NO}_2$  sur  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ou  $\text{CH}_4$  ne peut être retenue, puisqu'au contraire ces réactions produisent des radicaux libres. L'attribution du rôle retardateur au monoxyde d'azote formé ne tient pas davantage, le ralentissement de la réaction étant beaucoup plus marqué avec le dioxyde. L'explication la plus vraisemblable réside à notre sens dans le déplacement de l'équilibre  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$ , comme l'ont proposé CRAWFORTH et WADDINGTON, la chute de la concentration en radicaux méthyle qui résulterait de l'augmentation de la pression de  $\text{NO}_2$  expliquant la disparition du méthane et des autres produits formés à partir de  $\text{CH}_3$ .

Notre étude de l'influence d'additions d'oxydes d'azote s'est effectuée soit en injectant le NO<sub>2</sub> dans le nitrométhane en cours de décomposition, cette méthode étant analogue à celle mise au point par MALINGREAU et DECHAUX (20), soit en vaporisant le nitrométhane dans le dioxyde d'azote préalablement introduit dans le réacteur.

4.2.1.-ADDITIONS DE QUANTITES CROISSANTES DE NO<sub>2</sub> POUR UN AVANCEMENT DE REACTION INVARIABLE .

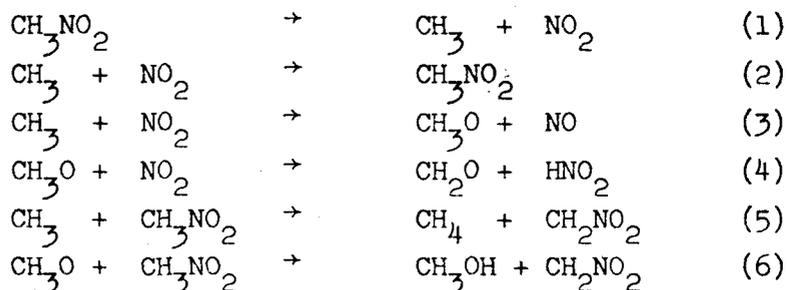
Un exemple des résultats obtenus en injectant du dioxyde d'azote dans le nitrométhane à l'aide d'une seringue à gaz est donné sur la figure 4.2. La consommation du dioxyde introduit est très rapide puisque la totalité du produit a disparu après quelques dizaines de secondes. La cinétique de disparition est d'ordre un comme l'indique la linéarité de la courbe Log p<sub>NO<sub>2</sub></sub> = f(t), figure 4.3. L'extrapolation au temps auquel on a introduit l'additif<sup>2</sup> considéré comme temps origine, montre que la vitesse initiale de consommation de NO<sub>2</sub> est une fonction croissante des quantités ajoutées:

p <sub>NO<sub>2</sub></sub> ajoutée, torr.	1,5	6	7,8	12,7
v° = (dp <sub>NO<sub>2</sub></sub> /dt) <sup>o</sup> , torr.s. <sup>-1</sup>	0,22	0,56	0,72	1,16

4.2.2.-PYROLYSE DU NITROMETHANE EN PRESENCE DE DIOXYDE D'AZOTE PREALABLEMENT INTRODUIT DANS LE REACTEUR.

La cinétique de la consommation du dioxyde d'azote est alors fortement modifiée par rapport aux résultats qui précèdent: La vitesse de disparition de NO<sub>2</sub> reste apparemment constante jusqu'à ce qu'environ la moitié de l'additif soit consommée, figure 4.2., courbe 1. La consommation est également nettement ralentie, du moins pour des temps de réaction assez courts; ainsi, lors de l'addition de 16,5 torr. de dioxyde d'azote, la vitesse initiale aurait dû être de l'ordre de 1,5 torr.s.<sup>-1</sup>, pour être en accord avec les valeurs du tableau du paragraphe précédent. La vitesse mesurée, environ trois fois plus faible, semble donc anormalement basse.

On pourra toutefois fournir une explication approximative en considérant le schéma très simplifié suivant:



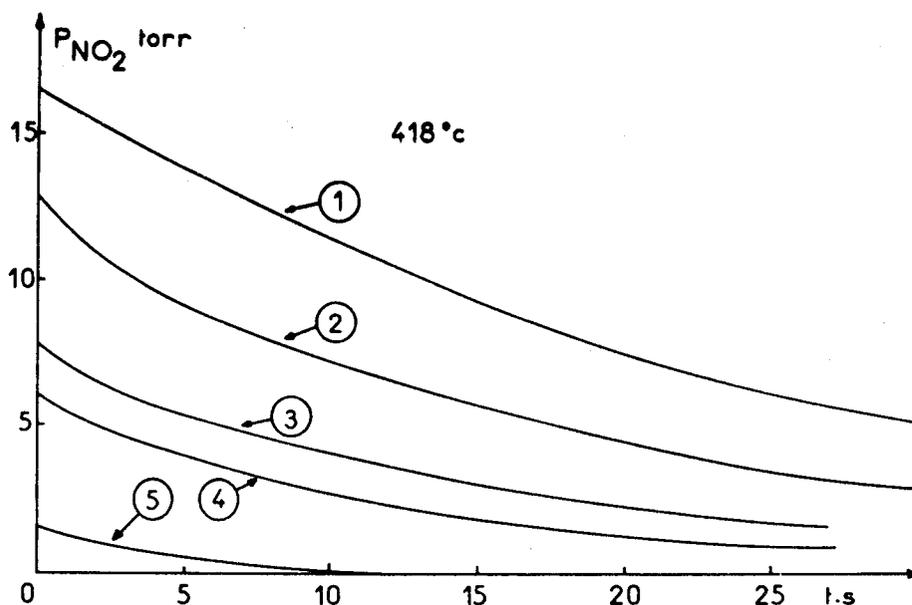


FIGURE 4.2. Influence d'additions de dioxyde d'azote sur la décomposition du nitrométhane : Disparition de  $\text{NO}_2$  en fonction du temps.

1) Addition initiale de  $\text{NO}_2$  : la vitesse de disparition reste constante pendant un temps relativement long.

2,3, 4, 5) Additions de  $\text{NO}_2$  au cours de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  après 15 s. de décomposition.

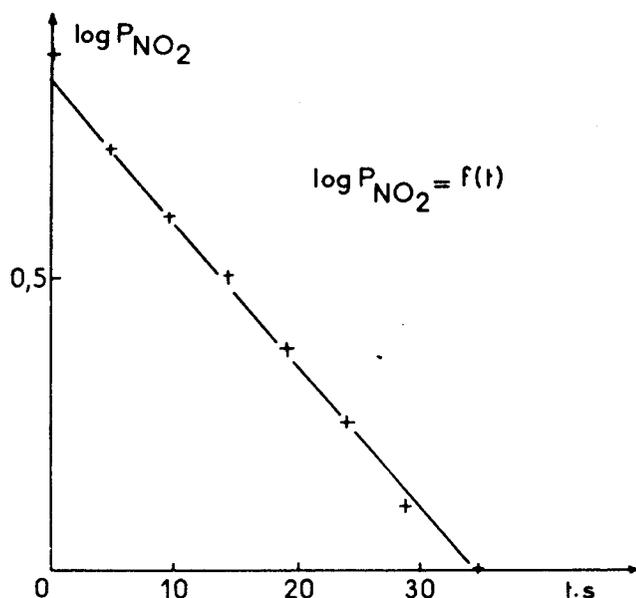


FIGURE 4.3. Influence d'additions de  $\text{NO}_2$  sur la décomposition du nitrométhane. Dans le cas d'additions au cours de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , la cinétique de disparition de  $\text{NO}_2$  obéit à une loi du premier ordre.

La vitesse de disparition du dioxyde d'azote s'écrit:

$$d(\text{NO}_2)/dt = v_1 - \left\{ (k_2 + k_3) \cdot (\text{CH}_3) + k_4 (\text{CH}_3\text{O}) \right\} \cdot (\text{NO}_2) \quad (4.I)$$

où  $v_1$  est la vitesse de la réaction d'initiation.

Dans le cas où le dioxyde d'azote est présent dès l'instant initial, c'est à dire quand le nitrométhane est vaporisé dans  $\text{NO}_2$ , les vitesses des réactions 5 et 6 seront négligeables respectivement par rapport à la somme  $v_2 + v_3$  d'une part et à  $v_4$  d'autre part. Cette approximation repose sur l'absence de méthane et de méthanol parmi les produits formés.

L'application de la méthode des concentrations stationnaires conduit alors aux expressions suivantes:

$$(\text{CH}_3) = v_1 / ((k_2 + k_3) \cdot (\text{NO}_2)) \quad \text{et} \quad (\text{CH}_3\text{O}) = \frac{k_3 v_1}{(k_2 + k_3) k_4 \cdot (\text{NO}_2)}$$

d'où il vient après remplacement de  $(\text{CH}_3)$  et  $(\text{CH}_3\text{O})$  dans la relation 4.I:

$$d(\text{NO}_2)/dt = -k_3 \cdot v_1 / (k_2 + k_3) = -k_1 \cdot k_3 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2) / (k_2 + k_3)$$

La consommation du nitrométhane étant négligeable, on peut donc considérer que la vitesse de disparition du dioxyde d'azote est en première approximation constante.

Examinons à présent le cas d'une introduction d'additif au cours de la réaction de décomposition. Avant l'introduction du dioxyde d'azote, sa concentration est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer que les inégalités suivantes:  $v_5 \gg v_2 + v_3$  et  $v_6 \gg v_4$  sont vérifiées.

L'application de la méthode de l'état stationnaire conduit alors aux valeurs suivantes des concentrations radicalaires:

$$(\text{CH}_3) = v_1 / (k_5 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)) \quad \text{et} \quad (\text{CH}_3\text{O}) = v_1 / (k_6 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)) \quad (4.II)$$

L'introduction de concentrations importantes en dioxyde d'azote va avoir pour conséquence de faire diminuer ces deux concentrations radicalaires, jusqu'à une valeur pour laquelle ces radicaux se trouveront à nouveau dans des conditions stationnaires. Cette chute de concentration n'étant pas instantanée, il faut considérer qu'à l'instant où l'on introduit le dioxyde d'azote, les concentrations radicalaires sont données par les expressions 4.II.

La vitesse de disparition de  $\text{NO}_2$  à l'instant de son introduction dans le milieu est alors :

$$(d(\text{NO}_2)/dt)^\circ = -v_1 \left\{ \left[ \frac{(k_2 + k_3)}{k_5 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)} + \frac{k_4}{k_6 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)} \right] (\text{NO}_2) - 1 \right\}$$

Le nombre de moles de  $\text{NO}_2$  introduit étant suffisant pour que les inégalités :  $(k_2 + k_3) \cdot (\text{NO}_2) \gg k_5 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)$  et  $k_4 \cdot (\text{NO}_2) \gg k_6 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)$

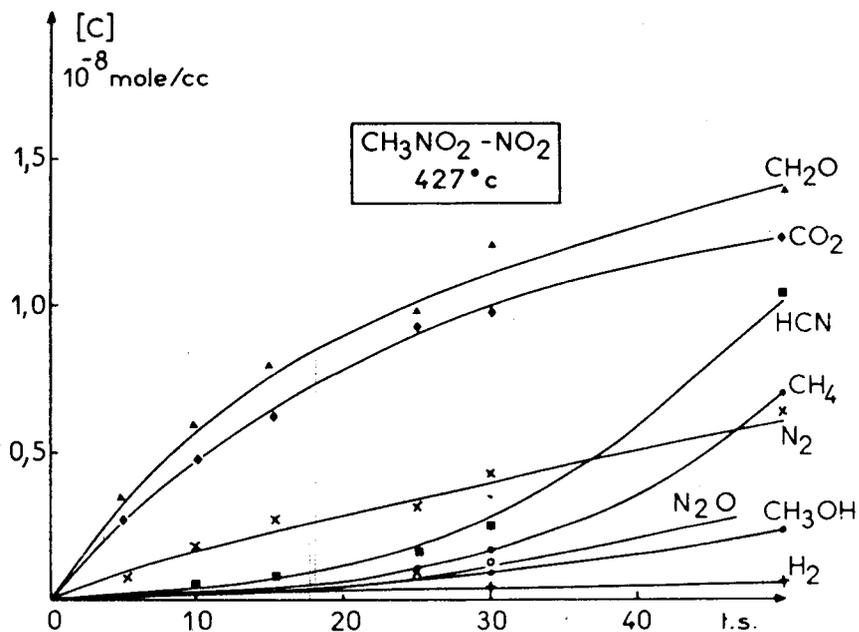
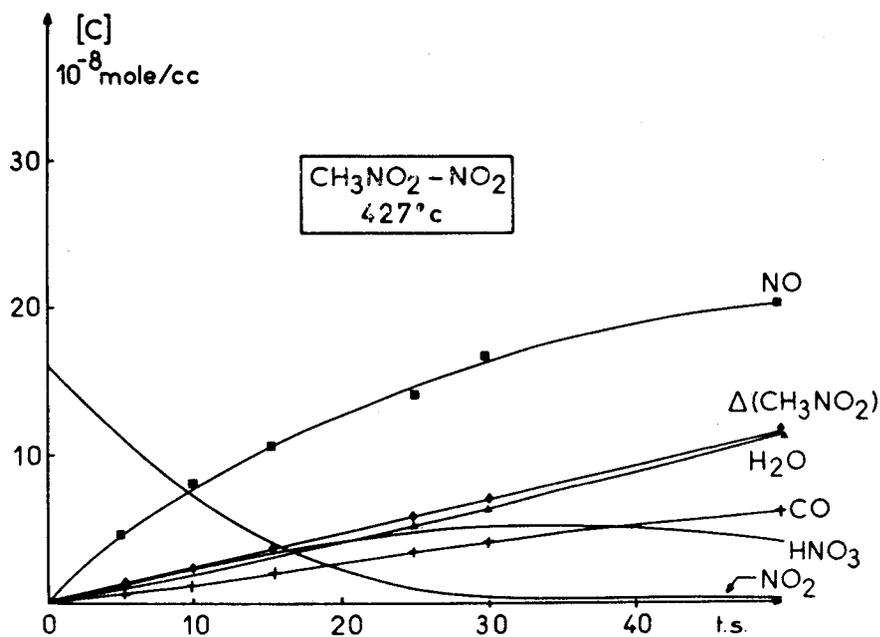


FIGURE 4.4. Décomposition du nitrométhane en présence de dioxyde d'azote : Evolution des produits en fonction du temps.

$$\begin{aligned}
 (\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ &= 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.} \\
 (\text{NO}_2)^\circ &= 16 \cdot 10^{-8} \text{ " " .}
 \end{aligned}$$

soient vérifiées, on aboutit finalement à l'expression 4.III.

$$(d(\text{NO}_2)/dt)^\circ = -k_1 \left( (k_2 + k_3)/k_5 + k_4 / k_6 \right) \cdot (\text{NO}_2) \quad (4.III.)$$

en bon accord avec les faits expérimentaux du paragraphe 4.2.1.

Des courbes de la figure 4.4. ,obtenues lors d'une expérience au cours de laquelle du dioxyde d'azote était initialement présent dans le réacteur, on peut faire ressortir les points suivants:

La vitesse de consommation du nitrométhane n'est que très légèrement réduite.

Les vitesses de formation du monoxyde d'azote et - dans des proportions moindres - des oxydes de carbone et de l'eau sont fortement augmentées.

Les concentrations en méthane, méthanol, éthane et éthylène sont considérablement réduites, l'inhibition de la formation de ces produits ne cessant que lorsque la quasi totalité du  $\text{NO}_2$  a disparu .

L'acidité du milieu est beaucoup plus forte que lors de la décomposition du nitrométhane seul. Nous l'avons constaté en faisant des mesures de pH sur des échantillons détendus à la température de l'azote liquide auxquels est ajoutée une quantité d'eau suffisante pour dissoudre la totalité des produits prélevés. Comparé à celui de témoins préparés par dilution de la même quantité de  $\text{NO}_2$  dans un volume d'eau identique, ce pH correspond à une concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  trop élevée pour provenir de l'acide cyanhydrique seul. Cette valeur est également très supérieure à celle déduite d'expériences identiques avec le nitrométhane sans additifs. On sait d'autre part que la réactivité des radicaux hydroxyles avec le dioxyde d'azote est très grande (10-12), leur recombinaison conduisant à la formation d'acide nitrique. Il était donc raisonnable d'attribuer cet excès d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la présence d' $\text{HNO}_3$  .

Les quantités d'acide nitrique ainsi déterminées sont telles que les bilans atomiques ,qui ne pouvaient être bouclés à partir des seuls produits dosés par chromatographie et par spectroscopie d'absorption, sont maintenant convenablement vérifiés.

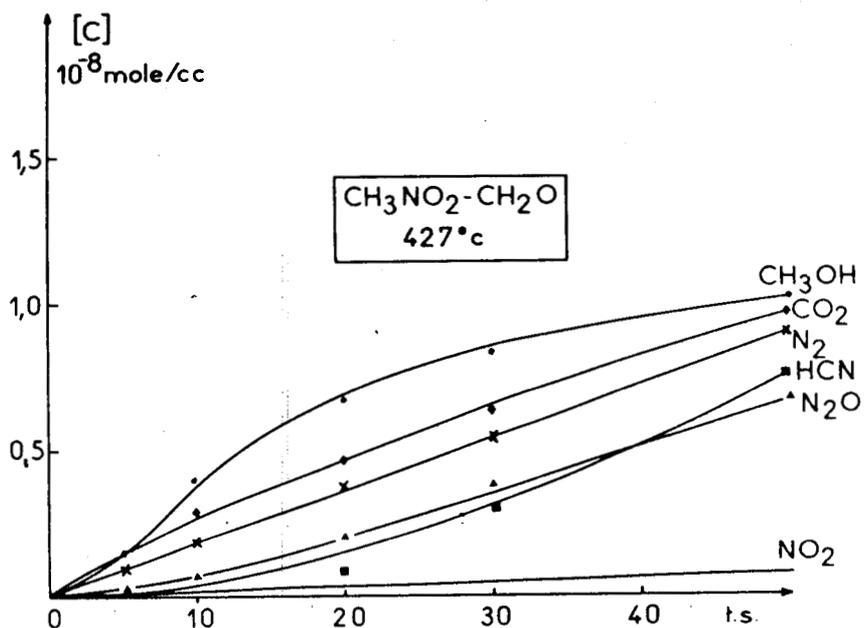
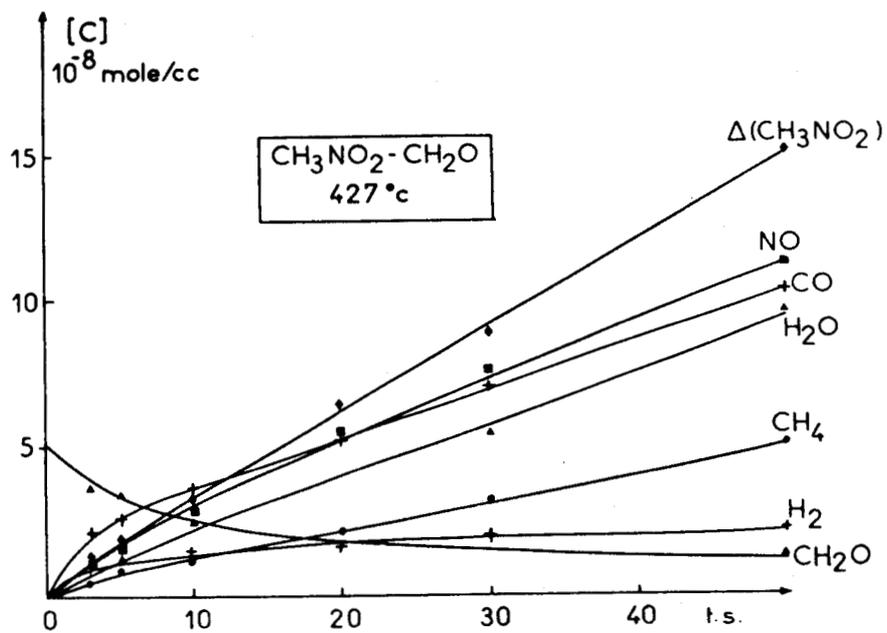


FIGURE 4.5. Décomposition du nitrométhane en présence de formol : Evolution des produits en fonction du temps.

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

$$(\text{CH}_2\text{O})^\circ = 5 \cdot 10^{-8} \text{ " " .}$$



#### 4.3.-ADDITIONS DE FORMALDEHYDE.

A notre connaissance, CRAWFORTH et WADDINGTON (7) sont les seuls à avoir étudié la décomposition d'un mélange de formol et de nitrométhane: Le formol introduit se décompose très rapidement, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse initiale de variation de pression, la vitesse de décomposition du nitrométhane étant pratiquement inchangée.

Ces auteurs mettent en évidence la formation rapide des produits de l'oxydation du formaldéhyde (l'eau, les oxydes de carbone et l'hydrogène) ainsi qu'une légère augmentation des rendements en méthane, azote et oxyde nitreux, l'évolution du dioxyde d'azote n'étant pas précisée.

Leur interprétation fait intervenir les réactions



la réactivité du formol avec le dioxyde d'azote étant supérieure à celle du nitrométhane (9, 13, 14).

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré sont les suivantes: Le formol en solution aqueuse est tout d'abord injecté dans le réacteur, avant l'introduction du nitrométhane, le délai entre les deux opérations étant aussi réduit que possible.

Un exemple de l'évolution des produits en fonction du temps est donné sur la figure 4.5. La comparaison avec les courbes de la figure 3.10. pour le nitrométhane seul permet de mettre en relief les points suivants:

Le formol, consommé assez rapidement atteint une concentration stationnaire très proche de celle mesurée en absence d'additif après moins d'une minute de réaction.

La vitesse de disparition du nitrométhane est légèrement plus forte.

La réactivité du dioxyde d'azote semble un peu plus élevée, sa concentration étant notablement réduite.

L'augmentation du nombre de molécules d'eau est relativement moins importante que celle des oxydes de carbone et surtout de l'hydrogène. Par exemple, pour un taux d'avancement très faible, après dix secondes de réaction, les concentrations en  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  sont respectivement multipliées par 5,4, 4 et 100 par rapport à leurs valeurs après dix secondes de décomposition du nitrométhane seul. Ces facteurs multiplicatifs diminuent considérablement pour des avancements de réaction plus importants, et ne sont plus que 2,12 pour  $\text{CO}$ , 1,63 pour  $\text{CO}_2$  et 31 pour  $\text{H}_2$  après 50 secondes de décomposition.

La formation du méthane se fait par abstraction d'un atome d'hydrogène par les radicaux méthyles. L'énergie de la liaison C-H étant plus faible dans la molécule de formol que dans celle de nitrométhane, la réaction

$$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$$

est plus facile que la réaction

$$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NO}_2$$

C'est sans doute la raison la raison de l'accélération de la formation du méthane que nous observons.

Parmi les autres composés dont la concentration augmente par rapport à celle mesurée en l'absence d'additif, on note encore NO, N<sub>2</sub>O et HCOOH, alors qu'au contraire, le cyanure d'hydrogène est en quantité un peu inférieure.

#### 4.4. -ADDITIONS D'OXYDE NITREUX.

A notre connaissance, l'influence de N<sub>2</sub>O sur la décomposition du nitrométhane n'avait jamais été étudiée.

L'introduction de 7,2% d'oxyde nitreux n'entraîne pratiquement pas de changements dans l'évolution des produits de la réaction. N<sub>2</sub>O se comporte donc comme un inerte et ne semble pas favoriser la formation d'azote, par exemple par une réaction

$$\text{R} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{RO} + \text{N}_2$$

#### 4.5. -ADDITIONS DE GAZ INERTES.

La seule perturbation causée par la présence de molécules non réactives a été mise en évidence par MAKOVSKI (5): l'addition de CO<sub>2</sub> a un effet promoteur sur la formation du cyanure d'hydrogène.

Les essais de TAYLOR (1), de FREJACQUES (3) et de MULLER (5), avec des composés aussi divers que H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, He, et CO<sub>2</sub> se sont tous révélés négatifs malgré la diversité des conditions expérimentales.

#### 4.6. -ADDITIONS D'OXYGENE.

Sans noter une modification spectaculaire de la réaction, TAYLOR (1) met en évidence dès 1934, l'effet accélérateur de l'oxygène: ainsi, le temps de demi réaction passe t'il de quatre à trois minutes à 420°C en présence de 44 p.cent d'oxygène. HILLENBRANDT (19) puis FREJACQUES (3) vont confirmer cet effet promoteur, ce dernier remarquant également une modification dans la

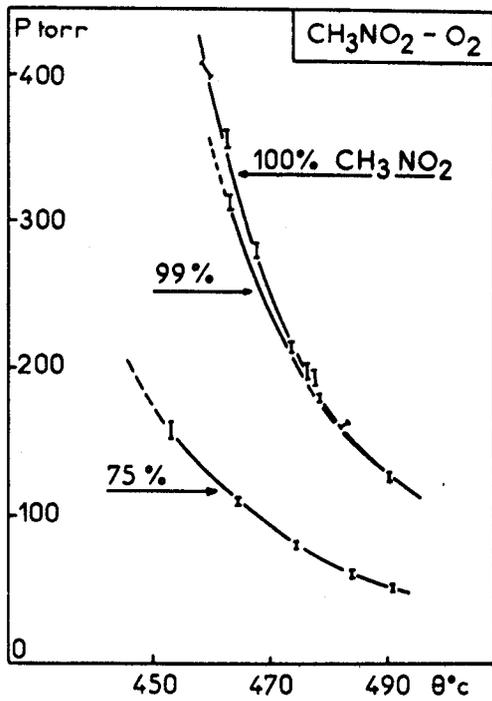


FIGURE 4.6.

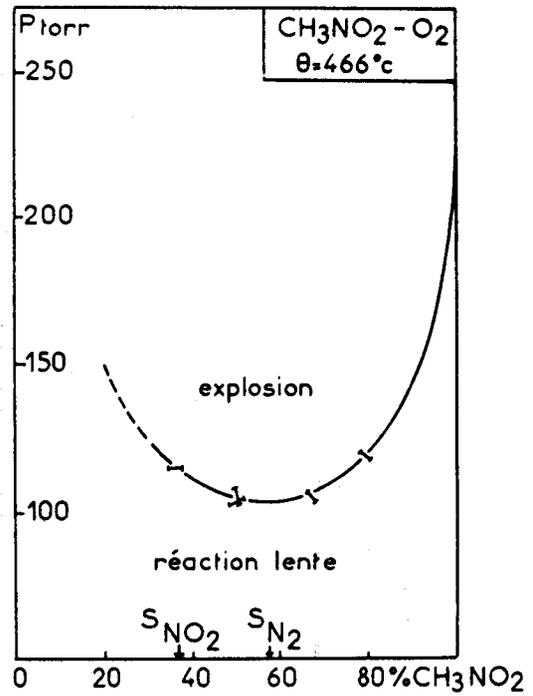


FIGURE 4.7.

Oxydation du nitrométhane : La présence d'oxygène abaisse considérablement la limite d'explosion.

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

stoechiométrie de la réaction, avec pour conséquence une diminution du rapport  $p_{\infty} / p_0$  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 alors que l'effet global demeure promoteur en ce qui concerne l'évolution des autres produits de la réaction (5).

La réaction explosive entre le nitrométhane et l'oxygène a été étudiée par COHEN en 1963 (15) par pyrolyse éclair. Les délais d'inflammation ont d'autre part été mesurés par BORISOV et al. (16) dans un dispositif statique sous la pression atmosphérique à des températures comprises entre 700 et 850°K (voir § 3.1.3.). Quelques études de l'inflammation du nitrométhane liquide dans l'oxygène dont le but essentiel était de définir les conditions d'utilisation de ce dérivé nitré comme combustible dans les moteurs (17) n'apportent que peu d'enseignements sur le mécanisme de la réaction.

Les résultats que nous avons obtenus, tant par leur aspect morphologique qu'analytique, semblent être la conséquence d'une modification très importante du mécanisme réactionnel en présence d'oxygène.

#### 4.6.1.-INFLUENCE SUR LES LIMITES D'EXPLOSION.

La méthode expérimentale utilisée a été la suivante: le nitrométhane est tout d'abord vaporisé dans le réacteur que l'on met ensuite en communication avec un ballon rempli d'oxygène sous une pression supérieure à celle régnant dans le réacteur. L'équilibre des pressions une fois réalisé, après un temps très court de l'ordre de la seconde, le réacteur est à nouveau isolé et l'oxydation suivie à l'aide des techniques habituelles. La vaporisation du nitrométhane dans de l'oxygène, a priori plus simple, donne lieu à une explosion beaucoup plus brutale dont l'amplitude suffit souvent à briser le réacteur.

Les diagrammes d'explosion pour des mélanges  $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-O}_2$  à concentrations constantes sont reportés sur la figure 4.6. :

La limite d'explosion est fortement abaissée en présence d'oxygène. Un diagramme isotherme montre que l'abaissement maximum de la limite se produit pour un mélange sensiblement équi-moléculaire (figure 4.7.). Cette composition est assez voisine de celle du mélange stoechiométrique calculée d'après l'équation globale  $2 \text{CH}_3\text{NO}_2 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Les valeurs des énergies d'activation globales calculées d'après la théorie des explosions thermiques de SEMENOV diminuent avec le pourcentage

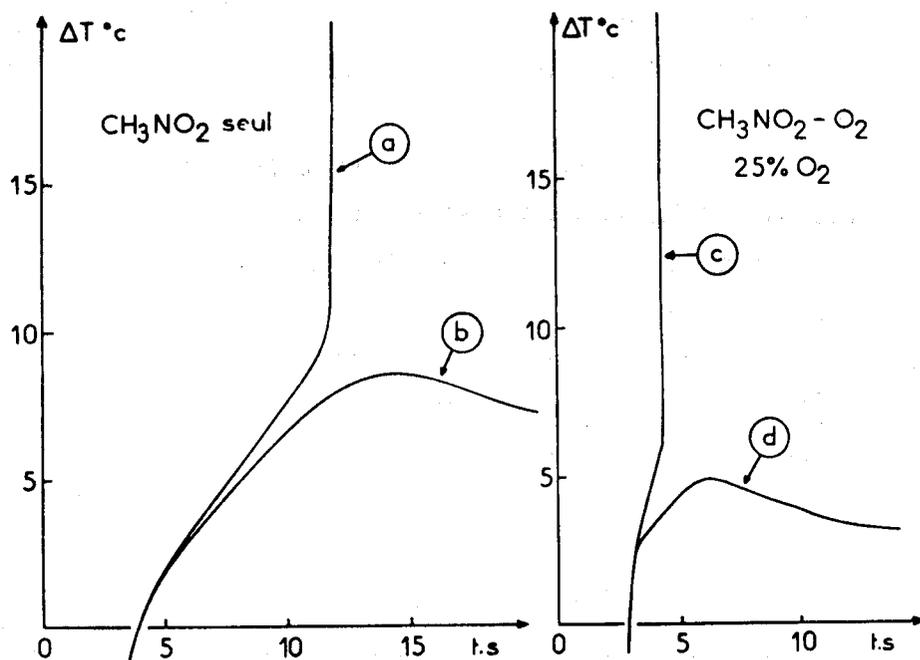


FIGURE 4.8. Oxydation du nitrométhane : L' élévation de température critique est inférieure dans le cas de l'oxydation.

a)  $p^{\circ} = 360$  torr., b)  $p^{\circ} = 350$  torr.

c)  $p^{\circ} = 120$  torr., d)  $p^{\circ} = 115$  torr.

$463^{\circ}\text{C}$ .

d'oxygène :

% O <sub>2</sub>	0	1	25
E <sub>gl.</sub> (kcal/mole)	44,5	40,5	35,2

et les courbes d'élévation de température en fonction du temps (figure 4.8.) permettent la mesure de l'élévation de température critique,  $\Delta T_c$ . Le tableau 4.3. rassemble ces valeurs ainsi que l'élévation maximale enregistrée au cours de l'explosion et le délai d'inflammation.

TABLEAU 4.3. Elévation de température critique  $\Delta T_c$ , élévation maximale de température  $\Delta T_M$  et délai d'inflammation  $t_{expl.}$  (secondes). (Températures en °C)

(CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) en p.cent	T °C	p°, torr.	$\Delta T_c$	$\Delta T_M$	$t_{expl.}$
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

La position du thermocouple, trop proche de la paroi, ne nous permet pas d'exploiter quantitativement les résultats obtenus. Il est cependant possible de comparer qualitativement deux expériences réalisées à partir de deux mélanges différents: on pouvait attendre, en présence d'oxygène, une élévation de température critique supérieure à celle mesurée dans le cas du nitrométhane seul, puisque l'énergie d'activation globale de l'oxydation diminue, et que d'après la théorie de SEMENOV,  $\Delta T_c = RT_o^2 / E_g$ ,  $T_o$  étant la température absolue initiale du milieu. La variation de  $\Delta T_c$  en sens inverse quand on ajoute de l'oxygène peut toutefois être interprétée grâce à l'application de la théorie de SEMENOV à un mécanisme en chaînes ramifiées (18); dans ce dernier cas, nous avons montré qu'en effet:

$\Delta T_c = RT_o^2 / 2 E_g$ , c'est à dire que l'élévation de température critique est diminuée de moitié par rapport à l'expression précédente. Les mesures en présence d'oxygène, approximativement deux fois plus faibles qu'avec le nitrométhane seul, s'expliqueraient donc par une modification du mécanisme, l'oxydation étant en chaînes ramifiées.

De la même façon, l'inertie thermique du microthermocouple, et le temps de réponse de l'enregistreur du même ordre que la durée de l'explosion ne nous permettent qu'une détermination par défaut des élévations maximales

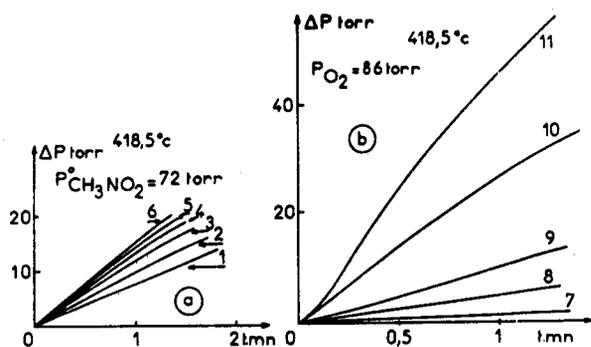


FIGURE 4.9. Oxydation de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  :

a)  $p_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ = \text{constante}$ ,  $p_{\text{O}_2}^\circ$  variable.

$p_{\text{O}_2}^\circ =$  : 1) : 0 ; 2) : 21 ; 3) : 43 ;

4) : 77 ; 5) : 128 ; 6) : 175 torr.

b)  $p_{\text{O}_2}^\circ = \text{constante}$ ,  $p_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ = \text{variable}$ .

$p_{\text{NM}}^\circ =$  : 7) : 15 ; 8) : 35 ; 9) : 55 ; 10) : 116 ; 11) : 168 torr.

FIGURE 4.10. Oxydation de

$\text{CH}_3\text{NO}_2$  :

Courbes 1 à 5,  $p_{\text{O}_2}^\circ = 14$  torr.;  $p_{\text{NM}}^\circ =$  :

1) : 51,5 torr. ; 2)

2) : 41,2 ; 3) : 26,3 ; 4) : 18 ; 5) : 11.

Courbes 6 à 12,  $p_{\text{NM}}^\circ = \text{constante}$ ,

$p_{\text{O}_2}^\circ$ , torr. = :

6) : 70 ; 7) : 53 ; 8) : 42;

9) : 21 ; 10) 15 ; 11) 14 ; 12) : 0.

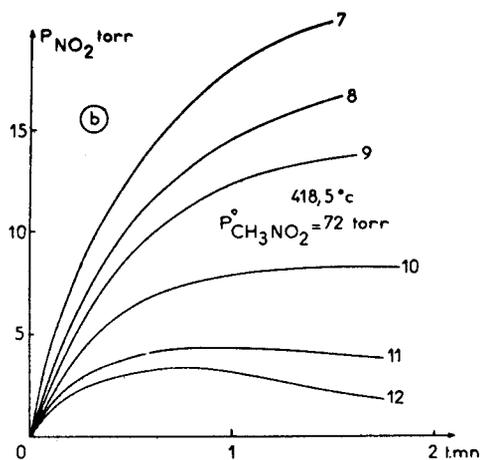
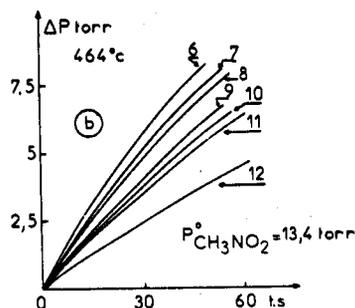
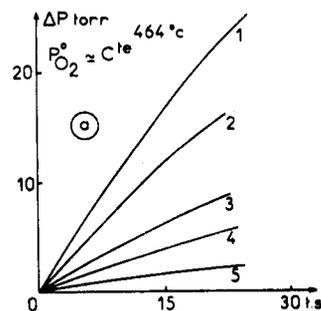


FIGURE 4.11.

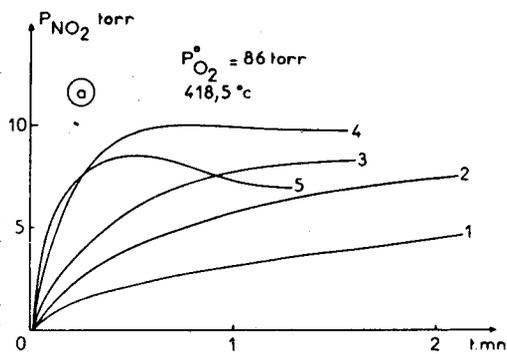


FIGURE 4.12.

Oxydation de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : Formation de  $\text{NO}_2$  .

Courbes 1 à 5 :  $p_{\text{O}_2}^\circ = \text{constante}$ .  $p_{\text{NM}}^\circ$  variable : 1) : 15 ; 2) : 35 ; 3) : 55 ; 4) : 116 ; 5) 168 torr.

Courbes 7 à 12 :  $p_{\text{O}_2}^\circ =$  : 7) : 24 ; 8) 30 ; 9) 40 ; 10) 67 ; 11) : 120 ; 12) : 248 torr.



de température  $\Delta T_M$ . 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.

#### 4.6.2.-INFLUENCE SUR LA VARIATION DE PRESSION ET L'EMISSION LUMINEUSE.

L'effet promoteur observé sur les courbes  $p = f(t)$  dépend considérablement de la quantité d'oxygène ajoutée; nous avons effectué deux séries d'expériences au cours desquelles la quantité initiale de l'un des deux réactifs était maintenue constante:

L'accroissement de la variation de pression, assez faible quand on ajoute de l'oxygène au nitrométhane, est au contraire beaucoup plus marqué lorsque l'opération inverse est réalisée, (figure 4.9.). Il semble d'autre part que pour des pressions relativement élevées des deux réactifs, l'allure des courbes devienne sigmoïde (figure 4.9.b,  $p_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ = 168$  torr.).

Les mesures des vitesses initiales  $(d_{\Delta} p/dt)^\circ$  présentent également deux allures bien différenciées quand on trace leur évolution en fonction des quantités croissantes de l'un des réactifs: l'augmentation semble linéaire en fonction du nitrométhane, et asymptotique en fonction de l'oxygène initial, les phénomènes observés étant qualitativement comparables à différentes températures, (figure 4.10.).

L'oxygène est sans effet en ce qui concerne l'émission lumineuse de la réaction lente, qui demeure à la limite du seuil détectable.

#### 4.6.3.-INFLUENCE SUR LA FORMATION DU DIOXYDE D'AZOTE.

En présence d'oxygène, la pression partielle de  $\text{NO}_2$  augmente dans des proportions très importantes.

Là encore, l'influence sur la forme des courbes obtenues est très différente suivant la nature du réactif dont on fait varier la concentration (fig. 4.11, 12): 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  $(dp_{\text{NO}_2}/dt)^\circ$  varient différemment suivant le mode opératoire utilisé. Ainsi (tableau 4.4.), les quantités maximales de  $\text{NO}_2$  varient de façon linéaire avec la pression en oxygène lorsque la concentration initiale du nitrométhane reste constante, et passent au contraire par un maximum quand  $p_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ$  varie.

TABLEAU 4.4. Pression partielle maximale de NO<sub>2</sub> (p<sub>NO<sub>2</sub>,M</sub>, torr.) et constante de vitesse globale k (torr.<sup>-1</sup> s.<sup>-1</sup>);

$$k = (dp_{NO_2} / dt)^{\circ} / p_{NM}^{\circ} \cdot p_{O_2}^{\circ} \quad (NM = CH_3NO_2, \text{ pressions en torr.})$$

T °C	p <sub>NM</sub> <sup>°</sup>	p <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>°</sup>	p <sub>NO<sub>2</sub>,M</sub>	k
418,75	72	22	3,4	2.10 <sup>-4</sup>
"	"	42	4,5	1,49.10 <sup>-4</sup>
"	"	78	8,5	0,9.10 <sup>-4</sup>
"	"	128	14,0	0,8.10 <sup>-4</sup>
"	"	175	18,0	0,95.10 <sup>-4</sup>
"	"	219	21,5	1,0.10 <sup>-4</sup>
"	15	86	5,5	1,16.10 <sup>-4</sup>
"	35	"	7,5	1,1. 10 <sup>-4</sup>
"	55	"	8,4	1,16.10 <sup>-4</sup>
"	116	"	10,0	1,2. 10 <sup>-4</sup>
"	168	"	8,5	0,97.10 <sup>-4</sup>
464,0	13,4	15	0,5	0,85.10 <sup>-3</sup>
"	"	21,5	0,83	1,39.10 <sup>-3</sup>
"	"	42	1,85	1,17.10 <sup>-3</sup>
"	"	53	2,07	1,05.10 <sup>-3</sup>
"	"	70	2,6	1,03.10 <sup>-3</sup>
"	18	18	0,66	1,1. 10 <sup>-3</sup>
"	26,3	17,2	0,58	1,1. 10 <sup>-3</sup>
"	41,2	13,4	0,50	0,8. 10 <sup>-3</sup>

La vitesse initiale d'accumulation du dioxyde d'azote semble obéir à une cinétique d'ordre un par rapport à l'oxygène et au nitrométhane, la relation :

$(d p_{NO_2} / dt)^{\circ} = k \cdot p_{O_2}^{\circ} \cdot p_{NM}^{\circ}$  étant vérifiée en première approximation. L'énergie d'activation de cette constante k est voisine de 50 kcal/mole.

#### 4.6.4.-RESULTATS ANALYTIQUES.

La présence de l'oxygène perturbe considérablement les conditions des analyses: la détection du monoxyde d'azote n'est plus possible du fait de sa recombinaison avec l'oxygène à température ambiante dans l'éprouvette contenant l'échantillon à analyser.

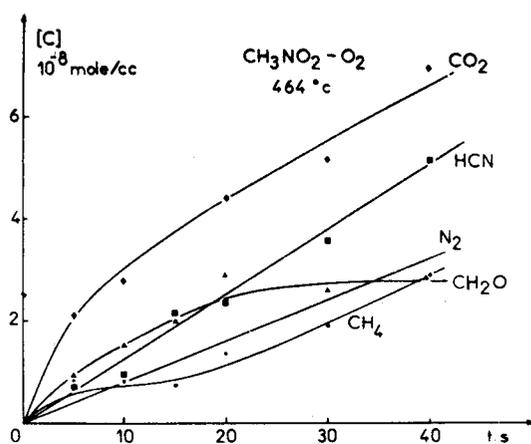
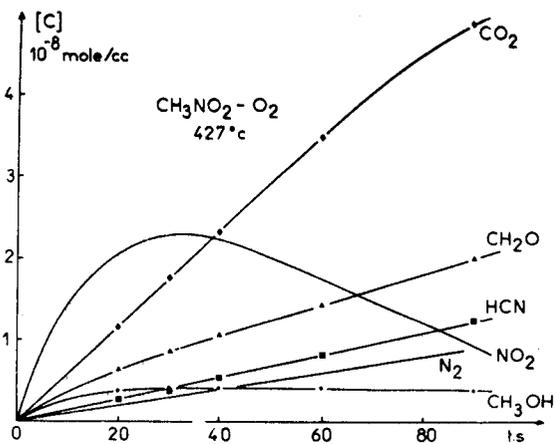
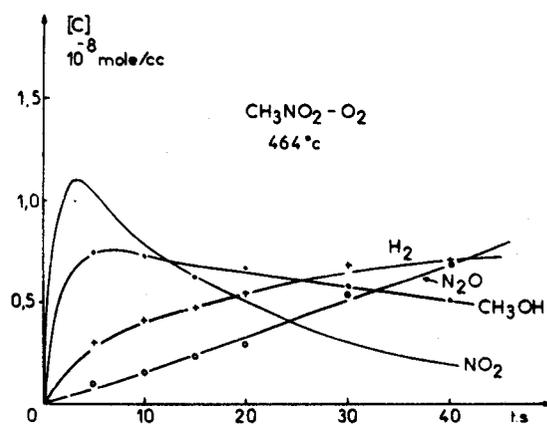
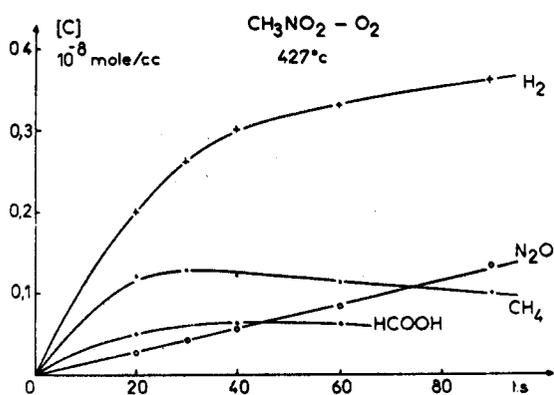
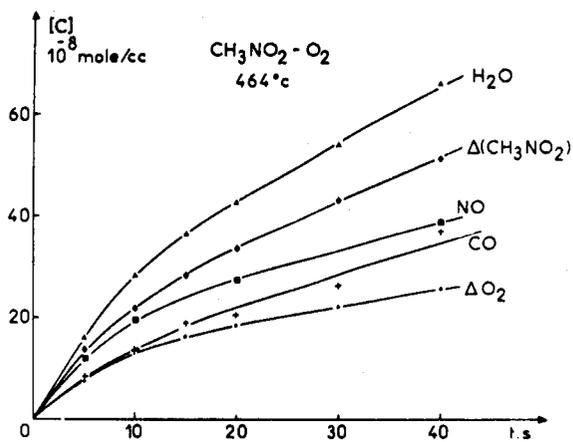
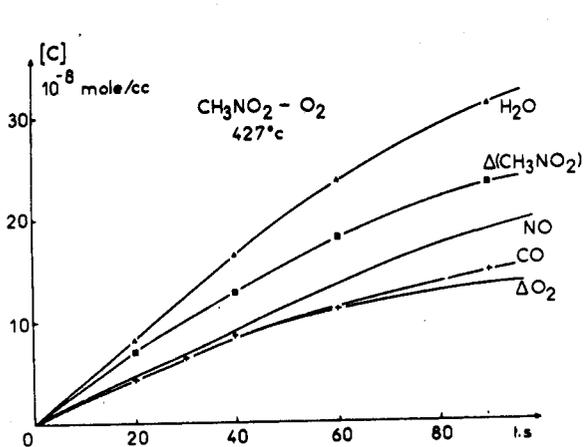


FIGURE 4.13.

FIGURE 4.14.

Oxydation du nitrométhane : Evolution des produits formés en fonction du temps, à 427 (Fig. 4.13.) et 464°C ( Fig. 4.14).

427°C :  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6}$  moles/cc.,  $(\text{O}_2)^\circ = 47 \cdot 10^{-8}$  moles/cc.

464°C : " = 1,07 " " , " = 37 " "



La concentration en NO sera donc, comme celle de l'oxygène estimée à partir des relations rendant compte des bilans atomiques. Ces estimations seront facilitées par l'absence de quantités importantes d'acide nitrique, ce en dépit des concentrations relativement fortes en dioxyde d'azote. Notons encore qu'il nous a été possible de réduire la perturbation des chromatogrammes due à la présence de ces quantités importantes de NO<sub>2</sub> en réchauffant l'échantillon de 77°K à seulement 243°K et non plus à température ambiante, avant l'injection dans la colonne de TAMIS 5A. Un exemple de la précision obtenue sur les bilans atomiques est donné sur le tableau 4.5.

La comparaison de l'évolution des produits lors de l'oxydation (figures 4.13 et 4.14.) et lors de la pyrolyse (figure 3.10.) fait ressortir les faits suivants:

La consommation du nitrométhane est environ 1,3 fois plus rapide à 427°C; elle est également supérieure à la disparition de l'oxygène, et le rapport des quantités consommées,  $\Delta \text{CH}_3\text{NO}_2 / \Delta \text{O}_2$ , croît avec l'avancement de la réaction, variant de 1,5 à 2 au cours de nos expériences, rapport qui ne correspond pas à une consommation selon la stoechiométrie



TABLEAU 4.5. Bilans atomiques au cours de l'oxydation de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, (10<sup>-6</sup> moles et 10<sup>-6</sup> moles/s.),  $\Sigma n$  = nombre total de moles.  
 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>o</sup> = 554.10<sup>-6</sup> moles, O<sub>2</sub><sup>o</sup> = 154,4.10<sup>-6</sup> moles.  
 T = 427°C.

temps, s.	20	30	40	60	90
$\Delta \text{CH}_3\text{NO}_2$	24	34	43	60	77
$\Delta (\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2)$	38,5	55	71	97	121,4
$\Sigma \text{C formés}$	22,6	32,7	42,7	60,5	76,9
$\Sigma \text{N formés}$	23,9	33,6	42,1	57,5	77
$\Sigma \text{O}/2 \text{ formés}$	40,5	57,4	73,3	101,7	130
$\Sigma \text{H}/3 \text{ formés}$	22,4	32,4	42,0	59,0	76,7
$\Sigma dC/dt$	1,04	1,00	0,95	0,78	0,44
$\Sigma dN/dt$	1,01	0,96	0,87	0,74	0,49
$1/3. \Sigma dH/dt$	1,01	0,96	0,90	0,76	0,45
$\Sigma dO/dt$	3,52	3,29	3,04	2,48	1,46
$-2.d(\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{O}_2)/dt$	3,53	3,19	2,90	2,32	1,42
$-d \text{CH}_3\text{NO}_2 / dt$	1,05	0,98	0,89	0,76	0,46
$\Sigma n_{\text{dosé}} / \Sigma n_{\text{expé.}}$	1,033	1,024	1,039	0,987	0,937

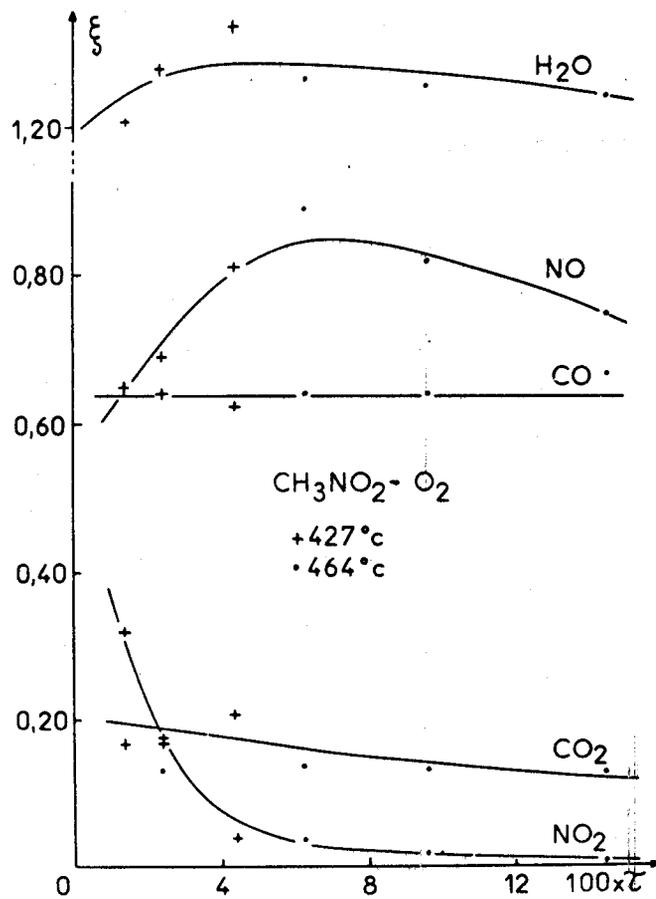


FIGURE 4.15. Oxydation du nitrométhane : Sélectivités de quelques produits de la réaction en fonction du taux d'avancement de réaction  $\tau$  défini par rapport au nitrométhane.

Dès les premiers instants de la réaction, le nombre de molécules d'eau est supérieur à celui de nitrométhane consommé, (près de 90 pour cent des atomes d'hydrogène du nitrométhane se retrouvent sous forme d'eau).

La concentration du monoxyde de carbone est elle aussi très fortement augmentée initialement mais les courbes de sélectivité,  $\xi_X = (X) / \Delta(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ , de ces deux produits en fonction du taux d'avancement de la réaction  $\tau$ , ne présentent qu'une faible dépendance vis à vis de la température et de  $\tau$ , (figure 4.15.). On note également une forte promotion des vitesses de formation du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.

La sélectivité du monoxyde d'azote est au contraire réduite initialement (tableau 4.6.), une part importante des atomes d'azote se retrouvant sous forme de dioxyde. Par la suite  $\xi_{\text{NO}}$  va augmenter et atteindre une valeur voisine de celle observée en l'absence d'oxygène puis décroître lentement, (figure 4.15.).

TABLEAU 4.6. Valeurs initiales extrapolées et évolution en fonction du temps des sélectivités (en %) mesurées lors de la pyrolyse et de l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  à 427°C, avec  $\text{CH}_3\text{NO}_2^\circ = 554.10^{-6}$  moles.

	Pyrolyse	Oxydation
$\text{H}_2\text{O}$	$\xi^\circ = 25$ augmente jusqu'à 75	$\xi^\circ = 120$ reste à peu près constant
NO	$\xi^\circ = 80$ diminue lentement	$\xi^\circ = 50$ atteint un maximum $\xi_M = 80-90$
CO	$\xi^\circ = 10$ augmente jusqu'à 60	$\xi^\circ = 65$ reste à peu près constant
$\text{CO}_2$	$\xi^\circ = 4,5$ reste constant	$\xi^\circ = 20$ diminue lentement
$\text{NO}_2$	$\xi^\circ = 12$ diminue très rapidement	$\xi^\circ = 50$ diminue rapidement
$\text{CH}_2\text{O}$	$\xi^\circ = 45$ diminue très rapidement	$\xi^\circ = 9$ diminue linéairement
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\xi^\circ = 15$ diminue lentement	$\xi^\circ = 8$ diminue rapidement
$\text{CH}_4$	$\xi^\circ = 25$ reste constant	$\xi^\circ = 1$ varie irrégulièrement

Enfin, si les concentrations en formol sont d'un ordre de grandeur comparable à celles mesurées avec le nitrométhane seul, sa sélectivité est nettement plus faible.

Les concentrations en radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  semblent fortement réduites, la formation des produits issus plus ou moins directement de ces radicaux, le méthane l'éthane le méthanol et l'éthylène, étant très fortement inhibée.

Enfin, une inhibition moins prononcée est observée en ce qui concerne les trois autres produits azotés, l'azote, le cyanure d'hydrogène et l'oxyde nitreux.

On peut encore vérifier sur le tableau 4.6. que les bilans atomiques effectués à partir des valeurs des rendements  $\xi^\circ$  extrapolées au temps nul sont bouclés: on obtient en effet :

$$\Sigma \xi_{\text{H}/3} = 96\% , \quad \Sigma \xi_{\text{C}} = 101\% , \quad \text{et} \quad \Sigma \xi_{\text{N}} = 108\% .$$

Le même calcul conduit à  $1/2 \Sigma \xi_{\text{O}} = 194\%$  ce qui semblerait signifier que dans les premières étapes de l'oxydation, les consommations d'oxygène et de nitrométhane seraient identiques.

#### 4.7. -CONCLUSION.

Une récapitulation sommaire des effets enregistrés suivant la nature des différents additifs est fournie dans le tableau 4.7.

TABLEAU 4.7. Récapitulation des effets d'additions sur la pyrolyse du nitrométhane. ( $v_{\text{NM}} = d(\text{CH}_3\text{NO}_2)/dt$ )

% d'additif.	Effet sur $v_{\text{NM}}$	Produits dont la concentration augmente.	Produits dont la concentration diminue
7,6% de NO	sans effet	HCN, $\text{N}_2\text{O}$	NO, $\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ (faiblement)
10 % de $\text{NO}_2$	très légère inhibition	NO, $\text{HNO}_3$ , CO, $\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , HCN (fortement)
2,9% de $\text{CH}_2\text{O}$	légère augmentation	$\text{H}_2$ , CO, $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$ , NO.	$\text{NO}_2$ , HCN.
7,2% de $\text{N}_2\text{O}$	sans effet		
21 % d' $\text{O}_2$	augmentation très nette	$\text{NO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , CO, $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ .	$\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{N}_2\text{O}$ , NO, HCN.

L'étape ultérieure de ce travail va consister à exploiter ces résultats expérimentaux pour tenter de faire ressortir du très grand nombre de réactions élémentaires susceptibles de se produire au cours de la décomposition du nitrométhane un nombre aussi réduit que possible d'étapes déterminantes, représentatives de l'ensemble des phénomènes observés.

C H A P I T R E 5

DETERMINATION D'UN MECANISME REACTIONNEL  
SIMPLIFIE POUR LA PYROLYSE DU NITROMETHANE.  
ORDRE DE GRANDEUR DES CONSTANTES DE VITESSE.

Le caractère radicalaire de la décomposition du nitrométhane a été établi grâce à certaines des expériences décrites au chapitre 3. Si l'identification directe des radicaux libres est encore impossible, on peut toutefois, partant de la nature des produits moléculaires analysés faire des hypothèses en ce qui concerne celle des espèces radicalaires dont ils proviennent. Ainsi, la filiation suivante :

Produit

moléculaire:	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HCOOH
Radical à l'origine de sa formation:	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	OH	CH <sub>3</sub>	HCO	CH <sub>3</sub> O	HCO <sub>2</sub>	OH	H	?	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	HCO <sub>2</sub>

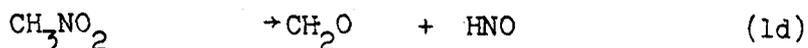
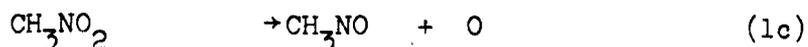
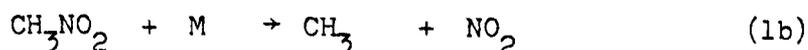
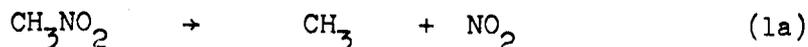
laisse pressentir la présence d'au moins sept espèces radicalaires intervenant au cours de la réaction.

L'examen des différentes possibilités d'interaction entre les produits moléculaires et radicalaires, associé à une revue bibliographique des grandeurs cinétiques des réactions chimiques correspondantes va permettre d'exprimer les vitesses de formation et de disparition des molécules présentes et de simplifier éventuellement les expressions obtenues en tenant compte des ordres de grandeurs différents des termes qui les composent. Cette évaluation sera possible dans la mesure où l'on connaît par l'expérience les concentrations des produits moléculaires, leur vitesse globale de formation ou de disparition et où les constantes de vitesse des réactions mises en jeu peuvent être estimées d'après l'examen de la littérature.

Le mécanisme simplifié ne comportera que les réactions correspondant aux termes qui n'auront pu être négligés.

5.1.-REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETAPES REACTIONNELLES .

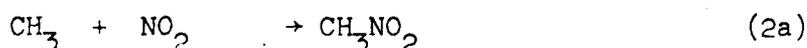
5.1.1.-REACTIONS D'INITIATION.



La plupart des auteurs ont assimilé les constantes de vitesse de ces réactions aux constantes de vitesse globales d'ordre 1 correspondant à la disparition du nitrométhane. Si l'on admet cette approximation, on obtient la série de valeurs déjà reportées sur le tableau 3,1 . Il ressort de ces déterminations que l'énergie d'activation de la constante globale,  $k_g = (k_{1a} + k_{1b}(M))$  augmente avec la pression, de 42 kcal/mole à très basse pression à 58 kcal/mole aux pressions élevées. La valeur numérique de  $k_g$  à 700°K se situe aux alentours de  $10^{-2,5} \text{s.}^{-1}$ . GLANZER et TROE (1) ont déterminé  $k_{1a}$  et  $k_{1b}$ : ils trouvent  $k_{1a} = 10^{16,2} \exp(-59/RT) \text{s.}^{-1}$   
 $k_{1b} = 10^{17,1} \exp(-42/RT) \text{cc.mole}^{-1} \text{s.}^{-1}$ .

Les réactions 1c et 1d proposées lors des premiers travaux consacrés à la décomposition du nitrométhane ne peuvent prétendre être compétitives des dissociations 1a et 1b (voir chapitre 3, § 3. 1 ).

5.1.2.REACTIONS  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ .



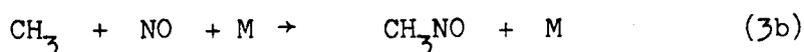
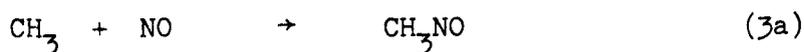
Il existe un accord relativement bon entre les diverses déterminations des constantes de vitesse  $k_{2a}$  et  $k_{2b}$ ; à la température de nos expériences elles doivent être comprises entre  $5 \cdot 10^{11}$  et  $10^{13} \text{cc.mole}^{-1} \text{s.}^{-1}$ . (tableau 5.1) Lorsque les déterminations de  $k_{2a}$  et  $k_{2b}$  sont réalisées simultanément, la valeur de  $k_{2b}$  est toujours supérieure à celle de  $k_{2a}$  (1,2). Ainsi, REBBERT et SLAGG (6) mesurent le rapport  $k_{2a}/(k_{2b} + k_{2c}) = 0,42$  à 25°C lors de la décomposition en présence de  $\text{N}^{15}\text{O}$ . Des mesures effectuées lors de la photolyse d'azométhane en présence de  $\text{NO}_2$  conduisent à  $k_{2a}/k_{2c} = 8$  et à  $k_{2b}/k_{2a} = 1,5$ . Il semble donc que la vitesse de la réaction 2c soit nettement inférieure à celle des réactions 2a et 2b. Ainsi, le mécanisme de nitration du méthane proposé par BALLOD (8) ne fait-il intervenir que les processus 2a ( $k_{2a} = 10^{12,1}$ ,  $E_{2a} = 0$ ) et 2b ( $k_{2b} = 2 \cdot 10^{12}$ ,  $E_{2b} = 0$ ) à 450°C. Récemment, BURCAT (7) a utilisé  $k_{2b} = 2,4 \cdot 10^{11} \text{cc.mole}^{-1} \text{s.}^{-1}$  lors de la simulation des délais d'inflammation de mélanges  $\text{CH}_4\text{-NO}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  à 1500°K

et obtenu un bon accord avec les faits expérimentaux.

TABLEAU 5.1: Constantes de vitesse des réactions  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ .

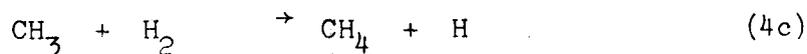
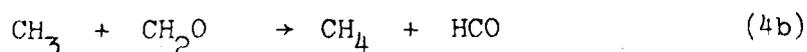
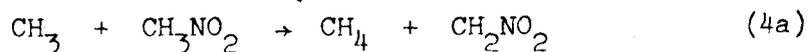
	cc/mole.s.	Température	E, kcal/mole.	Références
$k_{2a}$	$1.7 \cdot 10^{12}$	90°C	= $E_{2b}$	PHILIPS et SHAW 1964 (2)
	$2.5 \cdot 10^{12}$	900-1100°C		GLANZER et TROE 1972 (1)
	$2.5 \cdot 10^{12}$			KOGARKO 1973 (5)
$k_{2b}$	$3.3 \cdot 10^{12}$	90°C	= $E_{2a}$	PHILIPS et SHAW
	$5.6 \cdot 10^{12}$	1100-1600°C	5,7	HIRAOKA et HARDWICK 1963 (3)
	$10^{12}$	1200°C		SHLYAPNIKOVA 1967 (4)
	$1.3 \cdot 10^{13}$	900-1100°C	faible	GLANZER et TROE

5.1.3.-REACTIONS  $\text{CH}_3 + \text{NO}$ .



La recombinaison des radicaux méthyle avec le monoxyde d'azote a fait l'objet d'études nombreuses et récentes. On remarquera que plus les méthodes utilisées deviennent performantes, plus la valeur numérique mesurée est élevée. L'amélioration des possibilités de calcul a également permis l'exploitation de méthodes théoriques telles que la méthode R.R.K.M. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.2. On pourra trouver davantage de détails dans les revues publiées par ALLEN (18) et par BASCO (14).

5.1.4.-REACTIONS  $\text{CH}_3 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}$



Les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle ont des énergies d'activation du même ordre de grandeur et des facteurs préexponentiels qui dépendent évidemment de la nature de la molécule hydrogénée réagissant avec le radical. Par analogie avec la réaction du radical  $\text{CH}_3$  sur l'acétone, COTTRELL (19) estime  $k_{4a}$  à  $5 \cdot 10^8 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$  à 700°K. Cette valeur est en assez bon accord avec la mesure de FEDOROVA, BALLOD et SHTERN (20),

TABLEAU 5.2. Constante de vitesse de la réaction entre les radicaux méthyle et le monoxyde d'azote. (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>).

Nature de M	Pression, torr.	Température, °K.	$k_{3a} + k_{3b} \cdot (M)$	Références
CO <sub>2</sub>	100	293	5.10 <sup>11</sup>	CHRISTIE 1958 (9)
N <sub>2</sub>	100	300	1,6.10 <sup>11</sup>	MILLER 1951 (10)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg		753	1,4.10 <sup>11</sup>	BRYCE 1955 (11)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	150-280	298	6,3.10 <sup>11</sup>	SLEPPY 1959 (12)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		473	$k_{3b} = 3,2.10^{17}$	HOARE 1962 (13)
N <sub>2</sub>	52	298	5,6.10 <sup>11</sup>	
"	200	"	1,5.10 <sup>12</sup>	BASCO 1970 (14)
"	380	"	1,8.10 <sup>12</sup>	
"		"	2,4.10 <sup>12</sup>	
He.N <sub>2</sub>	100	443	5,5.10 <sup>11</sup>	TITARCHUK 1973 (15)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	39	"	1,7.10 <sup>12</sup>	" "
CALCULS R.R.K.M. :				
He.N <sub>2</sub> ,Ar	700	298	6.10 <sup>12</sup>	VANDENBERGH 1971 (16)
	50	"	1,9.10 <sup>12</sup>	" "
He	700	298	1,5.10 <sup>13</sup>	
Ar	700	"	7,5.10 <sup>12</sup>	
N <sub>2</sub>	700	"	5,5.10 <sup>12</sup>	LAUFER 1975 (17)
He.Ar,N <sub>2</sub>	50	"	2,4.10 <sup>12</sup>	

1,6.10<sup>7</sup> cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 200°C . En combinant ces deux résultats, on obtient:

$$k_{4a} = 2,4.10^{11} \exp(-9/RT) \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1}.$$

La réactivité de CH<sub>3</sub> vis à vis des autres molécules est sensiblement du même ordre; les expressions des constantes sont rassemblées dans le tableau 5.3.

TABLEAU 5.3. Constantes de vitesse des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle. (en cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>)

$$k_{4b} = 10^{11,06} \exp(-6,2/RT) \text{ soit } 1,3.10^9 \text{ à } 700^\circ\text{K} \quad (21,22)$$

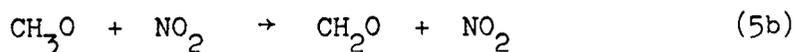
$$k_{4c} = 10^{12,5} \exp(-13,2/RT) \text{ soit } 2,5.10^8 \text{ à } 700^\circ\text{K} \quad (22)$$

$$k_{4c} = 10^{12,52} \exp(-12,2/RT) \text{ soit } 5,4.10^8 \text{ à } 700^\circ\text{K} \quad (23)$$

$$k_{4d} = 10^{11,3} \exp(-9,8/RT) \text{ soit } 2.10^8 \text{ à } 700^\circ\text{K} \quad (24)$$

$$k_{4e} = 10^{11,3} \exp(-10,4/RT) \text{ soit } 1,2.10^8 \text{ à } 700^\circ\text{K} \quad (25)$$

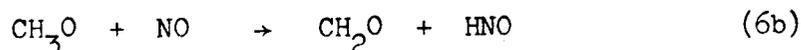
5.1.5. REACTIONS  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ .



La constante de vitesse  $k_{5a}$  a été déterminée dès 1967 par P. GRAY (26). La valeur trouvée,  $2.10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> est nettement inférieure à celles des déterminations plus récentes de BENSON (27) et de MENDENHALL (28), respectivement  $4.10^{12}$  et  $3.10^{12}$ . L'estimation inférieure de WIEBE (29),  $k_{5a} = 3,4.10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> provient d'une appréciation assez faible de la constante de vitesse de la réaction  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ , pour laquelle WIEBE choisit  $k = 10^{6,2}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> alors que MENDENHALL considère que cette même constante vaut  $3,5.10^8$ . La détermination de WIEBE de la constante  $k_{6a}$  conduisant également à une valeur assez faible, il semble que l'on doive considérer  $k_{5a} \geq 10^{12}$ . WIEBE détermine en effet le rapport  $k_{6a}/k_{5a} = 1,3$  et les estimations les plus récentes de  $k_{6a}$  concordant vers  $10^{15}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> il vient alors  $k_{5a} = 7,5.10^{12}$ . COX (31) a estimé  $k_{5a}$  à  $2.10^{13}$  au cours d'une étude de la photolyse d'un mélange de méthane et d'acide nitreux et DEMERJIAN (32) a utilisé la valeur de GRAY,  $2.10^{11}$  lors de la simulation de la formation du smog photochimique. Toutes ces études se sont déroulées à température ambiante mais l'énergie d'activation de ces réactions étant vraisemblablement très faible l'extrapolation vers 700°K ne devrait modifier que légèrement ces valeurs.

Le rapport  $k_{5b}/(k_{5a} + k_{5b})$  variant de 0,09 (WIEBE) à 0,46 (CHAO, (30)) la valeur de  $k_{5b}$  doit se situer entre  $5.10^{11}$  et  $8.10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>.

5.1.6.-REACTIONS  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ .

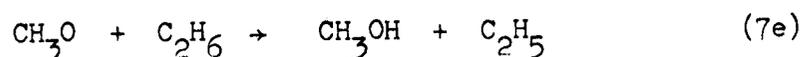
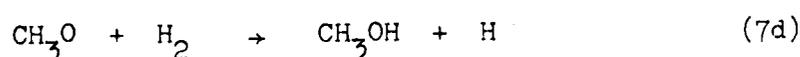
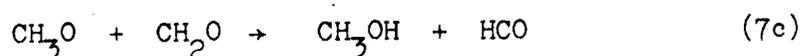
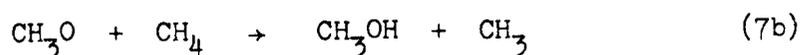
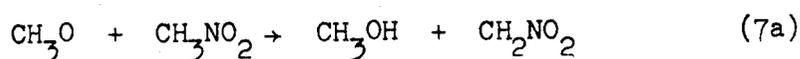


Comme pour le couple de réactions précédentes, les valeurs de ces constantes déterminées récemment sont nettement plus élevées que lors des premières déductions, exception faite des résultats de WIEBE. Il faut toutefois remarquer que si les valeurs numériques de ces deux constantes semblent se situer respectivement autour de  $10^{12,8}$  et de  $10^{12}$ , des résultats satisfaisants ont été enregistrés lors de deux simulations en utilisant pour les calculs des valeurs relativement faibles,  $k_{6a} = 10^{10,5}$  (36) et  $k_{6b} = 1.7.10^{10}$  (32). Les constantes sont reportées dans le tableau 5.4.

TABLEAU 5.4. Constantes de vitesse des réactions entre un radical méthoxyle et le monoxyde d'azote (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>) à 300°K.

$k_{6a} + k_{6b} = 3.10^{10}$	GRAY	1967 (24)	$k_{6a} = 2.10^{13}$	COX	1976 (31)
$k_{6a}^{\circ} = 10^{12,8}$	BENSON	1970 (27)	$k_{6a}/k_{6b} = 8$	MAC CRAW	1969 (34)
$k_{6a}^{\circ\circ} = 10^{13,1}$	BATT	1974 (33)	$k_{6a}/k_{6b} = 4,7$	WIEBE	1973 (29)
$k_{6a} = 2,8.10^{10}$	WIEBE	1973 (29)	$k_{6a}/k_{6b} = 3$	BATT	1975 (35)
$k_{6a} = 10^{12,8}$	MENDENHALL	1975 (28)	$k_{6a}/k_{6b} = 6$	DEMERJIAN	1974 (32)
°) valeur calculée . °°) $E_{6a} = 0$ .					

5.1.7.-REACTIONS  $CH_3O + RH \rightarrow CH_3OH + R$  .

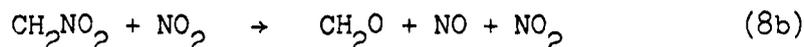
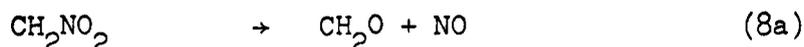


Trois de ces cinq réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un radical méthoxyle sont assez bien connues. Il est possible de déduire l'ordre de grandeur des deux autres en comparant ce type de réactions aux abstractions d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle. On remarque alors que le rapport des constantes  $k_{71}/k_{41}$  est sensiblement indépendant de la nature de la molécule réagissant avec le radical. (tableau 5.5) Notre estimation considère qu'il en est de même pour le nitrométhane et l'hydrogène.

TABLEAU 5.5.-Comparaison des constantes de vitesse des réactions  $CH_3 + RH$  (41) et  $CH_3O + RH$  (71) à 700°K. (k en cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>, E en kcal/mole).

RH	$k_{41}$	$E_{41}$	Références	$k_{71}$	$E_{71}$	Références	$k_{71}/k_{41}$
CH <sub>4</sub>	$2.10^7$	15	(22)	$1,6.10^8$	11	(37)	8
CH <sub>2</sub> O	$1,3.10^9$	6,2	(21)	$1,3.10^{10}$	3	(26)	10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1,2.10^8$	10,4	(25)	$10^9$	7,1	(38)	8,33
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	$4.10^8$	9	(20)	$3,5.10^9$	6	estimation	
H	$5,4.10^8$	13,2	(22)	$5.10^9$	10	"	

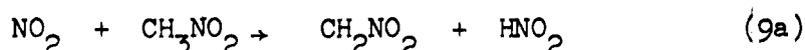
5.1.8.-DECOMPOSITIONS DE  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ .



Parmi ces trois réarrangements du radical  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ , le troisième semble assez peu probable. L'énergie d'activation de ce processus, proposé par FREJACQUES doit en effet être du même ordre de grandeur que celle de la réaction la, soit voisin de 55 kcal/mole. Il apparaît donc que la concentration des radicaux  $\text{CH}_2$  sera trop faible pour que ces derniers puissent jouer un rôle au cours de la décomposition du nitrométhane, du moins aux températures relativement basses de notre étude.

On ne dispose pas de données concernant les réactions 8a et 8b, si ce n'est que le processus 8b serait plus probable, la formation d'un complexe ( $\text{NO}_2 \dots \text{CH}_2 \dots \text{NO}_2$ ) étant relativement facile (41).

5.1.9.-REACTIONS  $\text{NO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{HNO}_2$ .



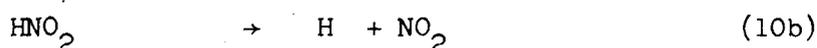
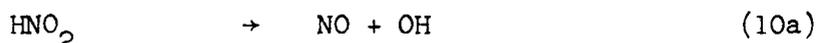
HARNSBERGER (42) trouve un rapport  $k_{9b}/k_{9a}$  égal à 10. D'autre part, CRAWFORTH et WADDINGTON (41) estiment  $k_{9c}/k_{9a}$  à 800. Nous avons passé en revue les déterminations de  $k_{9b}$  au chapitre 2 (§2.4.); nos recherches propres nous permettent de cerner  $k_{9b}$  de la façon suivante:

$10^{0,4} < k_{9b} < 10^3$  à 700°K, la borne supérieure étant environ 10 fois plus faible que la vitesse globale de la réaction de nitration du méthane (43). A la même température on obtient, si le rapport  $k_{9b}/k_{9a}$  est effectivement égal à 10, l'inégalité suivante:

$$10^{1,4} < k_{9a} < 10^4.$$

$k_{9c}$  ou plus exactement une valeur globale obtenue lors de la nitration du formaldéhyde a été déterminée par POLLARD (44): l'énergie d'activation  $E_{9c}$  varierait avec la température, elle vaudrait 19 kcal/mole au delà de 160°C. A 700°K nous aurions donc:  $10^{4,4} < k_{9c} < 10^7$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>.

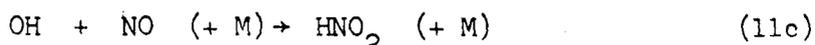
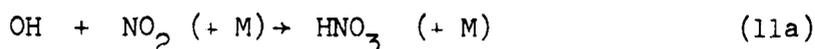
5.1.10.-DISSOCIATION DE HNO<sub>2</sub>.



Quelques études récentes de la photolyse de l'acide nitreux, réalisées dans le cadre de recherches sur le mécanisme de la formation du smog photochimique ont fourni les valeurs des produits du rendement quantique  $\phi$  par la constante de vitesse  $k$ : selon COX (45) la dissociation s'effectue essentiellement suivant le processus 10a puisqu'à température ambiante il détermine  $\phi_a \cdot k_{10a} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ s.}^{-1}$  pour  $\lambda = 5850 \text{ \AA}$  et  $\phi_b \cdot k_{10b} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ s.}^{-1}$  pour  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ . tandis que pour la réaction 10a, DEMERJIAN (32) donne une valeur un peu plus faible,  $k_{10a} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s.}^{-1}$ .

En l'absence de rayonnement, la réaction est évidemment moins rapide: KONDRATIEV cite une valeur déterminée en 1967,  $k_{10a} = 10^{13} \exp(-45/RT) \text{ s.}^{-1}$  (46).

5.1.11.-REACTIONS OH + OXYDES D'AZOTE.



La réaction de recombinaison d'un radical hydroxyle avec une molécule de dioxyde d'azote a été largement étudiée au cours de ces dernières années. La sensibilité de  $k_{11a}$  vis à vis de la pression n'est pas douteuse, l'augmentation de la constante de vitesse n'étant pas linéaire quand la pression augmente. L'énergie d'activation apparente  $E_{11a}$  est faiblement négative (environ -2 kcal/mole) (47). Une étude très récente fournit une expression de  $k_{11a}$  variant suivant  $T^{-2,9}$  en fonction de la température: à basse pression l'on aurait:

$$k_{11a} = 2,16 \cdot 10^{25} \cdot T^{-2,9} \text{ cc.}^2 \text{ mole}^{-2} \cdot \text{s.}^{-1}, \quad (86)$$

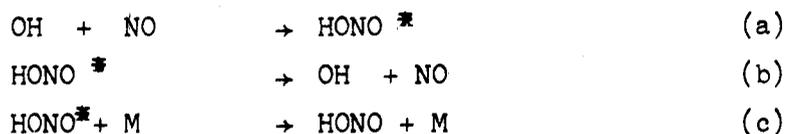
Plusieurs revues ont été consacrées à la réaction 11a: les valeurs préconisées par leurs auteurs sont rassemblées dans le tableau 5.6.

On ne trouve, à notre connaissance qu'une seule valeur de  $k_{11b}$  dans la littérature (22,48),  $k_{11b} = 10^{14} \exp(-1,2/RT) \text{ cc.} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ . Cette réaction étant endothermique de 29 kcal/mole, il faut admettre avec BAULCH (48) que l'énergie d'activation proposée est nettement insuffisante et qu'en conséquence la valeur fournie pour  $k_{11b}$  est beaucoup trop élevée.

TABLEAU 5.6. Valeurs de  $k_{11a}$ . °) cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>, °°) cc<sup>2</sup>.mole<sup>-2</sup>.s.<sup>-1</sup>

M	Pression ou concentration	Température	$k_{11a}$	Références
He	Faibles	300°K	$5.10^{17}$ °°	BAULCH 1973 (48)
N <sub>2</sub>	2 torr.	300°K	$10^{18}$ °°	HOWARD 1974 (49)
N <sub>2</sub>	(N <sub>2</sub> ) = $5.10^{-7}$ moles/cc.	550°K	$6.10^{10}$ °	ANASTASI 1976 (47)
"	" = $1.7.10^{-5}$ "	550°K	$6.10^{11}$ °	"
"	" = $3.10^{-7}$ moles/cc.	220°K	$6.10^{11}$ °	"
CO <sub>2</sub>	Faibles	300°K	$1,4.10^{18}$ °°	ERLER 1977 (86)
"	"	700°K	$1,2.10^{17}$ °°	"

De même que pour la réaction de combinaison du dioxyde d'azote avec les radicaux hydroxyles, la réaction 11c peut être considérée comme trimoléculaire à basse pression et bimoléculaire aux pressions élevées. En postulant qu'elle est la résultante des trois processus suivants:



OVEREND (50) détermine une constante globale d'ordre 2 ,

$$k = k_a \cdot k_c \cdot (M) / (k_b + k_c \cdot (M)).$$

De la linéarité des courbes obtenues en reportant l'inverse de cette constante globale en fonction de l'inverse de la pression, il peut déduire

$k_a = 11.1.10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>,  $k_b = 1,2.10^9$  s.<sup>-1</sup> et  $k_c$  variant de 6 à  $180.10^{12}$  cc mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> suivant la nature de M, les valeurs les plus faibles étant obtenues avec He, les plus fortes avec H<sub>2</sub>O.

Un certain nombre des résultats obtenus par OVEREND ainsi que des données plus anciennes sont rassemblés dans le tableau 5.7.

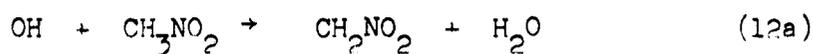
TABLEAU 5.7. Valeurs de  $k_{11c}$ . °) cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>. °°) cc<sup>2</sup>.mole<sup>-2</sup>.s.<sup>-1</sup>.

M	Pression (torr.)	Température	$k_{11c}$	Références
He	30	300°K	$1,48.10^{17}$ °°	MORLEY 1972 (51)
He	30	416°K	$6.8.10^{16}$ °°	"
He	Faible	298°K	$2,9.10^{17}$ °°	WESTENBERG 1972 (54)
Ar	"	"	$1,3.10^{17}$ °°	"

TABLEAU 5.7: Suite.

M	Pression (torr.)	Température	$k_{11c}$	Références
He	faible	296°K	$1.2 \cdot 10^{17}$ °°	ANDERSON 1974 (52)
Ar	"	"	$1.2 \cdot 10^{17}$ °°	"
N <sub>2</sub>	"	"	$2.1 \cdot 10^{17}$ °°	"
N <sub>2</sub>	3	296°K	$2.81 \cdot 10^{17}$ °°	HOWARD 1974 (49)
N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	760	298°K	$7 \cdot 10^{12}$ °	COX 1976 (53)
SF <sub>6</sub>	35	295°K	$1.12 \cdot 10^{12}$ °	
"	770	"	$7.71 \cdot 10^{12}$ °	
CF <sub>4</sub>	10	"	$0.49 \cdot 10^{12}$ °	
"	100	"	$3.17 \cdot 10^{12}$ °	OVEREND 1976 (50)
"	765	"	$8.24 \cdot 10^{12}$ °	
H <sub>2</sub> O	3.5	"	$0.37 \cdot 10^{12}$ °	
"	15.7	"	$1.53 \cdot 10^{12}$ °	

5.1.12.-REACTIONS OH + RH → H<sub>2</sub>O + R .



La première - et pour l'instant encore la seule - détermination de  $k_{12a}$  a été effectuée par CAMPBELL et GOODMAN (55) en ajoutant du nitrométhane à un mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>-CO en phase gaz et en observant les variations du nombre de moles de dioxyde de carbone formées. Les auteurs considèrent en fait la compétition entre la réaction CO + OH → CO<sub>2</sub> + H dont la constante de vitesse est bien connue et la réaction 12a dont les produits de réaction sont supposés peu réactifs. Ils obtiennent  $k_{12a} = 5,5 \pm 0,6 \cdot 10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 292°K.



Il existe de nombreuses déterminations récentes de  $k_{12b}$ . Ces études ayant le plus souvent pour but d'éclaircir le mécanisme des réactions intervenant dans la pollution atmosphérique, la plupart des mesures ont lieu à température ambiante. L'influence de la température a toutefois été suivie par ZELLNER (56) en 1976. Le tableau 5.8. montre que les déterminations les plus anciennes semblent un peu trop élevées et que l'on puisse situer  $k_{12b}$  aux alentours de  $10^{11}$  à  $5.10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> vers 700°K.

TABLEAU 5.8. Déterminations de  $k_{12b}$  (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>)

Expression globale	$k_{298°K}$	$k_{700°K}$	$k_{1300°K}$	Références
$10^{13,9} \exp(-2,6/RT)$	$10^{12}$	$1,2.10^{13}$	$2,9.10^{13}$	GRAY 1967 (37)
$10^{13,7} \exp(-5/RT)$	$1,2.10^{12}$	$1,4.10^{12}$	$7,3.10^{12}$	HORNE 1967 (57)
	$5,1.10^9$			GREINER 1970 (58)
	$6,8.10^9$			WILSON 1972 (59)
	$3,9.10^9$			OVEREND 1975 (60)
	$1,5.10^9$			COX 1976 (31)
$10^{3,54} . T^{3,08} \exp(-2/RT)$	$5,1.10^9$	$4,7.10^{11}$	$6,2.10^{12}$	ZELLNER 1976 (56)
			$1,6.10^{12}$	BRADLEY 1976 (69)

Le formaldéhyde est plus réactif que le méthane vis à vis des radicaux hydroxyles; RATAJCZAK et TROTMAN-DICKENSON (61) citent un rapport  $k_{12c}/k_{12b} = 40$  à  $450°K$ . Cette valeur correspondrait à  $10^{12} < k_{12c} < 10^{13}$  vers  $700°K$ . Les déterminations à température ambiante conduisent à des ordres de grandeur voisins à l'exception de l'étude menée à bien par GARVIN (62). Les valeurs numériques à  $298°K$  ( $4.10^{12}$ , HOARE 1966 (63),  $8.10^{12}$ , MORRIS 1971 (64),  $9.10^{10}$ , GARVIN 1974 (62) et  $5.10^{12} < k_{12c} < 5.10^{14}$ , WILSON 1972 (59)) permettent de supposer une énergie d'activation très faible.

La réaction entre l'hydrogène et les radicaux OH est l'une de celles pour laquelle l'erreur portant sur la valeur numérique de la constante de vitesse est la plus faible actuellement. Les mesures les plus récentes conduisent à des valeurs extrêmement voisines comme on peut le constater sur le tableau 5.9. Les énergies d'activation trouvées dans la littérature étant souvent un peu plus fortes que celle proposée par BAULCH, il nous semble préférable d'utiliser l'expression suivante pour  $k_{12d}$ :

$k_{12d} = 4,6 \cdot 10^{13} \exp(-5,5/RT)$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> qui donne  $9 \cdot 10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 700°K, valeur compatible avec la récente détermination de BRADLEY,  $9,7 \cdot 10^{11}$  à 1300°K.

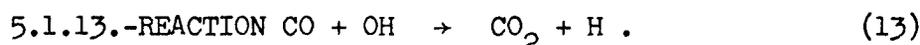
TABLEAU 5.9.Valeurs de  $k_{12d}$  (cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

T(°K)	$k_{12d}$	Références	T(°K)	$k_{12d}$	Références
295	$4,28 \cdot 10^9$	STUHL 1972 (65)	295	$3,49 \cdot 10^9$	OVEREND 1975 (60)
295	$4,6 \cdot 10^9$	WESTENBERG 1973 (66)	295	$4,20 \cdot 10^9$	ATKINSON 1975 (67)
295	$3,96 \cdot 10^9$	WILSON 1972 (59)	295	$4,28 \cdot 10^9$	SMITH 1973 (70)
$k_{12d} = 2,19 \cdot 10^{13} \exp(-5,15/RT)$ soit $3,54 \cdot 10^9$ à 295°K BAULCH 1969 (48)					

L'attaque de l'éthane par les radicaux OH se produit à une vitesse plus importante que celle de l'hydrogène ou du méthane. On trouve  $k_{12e} = 1,6 \cdot 10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à température ambiante(60,68), cette valeur étant en assez bon agrément avec la détermination de HORNE(57),  $10^{14,1} \exp(-3,6/RT)$ . A 1300°K, BRADLEY (69) ayant trouvé  $k_{12e} = 4,7 \cdot 10^{12}$ , on peut situer la valeur probable de  $k_{12e}$  entre  $3 \cdot 10^{12}$  et  $6 \cdot 10^{12}$  à 700°K.

Dans leur revue, BAULCH, DRYSDALE, HORNE et LLOYD (48) notent une dispersion beaucoup plus grande des valeurs de  $k_{12f}$  à température ambiante qu'à haute température. On trouve alors  $10^{11,2} < k_{12f} < 10^{11,4}$  à 700°K. La réactivité de HNO<sub>2</sub> est bien plus forte que celle de HNO<sub>3</sub>; COX a réalisé plusieurs déterminations de  $k_{12g}$  entre 1974 et 1976; les valeurs obtenues à température ambiante se situent entre  $1,1 \cdot 10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (45) (comparaison avec la réaction NO<sub>2</sub> + OH → HNO<sub>3</sub>) et  $4 \cdot 10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (31) (comparaison avec la réaction CH<sub>2</sub>O + OH → HCO + H<sub>2</sub>O). Cette dernière valeur est très voisine de celle calculée par DEMERJIAN (32),  $4,2 \cdot 10^{12}$ .

On ne possède aucune donnée concernant  $k_{12h}$ . Une comparaison analogue à celle que nous avons effectuée pour déterminer  $k_{7a}$  et  $k_{7d}$  permet de situer  $k_{12h}$  entre  $10^{11}$  et  $2 \cdot 10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 700°K.



L'expression proposée par BAULCH et coll. dès 1968 (71),  $k_{13} = 5,6 \cdot 10^{11} \exp(-1,08/RT)$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> est largement en accord avec les déterminations les plus récentes. La première estimation de  $k_{13}$  (74) manifes-

tement trop faible est responsable des valeurs trop élevées des énergies d'activation proposées dans les années soixantes. A température ambiante, la constante semble connue avec une précision de l'ordre de 10 p.cent et la dépendance réduite de  $k_{13}$  vis à vis de la température est confirmée par les mesures de BRADLEY à 1300°K, comme on peut le constater sur le tableau 5.10.

TABLEAU 5.10. Valeurs de  $k_{13}$  (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>)

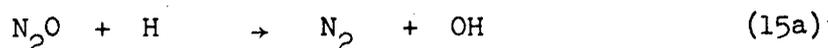
T(°K)	$k_{13}$	Références	T(°K)	$k_{13}$	Références
378	$10^9$	AVRAMENKO 1950 (74)	298	$8,7.10^{10}$	SMITH 1973 (70)
298	$8,1.10^{10}$	STUHL 1972 (65)	298	$9,5.10^{10}$	DAVIS 1974 (72)
298	$9,0.10^{10}$	WESTENBERG 1973 (66)	298	$8,0.10^{10}$	ATKINSON 1976 (73)
298	$9,4.10^{10}$	HOWARD 1974 (49)	298	$1,6.10^{11}$	COX 1976 (53)
1300	$2,95.10^{11}$	BRADLEY 1976 (69)	298	$9,3.10^{10} *$	BAULCH 1968 (71)
1300	$3,7.10^{11} *$	BAULCH 1968 (71)	* Valeur déduite d'une revue.		

La valeur de  $k_{13}$  sera donc voisine de  $2,5.10^{11}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 700°K.

5.1.14.-REACTION  $N_2O + OH \rightarrow$  PRODUITS. (14)

On connaît deux tentatives de déterminer la réactivité de l'oxyde nitreux avec les radicaux hydroxyles. Les conclusions de leurs auteurs aboutissent à une réactivité extrêmement réduite de  $N_2O$  en présence de ces espèces radicalaires. A la température ambiante tout au moins,  $k_{14}$  semble inférieure à  $10^8$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> (73).

5.1.15.-REACTIONS H + OXYDES D'AZOTE.



Il n'y a pas de compétition entre les réactions 15a et 15b à la température de nos expériences: selon BAULCH et coll., on peut estimer  $k_{15a}$  à  $1,5.10^9$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 700°K alors qu'une mesure réalisée à bien plus haute température fournit  $k_{15b} = 5.10^7$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 873°K (75).

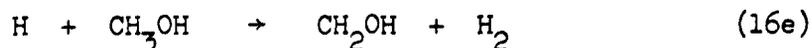
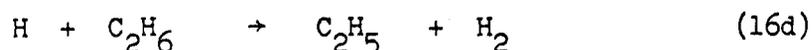
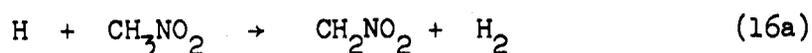
Il en sera de même de la compétition entre les étapes 15c et 15d. En effet, la valeur moyenne de  $k_{15c}$  déduite de la revue de 30 travaux antérieurs à 1972 (48), vaut  $5,4 \cdot 10^{15} \exp(+0,6/RT)$  cc.mole<sup>-2</sup>.s.<sup>-1</sup>, cette expression concordant avec les mesures les plus récentes telles que celle de BALDWIN (75) qui détermine  $k_{15c}/k_{15a} = 4,8 \cdot 10^5$  mole<sup>-1</sup>.cc. soit  $k_{15c} = 7,2 \cdot 10^{14}$  à 700°K. La valeur d'ANDO et ASABA  $k_{15d} = 10^{13,7} \exp(-48,7/RT)$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> est beaucoup trop faible pour qu'à 700°K il y ait compétition entre les deux processus. En effet, le facteur de vitesse  $k_{15c} \cdot (M)$  est de l'ordre de  $1,9 \cdot 10^{10}$  à 700°K pour une pression totale d'environ 100 torr, alors que dans les mêmes conditions,  $k_{15d}$  n'atteint que  $3,9 \cdot 10^{-2}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>.

La réactivité des atomes d'hydrogène est considérablement plus élevée avec le dioxyde d'azote. Les trois déterminations les plus récentes (80,81,82) utilisant la fluorescence de résonance atomique conduisent à des valeurs un peu plus élevées que celles admises jusqu'alors. Il semble donc que l'expression proposée par BAULCH (48) en 1973 soit une légère sous-estimation; ce fait semble confirmé par CLYNE (82) qui, en utilisant des valeurs récentes des constantes de vitesse des réactions qui avaient servi de référence lors des premières mesures de  $k_{15e}$  montre que l'accord avec ses propres résultats est excellent. On observera toutefois que lors de la simulation du mécanisme de la réaction entre les atomes d'hydrogène et le dioxyde d'azote (83) de bons résultats ont été obtenus avec la valeur relativement faible de PHILIPS. Enfin, la simulation de la nitration du propane effectuée par BALLOD (8) a été réalisée avec  $k_{15e} = 4,3 \cdot 10^{13} \exp(0/RT)$ . Les valeurs numériques de  $k_{15e}$  sont rassemblées dans le tableau 5.11.

TABLEAU 5.11. Valeurs de  $k_{15e}$  (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>)

T(°K)	$k_{15e}$	Références
300	$2,9 \cdot 10^{13}$	PHILIPS 1962 (77)
500 à 540	$k_{15e}/k_{H+Cl_2} = 0,16 \exp(1580/T)$ avec $k_{H+Cl_2} = 2,7 \cdot 10^{13}$ (81) $k_{15e} = 9 \cdot 10^{13}$	ROSSER 1961 (78) Calculs de CLYNE 1977
633	$k_{15e}/k_{H+O_2+M} = 10^{-2}$ avec $k_{H+O_2+M} = 1,2 \cdot 10^{16}$ (117) $k_{15e} = 1,2 \cdot 10^{14}$	ASHMORE 1962 (79) Calculs de CLYNE
300 à 630	$3,5 \cdot 10^{14} \exp(-1,43/RT)$	BAULCH 1973 (48)
298	$6,6 \cdot 10^{13}$	BEMAND 1977 (80)
298 à 653	$2,88 \cdot 10^{14} \exp(-0,80/RT)$	CLYNE 1977 (82)
240 à 410	$4,32 \cdot 10^{14} \exp(-1,01/RT)$	WAGNER 1976 (81)

5.1.16.-REACTIONS  $H + RH \rightarrow R + H_2$ .



La valeur de  $k_{16a}$  n'a pas été mesurée jusqu'à présent. Il est toutefois possible d'en estimer l'ordre de grandeur en comparant, comme nous l'avons déjà fait plus haut, les vitesses d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un radical et par un autre atome d'hydrogène, ce pour différents produits hydrocarbonés. On peut alors estimer  $k_{16a}$  à  $4 \cdot 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 700°K. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la constante de vitesse fournie par MOORTGAT (84) pour la réaction similaire d'attaque d'une molécule de nitrite de méthyle par un atome d'hydrogène,  $H + CH_3ONO \rightarrow CH_2ONO + H_2$ , qui vaut  $1,6 \cdot 10^{10}$  à 700°K.

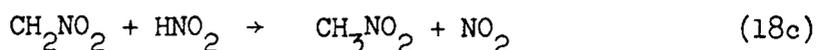
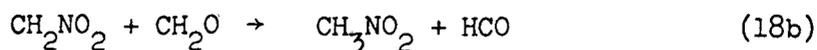
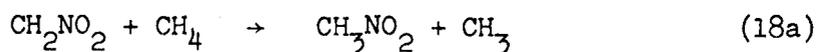
KONDRATIEV (22) cite treize déterminations de  $k_{16b}$ ; ramenées à 700°K, la grande majorité des valeurs se situe entre  $3 \cdot 10^9$  et  $3 \cdot 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>, l'énergie d'activation étant comprise entre 9 et 14 kcal/mole. La mesure de WALKER (95)  $10^{14,1} \exp(-11,9/RT)$  se situant également dans cette "fourchette", on peut attribuer à  $k_{16b}$  une valeur vraisemblable de l'ordre de  $10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>. De la même façon, on pourra estimer  $k_{16c}$ ,  $k_{16d}$  et  $k_{16e}$ . On obtient une moyenne de l'ordre de  $2 \cdot 10^{12}$  pour  $k_{16c}$  et de  $10^{11}$  pour  $k_{16d}$ . Enfin en comparant l'expression citée par RATAJCZAK (61),  $k_{16e} = 10^{12,21} \exp(-8,6/RT)$  soit  $3,5 \cdot 10^9$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 700°K aux deux valeurs rassemblées par KONDRATIEV, on peut conclure que  $k_{16e}$  est sans doute assez proche de  $3 \cdot 10^9$  à 700°K.

5.1.17.-REACTIONS  $H + HNO_3$ .



Selon BERCES (85) la réaction 17a est beaucoup plus rapide que les deux autres et l'on aurait  $k_{17a} = 6 \cdot 10^{11}$  et  $(k_{17b} + k_{17c}) = 3 \cdot 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 300°K. Ces valeurs sont toutefois contestées par ailleurs (48) la somme  $k_{17a} + k_{17b} + k_{17c}$  ayant été estimée inférieure à  $6 \cdot 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> (64).

5.1.18.-REACTIONS DE  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  AVEC UNE MOLECULE

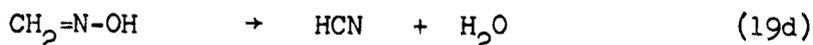
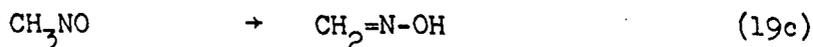
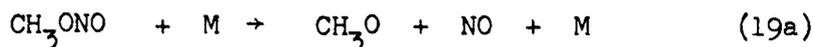


Il est vraisemblable qu'une proportion importante des radicaux  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  réagit en arrachant un atome d'hydrogène d'une molécule de nitrométhane. La contribution de cette étape à l'avancement de la réaction étant nulle, il ne nous semble pas utile de l'envisager ici.

En l'absence de données cinétiques concernant ces trois réactions, on peut observer qu'en règle générale la réactivité des radicaux libres est plus grande avec les molécules de formol et d'acide nitreux qu'avec le méthane. Il semble donc raisonnable de penser que les radicaux  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  auront eux aussi une réactivité supérieure avec  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{HNO}_2$  et que l'on peut écrire les inégalités suivantes:

$$k_{18b} \gg k_{18a} \quad \text{et} \quad k_{18c} \gg k_{18a} .$$

5.1.19.-DECOMPOSITION DU NITRITE DE METHYLE ET DU NITROSOMETHANE.



BATT et MILNE ont proposé récemment l'expression  $k_{19a} \cdot (\text{M}) = 10^{15,8} \exp(-41,2/RT) \text{ s}^{-1}$  dans laquelle l'énergie d'activation est sensiblement plus élevée que les valeurs habituelles de l'ordre de 30 à 36 kcal/mole. La valeur de cette constante de vitesse calculée d'après cette expression est nettement supérieure à 700°K aux résultats obtenus à partir des autres déterminations (tableau 5.12). On remarque toutefois que, si l'on tient compte des calculs thermodynamiques de BASCOMBE (90) et de la valeur probable de  $k_{6a}$  à 700°K, on aboutit au même ordre de grandeur que BATT et MILNE.

A la suite de mesures calorimétriques de l'énergie de la liaison C-N dans la molécule de nitroso méthane, BATT et MILNE (92) minorent  $k_{19b}$  avec l'expression suivante :

$k_{19b} > 10^{15,3} \exp(-40/RT) \text{ s}^{-1}$ . La constante  $k_{19c}$  ayant été estimée par BENSON et O'NEAL (27) à  $10^{12,9} \exp(-39,3/RT) \text{ s}^{-1}$ ,

l'isomérisation du nitrosométhane est une part négligeable par rapport à la rupture de la liaison C-N. L'expression de BATT donne  $k_{19b} > 7,8 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  à  $700^\circ\text{K}$ .

L'ensemble des étapes 19c et 19d constitue le chemin réactionnel habituellement proposé pour rendre compte de la formation du cyanure d'hydrogène (41) mais on ne connaît pas l'ordre de grandeur de  $k_{19d}$ .

TABLEAU 5.12. Valeurs de  $k_{19a}$  (\* en  $\text{s}^{-1}$ ; \*\* en  $\text{cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Expression en f(T)	Valeur à $700^\circ\text{K}$	Références
$10^{13,1} \exp(-36,4/RT)$ *	$6,4 \cdot 10^1$	STEACIE 1934 (88)
$10^{12,2} \exp(-34/RT)$ *	$4,5 \cdot 10^1$	PHILIPS 1961 (89)
	$k_{19a}/k_{6a} = 10^{-9,4}$	BASCOMBE 1964 (90)
	si $k_{6a} = 10^{12,8}$ , $k_{19a} = 2,5 \cdot 10^3$	
$10^{16,36} \exp(-30,4/RT)$ **	Pour (M) = $10^{-6}$ mole/cc, $k_{19a} \cdot (M) = 1,7 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ .	MALONEY 1975 (91)
$10^{15,8} \exp(-41,2/RT)$ *	$1,04 \cdot 10^3$	BATT 1974 (87)

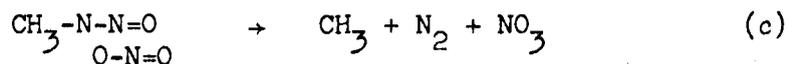
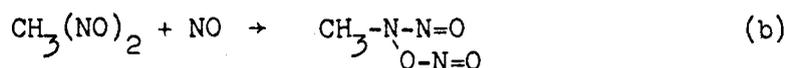
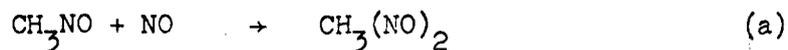
#### 5.1.20.-FORMATION D'AZOTE A PARTIR DE $\text{CH}_3\text{NO}$ ET DE $\text{NO}$ .



Cette réaction a fait l'objet de plusieurs études de CHRISTIE et VOISEY (92): La photolyse de l'iodure de méthyle en présence d'excès de monoxyde d'azote conduit à la formation de dioxyde d'azote (par la réaction  $22$ ,  $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$ ). L'ordre de la formation de  $\text{NO}_2$  est 2 par rapport à  $\text{NO}$  et 1 par rapport à  $\text{CH}_3\text{NO}$ . La réaction 20 semble donc bien être trimoléculaire. Les expériences réalisées entre 20 et  $75^\circ\text{C}$  aboutissent à la détermination de l'expression suivante:

$$k_{20} = 2,6 \cdot 10^6 \exp(+1,8/RT) \text{ cc.mole}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ soit } k_{20} = 9,4 \cdot 10^6 \text{ à } 700^\circ\text{K}.$$

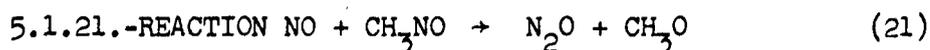
L'énergie d'activation apparente négative résulte de ce que la réaction n'est pas une étape élémentaire. Toujours selon CHRISTIE, le mécanisme en serait le suivant:



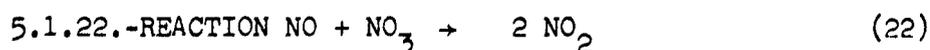
Il suffit alors que les équilibres a et b soient rapides pour que la réaction globale 20 soit apparemment d'ordre 3 et que  $k_{20}$  soit égale à  $K_a \cdot K_b \cdot k_c$ .

Dans de nombreuses publications, la formation d'azote est mise sous la forme:

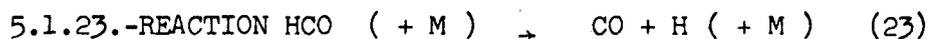
$4 \text{NO} \xrightarrow{(+R)} \text{N}_2 + 2 \text{NO}_2$ . Il s'agit d'un bilan rassemblant les étapes 3a, 19b, 20 et 22.



CHRISTIE (93) estime  $k_{21}$  à  $10^1$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> vers 300°K, cette estimation semblant en bon accord avec la détermination de JOHNSTON (94),  $1,7 \cdot 10^1$ , mais cet auteur conclut à la prépondérance des réactions 20 et 19b dans les conditions de ses expériences.



BAULCH et coll. (48) ne peuvent recommander aucune valeur pour  $k_{22}$  du fait du trop grand écart entre les mesures des divers auteurs, les déterminations variant de  $10^{11}$  à  $10^{14}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 300°K. Plus récemment, DEMERJIAN (32) propose une valeur moyenne  $4,4 \cdot 10^{12}$  à 300°K. L'énergie d'activation ne devant pas dépasser 2 kcal/mole, on peut alors estimer  $k_{22}$  à environ  $3 \cdot 10^{13}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> à 700°K.



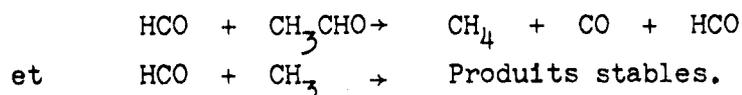
Après avoir consulté le recueil de KONDRATIEV (22), on ne peut qu'être perplexe devant l'extrême diversité des énergies d'activation et surtout des ordres de grandeur des constantes; si la sensibilité vis à vis de la pression peut entraîner quelques écarts entre les diverses déterminations, ces derniers ne peuvent atteindre de tels ordres de grandeur (tableau 5.13.). Il semble en effet au vu de ce tableau que la valeur proposée par CALVERT ne peut en aucun cas convenir. L'examen du mémoire original montre que la

valeur de CALVERT correspond à la réaction bimoléculaire  $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  et qu'il convient par conséquent de corriger l'unité citée dans (22). La nouvelle valeur numérique calculée pour  $(\text{M}) = 2.10^{-6} \text{ mole/cc. } 1,8.10^3 \text{ s.}^{-1}$  est en excellent accord avec la détermination beaucoup plus récente de BROWNE.

TABLEAU 5.13. Valeurs de  $k_{22}$  d'après (22).

Expression en fonction de T	Valeur à 700°K	Références
$10^4 \exp(-7,8/RT) \text{ s.}^{-1}$	$3,8.10^1 \text{ s.}^{-1}$	HADEN 1942 (96)
$10^{13,69} \exp(-15,3/RT) \text{ s.}^{-1}$	$8,8.10^8 \text{ s.}^{-1}$	CALVERT 1957 (97)
$10^{5,3} \exp(-26,3/RT) \text{ s.}^{-1}$	$1,4.10^{-3} \text{ s.}^{-1}$	TRENWITH 1963 (98)
$10^{13,84} \exp(-15/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \text{ s.}^{-1}$	$3,1.10^3 \text{ s.}^{-1}$	BROWNE 1968 (99)
	pour $(\text{M}) = 2.10^{-6}$	

HADEN a utilisé la technique de la photochimie à secteur tournant en l'appliquant à la photolyse de l'acétaldéhyde et mesuré le rapport  $k_{23} \cdot k_I / k_{II}$ , les réactions I et II étant respectivement:

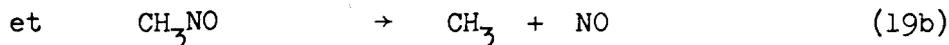
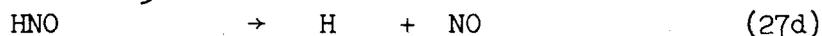


La valeur de  $k_{23}$  dépend essentiellement de l'estimation du rapport des deux constantes des réactions I et II. Outre le fait que ces deux étapes ne semblent pas être contrairement aux hypothèses de HADEN les réactions prépondérantes lors de la décomposition de l'acétaldéhyde, les seules valeurs de  $k_I$  et  $k_{II}$  que l'on trouve dans la littérature sont celles proposées par cet auteur. Par conséquent, on peut penser que l'erreur sur cette détermination peut être très importante.

Enfin, la valeur obtenue par TRENWITH nous semble également sujette à caution, les hypothèses des calculs de cet auteur étant contradictoires, puisque pour une partie de ces calculs la consommation des radicaux HCO est négligée et que dans une autre, on applique l'hypothèse des concentrations stationnaires à ces mêmes radicaux.

Si l'on adopte l'ordre de grandeur de  $3.10^3 \text{ s.}^{-1}$  pour le produit  $k_{23} \cdot (\text{M})$  à 700°K, on constate que cette valeur est nettement plus faible que la valeur à la même température de la constante de décomposition des radicaux RCO,  $\text{RCO} \rightarrow \text{R} + \text{CO}$ , qui se situe vers  $10^6$  à  $10^7 \text{ s.}^{-1}$  (100). On observe un écart

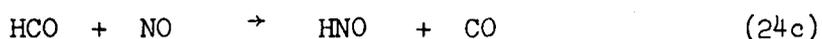
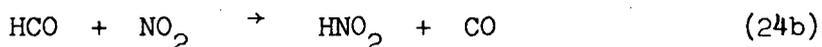
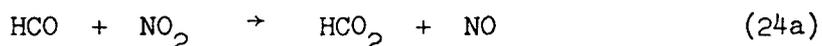
nettement supérieur mais dans le même sens quand on compare les vitesses de dissociation de HNO et de CH<sub>3</sub>NO par des réactions similaires:



pour lesquelles à la température de 700°K et dans les mêmes conditions de pression,  $k_{27\text{d}} = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $k_{19\text{b}} = 8.10^2 \text{ s}^{-1}$ .

L'ordre de grandeur choisi pour  $k_{23}$  semble donc assez logique; il est toutefois nettement inférieur à celui que propose BALLOD (36) dans des mécanismes de nitration,  $10^{14,5} \exp(-12/RT)$  soit environ  $10^5 \text{ s}^{-1}$  à 700°K .

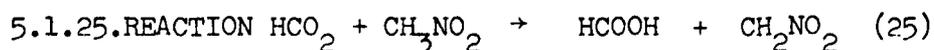
#### 5.1.24.-REACTIONS HCO + OXYDES D'AZOTE .



Les deux premières réactions sont les étapes classiques d'évolution des radicaux formyles en présence de dioxyde d'azote; elles sont proposées par la plupart des auteurs dès qu'il s'agit de proposer un mécanisme de décomposition de dérivé nitré ou de nitration de composé organique. La réaction 24a est indispensable pour rendre compte de la formation de dioxyde de carbone par l'intermédiaire des radicaux HCO<sub>2</sub>, la vitesse du processus concurrent 13 étant insuffisante. Les seules valeurs numériques proposées jusqu'à présent sont celles utilisées par BALLOD (36) au cours de la simulation de la nitration du propane:

$$k_{24\text{a}} = 3.10^{11} \exp(0/RT) \text{ et } k_{24\text{b}} = 7,6.10^{11} \exp(0/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On ne possède aucune donnée cinétique concernant la réaction 24c, réaction ayant été proposée par CRAWFORTH et WADDINGTON (41).



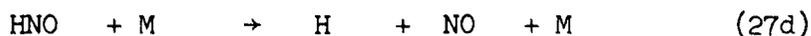
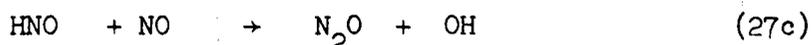
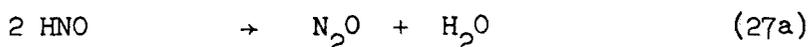
Bien que l'on ne dispose d'aucun renseignement sur la valeur de  $k_{25}$ , cette réaction représente la voie la plus probable, compte tenu des concentrations relatives en produits hydrocarbonés, de la formation de l'acide formique présent à l'état de traces dans le mélange réactionnel.

5.1.26.- REACTIONS  $\text{HCO}_2$  + OXYDES D'AZOTE .



Les faibles quantités d'acide formique  $\text{HCOOH}$  dosées laissent présager que les radicaux  $\text{HCO}_2$  sont à l'origine de l'apparition du dioxyde de carbone. La réaction 26b est citée par CRAWFORTH (41); il nous a semblé légitime d'y ajouter la réaction 26a et d'utiliser les résultats analytiques que nous avons exposé au chapitre précédent pour essayer de chiffrer l'importance relative de chacun de ces processus, ce qui fera l'objet du paragraphe 5.2.14.

5.1.27.- REACTIONS DE  $\text{HNO}$ .



La formation de l'oxyde nitreux a toujours lieu par l'intermédiaire de la molécule nitroxyde  $\text{HNO}$ , après soit une réaction avec elle même, soit avec une molécule de monoxyde d'azote.

La revue critique de BAULCH et coll. (48) n'aboutit à aucune conclusion en ce qui concerne la valeur de  $k_{27a}$ : la valeur qu'ils estiment la plus proche de la réalité est déterminée par KOHOUT (101) pour la réaction de deux molécules de  $\text{DNO}$ ,  $k_{27a} = 4.10^8 \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1}$  à  $300^\circ\text{K}$ . Ce résultat est compatible avec l'estimation de CLYNE antérieure de deux ans (102),  $k_{27a} = 3.10^7 \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1}$  à la même température. BALDWIN (75) situant  $k_{27a}$  dans le domaine ( $10^9 - 10^{12}$ ) entre  $540$  et  $600^\circ\text{C}$ , considère que la compétition entre les diverses possibilités réactionnelles pour  $\text{HNO}$  est en faveur de la réaction 27a quand le milieu réactionnel est initialement constitué d'hydrogène et d'oxyde nitreux, mais il n'envisage pas la formation d'azote suivant le processus 27b. Enfin, l'expression proposée par BRADLEY (103),  $k_{27a} = 3.10^{11} e^{-3,5/RT}$  fournit des valeurs de  $k_{27a}$  compatibles à la fois avec les estimations de basses températures ( $k_{27a} = 8,9 10^8$  à  $300^\circ\text{K}$ ) et à plus hautes températures ( $k_{27a} = 4,0.10^{10}$  à  $600^\circ\text{C}$ ). A  $700^\circ\text{K}$ , cette expression donne  $k_{27a} = 2,5.10^{10} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1}$ .

WILDE (104) déterminant  $10^6 \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s.}^{-1}$  pour  $k_{27c}$  à  $600^\circ\text{C}$  est en assez bon accord avec l'expression fournie par BRADLEY récemment (103):

$k_{27c} = 2.10^{12} \exp(-26/RT)$  soit  $6,8.10^5$  à  $600^\circ\text{C}$ . L'estimation de BALDWIN (75),  $k_{27c} = 10^7$  entre  $540$  et  $600^\circ\text{C}$  semble donc excessive. A  $700^\circ\text{K}$

nous aurions  $k_{27c} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ .

La réaction 27b a été proposée par TADASA (105) pour expliquer la présence de très fortes quantités d'azote lors de la décomposition du formaldéhyde en présence de monoxyde d'azote. Au cours de cette réaction le rapport  $(N_2)/(N_2O)$  reste constant et compris entre 5 et 10, ce qui signifierait que le rapport des constantes de vitesse  $k_{27b}/k_{27a}$  est du même ordre de grandeur.

BAULCH et al. proposent l'expression suivante pour  $k_{27d}$ :

$k_{27d} = 3 \cdot 10^{16} \exp(-49/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ . A  $700^\circ\text{K}$ , la valeur de  $k_{27d}$  calculée à l'aide de cette expression vaut  $2 \cdot 10^1$ . Ce chiffre est très proche de celui que l'on obtient avec l'expression de WILDE (104),

$k_{27d} = 5 \cdot 10^{19} T^{-1} \exp(-49,4/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$  soit  $4,5 \cdot 10^1$  à  $700^\circ\text{K}$ .

#### 5.1.28.-REACTION $2 \text{ CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ (28)

Cette réaction a fait l'objet de très nombreuses études à la fois du point de vue expérimental et du point de vue théorique. Deux travaux récents nous semblent devoir retenir plus spécialement l'attention:

Le premier met en oeuvre une technique nouvelle de détection des radicaux, la spectroscopie par modulation moléculaire (106). La précision des mesures permet de proposer  $k_{28} = (2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$  entre  $250$  et  $450^\circ\text{K}$ , pour une pression totale d'azote de quelques centaines de torr., c'est à dire dans le domaine de pression où la sensibilité de  $k_{28}$  vis à vis de (M) devient de plus en plus faible.

Le second (107) est remarquable par la concordance entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux quand la pression, la température et la nature du milieu environnant varient. Les mesures ont été effectuées à  $450$  et  $1350^\circ\text{K}$ ; la constante de vitesse diminue quand la température augmente et croît asymptotiquement en fonction de la concentration en gaz inerte.

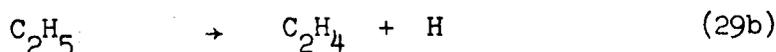
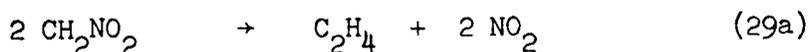
Les résultats d'autres déterminations récentes sont également reportés dans le tableau 5.14.

Il ressort de cette revue rapide que, à  $700^\circ\text{K}$  et pour (M) =  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc.}$ , on pourra considérer  $k_{28} \cdot (\text{M}) = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ .

TABLEAU 5.14. Valeurs de  $k_{28} \cdot (M)$ , (cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup>).

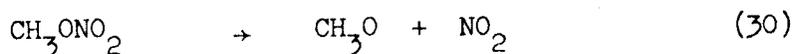
M	Température (°K)	Pression ou concentration	$k_{28} \cdot (M)$	Références	
N <sub>2</sub>	300	25 -180 torr	$2,6 \cdot 10^{13}$	BASCO	1970 (108)
He	450	10 <sup>-6</sup> mole/cc.	$10^{13}$	NAKAGAWA	1971 (109)
N <sub>2</sub>	250-450	150-760 torr.	$2,4 \cdot 10^{13}$	PARKES	1976 (106)
He	450	10 <sup>-7</sup> mole/cc.	$1,1 \cdot 10^{13}$	VANDENBERGH	1976 (107)
"	"	10 <sup>-6</sup> "	$2 \cdot 10^{13}$	"	"
Ar	1350	10 <sup>-6</sup> "	$10^{12}$	GLANZER	1976 (110)
"	"	10 <sup>-5</sup> "	$5 \cdot 10^{12}$	"	"
"	"	10 <sup>-4</sup> "	$1,5 \cdot 10^{13}$	"	"

5.1.29.- REACTIONS DE FORMATION D'ETHYLENE .



Ces deux processus sont les deux seules possibilités de formation d'éthylène puisqu'on peut exclure selon toute vraisemblance la recombinaison des biradicaux méthylène CH<sub>2</sub>, la formation de ces derniers par décomposition des radicaux CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (réaction 8c) étant négligeable. La réaction 29a pour laquelle on ne dispose d'aucune valeur numérique a été proposée par CRAWFORTH et WADDINGTON (41) pour rendre compte de la formation de l'éthylène. L'étape 29b est mieux connue, et si les énergies d'activation tirées de la littérature varient de 31 à 41 kcal/mole, la constante calculée à 700°K se situe toujours entre  $4 \cdot 10^1$  et  $4 \cdot 10^2$  s.<sup>-1</sup> (22). Les déterminations les plus récentes semblent fournir les valeurs les plus fortes, on peut sans doute estimer  $k_{29b}$  entre  $10^2$  et  $4 \cdot 10^2$  s.<sup>-1</sup> à 700°K.

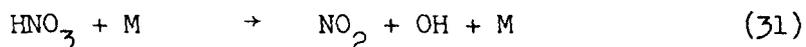
5.1.30.-DECOMPOSITION DU NITRATE DE METHYLE.



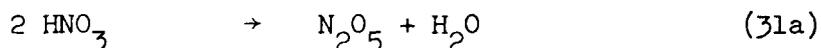
GOODMAN (111) déduit un ordre de grandeur de la constante globale de décomposition du nitrate de méthyle à partir de mesures thermométriques.

Entre 533 et 573°K, cette valeur se situe aux alentours de  $10^{-1}$  à  $1 \text{ s}^{-1}$ . Si l'on admet que l'énergie d'activation du processus est égale à l'énergie de dissociation du nitrate, soit 23kcal/mole, on obtient l'expression suivante pour  $k_{30}$  :  $k_{30} = 6.10^8 \exp(-23/RT) \text{ s}^{-1}$  soit  $k_{30} = 4,4.10^1 \text{ s}^{-1}$  à 700°K.

### 5.1.31. DECOMPOSITION DE L'ACIDE NITRIQUE.



Nous devons à FREJACQUES la première détermination de la constante de décomposition de  $\text{HNO}_3$  (40): Opérant en système statique entre 395 et 475°C, avec de l'acide nitrique pur, il trouve que la réaction est d'ordre 2 en utilisant la méthode des concentrations initiales, ce qui est conforme à l'écriture de la réaction 31, puisqu'au temps initial  $\text{M} = \text{HNO}_3$ , et d'ordre 1,7 "dans le temps". Il conclut à une réaction d'ordre 2:



le dioxyde d'azote observé provenant de la décomposition ultérieure de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . La valeur numérique de  $k_{31a}$  serait  $10^6 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 700°K et l'énergie d'activation vaudrait 33,5kcal/mole.

Les conclusions de JOHNSTON (112) à la suite d'expériences en système statique (400 à 700°K) et dans un tube à chocs (800 à 1200°K) sont au contraire que la réaction d'initiation est monomoléculaire et fortement sensible à la concentration en gaz diluant. Dans le domaine de température compris entre 800 et 1200°K, l'expression  $k_{31} = 1,6.10^{15} \exp(-30,8/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est proposée (113). L'argument présenté par FREJACQUES selon lequel l'énergie d'activation de 33,5 kcal/mole est incompatible avec la réaction 31, l'énergie de dissociation de la liaison  $\text{HO} \cdots \text{NO}_2$  valant 47,6 kcal/mole, n'est pas retenu par JOHNSTON; l'écart entre ces deux nombres peut provenir du fait que la molécule d'acide nitrique est pentaatomique (48).

Ces résultats sont remis en question récemment par GLANZER et TROE (114): l'énergie d'activation serait de l'ordre de 40 kcal/mole à basse pression et de 49 kcal/mole à pression élevée. Ces conclusions proviennent d'analyses spectroscopiques "in situ" de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}_3$ , entre 890 et 1200°K, pour des concentrations d'Argon variant de  $8.10^{-6}$  à  $3,2.10^{-4} \text{ mole/cc}$ . L'écart entre l'énergie d'activation et l'énergie de liaison est attribué au terme correctif ( $S_{\text{eff}} \cdot T - 0,5$ )RT intervenant dans la théorie R.R.K., l'ordre de grandeur de  $S_{\text{eff}}$  correspondant à la différence observée. A basse pression on aurait l'expression  $k_{31} = 2,2.10^{17} \exp(-40/RT) \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la constante tendant vers

$$2,2 \cdot 10^{15} \exp(-49/RT) \text{ s}^{-1}.$$

A 700°K, on constatera que les différentes déterminations de  $k_{31} \cdot (M)$  sont assez proches les unes des autres en consultant le tableau 5.15.

TABLEAU 5.15. Valeurs de  $k_{31} \cdot (M)$  à 700°K pour  $(M) = 2 \cdot 10^{-6}$  mole/cc.

Expression de $k_{31}$	$k_{31} \cdot (M)$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Références
$2,5 \cdot 10^{15} \exp(-33,5/RT)$	0,2	FREJACQUES 1951 (40)
$1,6 \cdot 10^{15} \exp(-30,8/RT)$	0,9	HARRISON 1962 (113)
$2,2 \cdot 10^{17} \exp(-40/RT)$	0,17	GLANZER 1974 (114)

### 5.1.32. RECAPITULATION.

Les réactions envisagées et la valeur la plus probable, déduite de l'examen de la littérature, de la constante de vitesse à 700°K sont rassemblées ci-dessous (sauf indication contraire, il s'agit de  $\text{cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

1	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$10^{-2,5} \text{ s}^{-1}$
2a	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$5 \cdot 10^{11}$ à $10^{13}$
2b	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{11}$ à $10^{13}$
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 à $6 \cdot 10^{12}$
4a	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NO}_2$	$4 \cdot 10^8$
4b	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{HCO}$	$1,3 \cdot 10^9$
4c	$\text{CH}_3 + \text{H}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^8$
4d	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	$2 \cdot 10^8$
4e	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,2 \cdot 10^8$
5a	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{ONO}_2$	$2 \cdot 10^{11}$ à $8 \cdot 10^{12}$
5b	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$5 \cdot 10^{11}$ à $8 \cdot 10^{12}$
6a	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{ONO}$	$6 \cdot 10^{12}$
6b	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	$8 \cdot 10^{11}$ à $2 \cdot 10^{12}$
7a	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{NO}_2$	$3,5 \cdot 10^9$
7b	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$1,6 \cdot 10^8$
7c	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	$1,3 \cdot 10^{10}$
7d	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	$5 \cdot 10^9$
7e	$\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$10^9$

8a	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	
8b	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$	
8c	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2 + \text{NO}_2$	très faible
9a	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$	$10^{1,4}$ à $10^4$
9b	$\text{CH}_4 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{HNO}_2$	$10^{0,4}$ à $10^3$
9c	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HCO} + \text{HNO}_2$	$10^{4,4}$ à $10^7$
10a	$\text{HNO}_2$	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{OH}$	$1,1 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$
10b	$\text{HNO}_2$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2 + \text{H}$	$\ll k_{10a}$
11a	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_3 + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{17} \text{cc}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
11b	$\text{NO} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2 + \text{H}$	
11c	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M}$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2 + \text{M}$	$3 \cdot 10^{12}$
12a	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$> 5,5 \cdot 10^{11}$
12b	$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11}$ à $5 \cdot 10^{11}$
12c	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{12}$ à $10^{13}$
12d	$\text{H}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^{11}$
12e	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{12}$ à $6 \cdot 10^{12}$
12f	$\text{HNO}_3 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11,2}$ à $10^{11,4}$
12g	$\text{HNO}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\geq 4 \cdot 10^{12}$
12h	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{11}$ à $2 \cdot 10^{12}$
12i	$\text{HNO} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{13}$
13	$\text{CO} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CO}_2 + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
14	$\text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$\rightarrow$	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	$\text{NO}_2 + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{OH}$	$1,6 \cdot 10^{14}$ à $3 \cdot 10^{14}$
16a	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	$4 \cdot 10^{10}$
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	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$10^{11}$
16e	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$3 \cdot 10^9$

17a	$\text{HNO}_3$	+	H	→	$\text{HNO}_2$	+	OH	$6.10^{11}$
17b	$\text{HNO}_3$	+	H	→	$\text{NO}_2$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\ll k_{17a}$
17c	$\text{HNO}_3$	+	H	→	$\text{NO}_3$	+	$\text{H}_2$	$\ll k_{17a}$
18a	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	+	$\text{CH}_4$	→	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	+	$\text{CH}_3$	
18b	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	+	$\text{CH}_2\text{O}$	→	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	+	HCO	$\gg k_{18a}$
18c	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	+	$\text{HNO}_2$	→	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	+	$\text{NO}_2$	$\gg k_{18a}$
19a	$\text{CH}_3\text{ONO}$	(+ M)		→	$\text{CH}_3\text{O}$	+	$\text{NO}$	$5.10^1$ à $10^3 \text{ s}^{-1}$
19b	$\text{CH}_3\text{NO}$			→	$\text{CH}_3$	+	NO	$8.10^2 \text{ s}^{-1}$
19c	$\text{CH}_3\text{NO}$			→	$\text{CH}_2=\text{N-OH}$			$5 \text{ s}^{-1}$
19d	$\text{CH}_2=\text{N-OH}$			→	HCN	+	$\text{H}_2\text{O}$	
20	2 NO	+	$\text{CH}_3\text{NO}$	→	$\text{CH}_3$	+	$\text{N}_2$	$9,4.10^6 \text{ cc}^2 \text{ mole}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
21	$\text{CH}_3\text{NO}$	+	NO	→	$\text{N}_2\text{O}$	+	$\text{CH}_3\text{O}$	$> 10^1$
22	$\text{NO}_3$	+	NO	→	2 $\text{NO}_2$			$3.10^{13}$
23	HCO	+	M	→	H	+	CO	$5.10^8$ à $1,5.10^9$
24a	HCO	+	$\text{NO}_2$	→	$\text{HCO}_2$	+	NO	$3.10^{11}$
24b	HCO	+	$\text{NO}_2$	→	$\text{HNO}_2$	+	CO	$7,6 .10^{11}$
24c	HCO	+	NO	→	HNO	+	CO	
25	$\text{HCO}_2$	+	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	→	$\text{CH}_2\text{NO}_2$	+	HCOOH	
26a	$\text{HCO}_2$	+	NO	→	$\text{CO}_2$	+	HNO	
26b	$\text{HCO}_2$	+	$\text{NO}_2$	→	$\text{CO}_2$	+	$\text{HNO}_2$	
27a	2 HNO			→	$\text{N}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$2,5.10^{10}$
27b	2 HNO			→	$\text{N}_2$	+	2 OH	$> k_{27a}$
27c	HNO	+	NO	→	$\text{N}_2\text{O}$	+	OH	$1,7.10^4$
27d	HNO	+	M	→	H	+	NO	2 à $4.10^1$
28	2 $\text{CH}_3$	(+ M)		→	$\text{C}_2\text{H}_6$	(+ M)		$1,5.10^{13}$
29a	2 $\text{CH}_2\text{NO}_2$			→	$\text{C}_2\text{H}_4$	+	2 $\text{NO}_2$	
29b	$\text{C}_2\text{H}_5$			→	$\text{C}_2\text{H}_4$	+	H	$10^2$ à $4.10^2 \text{ s}^{-1}$
30	$\text{CH}_3\text{ONO}_2$			→	$\text{CH}_3\text{O}$	+	$\text{NO}_2$	$4,4.10^1 \text{ s}^{-1}$
31	$\text{HNO}_3$	+	M	→	$\text{NO}_2$	+	OH	1 à $5.10^5$
32	$\text{CH}_3\text{O}$			→	$\text{CH}_2\text{O}$	+	H	



5.2.-SIMPLIFICATION DU MECANISME.

Pour chaque molécule M intervenant dans le mécanisme de la réaction, la simplification va consister à ne conserver que les termes les plus importants figurant dans l'expression de l'équation différentielle  $d(M)/dt$ .

Cette opération sera possible puisqu'un grand nombre de constantes de vitesse sont connues et que les concentrations et les vitesses de formation ou de disparition de la plupart des produits moléculaires ont été déterminées expérimentalement. Le calcul des facteurs de vitesse, voire des vitesses elles mêmes, intervenant dans les expressions globales va montrer que la contribution de certaines étapes réactionnelles est négligeable et que par conséquent elle peuvent ne pas être considérées dans le mécanisme global. Dans certains cas, on pourra déduire des données expérimentales un ordre de grandeur des concentrations des espèces radicalaires ou moléculaires instables et calculer ainsi certaines vitesses de réaction a priori inaccessibles.

Dans un premier temps, 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, soit après dix secondes de décomposition à 700°K, cette température étant celle à laquelle les paramètres cinétiques ont été calculés au paragraphe précédent. Les données analytiques sont rassemblées dans le tableau 5.17.

TABLEAU 5.17. Concentrations et vitesses de formation ( $10^{-8}$  mole/cc.s) des espèces moléculaires dosées après 10s. de réaction à 700°K.

	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub>
M	165	1,21	2,21	0,73	0,73	0,75	0,30	0,10
d(M)/dt	-0,288	0,136	0,197	0,083	0,069	0,051	0,027	0,0121
	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	HCN	N <sub>2</sub>	HCOOH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
M	0,05	0,05	0,16	0,12	0,005	0,012	0,010	0,012
d(M)/dt	0,0026	0,006	0,018	0,014	0,0004	0,0009	0,0009	0,0009

Dans les calculs qui vont suivre, la vitesse de la réaction (i) sera représentée par le symbole  $v_i$ .

5.2.1.- FORMATION DE L'EAU.

L'équation différentielle  $d(H_2O)/dt$  est la suivante:

$$d(H_2O)/dt = v_{12a} + v_{12b} + v_{12c} + v_{12d} + v_{12e} + v_{12f} + v_{12g} + v_{12h} + v_{12i} + v_{19d} + v_{27a} + v_{17b} = 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ mole.cc}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}.$$

On calcule :

$$v_{12a} = 9,07 \cdot 10^5 \text{ (OH)} ; v_{12b} \leq 3,6 \cdot 10^3 \text{ (OH)} ;$$

$$7,5 \cdot 10^3 \text{ (OH)} < v_{12c} < 7,4 \cdot 10^4 \text{ (OH)} ;$$

$$v_{12d} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ (OH)} ;$$

$$3,6 \cdot 10^2 \text{ (OH)} < v_{12e} < 7,2 \cdot 10^2 \text{ (OH)} ;$$

$$v_{12h} < 3 \cdot 10^3 \text{ (OH)} ; v_{17b} \approx 6 \cdot 10^2 \text{ (H)} \ll v_{12a}$$

En estimant  $(HNO_3)$ ,  $(HNO_2)$  et  $(HNO)$  inférieures à  $10^{-9}$  mole/cc.

il vient :  $v_{12f} < 2,5 \cdot 10^2 \text{ (OH)} , v_{12g} < 4 \cdot 10^3 \text{ (OH)} \text{ et } v_{12i} < 10^4 \text{ (OH)}.$

On vérifiera d'autre part que la somme  $(v_{19d} + v_{27a})$  est inférieure à la somme  $(d(HCN)/dt + d(N_2O)/dt)$ , elle même égale à  $0,24 \cdot 10^{-9}$  mole/cc.s. Le terme prépondérant en ce qui concerne la formation de l'eau est donc  $v_{12a}$  plus de dix fois supérieur aux vitesses des autres réactions du type

$OH + XH \rightarrow H_2O + X$ . Après simplification, il apparait donc que l'on puisse écrire:

$$d(H_2O)/dt = v_{12a} + v_{19d} + v_{27a} = 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cc.s.} ;$$

la somme des deux dernières vitesses apparaissant dans cette expression étant au plus égale à  $0,24 \cdot 10^{-9}$  nous pouvons donc écrire:

$$v_{12a} = 9,07 \cdot 10^5 \text{ (OH)} \geq 1,12 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cc.s.}$$

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

$$(OH) \geq 1,23 \cdot 10^{-15} \text{ mole/cc.}$$

5.2.2.- FORMATION ET DISPARITION DU METHANE.

On a :

$$d(CH_4)/dt = v_{4a} + v_{4b} + v_{4c} + v_{4d} + v_{4e} - v_{7b} - v_{9b} - v_{12b} - v_{16b} - v_{18a} = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.s.}^{-1}$$

On calcule facilement:

$$v_{4a} = 6,6 \cdot 10^2 \text{ (CH}_3\text{)} , v_{4b} = 9,7 \text{ (CH}_3\text{)} , v_{4c} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ (CH}_3\text{)} , v_{4d} = 0,6 \text{ (CH}_3\text{)} ,$$

$$v_{4e} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ (CH}_3\text{)} , v_{7b} = 1,17 \text{ (CH}_3\text{O)} , v_{16b} = 7,3 \cdot 10^1 \text{ (H)} \text{ et}$$

$$v_{9b} < 3,6 \cdot 10^{-17} \text{ et } v_{12b} < 4 \cdot 10^{-12} . v_{18a} \ll v_{18b} \leq 10^{-9} \text{ ( voir § 5.2.6.)}$$

La valeur de  $v_{4a}$  est nettement plus importante que celles des réactions concurrentes de formation du méthane. D'autre part, la consommation de  $\text{CH}_4$  par la réaction avec le dioxyde d'azote ou avec les radicaux hydroxyles est très inférieure à la vitesse d'accumulation globale du méthane,  $6,9 \cdot 10^{-10}$  mole/cc.s. Il en sera de même de  $v_{7b}$  et de  $v_{16b}$  pourvu que les concentrations des radicaux méthoxyles et des atomes d'hydrogène soient inférieures respectivement à  $6 \cdot 10^{-11}$  et  $10^{-12}$  mole/cc. Nous pourrions vérifier ultérieurement que ces deux conditions sont largement remplies.

La vitesse globale d'accumulation du méthane peut alors s'écrire:  
 $d(\text{CH}_4)/dt = v_{4a} = 6,6 \cdot 10^2 (\text{CH}_3)$ . En identifiant cette expression à la valeur expérimentale de la vitesse de formation du méthane, on obtient l'ordre de grandeur de la concentration des radicaux méthyles,  $10^{-12}$  mole/cc. dans le cas de la décomposition du nitrométhane seul.

En présence de dioxyde d'azote, la réactivité des radicaux méthyles avec le dioxyde d'azote empêche la formation du méthane avant que le  $\text{NO}_2$  soit quasi totalement consommé. La compétition entre la réaction 4a et les réactions 2a et 2b est largement en faveur de ces dernières puisque:

$v_{4a} = 6,6 \cdot 10^2 (\text{CH}_3)$  et que  $v_{2a}$  et  $v_{2b}$  sont comprises entre  $8 \cdot 10^4 (\text{CH}_3)$  et  $1,6 \cdot 10^6 (\text{CH}_3)$ . Le méthane n'est présent en quantités détectables que lorsque la concentration en dioxyde d'azote est réduite à  $5 \cdot 10^{-9}$  mole/cc c'est à dire quand les vitesses des réactions 2a et 2b sont comprises entre  $2,5 \cdot 10^3 (\text{CH}_3)$  et  $5 \cdot 10^4 (\text{CH}_3)$ ;  $v_{4a}$  étant indépendante de la concentration en  $\text{NO}_2$ , on peut penser que  $k_{2a}$  et  $k_{2b}$  sont en fait assez proches des plus faibles déterminations de la littérature. Dans le cas contraire, nous aurions encore l'inégalité  $v_2 \gg v_{4a}$  et la concentration en radicaux méthyles serait nettement insuffisante pour expliquer la formation du méthane.

L'effet inhibiteur de la formation du méthane est à peine marqué lors des additions de monoxyde d'azote, ce en dépit de la valeur élevée de  $k_3$  et des quantités importantes de NO présentes. Il faut alors tenir également compte de la vitesse relativement élevée de la réaction inverse de décomposition du nitrosométhane. Si l'on considère que l'équilibre des réactions 3 et 19b est rapide et que le nitrosométhane disparaît également suivant 19c,

$\text{CH}_3 + \text{NO} \xrightleftharpoons[19b]{3} \text{CH}_3\text{NO} \xrightarrow{19c} \text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$ , l'ensemble de ces trois processus se ramène alors un seul de constante de vitesse globale  $k$ ,  
 $\text{CH}_3 + \text{NO} \xrightarrow{k} \text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$  avec  $k = k_3 \cdot k_{19c} / k_{19b}$ . La valeur numérique de  $k$  sera comprise entre 1 et  $4 \cdot 10^{10}$  cc, mole<sup>-1</sup>/s., cette valeur étant suffisamment faible pour expliquer l'absence de compétition entre les réactions des radicaux  $\text{CH}_3$  avec le dioxyde d'azote ou le nitrométhane et l'interaction de ces mêmes radicaux avec le monoxyde d'azote.

### 5.2.3. - FORMATION ET DISPARITION DE L'HYDROGENE.

On peut écrire:

$$d(H_2)/dt = v_{16a} + v_{16b} + v_{16c} + v_{16d} + v_{16e} + v_{17c} - v_{4c} - v_{7d} - v_{12d} = 9.10^{-12} \text{ mole/cc.s.}$$

La réaction prédominante de formation d'hydrogène est la réaction 16a; en effet, en dépit des écarts relatifs des constantes de vitesse, le rapport des concentrations reste favorable au nitrométhane. L'estimation de  $v_{17c}$  en utilisant la même hypothèse que celle que nous avons faite pour estimer  $v_{12f}$ , soit  $(HNO_3) < 10^{-9}$  mole/cc. conduit à  $v_{17c} \ll 6.10^2 \cdot (H)$  c'est à dire à une valeur négligeable par rapport à  $v_{16a} = 6,6.10^4 \cdot (H)$ .

Les calculs réalisés plus haut permettent d'estimer  $v_{4c}$  et  $v_{12d}$ ; on trouve respectivement  $6,5.10^{-14}$  et  $1,3.10^{-13}$ . Ces deux nombres sont suffisamment faibles par rapport à la valeur globale de  $d(H_2)/dt$  pour que l'on n'en tienne pas compte dans l'expression simplifiée de cette dérivée.

Il en sera de même pour  $v_{7d}$  pourvu que soit vérifiée l'inégalité

$$(CH_3O) < 2.10^{-12} \text{ mole/cc.}$$

On obtient alors l'expression simplifiée

$d(H_2)/dt = v_{16a} = 6,6.10^4 \cdot (H)$  qui permet d'estimer la concentration des atomes d'hydrogène à  $1,4.10^{-16}$  mole/cc. à 700°K après dix secondes de réaction.

Si l'influence d'additions de  $NO$ ,  $NO_2$ , et  $N_2O$  est sans grandes conséquences en ce qui concerne les quantités d'hydrogène formées, il en est tout à fait différemment quand on ajoute du formol, et dans ce cas la vitesse de formation de l'hydrogène est considérablement accrue, le facteur multiplicatif étant voisin de 100 pour de faibles taux d'avancement. L'augmentation de la concentration en formol n'entraînant qu'un léger accroissement des facteurs de vitesse des réactions 16a et 16c, il faut, pour rendre compte de l'augmentation observée, que la concentration en atomes d'hydrogène soit 30 à 40 fois supérieure à sa valeur en absence de formaldéhyde. Cette augmentation devrait provenir de l'accroissement brutal de la concentration en radicaux HCO et de leur disparition par la réaction 23.

### 5.2.4. FORMATION ET DISPARITION DU METHANOL.

$$d(CH_3OH)/dt = v_{7a} + v_{7b} + v_{7c} + v_{7d} + v_{7e} - v_{4d} - v_{12h} - v_{16e} = 2,7.10^{-10} \text{ mole/cc.s.}$$

Comme on peut le constater sur le tableau 5.16, seul le terme  $v_{7a}$  doit être pris en considération, les vitesses de formation du méthanol à partir des autres composés hydrogénés que le nitrométhane étant d'un ordre de grandeur

plus faible et les vitesses de consommation étant encore sans effet pour un avancement de réaction réduit.

TABLEAU 5.16. Facteurs de vitesse et vitesses intervenant dans l'expression de  $d(\text{CH}_3\text{OH})/dt$  .(700°K , t = 10 s.)( $f_i = v_i/(\text{CH}_3\text{O})$ ).

$f_{7a}$	$f_{7b}$	$f_{7c}$	$f_{7d}$	$f_{7e}$	$v_{4d}$	$v_{12h}$	$v_{16e}$
$5,75 \cdot 10^3$	1,17	97,5	0,60	0,12	$6 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-13}$ à $4 \cdot 10^{-12}$	$8,4 \cdot 10^{-17}$

La concentration du méthanol passant par un maximum en fonction du temps, il est manifeste que les réactions de disparition de  $\text{CH}_3\text{OH}$  devraient être prises en considération , au moins en fin de réaction. Il semble que l'une des réactions principales à l'origine de sa consommation soit le processus 12h d'interaction avec les radicaux hydroxyles.

Si l'on ne conserve que le terme  $v_{7a}$  dans l'expression simplifiée de  $d(\text{CH}_3\text{OH})/dt$ , on obtient l'ordre de grandeur suivant pour les radicaux méthoxyles à 700°K et après dix secondes de pyrolyse du nitrométhane:

$$(\text{CH}_3\text{O}) = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{ mole /cc.}$$

Cette valeur est nettement inférieure aux estimations faites plus haut nécessaires à l'établissement d'hypothèses simplificatrices, et ces dernières sont par conséquent justifiées.

Comme celle du méthane, l'accumulation du méthanol est fortement inhibée par l'addition de dioxyde d'azote ( réactions 5a et 5b). La recombinaison en nitrate de méthyle (réaction 5a ) est en fait un processus équilibré rapidement (réaction 30) et il ne faudra donc tenir compte que de l'étape de formation de formol et d'acide nitreux (réaction 5b) lors de l'examen des possibilités réactionnelles des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}$  avec le dioxyde d'azote. Calculons donc  $v_{5b}$  dans les conditions correspondant à celles de nos expériences en présence de dioxyde d'azote pour un avancement de réaction faible; on trouve:

$$2 \cdot 10^3 \cdot (\text{CH}_3\text{O}) < v_{5b} < 8 \cdot 10^4 \cdot (\text{CH}_3\text{O});$$

$v_{7a}$  étant toujours de l'ordre de  $5,7 \cdot 10^3 \cdot (\text{CH}_3\text{O})$ , l'inhibition de la formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  n'aura lieu que si la valeur de  $k_{5b}$  est assez proche des chiffres les plus élevés de la littérature, soit environ  $10^{12} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

5.2.5.-FORMATION ET DISPARITION DU FORMOL.

$$d(\text{CH}_2\text{O})/dt = v_{5b} + v_{6b} + v_{8a} + v_{8b} + v_{32} - v_{4b} - v_{9c} - v_{7c} - v_{12c} - v_{16c} - v_{18b} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.s.}$$

A partir des estimations du paragraphe précédent de  $k_{5b}$  et de la concentration des radicaux méthoxyles, on peut majorer  $v_{5b}$  par  $10^{-10}$  et estimer  $v_{6b}$  à environ  $2 \cdot 10^{-9}$  mole/cc.s. Cette dernière valeur calculée avec  $k_{6b} = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ , semble trop forte puisque nettement supérieure à la vitesse globale expérimentale et que comme nous le vérifierons ultérieurement, la réactivité du formol est insuffisante pour compenser cette formation trop rapide. D'autre part, l'addition de monoxyde d'azote n'entraîne pas d'augmentation de la vitesse de formation du formol proportionnelle aux quantités ajoutées. Il faut donc admettre que  $k_{6b}$  est nettement inférieure à  $1,2 \cdot 10^{12}$ .

Si l'on considère également la faible influence des additions de dioxyde d'azote sur la formation du formaldéhyde, il faut envisager que ce dernier se forme concurremment sans la participation des oxydes d'azote c'est à dire selon les réactions 8a ou 32.

La compétition entre les processus 8a et 8b, compte tenu des considérations qui précèdent ne peut tourner qu'à l'avantage du processus monomoléculaire, en dépit de la plus grande stabilité de l'état de transition correspondant à la seconde transformation.

D'autre part, si l'étape 32,  $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  est prépondérante, c'est à dire si  $k_{32a}$  a une valeur de l'ordre de celle proposée par BATT (11) ou BALLOD (36), la vitesse  $v_{32}$  pourrait atteindre  $10^{-7}$  mole/cc.s., valeur incompatible avec les faits expérimentaux, calculée à partir de l'estimation de la concentration des radicaux méthoxyles du paragraphe précédent. Si l'on considère que c'est la valeur de  $(\text{CH}_3\text{O})$  qui est trop élevée, la vitesse globale de formation du méthanol devient insuffisante et là encore il y a désaccord avec les faits expérimentaux. Un autre argument tendant à diminuer l'importance de l'étape 32 est la contradiction qui apparaît si l'on considère l'influence d'additions de  $\text{NO}_2$  en faisant l'hypothèse de la prépondérance du processus 32: Dans ce cas, l'application de la méthode des concentrations stationnaires aboutit à l'indépendance de  $(\text{CH}_3\text{O})$  vis à vis de  $(\text{NO}_2)$  c'est à dire à l'absence d'influence d'additions de dioxyde d'azote sur la vitesse de formation du méthanol. Il faut donc conclure à une participation réduite de la réaction 32 dans le mécanisme réactionnel.

La consommation du formol se fait essentiellement par attaque des radicaux hydroxyles, du moins si l'on se réfère aux valeurs des vitesses que nous pouvons calculer:

$$v_{4b} = 10^{-11}, v_{7c} = 45 \cdot 10^{-13}, v_{9c} = 4 \cdot 10^{-11}, v_{12c} \leq 9 \cdot 10^{-11}, v_{16c} = 4 \cdot 10^{-12},$$

la valeur de  $v_{18b}$  ne pouvant être estimée, puisque ni la concentration des radicaux  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  ni la constante de vitesse  $k_{18b}$  ne sont connues. En présence de dioxyde d'azote, il est certain que l'ordre de grandeur de  $v_{9c}$  sera tout autre et il faudra en tenir compte dans l'expression simplifiée qui devient:

$$d(\text{CH}_2\text{O})/dt = v_{5b} + v_{6b} + v_{8a} - v_{9c} - v_{12c} - v_{18b}.$$

#### 5.2.6.-CONSOMMATION ET FORMATION DU NITROMETHANE.

$$d(\text{CH}_3\text{NO}_2)/dt = v_1 + v_{4a} + v_{7a} + v_{12a} + v_{16a} + v_{25} - v_{2a} - v_{18a} - v_{18b} - v_{18c} = 2,88 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cc.s.}$$

Nous avons calculé plus haut:

$$v_{4a} = 6,6 \cdot 10^{-10}, v_{7a} = 3 \cdot 10^{-10}, v_{12a} = 1,1 \cdot 10^{-9}, v_{16a} = 9 \cdot 10^{-12}.$$

La valeur  $k_1 = 10^{-2,5} \text{ s.}^{-1}$  conduit à  $v_1 = 5,2 \cdot 10^{-9}$  et on peut assimiler  $v_{25}$  à  $d(\text{HCOOH})/dt = 4 \cdot 10^{-12}$ .

Un certain nombre de processus reforment du nitrométhane. En considérant la formation de méthane en présence de dioxyde d'azote, nous avons conclu que  $k_2$  devait avoir une valeur assez faible de l'ordre de  $5 \cdot 10^{11} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$  ce qui donne  $v_{2a} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ . Les termes  $v_{18}$  ne peuvent être calculés, mais on pourra toutefois négliger sans grand risque  $v_{18a}$  par rapport à  $v_{18b}$  et  $v_{18c}$ . Si ces deux derniers termes sont inférieurs à  $10^{-9}$ , la vitesse de disparition du nitrométhane est nettement plus élevée que la valeur expérimentale. Ce dés-équilibre a vraisemblablement pour cause une valeur trop élevée de  $v_1$ , donc de  $k_1$ , sans doute trop fort d'un facteur deux.

Après simplification, il vient:

$$-d(\text{CH}_3\text{NO}_2)/dt = v_1 + v_{4a} + v_{12a} - v_{2a} - v_{18b} - v_{18c}.$$

#### 5.2.7.-FORMATION ET DISPARITION DE L'ACIDE NITRIQUE.

En l'absence de dioxyde d'azote, la concentration en acide nitrique est extrêmement faible et on peut lui appliquer la méthode de l'état quasi stationnaire, soit  $d(\text{HNO}_3)/dt = v_{11a} - v_{17a} - v_{17b} - v_{17c} - v_{12f} - v_{31} \approx 0$ . La concentration des radicaux hydroxyles ayant été estimée à  $1,2 \cdot 10^{-15} \text{ mole/cc.}$ , la valeur de  $v_{11a}$  peut être déterminée et vaut environ  $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ .

Les facteurs de vitesse des réactions 17b et 17c étant inférieurs à celui de la réaction 17a, il reste à comparer  $v_{17a}$  et  $v_{12f}$  à  $v_{31}$ :

on trouve:  $v_{12f} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{HNO}_3$ ),  
 $v_{17a} = 8,4 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{HNO}_3$ ), et  
 $v_{31} = 5,2 \cdot 10^{-1}$  ( $\text{HNO}_3$ ) pour  $(M) = 2 \cdot 10^{-6}$  mole/cc.

On peut donc écrire:

$d(\text{HNO}_3)/dt = v_{11a} - v_{31} \approx 0$ , et calculer l'ordre de grandeur de  
 $(\text{HNO}_3) = v_{11a}/k_{31} = 2,7 \cdot 10^{-13}$  mole/cc., valeur largement inférieure à la limite  
 expérimentale de détection.

En présence de dioxyde d'azote, l'augmentation de la concentration  
 des radicaux hydroxyles est insuffisante pour qu'il faille tenir compte de  
 la réaction 12f et l'expression simplifiée n'a pas à être modifiée.

#### 5.2.7.-FORMATION ET DISPARITION DU MONOXYDE DE CARBONE.

$$d(\text{CO})/dt = v_{23} + v_{24b} + v_{24c} - v_{13} = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.s.}$$

Le seul terme chiffrable de cette expression est  $v_{13} =$   
 $k_{13} \cdot (\text{CO}) \cdot (\text{OH}) = 2,2 \cdot 10^{-12}$  mole/cc.s. Cette valeur, nettement inférieure à la  
 vitesse de formation du monoxyde de carbone est de peu d'importance et CO  
 peut être considéré comme un produit final non réactif.

On peut encore estimer :

$$10^3 \cdot (\text{HCO}) < v_{23} < 3 \cdot 10^3 \cdot (\text{HCO})$$

et  $v_{24b} \approx 3,8 \cdot 10^2 \cdot (\text{HCO})$ , cette dernière valeur étant obtenue  
 à partir d'une simple estimation de  $k_{24b}$ .

La faible influence des additions de monoxyde d'azote sur l'évolu-  
 tion du monoxyde de carbone laisse présager que  $k_{24c}$  est très faible par  
 rapport à  $k_{24b}$ . Dans ce cas l'expression simplifiée de la vitesse de formation  
 du monoxyde de carbone devient:

$$d(\text{CO})/dt = v_{23} + v_{24b}$$

La réactivité des radicaux HCO est accrue en présence de dioxyde  
 d'azote comme l'indique l'augmentation de la vitesse de formation du monoxyde  
 de carbone. Les quantités d'hydrogène diminuant notablement lors de ces addi-  
 tions, ce qui signifie vraisemblablement une diminution de la concentration  
 des radicaux HCO, -les atomes d'hydrogène sont formés soit à partir de HCO,  
 soit à partir de HNO mais le rapport des constantes de vitesse est tel que  
 seule la réaction 23 est à prendre en considération pour la formation d'ato-  
 mes d'hydrogène - l'augmentation de  $d(\text{CO})/dt$  ne s'explique qu'en admettant  
 la prédominance de  $v_{24b}$ , du moins en présence de quantités importantes de

NO<sub>2</sub>. Il est donc probable que la valeur de k<sub>24b</sub> proposée par BALLOD (36) soit un peu faible.

5.2.8.-FORMATION ET DISPARITION DU MONOXYDE D'AZOTE.

$$d(\text{NO})/dt = v_{2b} + v_{8a} + v_{8b} + v_{10a} + v_{12i} + v_{15b} + v_{15e} + v_{19a} + v_{19b} + v_{27d} - v_3 - v_{6a} - v_{6b} - v_{11b} - v_{11c} - v_{15c} - v_{15d} - v_{20} - v_{21} - v_{22} - v_{24c} - v_{26a} - v_{27c} = 2.10^{-9}.$$

Les termes positifs de cette expression peuvent être estimés de la façon suivante:  $v_{2b} > 2,5.10^{-10}$ ,  $v_{8a} > v_{8b}$ ,  $v_{12i} = 1,2.10^{-2} \cdot (\text{HNO})$ ,  $v_{15b} = 3,5.10^{-18}$ ,  $v_{15e} = 2,1.10^{-11}$ ,  $v_{19a} = 2.10^{-3} \cdot (\text{CH}_3\text{ONO})$ ,  $v_{19b} \approx 8.10^2 \cdot (\text{CH}_3\text{NO})$  et  $v_{27d} = 4.10^{-5} \cdot (\text{HNO})$ .

D'après ces valeurs, la formation du monoxyde d'azote se ferait principalement par les étapes 2b et 8a auxquelles on devra ajouter la réaction 10a si la concentration en acide nitreux est au moins égale à  $10^{-9}$  mole/cc. Les réactions 19a et 19b sont des réactions équilibrées:

Il est facile d'estimer la vitesse des réactions inverses, respectivement 6a et 3; on obtient:  $4.10^{-8} < v_3 < 1,3.10^{-7}$  et  $v_{6a} = 2,5.10^{-8}$ .

Ces valeurs particulièrement fortes puisque dix fois supérieures à la mesure expérimentale de la vitesse de disparition du nitrométhane, suggèrent que

les deux équilibres  $\text{CH}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}$  et  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{ONO}$  sont des équilibres rapides.

Cette hypothèse repose sur les résultats obtenus en présence de quantités importantes de monoxyde d'azote; la légère diminution des concentrations en méthane et en méthanol que l'on observe alors est sans rapport avec le facteur par lequel est multipliée la concentration en monoxyde d'azote, c'est à dire que les concentrations des radicaux méthyles et méthoxyles ne sont que faiblement modifiées par rapport à leurs valeurs au cours de la pyrolyse du nitrométhane seul, résultats qui s'expliquent si les deux équilibres sont pratiquement réalisés à tout instant. k<sub>19b</sub> et k<sub>19a</sub> étant connues, on peut en déduire un ordre de grandeur de la quantité de nitrosométhane et de nitrite de méthyle présents au sein du milieu réactionnel. On trouve:

$$(\text{CH}_3\text{NO}) \approx 10^{-10} \text{ et } 2,5.10^{-11} < (\text{CH}_3\text{ONO}) < 5.10^{-10} \text{ mole/cc.}$$

De telles concentrations sont suffisamment faibles pour ne pas avoir été décelées par les méthodes analytiques. Notons encore que la diminution du nombre des molécules de méthanol plus marquée que pour le méthane résulte selon toute vraisemblance de la présence de la réaction non équilibrée 6<sub>b</sub>

en compétition avec l'étape 6a. Lors de la simplification de  $d(\text{NO})/dt$ , on pourra donc considérer  $v_3 - v_{19b} = 0$  et  $v_{6a} - v_{19a} = 0$ .

Les bilans atomiques que nous avons effectués étant vérifiés à quelques pour cent près, la concentration en molécules HNO ne peut dépasser  $10^{-9}$  mole/cc. et par conséquent,  $v_{12i}$  et  $v_{27d}$  auront une valeur négligeable. Les seuls termes positifs à conserver dans l'expression de  $d(\text{NO})/dt$  sont donc :

$$v_{2b}, v_{8a} \text{ et } v_{10a}.$$

Les vitesses de consommation du monoxyde d'azote (calculées dans les conditions de pyrolyse du nitrométhane seul) ont les valeurs suivantes :  $8 \cdot 10^{-10} < v_{6b} < 2 \cdot 10^{-9}$ ,  $v_{11c} = 8 \cdot 10^{-11}$ ,  $v_{15c} = 5 \cdot 10^{-13}$ ,  $v_{15d} < 5 \cdot 10^{-13}$ ,  $2 v_{20} = 10^{-18}$ ,  $v_{21} = 5 \cdot 10^{-17}$ ,  $v_{22} = 6,6 \cdot 10^5 \cdot (\text{NO}_3)$  et  $v_{24c} < 1,8 \cdot 10^{-20} \cdot k_{24c}$ .

Si l'on admet que  $\text{NO}_3$  se trouve en état stationnaire, on peut assimiler  $v_{22}$  et  $v_{12f} = 10^{-16}$  mole/cc.s. Nous avons d'autre part remarqué, dans le paragraphe consacré au monoxyde de carbone, que  $v_{24c}$  était sans doute négligeable par rapport à  $v_{24b}$ , elle-même inférieure à  $8 \cdot 10^{-10}$ . Enfin, on bornera supérieurement  $v_{26a}$  en la majorant par  $d(\text{CO}_2)/dt$  soit par  $1,2 \cdot 10^{-10}$ , après avoir constaté que les influences fortement promotrices des additions de  $\text{NO}_2$  et quasi nulles des apports de NO sur l'apparition du dioxyde de carbone laissent penser que le processus prépondérant dans la formation du  $\text{CO}_2$  est la réaction 26b et que l'on a la relation :  $v_{26a} < v_{26b} \leq 1,2 \cdot 10^{-10}$ .

La consommation du monoxyde d'azote aura donc lieu essentiellement suivant la réaction 6b avec les radicaux méthoxyles. On obtient alors l'expression suivante :

$$d(\text{NO})/dt = v_{2b} + v_{8a} + v_{10a} - v_{6b}.$$

### 5.2.9.-FORMATION ET DISPARITION DU DIOXYDE D'AZOTE.

$$d(\text{NO}_2)/dt = v_1 + v_{10b} + v_{11b} + v_{12g} + v_{17b} + v_{18c} + v_{29a} + 2 v_{22} + v_{31} + v_{30} - v_{2a} - v_{2b} - v_{2c} - v_{5a} - v_{5b} - v_{9a} - v_{9b} - v_{9c} - v_{11a} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mole/cc.s.}$$

#### 5.2.9.1. Etapes de formation.

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2.6. que la valeur de  $k_1$  déduite de la littérature devait être diminuée de moitié et que par conséquent,  $v_1 = 2,5 \cdot 10^{-9}$ . On a les relations suivantes pour les autres termes positifs :

$$v_{10b} \ll v_{10a} \leq 2 \cdot 10^{-9}, v_{11b} = k_{11b} \times 2,6 \cdot 10^{-23}, v_{12g} \geq 5 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{HNO}_2)$$

$$v_{17b} \ll 2,5 \cdot 10^{-17}, v_{22} = 10^{-16}, v_{29a} < d(\text{C}_2\text{H}_4)/dt = 10^{-11}, v_{31} = 3 \cdot 10^{-13}.$$

L'étape 11b n'aura d'importance que si  $k_{11b}$  a une valeur supérieure à  $4.10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 700°K, ce qui semble improbable compte tenu de l'énergie d'activation élevée de  $k_{11b}$ . Nous remarquerons en outre que  $v_{11b}$  a déjà été négligée dans l'expression simplifiée de  $d(NO)/dt$ .

En l'absence de données sur l'énergie d'activation  $E_{12g}$ , on ne peut rejeter a priori la réaction 12g; la concentration en acide nitreux ne pouvant toutefois excéder  $10^{-9}$  mole/cc., il faudrait que  $k_{12g}$  soit au moins de l'ordre de  $10^{14}$  pour que cette réaction ait une certaine importance.

C'est également l'absence de données concernant  $k_{18c}$  et les concentrations en acide nitreux et en radicaux  $CH_2NO_2$  qui nous fera tenir compte de la réaction 18c qui intervient d'ailleurs dans l'expression simplifiée de la vitesse de disparition du nitrométhane.

Enfin, la décomposition du nitrate de méthyle (réaction 30) ne peut être considérée sans l'étape inverse (réaction 5a) On peut situer  $v_{5a}$  entre  $2.10^{-11}$  et  $7.10^{-10}$  mole/cc.s. et si l'équilibre

$CH_3O + NO_2 \rightleftharpoons CH_3ONO_2$  est rapide on aura  $v_{5a} = v_{30}$  et on pourra situer la concentration du nitrate de méthyle entre  $5.10^{-13}$  et  $2.10^{-11}$  mole/cc.

L'apparition du dioxyde proviendrait donc essentiellement de la réaction d'initiation et accessoirement des étapes 12g et 18c.

#### 5.2.9.2. Etapes de consommation.

La très forte réactivité du dioxyde d'azote vis à vis des diverses espèces chimiques a pour conséquence la présence d'un grand nombre de termes négatifs dans l'expression  $d(NO_2)/dt$ . Dans la mesure où la majorité des constantes cinétiques correspondantes ont pu être estimées, on peut calculer les ordres de grandeur de ces différents termes:

$$v_{2a} = v_{2b} \geq 2,5.10^{-10}, \quad v_{2c} = v_{2b}/10, \quad 2.10^{-12} < v_{5b} < 7.10^{-11},$$

$$v_{9a} = 8,25.10^{-12}, \quad v_{9b} = 4.10^{-17}, \quad 4.10^{-12} < v_{9c} < 4.10^{-11},$$

$$v_{11a} = 1,4.10^{-13}, \quad v_{15e} = 2.10^{-11}, \quad v_{24b} \leq d(CO)/dt = 8.10^{-10}$$

$$\text{et } v_{26b} \leq d(CO_2)/dt = 1,2.10^{-10}.$$

A première vue, seuls les termes  $v_{2a}, v_{2b}, v_{24a}, v_{24b}$  et  $v_{26b}$  devraient subsister. On devra pourtant y adjoindre les vitesses:

-  $v_{5b}$  afin de refléter la diminution de la concentration en méthanol en présence de quantités importantes de dioxyde d'azote. On remarquera d'ailleurs que le rapport  $k_{5b}/k_{5a}$  doit augmenter avec la température et que par conséquent, il est probable que la détermination de  $v_{5b}$  soit une estimation largement par défaut.

- De même, la diminution de la quantité d'hydrogène quand on ajoute du dioxyde d'azote nécessite la prise en considération de la réaction 15e.

- Enfin, l'importance relative des deux processus bimoléculaires 9a et 9c vis à vis des autres termes est beaucoup plus grande lors des additions de  $\text{NO}_2$  que quand le nitrométhane est seul, les concentrations en nitrométhane et en formol étant du même ordre de grandeur dans les deux cas, contrairement aux concentrations radicalaires ( $\text{CH}_3$ ), ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) et (H) ).

On écrira donc l'expression simplifiée de la vitesse de formation du dioxyde d'azote:

$$d(\text{NO}_2)/dt = v_1 + v_{12g} + v_{18c} - v_{2a} - v_{2b} - v_{5b} - v_{9a} - v_{9c} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} \cdot$$

La valeur expérimentale de  $d(\text{NO}_2)/dt$ ,  $2,6 \cdot 10^{-11}$  mole/cc.s. est nettement inférieure à la majorité des vitesses des réactions élémentaires qui interviennent dans l'équation différentielle; on vérifiera que l'on retrouve approximativement cette valeur à la condition d'admettre que  $v_{24a}$  est au moins de l'ordre de grandeur de  $v_{24b}$ .

#### 5.2.10. FORMATION ET DISPARITION DE L'ACIDE NITREUX.

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

La plupart des vitesses intervenant dans cette expression ont déjà été estimées dans ce chapitre; les termes correspondant aux réactions 5b, 9a, 9c, 24b et 26b figurent dans l'expression simplifiée de  $d(\text{NO}_2)/dt$  et il convient donc de les conserver dans l'expression simplifiée de  $d(\text{HNO}_2)/dt$ . La somme de ces cinq premiers termes est de l'ordre de  $10^{-9}$  mole/cc.s. On vérifie facilement que  $v_{17a}$  est voisine de  $10^{-13}$  et que  $v_{11c}$  vaut environ  $8 \cdot 10^{-11}$ . Ces deux nombres sont suffisamment faibles pour que l'on puisse les négliger lors de la simplification.

En ce qui concerne la consommation de l'acide nitreux, seul le terme  $v_{10b}$  nettement inférieur à  $v_{10a}$  va disparaître;  $v_{12g}$  et  $v_{18c}$  figurent dans l'expression simplifiée de la vitesse de formation du dioxyde d'azote et  $v_{10a}$  dans celle du monoxyde d'azote.

Il vient donc finalement:

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

5.2.11.-FORMATION ET DISPARITION DE L'OXYDE NITREUX.

$$d(N_2O)/dt = v_{21} + v_{27a} + v_{27c} - v_{14} - v_{15a} - v_{15b} = 6.10^{-11} \text{ mole/cc.s.}$$

Nous avons:  $v_{21} = 5.10^{-17}$ ,  $v_{27a} = 2,5.10^{10}(\text{HNO})^2$ ,  $v_{27c} = 3,7.10^{-4}(\text{HNO})$ ,  
 $v_{14} \ll 6.10^{-17}$ ,  $v_{15a} \approx 10^{-16}$  et  $v_{15b} \ll v_{15a} = 10^{-16}$ .

La simplification très rapide conduit à :

$$d(N_2O)/dt = v_{27a} + v_{27c} .$$

En identifiant cette expression à la valeur expérimentale, il est facile d'obtenir l'ordre de grandeur de (HNO); il suffit de résoudre l'équation du second degré:  $k_{27a}(\text{HNO})^2 + k_{27c}(\text{HNO}).(\text{NO}) - 6.10^{-11} = 0$ . On trouve (HNO) =  $5.10^{-11}$  mole/cc.

Dans ces conditions, le terme  $v_{27c}$  est négligeable et la vitesse de formation de l'oxyde nitreux devient:

$$d(N_2O)/dt = v_{27a} .$$

5.2.12.-FORMATION DE L'AZOTE.

$$d(N_2)/dt = v_{15a} + v_{20} + v_{27b} = 1,4.10^{-10} \text{ mole/cc.s.}$$

Puisque  $v_{15a} = 10^{-16}$  et  $v_{20} = 5.10^{-19}$ , et que ces deux valeurs sont très largement inférieures à la valeur de  $d(N_2)/dt$  que l'on déduit de l'expérience, il reste :

$$d(N_2)/dt = v_{27b} .$$

Si l'on admet que la concentration en nitroxyde est égale à  $5.10^{-11}$  mole/cc, il vient alors  $k_{27b} = 6.10^{10} \text{ cc.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Cette conclusion est en bon accord avec les faits observés en présence de divers additifs:

L'influence de l'oxyde nitreux est quasi nulle sur la production d'azote, ce qui exclut la formation par la réaction 15a ou par un processus du type  $R + N_2O \rightarrow RO + N_2$ .

D'autre part, l'effet très légèrement promoteur d'additions de NO en ce qui concerne les vitesses de formation d'azote et d'oxyde nitreux ne trouve une explication qu'en considérant les réactions 27 a et b comme les formations prépondérantes de ces deux produits. A l'aide des résultats reportés dans le tableau 5.17., examinons l'effet que l'on devrait observer sur  $d(N_2)/dt$  et sur  $(d(N_2)/dt + d(N_2O)/dt)$  suivant que l'on adopte la réaction

20 ou l'étape 27b comme source d'azote.

TABLEAU 5.17. Grandeurs expérimentales mesurées à 700°K après 10 s. de décomposition lors de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  seul et en présence de NO .

	(NO)	$d(\text{CH}_3\text{OH})/dt$	$d(\text{CH}_4)/dt$	$d(\text{N}_2)/dt$	$d(\text{N}_2\text{O})/dt$
Nitrométhane seul	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-10}$
Nitrométhane + NO	$14 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Dans la première hypothèse,  $d(\text{N}_2)/dt = k_{20}(\text{CH}_3\text{NO}) \cdot (\text{NO})^2$ .

L'équilibre  $\text{CH}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}$  étant rapide,  $(\text{CH}_3\text{NO}) = k_3(\text{CH}_3)(\text{NO})/k_{19b}$ .

On peut assimiler  $(\text{CH}_3)$  à  $d(\text{CH}_4)/dt/k_{4a} \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)$ , et on obtient la relation:

$$d(\text{N}_2)/dt = \frac{k_{20} \cdot k_3 \cdot v_{\text{CH}_4} \cdot (\text{NO})^3}{k_{19b} \cdot k_{4a} \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)}, \text{ selon laquelle, en présence de NO,}$$

la vitesse d'accumulation d'azote devrait être 187 fois plus grande que dans le cas du nitrométhane seul.

Dans la seconde hypothèse,  $d((\text{N}_2) + (\text{N}_2\text{O}))/dt = (k_{27a} + k_{27b})(\text{HNO})^2$ .

Si l'on considère que la relation

$$(\text{HNO})^2 = k_{6b} \cdot (\text{CH}_3\text{O}) \cdot (\text{NO}) / (2(k_{27a} + k_{27b})) \text{ est vérifiée,}$$

(voir § 5.2.13), en remplaçant  $(\text{CH}_3\text{O})$  par  $v_{\text{CH}_3\text{OH}} / (k_{7a} \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2))$  cela conduit à l'expression:

$$d((\text{N}_2) + (\text{N}_2\text{O}))/dt = \frac{k_{6b} \cdot v_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (\text{NO})}{2 \cdot k_{7a} \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)}$$

Dans ces conditions, le facteur multiplicatif de  $d((\text{N}_2) + (\text{N}_2\text{O}))/dt$  ne devrait être que 1,89, valeur encore supérieure mais du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale 1,25.

La formation d'azote a donc lieu par la réaction 27b.

### 5.2.13. FORMATION ET REACTIVITE DE HNO.

$$d(\text{HNO})/dt = v_{6b} + v_{15c} + v_{24c} + v_{26a} - v_{12i} - v_{27a} - v_{27b} - v_{27c} - v_{27d}$$

On calcule:  $0,8 \cdot 10^{-9} < v_{6b} < 2 \cdot 10^{-9}$ ,  $v_{15c} = 5 \cdot 10^{-13}$ ,  $v_{24c} \ll 8 \cdot 10^{-10}$

$$v_{26a} \ll v_{26b} = 1,2 \cdot 10^{-10}, \quad 2 v_{27a} = 2 \frac{d(N_2O)}{dt} = 1,2 \cdot 10^{-10},$$

$$2 v_{27b} = 2 \frac{d(N_2)}{dt} = 2,8 \cdot 10^{-10}, \quad v_{27c} = 3,7 \cdot 10^{-4} (\text{HNO}),$$

$$v_{27d} = 4 \cdot 10^{-5} (\text{HNO}) \text{ et } v_{12i} = 1,2 \cdot 10^{-2} (\text{HNO}).$$

Compte tenu de la valeur de (HNO) estimée au §5.2.11., l'équation différentielle se simplifie de la façon suivante:

$$\frac{d(\text{HNO})}{dt} = v_{6b} - 2 v_{27a} - 2 v_{27b}.$$

La vitesse de formation du nitroxyde HNO étant selon toute vraisemblance extrêmement faible, il est probable que le calcul de  $v_{6b}$  à partir des données de la littérature conduise à une valeur trop élevée. Il faudra donc envisager une estimation de  $k_{6b}$  inférieure à celle du § 5.1.6.

#### 5.2.14. FORMATION ET DISPARITION DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'ACIDE FORMIQUE.

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = v_{13} + v_{26a} + v_{26b} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cc.s.}$$

On ne peut calculer que  $v_{13} = 2,2 \cdot 10^{-12}$ , nombre qui peut être négligé par rapport à la vitesse globale.

L'addition de monoxyde d'azote étant sans effet notable sur la formation du dioxyde de carbone, contrairement aux résultats obtenus avec des apports de dioxyde d'azote,  $\frac{d(\text{CO}_2)}{dt}$  étant alors multipliée par cinq, on peut écrire:

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = v_{26b}.$$

La vitesse de formation de l'acide formique ne comprend qu'un seul terme :

$$\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} = v_{25} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mole/cc.s.}$$

#### 5.2.15. FORMATION ET DISPARITION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DE $\text{CH}_2=\text{N-OH}$ .

Nous avons les deux expressions:

$$\frac{d(\text{HCN})}{dt} = v_{19d} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ et } \frac{d(\text{CH}_2=\text{N-OH})}{dt} = v_{19c} - v_{19d}.$$

Si l'on applique la méthode des concentrations stationnaires à l'espèce  $\text{CH}_2=\text{N-OH}$ , il vient  $\frac{d(\text{HCN})}{dt} = v_{19c}$  ou encore, puisque l'équilibre entre  $\text{CH}_3$  et NO est rapide, (voir §5.2.2.)

$\frac{d(\text{HCN})}{dt} = k_{33} (\text{CH}_3) (\text{NO})$  avec  $k_{33} = k_3 \cdot k_{19c} / k_{19b}$ .  $k_3$  étant compris entre 2 et  $6 \cdot 10^{12}$ , il vient, si l'on adopte les valeurs de  $k_{19b}$  et

$k_{19c}$  trouvées dans la littérature:

$$5.10^{10} < k_{33} < 1,5.10^{11} .$$

L'accroissement considérable de la formation du cyanure d'hydrogène quand des quantités importantes de monoxyde d'azote sont ajoutées vient confirmer ce mode de formation de HCN.

( $CH_3$ ) ayant été estimée par ailleurs et (NO) étant connue,  $k_{33}$  peut être également déduit de la mesure expérimentale de  $v_{HCN}$ . On obtient  $k_{33} \approx 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s.<sup>-1</sup> c'est à dire un nombre un peu inférieur à la détermination déduite de la littérature. Cette différence peut provenir d'une surestimation de  $k_{19c}$ , constante assez mal connue qui pourrait être inférieure ou égale à 1 s.<sup>-1</sup> soit une valeur cinq fois plus faible que celle de la revue bibliographique, une erreur sur  $k_3$  ou sur  $k_{19b}$  qui ont fait l'objet de déterminations nombreuses et précises semblant assez peu probable.

D'autre part, la présence de traces de cyanure de méthyle indique que le cyanure d'hydrogène n'est pas un produit final, puisque  $CH_3CN$  ne peut provenir que de la recombinaison d'un radical méthyle et d'un radical CN:



ces radicaux CN étant eux mêmes formés à partir d'attaques radicalaires subies par l'acide cyanhydrique du type



Néanmoins, pour des taux d'avancement de réaction réduits, l'acide cyanhydrique n'étant pas un produit "primaire" de la décomposition du nitrométhane, c'est à dire qu'il ne s'accumule pas dès les premiers instants de la réaction, que les réactions 35 sont d'une importance limitée, d'autant plus que l'on ne peut négliger les vitesses des réactions inverses, comme semble l'indiquer la seule valeur numérique de la littérature ( $R = CH_3$ ,  $k_{-35} = 10^{12}$  à 700°K (115)).

#### 5.2.16. FORMATION ET REACTIVITE DE L'ETHANE ET DE L'ETHYLENE.

Pour l'éthane, on a:  $d(C_2H_6)/dt = v_{28} - v_{4e} - v_{7e} - v_{12e} - v_{16d} = 9.10^{-12}$  mole/cc.s.

avec:  $v_{28} = 1,5.10^{-11}$ ,  $v_{4e} = 1,4.10^{-14}$ ,  $v_{7e} = 5,5.10^{-5}$ ,

$$4,5.10^{-13} < v_{12e} < 9.10^{-13} \text{ et } v_{16d} = 1,7.10^{-15} .$$

En simplifiant de la manière suivante;

$d(C_2H_6)/dt = v_{28} - v_{12e}$ , la concordance entre ces calculs et la vitesse expérimentale est parfaite si la concentration des radicaux mé-

thyles est  $8,2 \cdot 10^{-13}$  mole/cc., valeur tout à fait compatible avec celle calculée au § 5.2.2. environ  $10^{-12}$  mole/cc.

Pour la formation de l'éthylène, la vitesse se met sous la forme:

$$d(C_2H_4)/dt = v_{29a} + v_{29b} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ mole/cc.s.}$$

$v_{29a}$  ne peut être estimée du fait de notre ignorance de  $k_{29a}$  et de l'ordre de grandeur de la concentration des radicaux  $CH_2NO_2$ .  $v_{29b}$  peut par contre être située entre  $10^2 \cdot (C_2H_5)$  et  $4 \cdot 10^2 \cdot (C_2H_5)$ . L'application de la méthode de l'état quasi stationnaire aux radicaux éthyles donne la relation:

$v_{29b} = v_{12e} \leq 9 \cdot 10^{-13}$ , et l'éthylène se formerait essentiellement par la réaction 29a, du moins pour un très faible avancement de réaction.

#### 5.2.17. RECAPITULATION.

A la suite de ce travail de simplification, les expressions réduites des vitesses de formation des différents produits sont les suivantes:

$$\begin{aligned} v_{CH_3NO_2} &= -v_1 - v_{4a} - v_{12a} - v_{9a} + v_{2a} + v_{18b} + v_{18c} \\ v_{NO} &= v_{2b} + v_{8a} + v_{10a} - v_{6b} \\ v_{H_2O} &= v_{12a} + v_{19d} + v_{27a} \\ v_{CO} &= v_{23} + v_{24b} \\ v_{CH_4} &= v_{4a} \\ v_{CH_2O} &= v_{5b} + v_{6b} + v_{8a} - v_{9c} - v_{12c} - v_{18b} \\ v_{CH_3OH} &= v_{7a} \\ v_{HNO_2} &= v_{5b} + v_{9a} + v_{9c} + v_{24b} + v_{26b} - v_{10a} - v_{12g} - v_{18c} \\ v_{NO_2} &= v_1 + v_{12g} + v_{18c} - v_{2a} - v_{2b} - v_{5b} - v_{9a} - v_{9c} - v_{15e} - v_{24a} - v_{24b} - v_{26b} \\ v_{HNO} &= v_{6b} - 2(v_{27a} + v_{27b}) \\ v_{HNO_3} &= v_{11a} - v_{31} \\ v_{HCN} &= v_{33} = (k_3 \cdot k_{19c} / k_{19b}) \cdot (CH_3) \cdot (NO) \\ v_{CO_2} &= v_{26b} ; v_{N_2} = v_{27b} ; v_{N_2O} = v_{27a} ; \\ v_{HCOOH} &= v_{25} ; v_{H_2} = v_{16a} ; \\ v_{C_2H_6} &= v_{28} - v_{12e} ; v_{C_2H_4} = v_{29a} + v_{29b} . \end{aligned}$$

5.3. - DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES D'UN SCHEMA REACTIONNEL  
SIMPLIFIE .

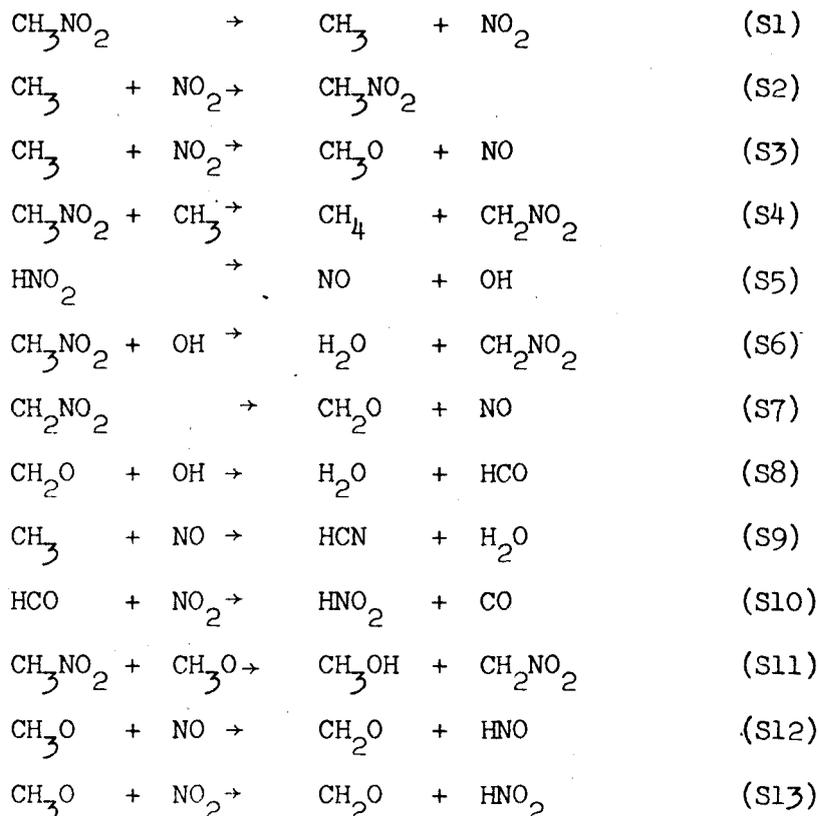
5.3.1. SCHEMA REPRESENTATIF DE LA PYROLYSE DE  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  SEUL A  $700^\circ\text{K}$   
POUR UN AVANCEMENT DE REACTION REDUIT.

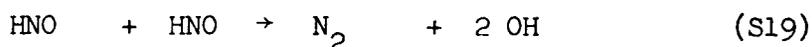
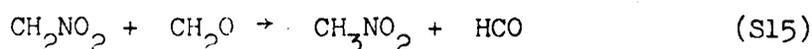
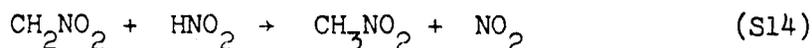
5.3.1.1. Le mécanisme simplifié.

Pour réduire encore le nombre des étapes du mécanisme simplifié nous avons introduit un nouveau critère de simplification et négligé la formation des produits finaux ou peu réactifs présents en très faible quantité:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{HNO}_3$ . Il n'y aura par conséquent ni réactions de formation ni processus de consommation de ces molécules dans le schéma simplifié, et les étapes 29a, 29b, 28, 27a, 11a, 31 et 16a seront donc éliminées.

Nous n'avons d'autre part pas tenu compte des réactions 9a et 9c dont les vitesses ne sont appréciables que lorsque la concentration en  $\text{NO}_2$  est importante.

Les réactions considérées sont donc les suivantes : (Les constantes de vitesse de ces réactions seront notées  $k_{31}$ , ceci pour éviter toute confusion avec celles du mécanisme non simplifié.)





### 5.3.1.2. Détermination des paramètres cinétiques.

Le principe, dérivé de la méthode mise au point par CATHONNET (116), en est le suivant: Il s'agit de résoudre le système d'équations linéaires obtenu en égalant les valeurs expérimentales des vitesses d'apparition  $v_X$  des produits moléculaires et radicalaires à leur expression "théorique" fournie par le schéma simplifié. Dans le cas des radicaux ou des molécules dont les concentrations sont inférieures à la limite expérimentale de détection, les  $v_X$  seront considérées comme nulles, ce qui revient à appliquer la méthode des concentrations stationnaires à ces composés. Les solutions de ce système d'équations fourniront les valeurs des vitesses  $v_{S_i}$  de chacune des étapes  $S_i$  à un instant donné. En remplaçant ensuite les concentrations des produits moléculaires par les données expérimentales et les constantes cinétiques par les valeurs de la littérature, dans les expressions des  $v_{S_i}$ , certaines concentrations radicalaires pourront être atteintes et les constantes cinétiques inconnues déterminées.

Du fait des erreurs expérimentales, le système linéaire ne possède pas de solution rigoureuse pour laquelle tous les  $v_{S_i}$  soient positifs; la résolution sera donc seulement approchée et les grandeurs cinétiques calculées seront approximatives.

Cette façon de procéder diffère de celle préconisée par CATHONNET dans la mesure où elle fait intervenir la totalité des espèces chimiques présentes dans le mécanisme. Au contraire, CATHONNET n'utilise qu'un nombre limité de  $v_X$ , six par exemple dans le cas de l'oxydation du méthane.

Le système d'équations linéaires à résoudre se trouve dans le tableau 5.18.

TABLEAU 5.18. Système d'équations linéaires correspondant au mécanisme simplifié

$$\begin{aligned}
 v_{\text{CH}_3\text{NO}_2} &= -v_{\text{S1}} + v_{\text{S2}} - v_{\text{S4}} - v_{\text{S6}} - v_{\text{S11}} + v_{\text{S14}} + v_{\text{S15}} \\
 v_{\text{NO}_2} &= v_{\text{S1}} - v_{\text{S2}} - v_{\text{S3}} - v_{\text{S10}} - v_{\text{S13}} - v_{\text{S17}} - v_{\text{S18}} + v_{\text{S14}} + v_{\text{S16}} - v_{\text{S21}} \\
 v_{\text{NO}} &= v_{\text{S3}} + v_{\text{S5}} + v_{\text{S7}} + v_{\text{S17}} - v_{\text{S9}} - v_{\text{S12}} + v_{\text{S21}} \\
 v_{\text{CH}_4} &= v_{\text{S4}} ; & v_{\text{H}_2\text{O}} &= v_{\text{S8}} + v_{\text{S6}} + v_{\text{S9}} ; \\
 v_{\text{CO}} &= v_{\text{S10}} + v_{\text{S20}} ; & v_{\text{N}_2} &= v_{\text{S19}} ; \\
 v_{\text{CH}_2\text{O}} &= v_{\text{S7}} + v_{\text{S12}} + v_{\text{S13}} - v_{\text{S8}} - v_{\text{S15}} ; & v_{\text{CH}_3\text{OH}} &= v_{\text{S11}} ; \\
 v_{\text{CO}_2} &= v_{\text{S18}} ; & v_{\text{HCN}} &= v_{\text{S9}} ; \\
 v_{\text{HNO}_2} &= v_{\text{S10}} + v_{\text{S13}} + v_{\text{S18}} - v_{\text{S5}} - v_{\text{S14}} - v_{\text{S16}} = 0 ; \\
 v_{\text{OH}} &= v_{\text{S5}} + 2 v_{\text{S19}} - v_{\text{S6}} - v_{\text{S8}} - v_{\text{S16}} + v_{\text{S21}} = 0 ; \\
 v_{\text{CH}_2\text{NO}_2} &= v_{\text{S4}} + v_{\text{S6}} + v_{\text{S11}} - v_{\text{S7}} - v_{\text{S14}} - v_{\text{S15}} = 0 ; \\
 v_{\text{HNO}} &= v_{\text{S12}} - 2 v_{\text{S19}} = 0 ; & v_{\text{CH}_3} &= v_{\text{S1}} - v_{\text{S2}} - v_{\text{S3}} - v_{\text{S4}} - v_{\text{S9}} = 0 ; \\
 v_{\text{CH}_3\text{O}} &= v_{\text{S3}} - v_{\text{S11}} - v_{\text{S12}} - v_{\text{S13}} = 0 ; & v_{\text{H}} &= v_{\text{S20}} - v_{\text{S21}} = 0 ; \\
 v_{\text{HCO}_2} &= v_{\text{S17}} - v_{\text{S18}} = 0 ; & v_{\text{HCO}} &= v_{\text{S8}} + v_{\text{S15}} - v_{\text{S10}} - v_{\text{S17}} - v_{\text{S20}} = 0 ;
 \end{aligned}$$

Les valeurs des onze premières vitesses  $v_X$  varient avec le temps de la façon indiquée dans le tableau 5.19.

TABLEAU 5.19. Valeurs expérimentales des  $v_X$  à différents temps de réaction,  $v_X$  en  $10^{-10}$  mole/cc.s.,  $700^\circ\text{K}$ ,  $p_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ = 73$  torr.

X	t = 5s.	t = 10 s.	t = 25 s.
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-28,8	-27,3	-24,5
NO <sub>2</sub>	0,4	0,25	0,1
NO	21,2	19,7	17
CH <sub>4</sub>	7	6,9	6,9
CO	7	8,3	9,5
H <sub>2</sub> O	10,6	13,6	15,9
CH <sub>2</sub> O	8	5,1	2,3
CH <sub>3</sub> OH	3,2	2,7	1,6
N <sub>2</sub>	1,4	1,4	1,4
CO <sub>2</sub>	0,8	1,2	1,15
HCN	1,2	1,8	2,8



Les solutions approchées du système d'équations correspondant à 5,10 et 25 secondes de réaction sont reportées dans le tableau 5.20. On constate que les vitesses  $v_X$  calculées à partir de ces valeurs sont en fait très proches des valeurs expérimentales ( tableau 5.21.).

TABLEAU 5.20. Solutions approchées du système linéaire du tableau 5.18.(les  $v_{Si}$  sont en  $10^{-10}$  mole/cc.s.) .

temps	$v_{S1}$	$v_{S2}$	$v_{S3}$	$v_{S4}$	$v_{S5}$	$v_{S6}$	$v_{S7}$	$v_{S8}$	$v_{S9}$	$v_{S10}$
5 s.	24,5	5,0	11	7,5	6,0	6,5	8,0	1,9	1,0	4,8
10 s.	23,3	4,4	9,2	8,4	6,1	8,0	8,0	3,1	1,3	5,7
25 s.	22,5	3,8	8,0	6,0	9,1	9,1	7,4	4,4	2,7	7,4

temps	$v_{S11}$	$v_{S12}$	$v_{S13}$	$v_{S14}$	$v_{S15}$	$v_{S16}$	$v_{S17}$	$v_{S18}$	$v_{S19}$	$v_{S20}$	$v_{S21}$
5 s.	4,0	2,0	5,0	5,0	5,0	0,1	0,9	0,9	1,3	1,6	1,5
10 s.	3,3	2,4	4,0	4,9	6,7	0,2	1,1	1,1	1,2	2,8	2,5
25 s.	2,0	3,6	2,8	4,8	7,7	0,2	1,3	1,3	1,8	3,7	3,2

TABLEAU 5.21. Valeurs des  $v_X$  calculées à partir des  $v_{Si}$  du tableau 5.20; comparaison avec les valeurs expérimentales.

$v_{Xc}$  = vitesse calculée,  $v_{Xe}$  = vitesse expérimentale.

X	$CH_3NO_2$	$NO_2$	$NO$	$CH_4$	$CO$	$H_2O$	$CH_2O$	$CH_3OH$	$N_2$	$CO_2$	
t = 5s.	$v_{Xc}$	- 27,5	0,2	22,5	7,5	6,4	9,4	8,1	4,0	3,3	0,9
	$v_{Xe}$	- 28,8	0,4	21,2	7	7	10,6	8	3,2	1,4	0,8
t = 10s.	$v_{Xc}$	- 27,0	0,4	23,2	8,4	8,5	12,4	4,4	3,3	1,2	1,1
	$v_{Xe}$	- 27,3	0,25	19,7	6,9	8,3	13,6	5,1	2,7	1,4	1,2
t = 25s.	$v_{Xc}$	- 25,7	-0,3	20,1	8,0	10,6	16,2	1,6	2,0	1,8	1,3
	$v_{Xe}$	- 24,5	0,1	17	6,9	9,5	15,9	2,3	1,6	1,4	1,15

X	$CH_2NO_2$	$HCN$	$HNO_2$	$HNO$	$CH_3$	$CH_3O$	$OH$	$HCO$	$HCO_2$	$H$	
t = 5s.	$v_{Xc}$	0	1,0	-0,3	0,6	0	0	0,6	-0,4	0	0,1
	$v_{Xe}$	0	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0
t = 10s.	$v_{Xc}$	0	1,3	-0,2	-0,1	0	-0,4	0	0,2	0	0,3
	$v_{Xe}$	0	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0
t = 25s.	$v_{Xc}$	0,4	2,7	-0,7	0	0	-0,4	-0,5	0,2	0	0,5
	$v_{Xe}$	0	2,8	0	0	0	0	0	0	0	0



Exploitions à présent les résultats de la résolution du système linéaire.

Des valeurs de  $v_{S1}$  calculées à 5,10 et 25 secondes, on déduit aisément  $k_{S1} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s.}^{-1}$ .

En ce qui concerne les vitesses des réactions de consommation des radicaux méthyles, on a :

$$v_{S2} = k_{S2}(\text{CH}_3) \cdot (\text{NO}_2) , \quad v_{S3} = k_{S3}(\text{CH}_3) \cdot (\text{NO}_2) ,$$

$v_{S4} = k_{S4}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)$  et  $v_{S9} = k_{S9}(\text{CH}_3) \cdot (\text{NO})$ . En remplaçant la concentration des diverses molécules intervenant dans ces expressions par les valeurs que nous avons déterminées analytiquement à 5, 10 et 25 secondes de réaction (Tableau 5.22), nous obtenons les expressions suivantes:

	t = 5s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S2} \cdot (\text{CH}_3)$	0,84	0,55	0,38
$k_{S3} \cdot (\text{CH}_3)$	1,83	1,15	0,80
$k_{S4} \cdot (\text{CH}_3)$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$
$k_{S9} \cdot (\text{CH}_3)$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$

d'où l'on tire les relations suivantes entre les constantes cinétiques:

$k_{S3}/k_{S2} \approx 2$  ;  $k_{S9}/k_{S2} \approx 10^{-2}$  ;  $7,6 \cdot 10^2 < k_{S2}/k_{S4} < 1,9 \cdot 10^3$  ,  
l'apparente variation dans le temps du rapport  $k_{S2}/k_{S4}$  provenant sans doute des incertitudes sur la mesure des traces de dioxyde d'azote présentes au début de la réaction ainsi que sur la détermination de  $d(\text{HCN})/dt$  pour de faibles avancements de réaction. La constante  $k_{S4}$  est assez bien connue à 700°K et vaut  $4 \cdot 10^8 \text{ cc;mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ ; il vient par conséquent:

$$3 \cdot 10^{11} < k_{S2} < 7,6 \cdot 10^{11} , \quad 6 \cdot 10^{11} < k_{S3} < 1,5 \cdot 10^{12}$$

$$\text{et } 3 \cdot 10^9 < k_{S9} < 7,6 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$$

TABLEAU 5.22. Concentrations ( en  $10^{-8} \text{ mole/cc.}$ ) des produits dosés à 700°K, avec  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc.}$

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
(NO)	1,15	2,21	5,21
(NO <sub>2</sub> )	0,06	0,08	0,10
(CH <sub>2</sub> O)	0,46	0,75	1,27
(CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	165	162	159

Procédons de même pour les réactions consommant des radicaux hydroxyles. Nous calculons les valeurs suivantes:

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S6}(OH), s^{-1}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$	$5,72 \cdot 10^{-4}$
$k_{S8}(OH), s^{-1}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

qui permettent d'estimer :

$$6,14 \cdot 10^1 < k_{S8}/k_{S6} < 1,05 \cdot 10^2 .$$

A 700°K,  $k_{S8}$  est assez bien connue et vaut  $5 \cdot 10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>; on en déduit donc que  $k_{S6}$  est comprise entre  $4,8 \cdot 10^{10}$  et  $8,1 \cdot 10^{10}$ .

On obtient aisément les variations en fonction du temps des facteurs de vitesse des processus S11, S12 et S13 :

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S11}(CH_3O), s^{-1}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
$k_{S12}(CH_3O), s^{-1}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$
$k_{S13}(CH_3O), s^{-1}$	$8,33 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$

à partir desquels on calcule les valeurs des rapports:

$$k_{S13}/k_{S12} \approx 4,3 \cdot 10^1 \text{ et } 2,22 \cdot 10^3 < k_{S13}/k_{S11} < 3,44 \cdot 10^3 .$$

L'estimation de  $k_{S13}$  déduite de la littérature semblant incompatible avec les résultats expérimentaux,  $k_{S13}$  doit être au moins égale à  $5 \cdot 10^{12}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

On obtient alors:

$$k_{S12} \approx 1,2 \cdot 10^{11} \text{ et } 1,45 \cdot 10^9 < k_{S11} < 2,25 \cdot 10^9 \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .$$

L'estimation de  $k_{S11}$  que nous avons faite au §5.1.7. ,  $k_{S11} = 3,5 \cdot 10^9$  est en bon accord avec cette inégalité. Remarquons encore que  $k_{S12}$  est nettement plus faible que prévue après l'étude bibliographique.

L'acide nitreux réagit soit avec les radicaux OH, soit par décomposition monomoléculaire. Des valeurs de  $k_{S8}(OH)$  et en prenant  $k_{S8} = 5 \cdot 10^{12}$ , on tire les concentrations des radicaux hydroxyles:

$$(OH) = 8,3 \cdot 10^{-15} \text{ à } 5 \text{ et } 10 \text{ s. et } (OH) = 7 \cdot 10^{-15} \text{ à } 25 \text{ s. On peut alors}$$

calculer les facteurs de vitesse des réactions faisant intervenir HNO<sub>2</sub> :

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S5}(HNO_2)$ en mole <sup>2</sup> /cc.s.	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$k_{S16}(HNO_2), \text{ en } s^{-1}$	$1,2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$

d'où il vient l'inégalité suivante:  $2 \cdot 10^{12} < k_{S16}/k_{S5} < 4,7 \cdot 10^{12}$  cc./mole.

A température ambiante,  $k_{S16}$  est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{12}$ . En admettant une énergie d'activation faible de 2 kcal/mole, on trouve  $k_{S16} = 2,5 \cdot 10^{13}$  à 700°K. La constante  $k_{S5}$  serait alors comprise entre 5 et  $12,5 s^{-1}$  et la

concentration en acide nitreux , variant assez peu dans le temps entre  $5.10^{-11}$  et  $1,2.10^{-10}$  mole/cc.

Il est alors possible d'estimer les termes faisant intervenir le radical  $CH_2NO_2$ :

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S7}(CH_2NO_2) \times$	$8.10^{-10}$	$8.10^{-10}$	$7,4.10^{-10}$
$k_{S14}(CH_2NO_2), s^{-1}$	4 à 10	4 à 10	4 à 10
$k_{S15}(CH_2NO_2), s^{-1}$	0,11	0,089	0,061 $\times$ mole/cc.s.

On peut en déduire les inégalités suivantes:

$$6,1.10^{-3} < k_{S15}/k_{S14} < 2,7.10^{-2}$$

$$\text{et } 8,3.10^7 < k_{S15}/k_{S7} < 1,4.10^8.$$

En l'absence de tout renseignement sur la réactivité du radical  $CH_2NO_2$ , il nous semble plausible de faire l'hypothèse selon laquelle cette réactivité serait de l'ordre de celle des radicaux  $CH_2NH_2$  elle même très proche de celle des radicaux éthyles ou méthoxyles.  $k_{S15}$  serait donc de l'ordre de la constante de la réaction  $CH_3O + CH_2O \rightarrow CH_3OH + HCO$  soit  $2.10^{10}$ , et  $k_{S14}$  et  $k_{S17}$  seraient bornés de la façon suivante:

$$3,7.10^{11} < k_{S14} < 3,2.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et}$$

$$1,4.10^2 < k_{S7} < 2,7.10^2 \text{ s}^{-1}.$$

Les radicaux formyles, HCO, disparaissent selon les processus S10, S17 et S20 .La variation des produits  $k_{Si}(HCO)$  en fonction du temps s'établit ainsi:

	t = 5 s.	t = 10 s.	t = 25 s.
$k_{S10}(HCO), s^{-1}$	0,8	0,71	0,74
$k_{S17}(HCO), s^{-1}$	0,15	0,14	0,13
$k_{S20}(HCO), \text{mole/cc.s.}$	$1,6.10^{-10}$	$2,8.10^{-10}$	$3,7.10^{-10}$

On peut en déduire la relation entre  $k_{S10}$  et  $k_{S17}$ ,  $k_{S10}/k_{S17} = 5,5$  et un ordre de grandeur du rapport  $k_{S10}/k_{S20}$ , soit:

$$2.10^9 < k_{S10}/k_{S20} < 5.10^9 \text{ cc.mole}^{-1}$$

Seule la constante de vitesse de la réaction S20 a été mesurée.

En adoptant pour cette dernière la valeur  $3.10^3 \text{ s}^{-1}$ , on peut situer les deux autres constantes:  $6.10^{12} < k_{S10} < 1,5.10^{13}$  et

$$10^{12} < k_{S17} < 2,7.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Trois constantes n'ont pas encore été chiffrées, celles des étapes S18, S19 et S21. Si l'étude bibliographique permet de situer sans grand risque  $k_{S21}$  entre  $1,2$  et  $3 \cdot 10^{14}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, il n'y a que peu de données à propos des étapes S18 et S19.

Toutefois, l'oxyde nitreux se formant comme l'azote à la suite de la recombinaison de deux molécules HNO, et le rapport des concentrations  $(N_2)/(N_2O)$  étant de l'ordre de trois, il doit en aller de même du rapport des deux constantes de vitesse, soit  $k_{S19}/k_{27a} = 3$ , et puisque  $k_{27a}$  vaut  $2,7 \cdot 10^{10}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 700°K, il vient:

$$k_{S19} = 8 \cdot 10^{10}.$$

Enfin, du fait de la forte analogie entre les réactions S18 et S10, les constantes de vitesse de ces deux processus seront vraisemblablement voisines. Le facteur stérique de l'étape faisant intervenir le radical HCO<sub>2</sub> devant être toutefois un peu plus faible que pour la réaction avec HCO, il nous semble possible d'estimer  $k_{S18}$  de la façon suivante:

$$10^{12} < k_{S18} < 5 \cdot 10^{12} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### 5.3.2. SCHEMA REPRESENTATIF DE LA PYROLYSE DE CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> EN PRESENCE D'ADDITIFS A 700°K POUR UN AVANCEMENT DE REACTION REDUIT.

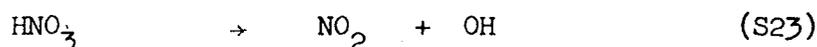
#### 5.3.2.1. Additions de dioxyde d'azote.

Il faudra tenir également compte:

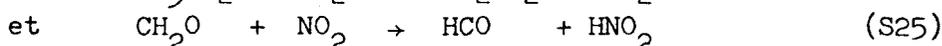
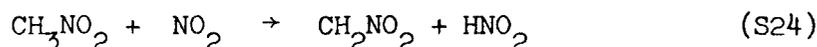
-de l'étape de formation de l'acide nitrique, sa formation devenant alors importante.



-de la décomposition de l'acide nitrique, dont la concentration passe rapidement par un maximum en fonction du temps:



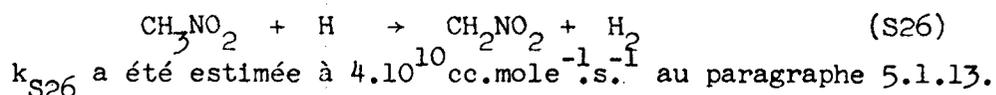
-des réactions du dioxyde d'azote avec certains produits moléculaires, le nitrométhane du fait de sa concentration et le formol de par sa très grande réactivité:



Les paramètres cinétiques de ces quatre processus sont connus avec une assez bonne précision pour les réactions S22 et S23, d'une manière plus approximative pour S24 et S25 (voir §5.1.)

### 5.3.2.2. Additions de formol.

Outre la réaction S25 déjà introduite il faut également faire intervenir la réaction de formation d'hydrogène qui, rappelons le, est considérablement augmentée lors des additions de formol.



### 5.3.2.3. Additions de monoxyde d'azote.

Etant donnée la faible influence du monoxyde d'azote sur l'évolution de la réaction, il semble qu'aucune nouvelle étape réactionnelle ne soit nécessaire pour rendre compte de l'effet d'additions de NO.

## 5.4. -CONCLUSION.

L'examen minutieux des données bibliographiques et de nos résultats analytiques nous a permis de proposer un schéma réactionnel simplifié à 26 réactions (notées Si). L'application de la méthode de l'état quasi stationnaire aux espèces instables inaccessibles à l'analyse et la résolution approchée du système d'équations obtenu en égalant les expressions théoriques des vitesses de formation des produits dosés aux valeurs expérimentales, a permis de chiffrer l'importance relative des diverses étapes du mécanisme et d'en déduire les ordres de grandeur des constantes de vitesse correspondantes.

Selon ces calculs, la part principale de la consommation du nitrométhane reviendrait à la réaction d'initiation, la contribution des attaques radicalaires étant limitée, du fait de la réactivité des radicaux  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  qui régénèrent du nitrométhane ultérieurement.

Une des originalités de notre schéma provient de l'importance accordée à la réactivité des molécules  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}$ . La décomposition de l'acide nitreux créant des radicaux hydroxyles explique la formation de l'eau sans faire intervenir la réaction globale

$$2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2, \text{ peu vraisemblable}$$

dans un milieu riche en molécules hydrogénées.

La disparition bimoléculaire de  $\text{HNO}$  semble quand à elle la seule source d'azote compatible avec les résultats obtenus en présence de monoxyde d'azote.

Il reste à tester ce mécanisme et les valeurs numériques qui lui sont associées en résolvant à l'aide d'un ordinateur le système d'équations différentielles correspondant et en comparant les évolutions calculées aux courbes expérimentales, tout d'abord en absence ou en présence des différents additifs à 700°K, puis à différentes températures pour le nitrométhane seul, l'un des buts de la simulation étant de retrouver la limite d'explosion que nous avons mise en évidence.

- 71 - BAULCH D.L., DRYSDALE D.D. et LLOYD A.C. Critical Evaluation of rate data for homogeneous gas phase reaction 1, The University, LEEDS, 1968.
- 72 - DAVIS D.D. , FISCHER S. et SCHIFF R. J. Chem. Phys. 61, 2213, 1974.
- 73 - ATKINSON R., PERRY R.A. et PITTS J.N. Chem. Phys. Letters 44, 204, 1976.
- 74 - AVRAMENKO L.I. et LORENZO R.V. Zh. Fiz. Khim. 24, 207, 1950.
- 75 - BALDWIN R.R., GETHIN A., PLAISTOWE J. et WALKER R.W.  
J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 71, 1265, 1975.
- 76 - ANDO et ASABA Int. J. Chem. Kinetics 8, 259, 1976;
- 77 - PHILIPS L.F. et SCHIFF H.I. J. Chem. Phys. 37, 1233, 1962.
- 78 - ROSSER W.A. et WISE H. J. Phys. Chem. 65, 532, 1961.
- 79 - ASHMORE P.G. et TYLER B.J. Trans. Farad. Soc. 58, 1108, 1962.
- 80 - BEMAND P.P. et CLYNE M.A.A. J. C. S. Faraday I, 73, 1977.
- 81 - WAGNER H.G., WELZBACHER D. et ZELLNER R. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.  
1976.
- 82 - CLYNE M.A.A. et MONKHOUSE P.B. J. C. S. Faraday II, 73, 298, 1977.
- 83 - MAC KENZIE A., MULCAHY M.F.R. et STEVEN J.R.  
J. C. S. Faraday I, 70, 549, 1974.
- 84 - MOORTGAT G.K., SLEMR F. et WARNECK P. Int. J. Chem. Kinetics 9, 249, 1977
- 85 - BERCES T., FORGETEG S. et MARTA F. Trans. Faraday Soc. 66, 648, 1970.
- 86 - ERLER K., FIELD D., ZELLNER R. et SMITH I.W.M.  
Ber. Buns. Phys. Chem. 81, 22, 1977.
- 87 - BATT L. et MILNE R.T. Int. J. Chem. Kinetics 6, 945, 1974.
- 88 - STEACIE E.W.R. et SHAW G.T. Proc. Roy. Soc. , LONDON A146, 388, 1934.

- 89 - PHILIPS L. J. Chem. Soc. 3082, 1961.
- 90 - BASCOMBE K.N., COWPERTHWAITTE M. et SHAW R. J. Chem. Soc. 3868, 1965.
- 91 - MALONEY K.L., GANGLOFF et MATULA Comb. Sci. Technol. 10, 203, 1975.
- 92 - CHRISTIE M.I., FROST J.S. et VOISEY M.A. Trans. Farad. Soc. 61, 674, 1965.  
CHRISTIE M.I., GILLBERT C. et VOISEY M.A. J. Chem. Soc. 3147, 1964.
- 93 - CHRISTIE M.I. et MATTHEWS C.J. J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 72, 1652, 1976
- 94 - JOHNSTON T. et HEICKLEN J. J. Phys. Chem. 70, 3088, 1966.
- 95 - WALKER J. Chem. Soc. 2391, 1968.
- 96 - HADEN W.L.J. et RICE O.K. J. Chem. Phys. 10, 445, 1942.
- 97 - CALVERT J.G. J. Phys. Chem. 61, 1206, 1957.
- 98 - TRENWITH A.B. J. Chem. Soc. 4437, 1963.
- 99 - BROWNE W.G., PORTER R.P., VERLIN J.D. et CLARK A.H.  
12<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion,  
The Combustion Institute, p. 1035 , 1968.
- 100- DECHAUX J.C. et DELFOSSE L. en cours de Publication, 1978.
- 101- KOHOUT F.C. et LAMPE F.W. J. Chem. Phys. 46, 4075, 1967.
- 102- CLYNE M.A.A. 10<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion,  
The Combustion Institute, p311, 1965.
- 103- BRADLEY J.N. et CRAGGS 15<sup>th</sup> Symposium on Combustion,  
The Combustion Institute, p833, 1974.
- 104- WILDE K.A. Combustion and Flame 13, 173, 1969.
- 105- TADASA K., IMAI N. et INABA T. Bull. Chem. Soc. Japan 47, 548, 1974.

- 106- PARKES D.A., PAUL D.M. et QUINN C.P. J. Chem. Soc. Farad. I, 72,1935,1976
- 107- VAN DEN BERGH H.E. Chem. Phys. Letters 43, 201, 1976.
- 108- BASCO N., JAMES D.G.L. et SUART R.D. Int. J. Chem. Kinetics 2, 215, 1970.
- 109- NAKAGAWA I. et SHIMANOUCI T. J. Mol. Spect. 39, 225, 1971.
- 110- GLÄNZER K., QUACK M. et TROE J. Chem. Phys. Letters 39, 304, 1976.
- 111- GOODMAN H., GRAY P. et JONES D.T. Comb. and Flame 19, 157, 1972.
- 112- JOHNSTON H.S., FOERING L. et WHITE J.R.  
J. Am. Chem. Soc. 77, 4208, 1955.
- 113- HARRISON H., JOHNSTON H.S. et HARDWICK E.R.  
J. Am. Chem. Soc. 84, 2478, 1962.
- 114- GLÄNZER K. et TROE J. Ber. Bunsen. Phys. Chemie 78, 71, 1974.
- 115- BODEN J.C. et THRUSH Proc. Roy. Soc. A305, 107, 1968.
- 116- CATHONNET M. Thèse d'Etat, ORLEANS, 1975.
- 117- WONG W. et DAVIS D.D. Int. J. Kinetics 6, 401, 1974.
- 118- BATT L. et MAC CULLOCH R.D. Int. J. Chem. Kinetics 8, 491, 1976.

## C H A P I T R E 6

### SIMULATION SUR ORDINATEUR DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DU NITROMETHANE.

Le Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de l'Université des Sciences et Techniques de Lille mettant à notre disposition un programme d'intégration en ALGOL qui avait déjà été utilisé au Laboratoire (1,2,3), nous n'avons pas cherché, notre souci étant d'intégrer notre système d'équations différentielles dans les délais les plus brefs, la méthode d'intégration la plus performante. Ainsi n'avons nous pas tenté, du moins pour l'instant, l'adaptation de la méthode de GEAR (4) à notre système, sans pour autant mettre en doute les possibilités nouvelles offertes par cette technique d'intégration numérique (5) .

Le programme dont nous disposons utilise le procédé classique de RUNGE-KUTTA d'ordre 4. On trouvera les détails de ce mode de résolution des équations différentielles dans des ouvrages spécialisés (6) et dans plusieurs thèses soutenues récemment (3,7). En simplifiant à l'extrême, il s'agit d'une approximation du type :

$$X_{t+\Delta t} = X_t + \Delta X$$
, l'expression  $\Delta X$  étant plus ou moins complexe suivant l'ordre de la méthode, et comprenant quatre termes pour un ordre quatre.

#### 6.1.-UTILISATION DU PROGRAMME, HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES.

Il semble que l'on puisse attribuer les difficultés rencontrées par MONTASTIER (3) pour simuler l'oxydation du méthane sur ordinateur à un excessif souci de rigueur : à notre sens, l'application de la méthode de l'état quasi stationnaire aux espèces radicalaires aurait du diminuer d'une façon spectaculaire le temps nécessaire au calcul - nous verrons plus loin

que dans notre cas, cette approximation réduit le temps de calcul d'un facteur de l'ordre de 1000 - et permet ainsi d'atteindre des temps de réaction de quelques minutes et non plus de quelques secondes. On notera toutefois que la nature en chaînes ramifiées du modèle de combustion du méthane est beaucoup plus complexe que celle du mécanisme de pyrolyse du nitrométhane et que des problèmes auxquels nous n'avons pas été confrontés peuvent s'être présentés.

L'application de la méthode de l'état quasi-stationnaire aux espèces instables nous confronte à un certain nombre de problèmes:

- La détermination des valeurs initiales à introduire en début de calcul.
- La vérification de la validité de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire.
- L'influence éventuelle de l'ordre de lecture des équations par l'ordinateur.

#### 6.1.1.-DETERMINATION DES VALEURS DE DEBUT D'INTEGRATION .

L'application de la méthode de l'état quasi-stationnaire a pour conséquence de mettre les concentrations radicalaires sous la forme de relations du type :

$$(X) = \frac{\sum_y v_y}{\sum_z k_z \cdot (M_z)} \quad (6.I)$$

où  $v_y$  représente une vitesse de formation du composé X et  $k_z$  la constante de vitesse d'une des étapes de consommation de X par réaction avec une molécule  $M_z$ . Si le nitrométhane ne réagit pas avec X et si ce dernier ne se décompose pas unimoléculairement, la somme  $\sum_z k_z \cdot (M_z)$  est nulle au temps initial et la concentration de X calculée à partir de la relation 6.I. tend vers l'infini. Il n'est donc pas possible d'appliquer la méthode de l'état quasi-stationnaire dès l'instant initial.

L'intégration du système d'équations différentielles commencera donc pour un temps  $\epsilon$ , petit par rapport au temps correspondant à un avancement important de réaction, temps auquel il sera nécessaire de connaître les concentrations des molécules  $M_z$  intervenant dans les expressions du type 6.I.

Ces molécules sont les produits primaires de la réaction, c'est à dire celles formées au cours des toutes premières étapes de la pyrolyse du nitrométhane :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{NO}$ . Leurs concentrations peuvent être calculées approximativement à  $700^\circ\text{K}$  pour  $\epsilon = 0,1 \text{ s.}$ , en considérant un nombre limité d'étapes réactionnelles prépondérantes pendant des intervalles de temps très courts et en intégrant les équations différentielles correspondantes

pendant ce laps de temps.

En utilisant le jeu de constantes du tableau 6.3., on obtient les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} (\text{NO}_2) &= 2,09 \cdot 10^{-10} \text{ moles/cc.} \\ (\text{CH}_4) &= 1,96 \cdot 10^{-10} \text{ " } \\ (\text{NO}) &= 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ " } \\ (\text{CH}_2\text{O}) &= 2,14 \cdot 10^{-10} \text{ " } \end{aligned}$$

concentrations très voisines du produit  $k_{S1} \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 \cdot c = 2,3 \cdot 10^{-10}$ .

Pourvu que l'ordre de grandeur des valeurs des concentrations de ces quatre produits choisies pour  $t = \epsilon$  ne soit pas trop éloigné de ces valeurs, la précision de l'intégration est pratiquement indépendante des valeurs choisies. On le constatera en consultant le tableau 6.1. où sont reportés les résultats de trois intégrations amorcées à partir de trois jeux de valeurs "initiales" différents pour des essais de simulation à 400°C, température pour laquelle le calcul préalable donne les valeurs initiales de la première intégration.

TABLEAU 6.1. Influence des concentrations "initiales" sur la précision de l'intégration. Les concentrations "initiales" correspondent à  $\epsilon = 0,1$  s. (concentrations en mole/cc)

Valeurs initiales :  $(\text{NO}) = 2,8 \cdot 10^{-11}$ ,  $(\text{CH}_4) = 3 \cdot 10^{-11}$ ,  $(\text{NO}_2) = 3 \cdot 10^{-11}$ ,  
 $(\text{CH}_2\text{O}) = 2,8 \cdot 10^{-11}$ .

t, en s.	(CH <sub>4</sub> )	(NO <sub>2</sub> )	(CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	(OH)
10	2,08981 · 10 <sup>-9</sup>	1,94397 · 10 <sup>-9</sup>	1,55303 · 10 <sup>-12</sup>	1,82154 · 10 <sup>-15</sup>
50	7,05250 · 10 <sup>-9</sup>	1,57474 · 10 <sup>-9</sup>	1,09315 · 10 <sup>-12</sup>	1,98670 · 10 <sup>-15</sup>

Valeurs initiales :  $(\text{NO}) = 5 \cdot 10^{-11}$ ,  $(\text{CH}_4) = 8 \cdot 10^{-11}$ ,  $(\text{NO}_2) = 10^{-12}$ ,  $(\text{CH}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-10}$

t, en s.	(CH <sub>4</sub> )	(NO <sub>2</sub> )	(CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	(OH)
10	2,15112 · 10 <sup>-9</sup>	1,93249 · 10 <sup>-9</sup>	1,54992 · 10 <sup>-12</sup>	1,80637 · 10 <sup>-15</sup>
50	7,11795 · 10 <sup>-9</sup>	1,57420 · 10 <sup>-9</sup>	1,09328 · 10 <sup>-12</sup>	1,98614 · 10 <sup>-15</sup>

Valeurs initiales :  $(\text{NO}) = (\text{CH}_4) = (\text{NO}_2) = (\text{CH}_2\text{O}) = 10^{-12}$ .

t, en s.	(CH <sub>4</sub> )	(NO <sub>2</sub> )	(CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	(OH)
10	2,07467 · 10 <sup>-9</sup>	1,93419 · 10 <sup>-9</sup>	1,55152 · 10 <sup>-12</sup>	1,80878 · 10 <sup>-15</sup>
50	7,04214 · 10 <sup>-9</sup>	1,57501 · 10 <sup>-9</sup>	1,09377 · 10 <sup>-12</sup>	1,98732 · 10 <sup>-15</sup>

### 6.1.2.-INFLUENCE DE L'ORDRE DE LECTURE DES EQUATIONS DANS LE PROGRAMME.

Les résultats sont rigoureusement indépendants de l'ordre de lecture des équations différentielles.

On observe une très légère modification des valeurs calculées quand on modifie l'ordre de lecture des équations linéaires. Cette faible perturbation semble résulter de ce que la résolution des équations linéaires s'effectue dans l'ordre de leur lecture et non de façon simultanée comme c'est le cas des équations différentielles.

L'influence de la permutation de quelques cartes ne se faisant sentir que sur le cinquième chiffre significatif, il est néanmoins légitime de ne plus se préoccuper de l'ordre de lecture lors de la résolution du système d'équations.

### 6.1.3.-VALIDITE DE L'APPROXIMATION DE LA METHODE DE L'ETAT QUASI-STATIONNAIRE.

La validité de l'approximation de l'état quasi-stationnaire dépend de la nature du modèle étudié : Les systèmes réactionnels non en chaînes ont été largement explorés de ce point de vue (8,9,10) et les conditions d'utilisation des approximations sont bien définies.

Le domaine des réactions en chaînes linéaires semble également compatible avec l'usage de cette approximation. Dans le cas d'intégration numérique par une méthode de RUNGE - KUTTA, COME (7) affirme même qu'elle est nécessaire, la précision des calculs rigoureux étant insuffisante. La vitesse d'évolution d'une espèce X très réactive étant en effet donnée par la différence des vitesses de formation  $v_F$  et de consommation  $v_C$ , soit

$$d(X)/dt = v_F - v_C$$
, avec  $v_F \approx v_C \gg d(X)/dt$ , il faudrait connaître  $v_F$  et  $v_C$  avec une précision souvent supérieure aux possibilités du calculateur.

L'emploi de cette approximation pour des études de pyrolyses avec des mécanismes en chaînes linéaires (11,12) semble à l'abri de toute contestation, et si parfois des écarts notables ont pu être observés entre des calculs rigoureux et des résultats obtenus en utilisant la méthode de l'état quasi-stationnaire (13) ces différences proviennent de ce que le rapport des concentrations radicalaires aux concentrations moléculaires est, dans les conditions des expériences, beaucoup trop élevé pour autoriser l'emploi d'approximations. Récemment, un nouvel argument en faveur de l'appli-

cation de l'état quasi-stationnaire aux réactions de pyrolyse a été fourni par EDELSON (14) : Utilisant la nouvelle méthode de GEAR, il reprend l'intégration d'un mécanisme de décomposition du propane proposé et simulé à l'aide des méthodes classiques par HERRIOT (15); l'écart entre les valeurs obtenues par les deux procédés ne dépasse pas deux pour cent.

L'approche des systèmes en chaînes ramifiées est beaucoup plus délicate. Nous avons abordé ce problème lors de travaux antérieurs réalisés sur calculateur analogique (16,17) avec un mécanisme simplifié à ramification indirecte.

Il ressort de cette étude que le produit de la durée de vie du centre actif par la longueur de la chaîne et par  $\mu$  doit être très inférieure à la durée de vie du composé intermédiaire D ( $\mu$  est le coefficient de multiplication des centres actifs X au cours du processus de ramification indirecte  $D \rightarrow \mu X$ ). Quand cette condition n'est pas remplie, on observe un décalage dans le temps entre les courbes rigoureuses et approchées.

C'est semble t'il un phénomène du même type que FARROW et EDELSON (18) ont observé en comparant l'intégration avec et sans état quasi-stationnaire pour le système réactionnel  $C_3H_6-NO_x$  ; l'évolution plus rapide notée dans le calcul avec hypothèses simplificatrices s'explique peut être par l'amplification exponentielle au cours de la très longue période d'induction de la très faible erreur sur les concentrations radicalaires initiales. On trouve la une analogie avec l'extrême sensibilité de la période d'induction vis à vis de modifications infimes de certains paramètres (nature de la paroi du réacteur, variations très faibles de la température ...).

Bien que notre schéma ne soit pas en chaînes ramifiées, nous avons testé la validité de l'approximation utilisée en comparant, pour un avancement de réaction encore assez faible, les résultats obtenus au cours d'un calcul rigoureux ou non .

Le calcul sans approximations, de 0 à 2 secondes de réaction, a demandé un temps de calcul supérieur à 100 minutes, le pas d'intégration variant de  $10^{-7}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  seconde. La même opération avec hypothèses simplificatrices s'est effectuée en moins d'une minute avec un pas d'intégration de  $10^{-3}$  seconde.

On constate sur le tableau 6.2. que le pourcentage d'erreur décroît rapidement vers des valeurs très faibles, même pour un avancement de réaction peu élevé, à 1,8 s.

TABLEAU 6.2. Validité de l'approximation des concentrations quasi-stationnaires (calculs à 427°C, concentrations en moles/cc.). ( E-9 = .10<sup>-9</sup>).

		(NO)	(H <sub>2</sub> O)	(NO <sub>2</sub> )	(CO <sub>2</sub> )	(N <sub>2</sub> )
t = 0,1 s.	Sans E.S.	0,2286E-9	0,1419E-11	0,18431E-9	0,9517E-13	0,1040E-15
	Avec E.S.	0,2407E-9	0,16257E-11	0,18436E-9	0,1118E-12	0,4896E-13
	Erreur absolue	1,25E-11	2,06E-13	4,7E-14	1,66E-14	4,88E-14
	Erreur relative,%	5,46	14,54	0,025	17,44	4,7.10 <sup>4</sup>
t = 0,5 s.	Sans E.S.	1,2329E-9	5,5462E-11	5,7817E-10	3,5640E-12	6,7120E-13
	Avec E.S.	1,2435E-9	5,8558E-11	5,7808E-10	3,6512E-12	1,9926E-12
	Erreur absolue	1,05E-11	3,09E-12	-9E-14	8,7E-14	1,32E-12
	Erreur relative,%	0,85	5,6	-0,016	2,45	197
t = 1,8 s.	Sans E.S.	4,6184E-9	6,0253E-11	9,9087E-10	4,0166E-11	2,2448E-11
	Avec E.S.	4,6289E-9	6,0973E-11	9,9025E-10	4,0459E-11	2,5565E-11
	Erreur absolue	1,04E-11	7,2E-12	-6,3E-13	2,9E-13	3,12E-12
	Erreur relative,%	0,22	1,19	-0,06	0,73	13,9
		(CH <sub>2</sub> O)	(CH <sub>3</sub> )	(OH)	(CH <sub>3</sub> O)	(HNO)
t = 0,1 s.	Sans E.S.	0,20089E-9	0,2487E-11	0,3210E-15	0,10298E-12	0,8960E-13
	Avec E.S.	0,21314E-9	0,2480E-11	0,3553E-15	0,10283E-12	0,1245E-11
	Erreur absolue	1,23E-11	-7,2E-15	3,4E-17	-1,5E-16	1,16E-12
	Erreur relative,%	6,1	-0,29	10,68	-0,15	12,9.10 <sup>2</sup>
t = 0,5 s.	Sans E.S.	9,0392E-10	1,5117E-12	2,1154E-15	1,3417E-13	2,5824E-12
	Avec E.S.	9,1350E-10	1,0111E-12	2,1774E-15	1,3408E-13	3,2281E-12
	Erreur absolue	9,58E-12	-6E-16	6,2E-17	-8,5E-17	6,46E-13
	Erreur relative,%	1,06	-0,039	2,93	-0,06	25
t = 1,8 s.	Sans E.S.	2,7151E-9	1,0674E-12	4,7298E-12	1,1863E-13	5,7687E-12
	Avec E.S.	2,7231E-9	1,0678E-12	4,7014E-12	1,1862E-13	5,8582E-12
	Erreur absolue	8,1E-12	4,1E-16	-2,8E-14	3E-18	8,9E-14
	Erreur relative,%	0,30	0,038	-0,60	0,002	1,55

BUS  
LILLE

Les erreurs les plus fortes concernent les produits formés à partir d'une longue chaîne d'intermédiaires: le cas de l'azote, formé à partir de la chaîne  $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_3O \rightarrow HNO \rightarrow N_2$ , est particulièrement frappant, l'erreur étant d'autant plus importante que la vitesse de la formation est proportionnelle au carré de la concentration du dernier inter-

médiale.

Les conditions de la simulation ,à savoir la méthode d'intégration et les hypothèses simplificatrices ,ayant été exposées et justifiées, examinons les résultats obtenus tout d'abord pour la représentation de la réaction lente à 700°K .

6.2.-SIMULATION DE LA REACTION LENTE ET DE L'INFLUENCE D'ADDITIFS A 700°K.

Le meilleur accord entre la simulation et l'expérience a été obtenu avec les valeurs numériques du tableau 6.3.,elles mêmes très voisines de celles déduites de la littérature et conseillées au chapitre précédent.

TABLEAU 6.3. Valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour la simulation à 700°K et comparaison avec les valeurs conseillées au chapitre 5 .(concentrations en mole/cc. temps en seconde ).

$k_S$	1	2	3	4	5	6	
Utilisées.	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{11}$	$10^{12}$	$3,9 \cdot 10^8$	5	$6 \cdot 10^{10}$	
Conseillées.	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3-7,6. $10^{11}$	6-15. $10^{11}$	$3,9 \cdot 10^8$	5-12,5	5-7,8. $10^{10}$	
$k_S$	7	8	9	10	11	12	
Utilisées.	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^9$	$10^{13}$	$2,1 \cdot 10^9$	$10^{11}$	
Conseillées.	1,4-2,7. $10^2$	$5 \cdot 10^{12}$	3-7,6. $10^9$	6-15. $10^{12}$	1,4-2,2. $10^9$	1,2. $10^{11}$	
$k_S$	13	14	15	16	17	18	19
Utilisées.	$5 \cdot 10^{12}$	$10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{11}$
Conseillées.	$5 \cdot 10^{12}$	4-30. $10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$	2,5. $10^{13}$	1-3. $10^{12}$	1-5. $10^{12}$	$8 \cdot 10^{10}$
$k_S$	20	21	22	23	24	25	26
Utilisées.	$1,8 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^9$
Conseillées.	$1,8 \cdot 10^9$	1,6-3. $10^{14}$	$10^{12}$	1-5. $10^5$	$10^4$	$10^6$ - $10^7$	$4 \cdot 10^{10}$

Les écarts les plus importants entre les valeurs utilisées et les valeurs conseillées concernent les étapes de formation d'azote (réaction S19) et d'hydrogène (réaction S26),les résultats obtenus avec les constantes de vitesse conseillées étant incompatibles avec les faits expérimentaux,du moins en ce qui concerne les concentrations de ces deux produits.

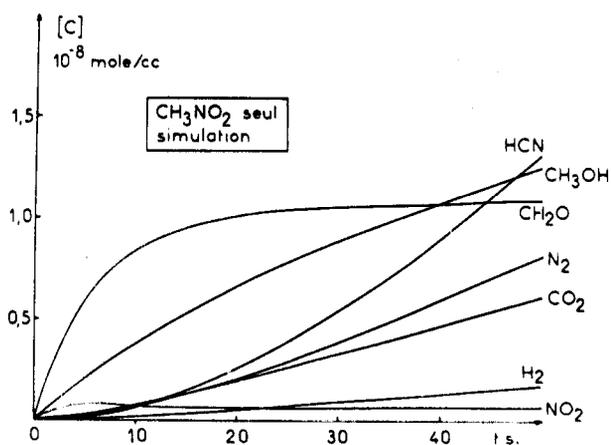
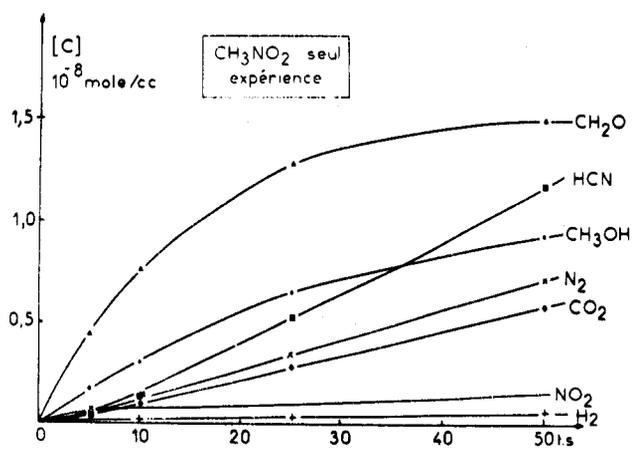
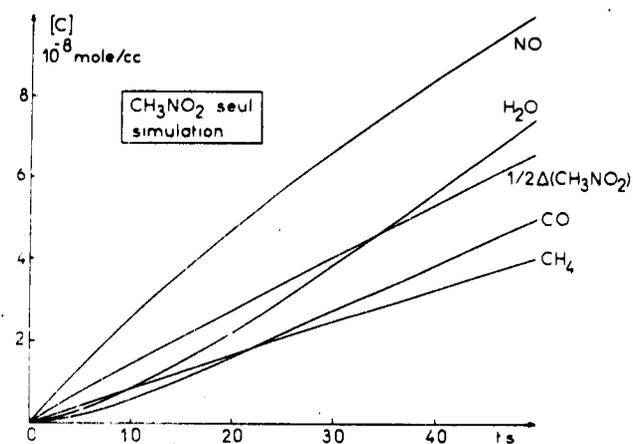
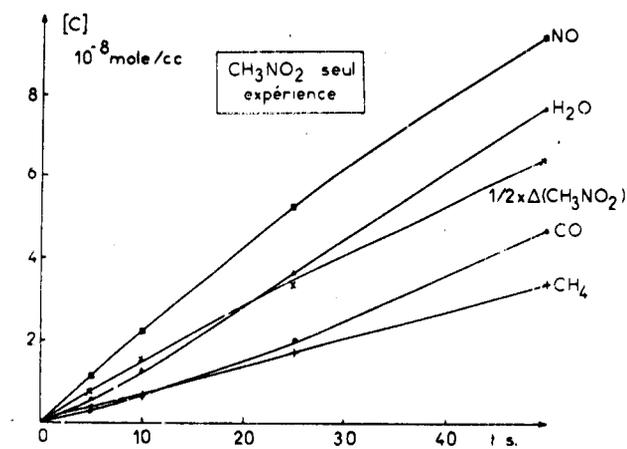


FIGURE 6.1. Courbes expérimentales et simulées pour la pyrolyse du nitrométhane seul.

Le mécanisme simulé comprend les 26 réactions sélectionnées au § 5.3.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 427^\circ\text{C.}$$

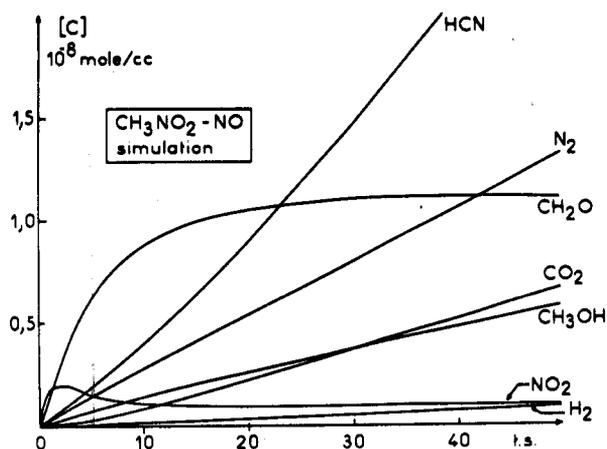
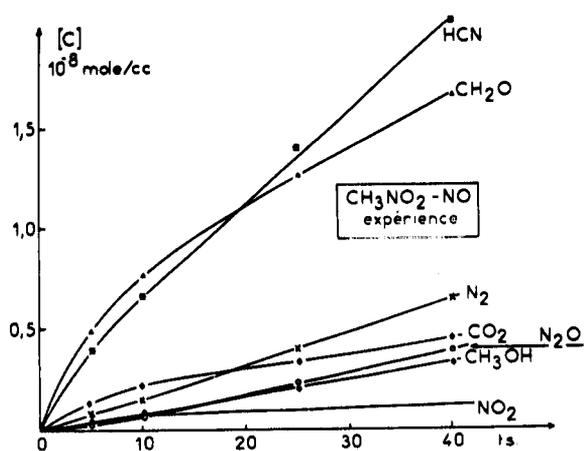
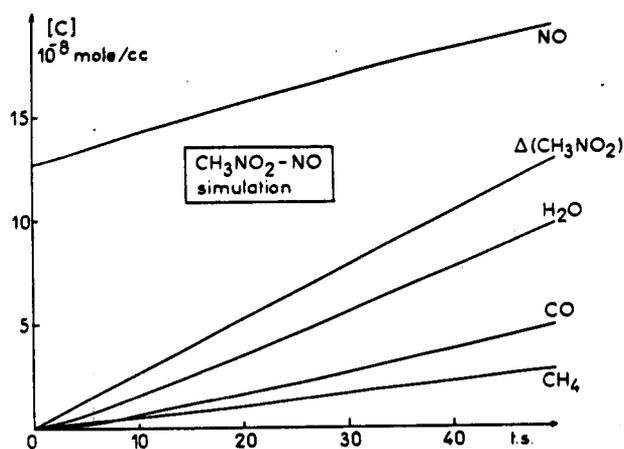
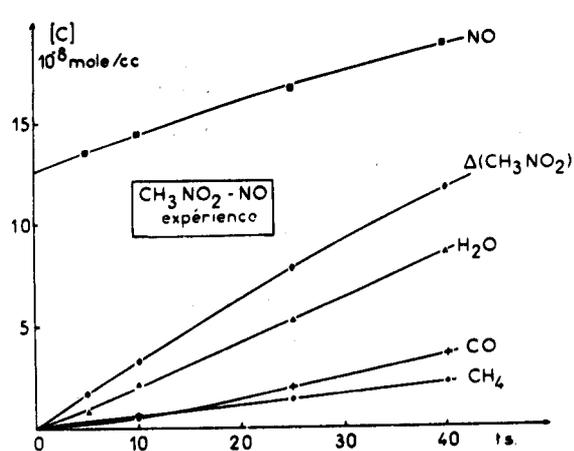


FIGURE 6.2. Courbes expérimentales et simulées pour la pyrolyse du nitrométhane en présence de monoxyde d'azote.

Le mécanisme simulé comprend les 26 réactions sélectionnées au § 5.3.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 427^\circ\text{C.}$$



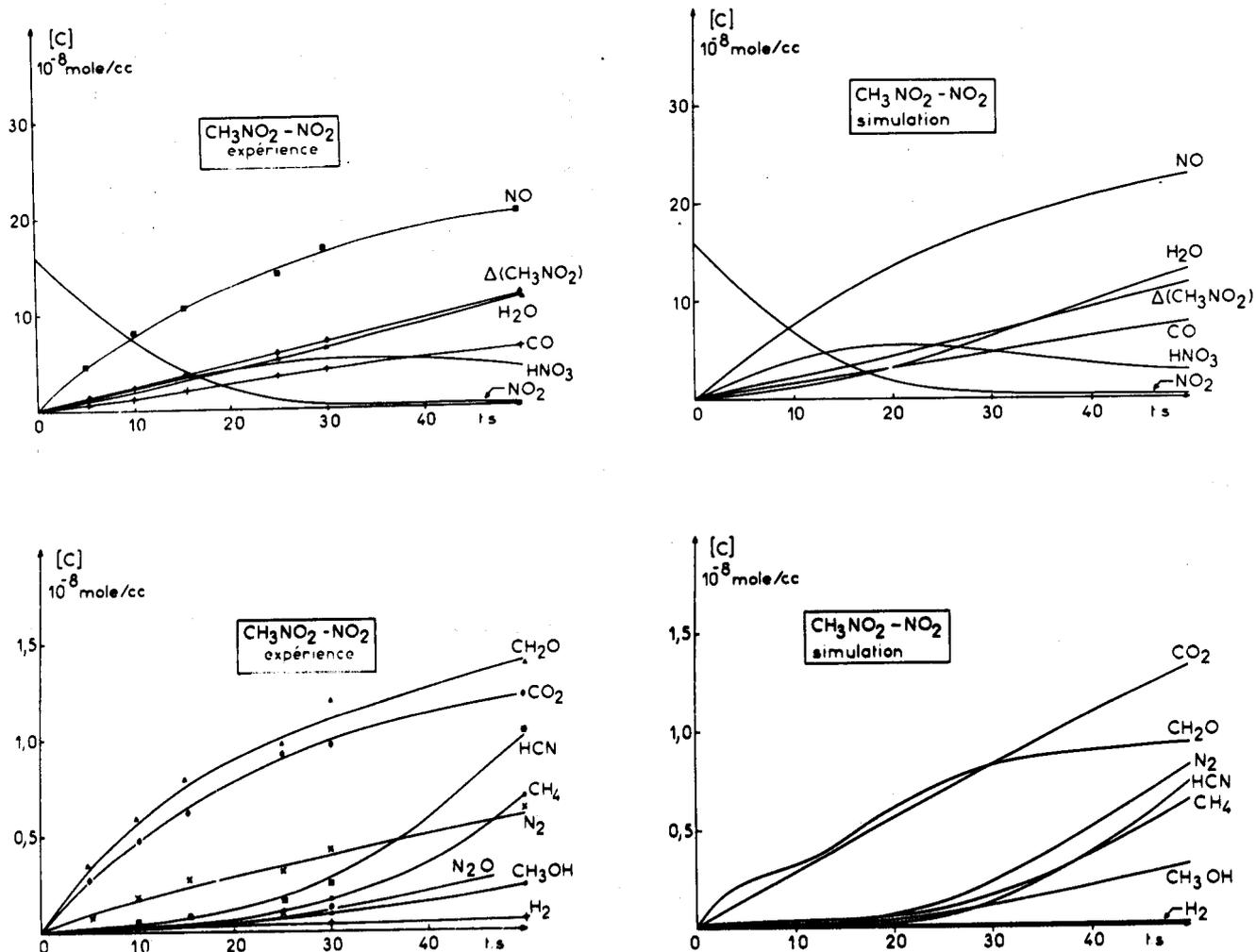


FIGURE 6.3. Courbes expérimentales et simulées pour la pyrolyse du nitrométhane en présence de dioxyde d'azote.

Le mécanisme simulé comprend les 26 réactions sélectionnées au § 5.3.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 427^\circ\text{C.}$$



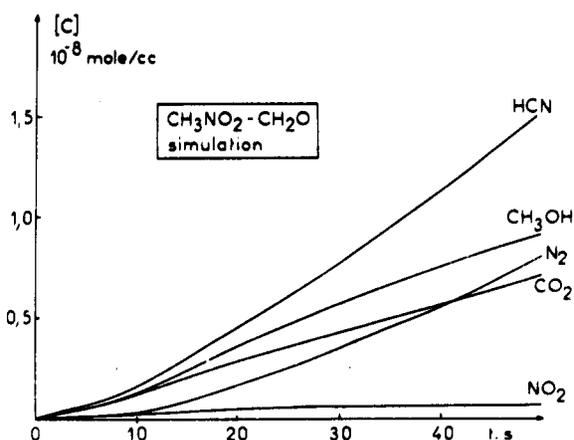
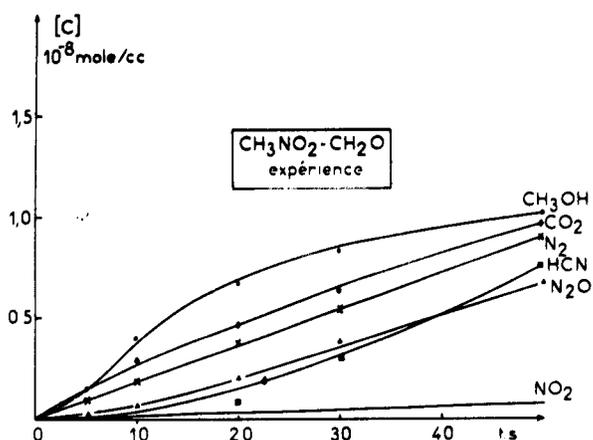
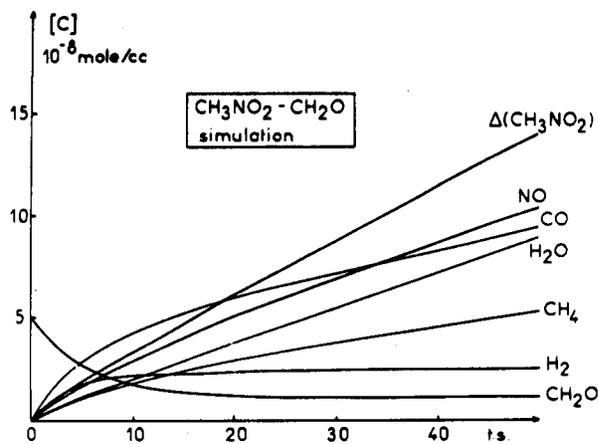
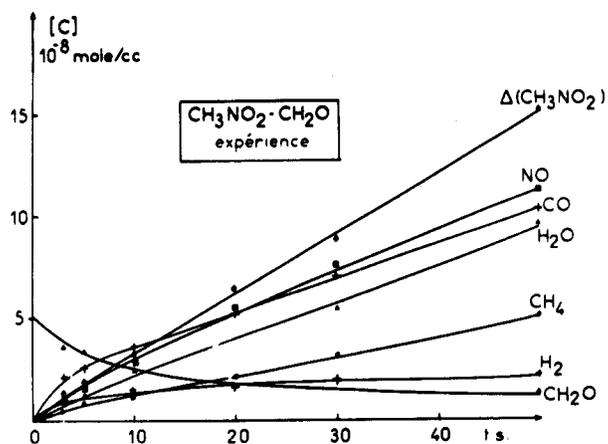


FIGURE 6.4. Courbes expérimentales et simulées pour la pyrolyse du nitrométhane en présence de formaldéhyde.

Le mécanisme simulé correspond aux 26 réactions sélectionnées au § 5.3.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 427^\circ\text{C.}$$



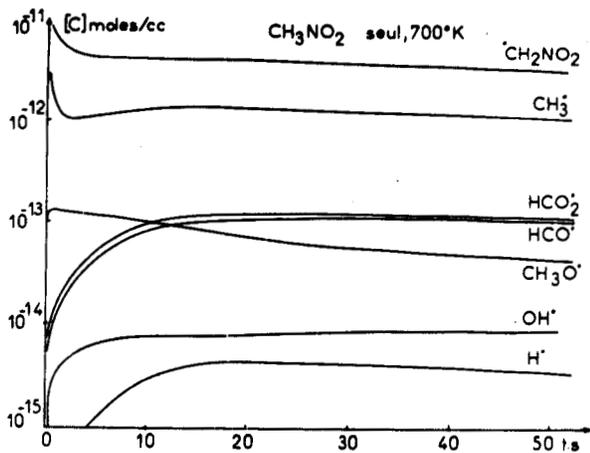


FIGURE 6.5.

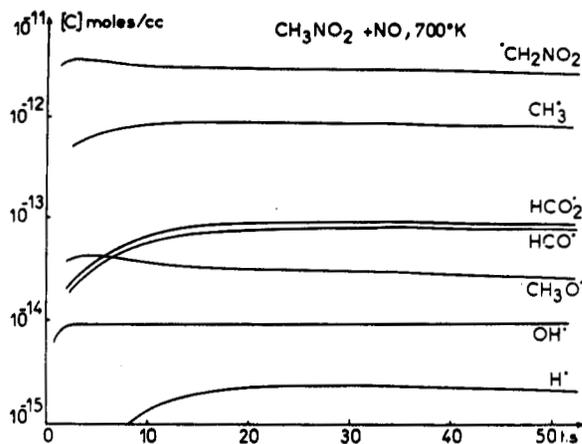


FIGURE 6.6.

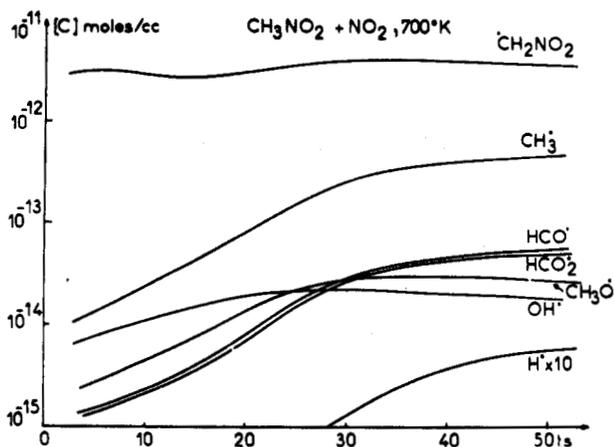


FIGURE 6.7.

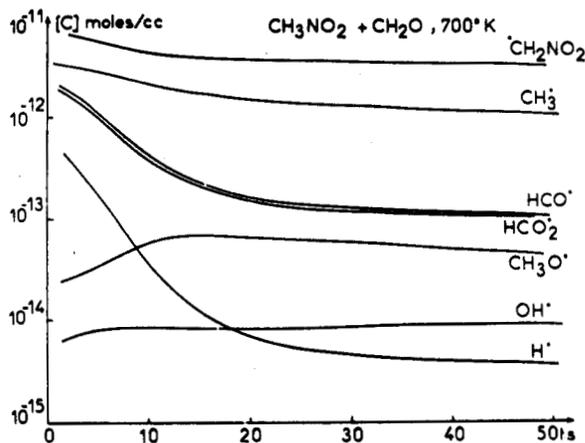


FIGURE 6.8.

Calculs des profils des concentrations radicales lors de la pyrolyse du nitrométhane seul ou en présence d'additifs à 427°C.

Fig. 6.5. :  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6}$  moles/cc.

Fig. 6.6. :  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6}$  moles/cc.,

$(\text{NO})^\circ = 13 \cdot 10^{-8}$  " "

Fig. 6.7. :  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6}$  " "

$(\text{NO}_2)^\circ = 16 \cdot 10^{-8}$  " "

Fig. 6.8. :  $(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6}$  " "

$(\text{CH}_2\text{O})^\circ = 5 \cdot 10^{-8}$  " "



### 6.2.1.-COMPARAISON DES CALCULS ET DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les figures 6.1. à 6.4. montrent qu'un mécanisme unique et un seul jeu de constantes cinétiques peuvent donner des résultats en bon accord avec les courbes expérimentales à la fois pour la décomposition du nitrométhane seul et en présence des trois additifs  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Les écarts les plus notables par rapport aux faits expérimentaux ne concernent que les produits mineurs de la réaction, c'est à dire ceux dont la concentration est relativement faible. Le formol, par exemple, atteint dans les quatre simulations une concentration stationnaire un peu plus faible que les quantités que nous avons dosées, et le cyanure d'hydrogène a une concentration calculée un peu trop réduite dans le cas de la simulation des additions de formol.

### 6.2.2.-EVOLUTION DES ESPECES INSTABLES.

Examinons tout d'abord l'évolution des trois composés azotés moléculaires  $\text{HNO}$ ,  $\text{HNO}_2$ , et  $\text{HNO}_3$  que nous n'avons pas pu déceler au cours de nos expériences, sauf en ce qui concerne  $\text{HNO}_3$  lors des additions de dioxyde d'azote; On constate que leurs concentrations sont toujours inférieures à  $10^{-9}$  mole/cc., à l'exception de l'acide nitrique au cours de la nitration du nitrométhane, et que par conséquent il ne peut y avoir de modification sensible des bilans atomiques. L'allure de la variation de leurs concentrations est la même pour toutes les simulations, les courbes calculées montrant une augmentation lente vers une valeur stationnaire dans tous les cas sauf lors des additions de  $\text{NO}_2$  où  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  voient leurs concentrations passer par un maximum. Dans tous les cas, l'acide nitrique a la concentration la plus élevée, le nitroxyde  $\text{HNO}$  celle la moins forte, le rapport  $(\text{HNO}_3)/(\text{HNO})$  variant entre dix et cent.

Les évolutions radicalaires sont représentées sur les figures 6.5. à 6.8.

#### 6.2.2.1. Décomposition du nitrométhane seul, (figure 6.5.).

Les radicaux les moins réactifs, c'est à dire dont la vitesse de disparition est la plus faible sont les radicaux  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  et  $\text{CH}_3$ , la concentration de ces derniers ayant la particularité de passer par deux maxima en fonction du temps, le premier étant atteint très rapidement.

Seuls parmi les autres espèces labiles, les radicaux méthoxyles ont une concentration maximale très tôt, leur consommation rapide résultant de

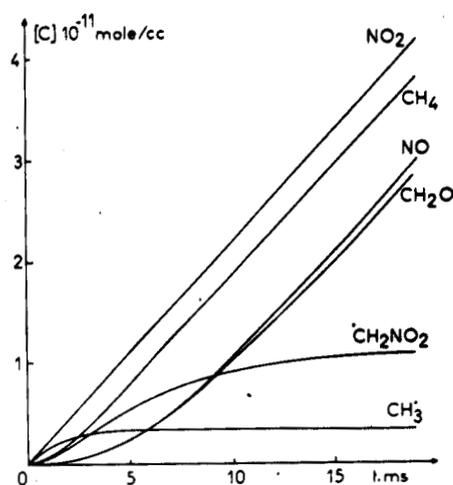


FIGURE 6.9. Evolutions calculées des concentrations des principales espèces chimiques au cours de la décomposition du nitrométhane seul dans les premiers instants de la réaction.

Les calculs sont effectués sans l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}, 427^\circ\text{C.}$$

leur réactivité élevée principalement avec le monoxyde d'azote.

$\text{HCO}$ ,  $\text{HCO}_2$  et  $\text{H}$  présentent tous trois une croissance relativement lente et leur concentration passe par un maximum peu marqué après 25 secondes de réaction ; quand aux radicaux hydroxyles, si leur vitesse de formation est nettement ralentie après quelques secondes, ils n'ont pas encore atteint leur concentration maximale après 50 secondes de réaction.

#### 6.2.2.2. Influence d'additions de monoxyde d'azote, (figure 6.6.).

La faible amplitude des perturbations causées par l'addition de monoxyde d'azote sur l'évolution des produits moléculaires laissait présager une modification peu importante des concentrations radicalaires. Les espèces les plus touchées sont les radicaux méthoxyles et méthyles, surtout pour des taux d'avancement de réaction très réduits.

#### 6.2.2.3. Influence d'additions de dioxyde d'azote, (figure 6.7.).

A l'exception des radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ , les cinq autres espèces instables ont des concentrations initialement réduites d'un facteur voisin de cent. Lorsque le dioxyde d'azote est presque totalement consommé, la "remontée" de leurs concentrations est très spectaculaire et après 50 secondes, l'ordre de grandeur de leurs concentrations peut à nouveau être comparé à celui calculé avec le nitrométhane pur.

On remarquera la périodicité dans l'évolution de l'espèce  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  à l'origine de la forme inhabituelle de la courbe  $(\text{CH}_2\text{O}) = f(t)$ .

#### 6.2.2.4. Influence d'additions de formaldéhyde, (figure 6.8.).

L'effet est ici l'inverse de celui observé précédemment avec le dioxyde d'azote, puisqu'il se produit une augmentation initiale plus ou moins marquée de toutes les espèces radicalaires, à l'exception de  $\text{CH}_3\text{O}$ , ce qui peut s'expliquer en considérant la réduction de la vitesse du processus de formation des radicaux méthoxyles,  $\text{S}_3$ , résultant de la consommation du dioxyde d'azote par l'étape  $\text{S}_{25}$ .

### 6.2.3.-L'ETABLISSEMENT DE L'ETAT QUASI STATIONNAIRE.

La figure 6.9. montre l'évolution des produits et des radicaux pour des temps de réaction extrêmement courts, ces calculs ayant été effectués sans l'aide de l'hypothèse simplificatrice de l'état quasi-stationnaire.

Comme nous l'avions déduit de nos calculs approximatifs (§6.1.1.) les quatre produits primaires de la réaction sont  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{CH}_2\text{O}$ , l'écart

assez faible entre les concentrations "rigoureuses" obtenues à l'aide de l'ordinateur et nos calculs approchés justifiant par conséquent notre choix des valeurs "initiales".

### 6.3.-SIMULATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.LIMITE D'EXPLOSION.

L'étude et la simulation de phénomènes chimiques conduisant à une explosion sont des problèmes que nous avons abordés dans des travaux publiés il y a quelques années (19 à 22).L'expérience acquise alors à l'aide d'un schéma très simple nous a certainement facilité la tâche dès l'instant où il a s'agit de transposer à un mécanisme réel.

Il nous semble utile de rappeler les résultats obtenus antérieurement avant d'exposer les problèmes rencontrés au cours de l'exploitation du schéma de décomposition du nitrométhane.

#### 6.3.1.-SIMULATION D'EXPLOSIONS A L'AIDE D'UN MECANISME SIMPLIFIE.

Une explosion résulte de l'emballlement d'une réaction provoqué par un dédéquilibre entre la chaleur dégagée au sein du milieu réactionnel et celle cédée au milieu extérieur.Ce phénomène est régi par l'équation générale suivante:

$$\Lambda \cdot \nabla^2 T - C_v \cdot (dT/dt) = dQ/dt(x,y,z,T,t) \quad (6.II.)$$

où  $\Lambda$  = conductivité thermique des réactifs,

$C_v$  = capacité calorifique du milieu

$dQ/dt(x,y,z,T,t)$  = vitesse de dégagement de chaleur en un point donné  $(x,y,z)$  à la température  $T$  et à l'instant  $t$ ,

et  $\nabla^2$  = opérateur Laplacien.

La relation 6.II. se simplifie et elle peut alors être résolue, en faisant l'hypothèse soit d'une répartition homogène de la température (SEMENOV, 23) soit d'un gradient de température nul à travers les parois (FRANK-KAMENETSKY, 24).La simplification de SEMENOV présente l'avantage de réduire l'équation 6.II. à l'égalité :

$$dT/dt = (V/C_v) \cdot dQ/dt - (U \cdot S/C_v) \cdot (T - T_0) \quad (6.III.)$$

$S$  étant la surface du réacteur, $U$  un coefficient global d'échange de chaleur et  $V$  le volume du système réactionnel.Cette équation étant beaucoup plus simple que l'expression 6.II., nous avons adopté l'hypothèse de SEMENOV dans la suite de nos calculs.

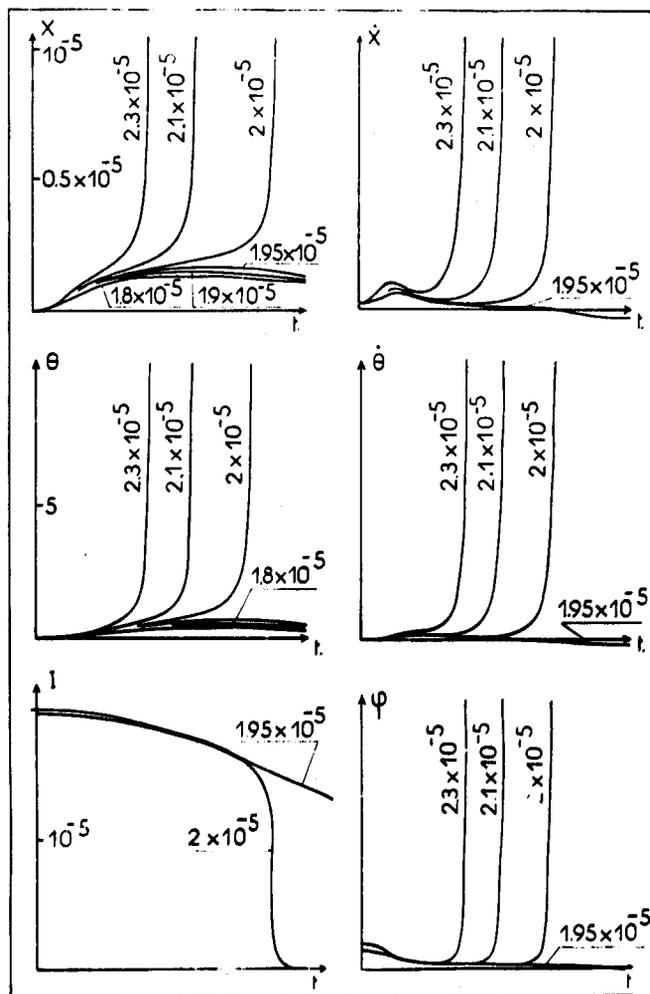


FIGURE 6.10. Passage de la réaction lente à l'explosion lors des simulations d'un mécanisme en chaînes ramifiées très simplifié.

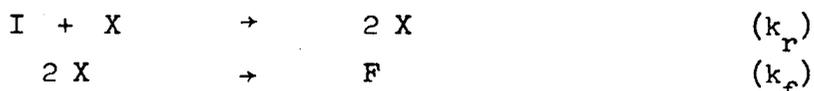
I = réactif initial,

X = centre actif,

$\theta$  = température réduite,

$\varphi$  = facteur de ramification.

Les modèles simples d'ordres 1 et 2 ayant déjà été étudiés, nous avons envisagé un système en chaînes ramifiées :



pour lequel la réaction d'initiation est remplacée par un apport initial ( $X_0$ ) de centres actifs X, I et F représentant respectivement les produits initiaux et finaux .

Le système d'équations à résoudre est alors le suivant:

$$\begin{aligned} d(I)/dt &= - A_r \exp(-E_r/RT) \cdot (I) \cdot (X) \\ d(X)/dt &= A_r \exp(-E_r/RT) \cdot (I) \cdot (X) - 2 k_f \cdot (X)^2 \\ dT/dt &= Q_f \cdot k_f \cdot (X) \cdot (X) \cdot V/C_v - (U \cdot S/C_v) \cdot (T - T_0), \end{aligned}$$

si l'on considère que seule l'étape de ramification possède une énergie d'activation notable  $E_r$  et que seule l'étape de rupture est exothermique ( $\Delta H_f = - Q_f$ ),  $A_r$  représentant le facteur préexponentiel de la constante de vitesse  $k_r$  .

L'évolution calculée reportée sur la figure 6.10. est caractéristique d'une réaction explosive. Cette étude nous a ainsi permis de mettre en évidence l'influence de la consommation du réactif initial sur les conditions critiques d'explosion et sur les limites. C'est ainsi que l'élévation de température critique que SEMENOV avait évaluée à  $RT_0^2/E$  dans le cas d'une réaction simple, s'avère être diminuée de moitié lorsque le processus est en chaînes ramifiées, ce résultat pouvant être retrouvé analytiquement (22).

On peut également rappeler que l'introduction d'une réaction de rupture supplémentaire d'énergie d'activation supérieure à  $E_r$  a permis de simuler des explosions périodiques présentant un très grand nombre d'analogies avec les flammes froides des hydrocarbures (19,20,21).

### 6.3.2.-MISE EN EQUATIONS DANS LE CAS DE LA DECOMPOSITION DU NITROMETHANE .

Le système d'équations différentielles résolu au paragraphe 6.2. va se trouver modifié de la façon suivante :

- par la suppression de quelques étapes indispensables uniquement en présence d'additifs et l'introduction de nouvelles réactions, négligées à 700°K, importantes pour des taux d'avancement de réaction assez grands.

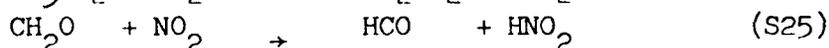
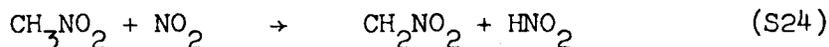
- par la nécessité de mettre toutes les constantes cinétiques sous la forme  $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$  .

- par la présence d'une équation différentielle  $dT/dt$ , de la forme de la relation 6.III., nécessitant la connaissance des chaleurs de réaction de chaque étape, de la capacité calorifique du système et du coefficient de

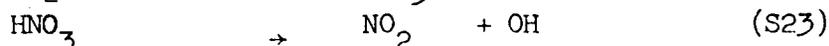
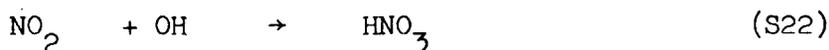
perte de chaleur aux parois.

### 6.3.2.1. Modifications du schéma réactionnel.

Lors de la pyrolyse du nitrométhane seul, nos calculs à 700°K montrent qu'un certain nombre de réactions élémentaires n'apportent qu'une contribution insignifiante à la vitesse globale de la réaction. Ce sont les réactions directes du dioxyde d'azote sur des produits moléculaires,



la formation et la décomposition de l'acide nitrique,

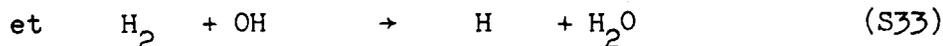
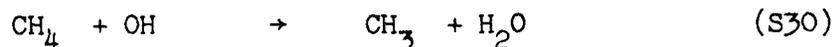
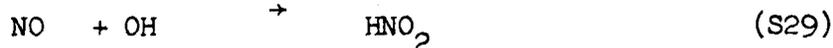
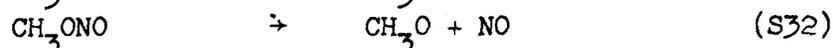
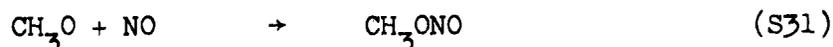
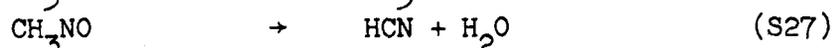
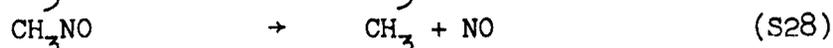
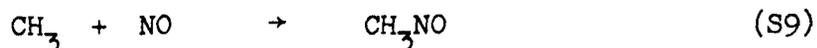


et la disparition de l'acide nitreux résultant de l'attaque des radicaux



Les simulations prévues ne s'intéresseront qu'à la décomposition du nitrométhane en l'absence d'additifs; il nous semble donc plausible de simplifier notre schéma en ne tenant pas compte de ces cinq étapes.

Par contre, l'avancement réduit du taux de réaction avait permis jusqu'à présent de ne pas faire intervenir la consommation de certaines molécules et de négliger l'influence de certains équilibres rapides. Au cours d'une étude de la décomposition du nitrométhane jusqu'à des taux d'avancement de la réaction beaucoup plus conséquents, il est maintenant nécessaire de tenir compte des processus suivants:



Les constantes de vitesse de ces réactions élémentaires étant connues avec une précision relativement satisfaisante, la simulation pourra s'effectuer avec les valeurs citées au chapitre précédent.

Le schéma réactionnel ainsi simplifié comprend 27 étapes élémentaires (tableau 6.4 ).

TABLEAU 6.4. Mécanisme réactionnel rendant compte de l'influence de la température sur la décomposition de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , et grandeurs cinétiques et thermodynamiques associées à chaque étape.

				A	E, kcal/mole	$\Delta H$ , kcal/mole
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	S1	$6,62 \cdot 10^{14}$	57	60,1
$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	S2	$5 \cdot 10^{11}$	0	-60,1
$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	S3	$10^{12}$	0	-17,1
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4$	S4	$2,4 \cdot 10^{11}$	9	-8
$\text{HNO}_2$	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{OH}$	S5	$4,6 \cdot 10^{14}$	45	49,3
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	S6	$2,1 \cdot 10^{12}$	5	-23,3
$\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	S7	$10^{13}$	36	-30
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	S8	$4,3 \cdot 10^{13}$	3	-32
$\text{CH}_3 + \text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NO}$	S9	$4 \cdot 10^{12}$	0	-39,9
$\text{HCO} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2 + \text{CO}$	S10	$10^{13}$	0	-61,6
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	S11	$1,3 \cdot 10^{12}$	9	-7,6
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	S12	$10^{11}$	0	-27,3
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	S13	$5 \cdot 10^{12}$	0	-56,1
$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NO}_2$	S14	$10^{12}$	0	-17,7
$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HCO}$	S15	$2,5 \cdot 10^{13}$	10	-8,9
$\text{HCO} + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HCO}_2 + \text{NO}$	S17	$3,1 \cdot 10^{13}$	4	-31,3
$\text{HCO}_2 + \text{NO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2 + \text{CO}_2$	S18	$3,5 \cdot 10^{13}$	4	-84,2
$2 \text{HNO}$	$\rightarrow$	$2 \text{OH} + \text{N}_2$	S19	$8 \cdot 10^{11}$	0	-28,8
$\text{HCO} + \text{M}$	$\rightarrow$	$\text{CO} + \text{H} + \text{M}$	S20	$7,2 \cdot 10^{13}$	15	16,7
$\text{NO}_2 + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{OH}$	S21	$1,2 \cdot 10^{14}$	0	-29
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2$	S26	$7,5 \cdot 10^{12}$	10	-8,2
$\text{CH}_3\text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	S27	$2 \cdot 10^{-1}$	0	-41,5
$\text{CH}_3\text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{NO}$	S28	$7 \cdot 10^{13}$	38	39,9
$\text{NO} + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2$	S29	$2 \cdot 10^{13}$	3,5	-49,3
$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	S30	$2 \cdot 10^{11}$	0	-9,9
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{ONO}$	S31	$10^{13}$	0	-40,7
$\text{CH}_3\text{ONO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	S32	$0,8 \cdot 10^{13}$	36	40,7
$\text{H}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}$	S33	$10^{12}$	0	-15

Les  $\Delta H^\circ$  des réactions élémentaires à 700°K ont été assimilées aux  $\Delta H^\circ$  à 300°K, du fait des variations assez faibles des différences des capacités calorifiques des produits et des réactifs en fonction de la température.



### 6.3.2.2. Détermination des chaleurs de réaction.

On trouve dans la littérature les valeurs des enthalpies de formation  $\Delta H_f^\circ$  de la plupart des espèces chimiques intervenant dans le mécanisme réactionnel proposé, à l'exception de celles concernant le radical nitrométhyle  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ . (26, 27).

Nous avons estimé  $\Delta H_{f,\text{CH}_2\text{NO}_2}^\circ$  en considérant que les écarts existant entre les valeurs des chaleurs de formation des molécules XH et des radicaux X, similaires à  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ , varient assez peu avec la nature de X. On voit, d'après les données du tableau 6.5. que cet écart se situe entre 38 et 47 kcal/mole, et que dans ce cas, l'enthalpie de formation du nitrométhane étant -17,9 kcal/mole, on peut estimer celle du radical nitrométhyle à 26 kcal/mole.

TABLEAU 6.5. Enthalpies de formation à 300°K des molécules XH et des radicaux X. (kcal/moles). d'après 26 et 27.

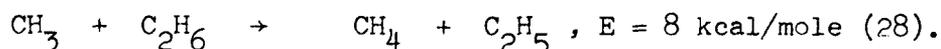
X	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2\text{COCH}_3$
$\Delta H_{f,\text{XH}}^\circ$	-17,9	-20,2	-5,5	21	-44	-51,7
$\Delta H_{f,\text{X}}^\circ$	34,3	26,5	33,5	59	-2	-6
$\Delta H_{f,\text{X}}^\circ - \Delta H_{f,\text{XH}}^\circ$	52	46,7	39	38	42	46

On peut alors associer une enthalpie de réaction à chaque étape du mécanisme; les valeurs utilisées au cours des simulations sont rassemblées dans le tableau 6.4.

### 6.3.2.3. Constantes de vitesse et énergies d'activation.

La majorité des énergies d'activation des réactions radicalaires faisant intervenir les oxydes d'azote sont faibles ou négligeables (voir tableau 6.4.). Nous avons considéré qu'il en était de même pour la molécule  $\text{HNO}_2$  même lors d'une réaction avec un radical aussi peu réactif que le radical nitrométhyle.

L'énergie d'activation de la réaction entre les radicaux méthyles et le nitrométhane vaut 9 kcal/mole, soit une valeur voisine de l'énergie d'activation associée à l'attaque d'une molécule d'éthane par un radical méthyle



En raisonnant par analogie, on peut considérer que l'énergie d'activation du processus :



celle de la réaction  $C_2H_6 + R \rightarrow C_2H_5 + RH$ . On obtient alors les valeurs suivantes pour les énergies d'activation (en kcal/mole) :

R =	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub> O	H
réaction avec C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	E = 8	E = 3,5-5,5	E = 7,1	E = 10
réaction avec CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	E = 9	E = 5*	E = 9*	E = 10*

les valeurs marquées d'un astérisque étant des valeurs estimées.

La vitesse des décompositions unimoléculaires est particulièrement sensible aux variations de la température : Endothermiques, ces réactions ont pour énergies d'activation des valeurs voisines, quoique souvent légèrement inférieures, de la variation d'enthalpie associée à la transformation, comme on peut le constater sur le tableau ci-dessous :

Réaction	Energie d'activation proposée dans la littérature.	ΔH
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> (S1)	42 à 60, les valeurs les plus probables étant 53 ou 57.	60,1
HNO <sub>2</sub> → NO + OH (S5)	45	49,3
CH <sub>3</sub> NO → CH <sub>3</sub> + NO (S28)	40	39,9
CH <sub>3</sub> ONO → CH <sub>3</sub> O + NO (S32)	30, 34, 36 et 41	40,7
HCO → CO + H (S20)	8, 15, 15, et 24	16,7

Une explication de la faiblesse des énergies d'activation par rapport aux ΔH de la réaction est donnée par les théories modernes de la cinétique des réactions monomoléculaires :

D'après KASSEL, RICE et RAMBERGER (29), l'énergie d'activation apparente d'une transformation,  $E_a$ , évolue avec la température selon la loi

$E_a = E_c - (s-1).RT$ ,  $E_c$  correspondant à l'énergie d'activation de la réaction à haute pression et  $s$  étant le nombre d'oscillateurs de la molécule. L'énergie  $E_c$  correspond en fait à l'énergie de dissociation de la molécule, et l'énergie d'activation apparente lui est donc inférieure.

TROE (30) donne une relation un peu différente,

$E_a = E_c - (s-1/2).RT$ , qu'il applique à la décomposition du nitrométhane dans un tube à chocs (31), expliquant ainsi la faible valeur de l'énergie d'activation (42 kcal/mole) observée à basse pression vers 1400 °K. Le calcul de  $s$  étant particulièrement délicat, et la correction apportée relativement faible, les énergies d'activation de ces étapes ont été considérées comme inférieures de quelques kcal/moles à l'enthalpie de la réaction.

Etant donnée la controverse à propos de la valeur de  $E_{S1}$ , ou plus exactement de l'énergie de la liaison C-N dans le nitrométhane (voir §3.1.5.), des simulations seront tentées avec  $E_{S1} = 53$  puis  $57$  kcal/mole, les facteurs préexponentiels étant ajustés de sorte que  $k_{S1}$  soit égale à  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $700^\circ\text{K}$ .

Le réarrangement des radicaux nitrométhyles en formol et en monoxyde d'azote est exothermique; il n'est donc pas possible de déduire l'énergie d'activation de la réaction S7 à partir de considérations analogues à celles qui précèdent.

Si l'on admet que le facteur préexponentiel de cette réaction du premier ordre a la valeur prévisible d'après la théorie du complexe activé  $K.T/h$ , où  $K$  est la constante de BOLTZMANN et  $h$  est la constante de PLANCK, on obtient  $A_{S7} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  d'où l'on déduit, connaissant  $k_{S7}$  à partir des simulations du paragraphe 6.2. à  $700^\circ\text{K}$ ,  $E_{S7} = 36$  kcal/mole. Cette valeur relativement élevée semble compatible avec la difficulté de réarrangement de ce radical. Etant donnée la grande imprécision sur l'estimation des paramètres cinétiques de cette réaction, plusieurs valeurs de  $A_{S7}$  seront testées au cours des simulations.

Enfin, la simulation de la formation du cyanure d'hydrogène n'a donné lieu à un accord entre l'expérience et les calculs, qu'à la condition d'admettre pour  $k_{S27}$  une valeur inférieure à la constante de vitesse de la réaction  $\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{N-OH}$ , et une quasi indépendance de  $k_{S27}$  vis à vis de la température. Cela provient sans doute de ce que la transformation S27 n'est pas une étape élémentaire et de ce que nous n'avons pas tenu compte de la réactivité de HCN, ce qui ne se justifie qu'en première approximation.

#### 6.3.2.4. Variation de la température en fonction du temps.

La principale difficulté de la mise en équation de la variation de la température en fonction du temps est la détermination des deux termes  $A = V/C_v$  et  $B = (U.S)/C_v$  intervenant dans l'équation :

$$dT/dt = A.(\sum \Delta H_i \cdot v_i) - B.(T-T_0).$$

La détermination expérimentale du coefficient  $B$  ou du moins d'un ordre de grandeur relativement précis est possible à condition de disposer d'un enregistreur rapide. La méthode préconisée par GRAY (32) consiste à vaporiser dans le système réactionnel un composé inerte. En considérant que le refroidissement inhérent à la vaporisation s'effectue de manière pratiquement adiabatique, l'équation régissant la remontée de la température est :

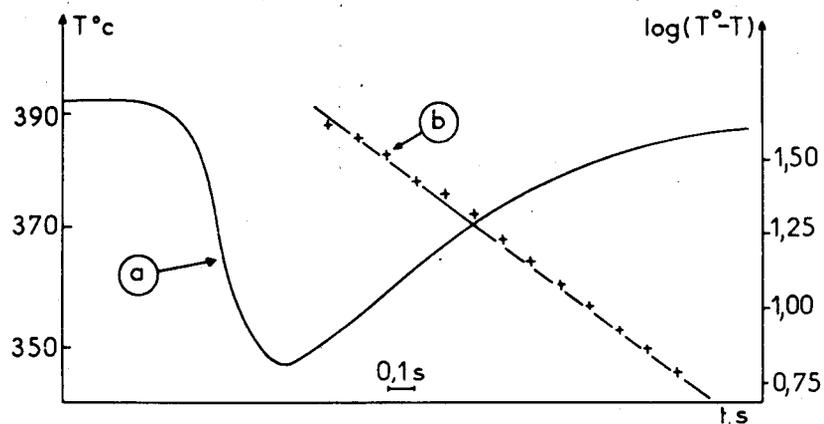


FIGURE 6.11. Détermination expérimentale du coefficient de perte de chaleur aux parois. a)  $T = f(t)$ , b) courbe  $\text{Log}(T - T^\circ) = f(t)$ .

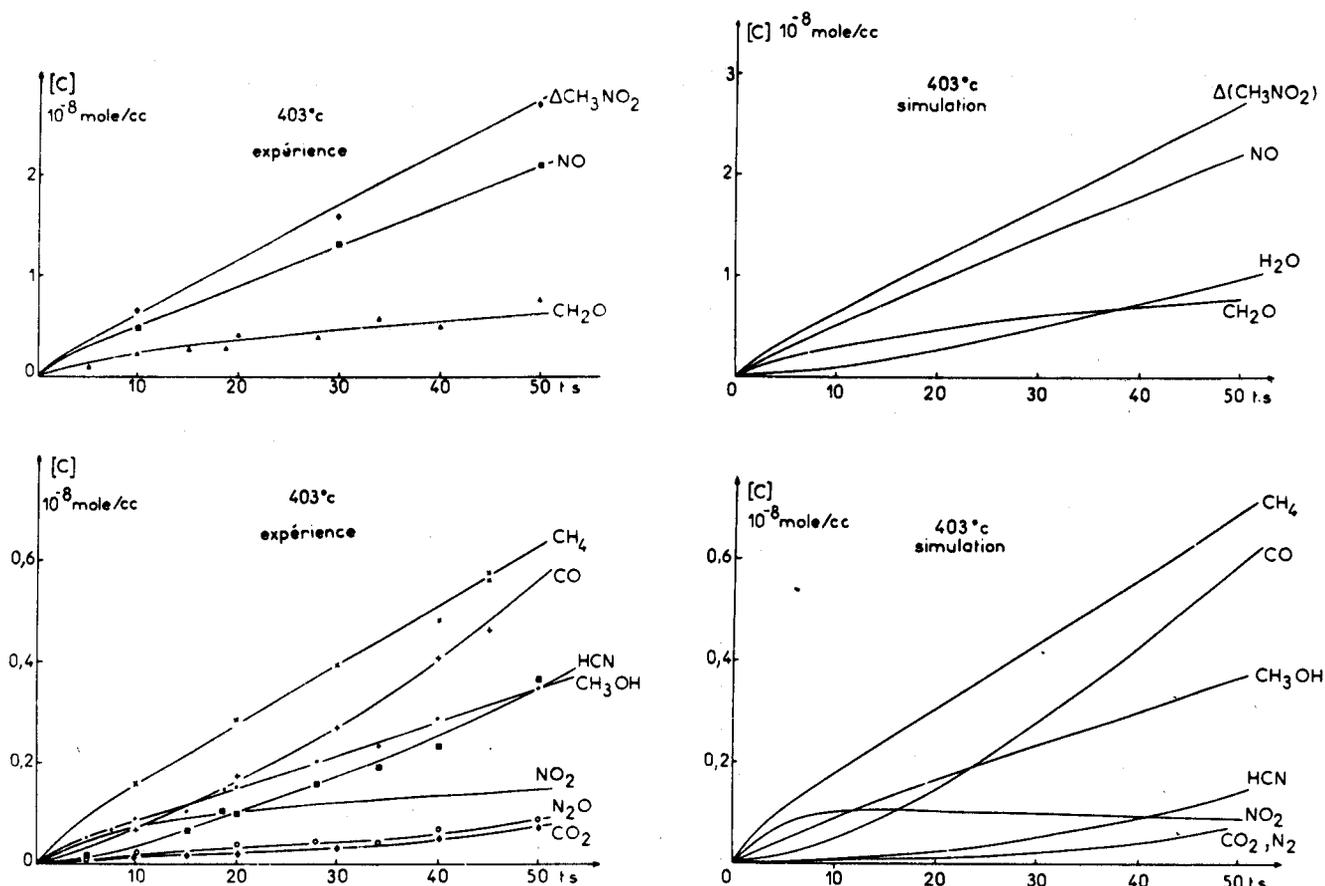


FIGURE 6.12. Evolutions expérimentales et simulées des concentrations des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane à 403°C.

Le schéma réactionnel est celui du tableau 6.4.

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



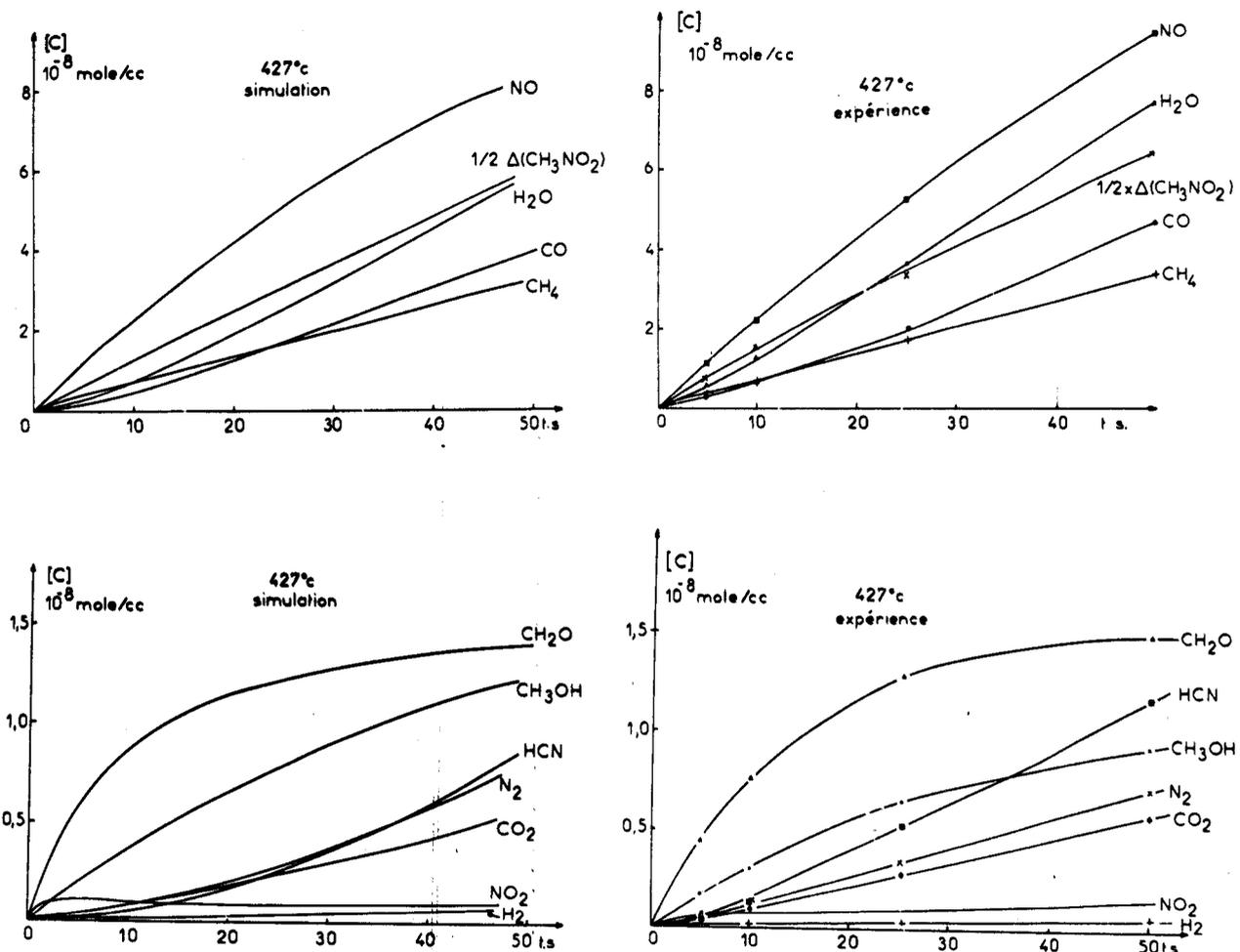


FIGURE 6.13. Evolutions expérimentales et simulées des concentrations des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane à 427°C.

Le schéma réactionnel simulé est celui du tableau 6.4.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}$$



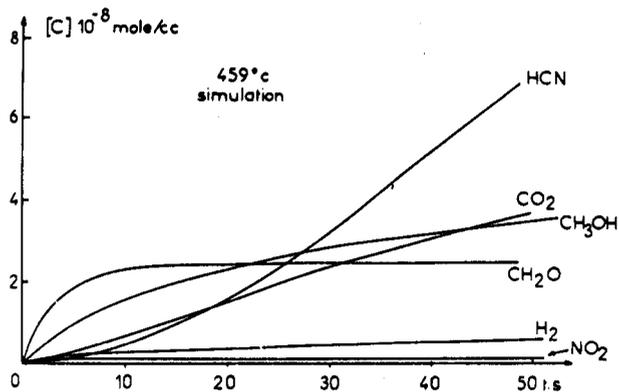
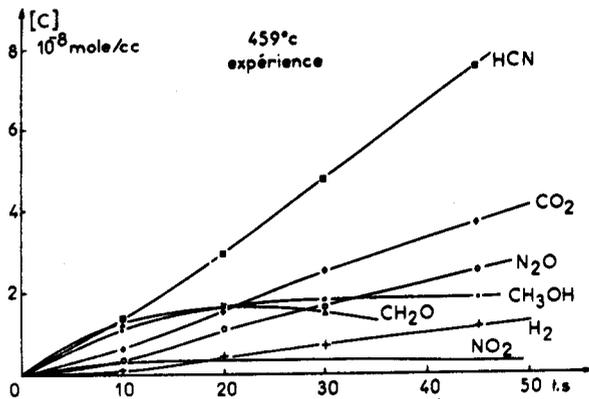
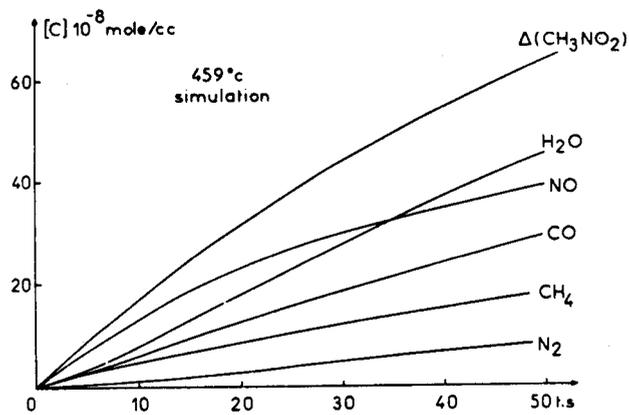
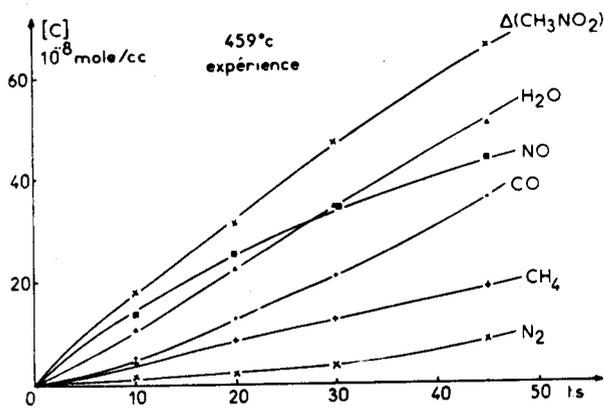


FIGURE 6.14. Evolutions expérimentales et simulées des concentrations des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane à 459°C.

Le schéma réactionnel simulé est celui du tableau 6.4.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}$$



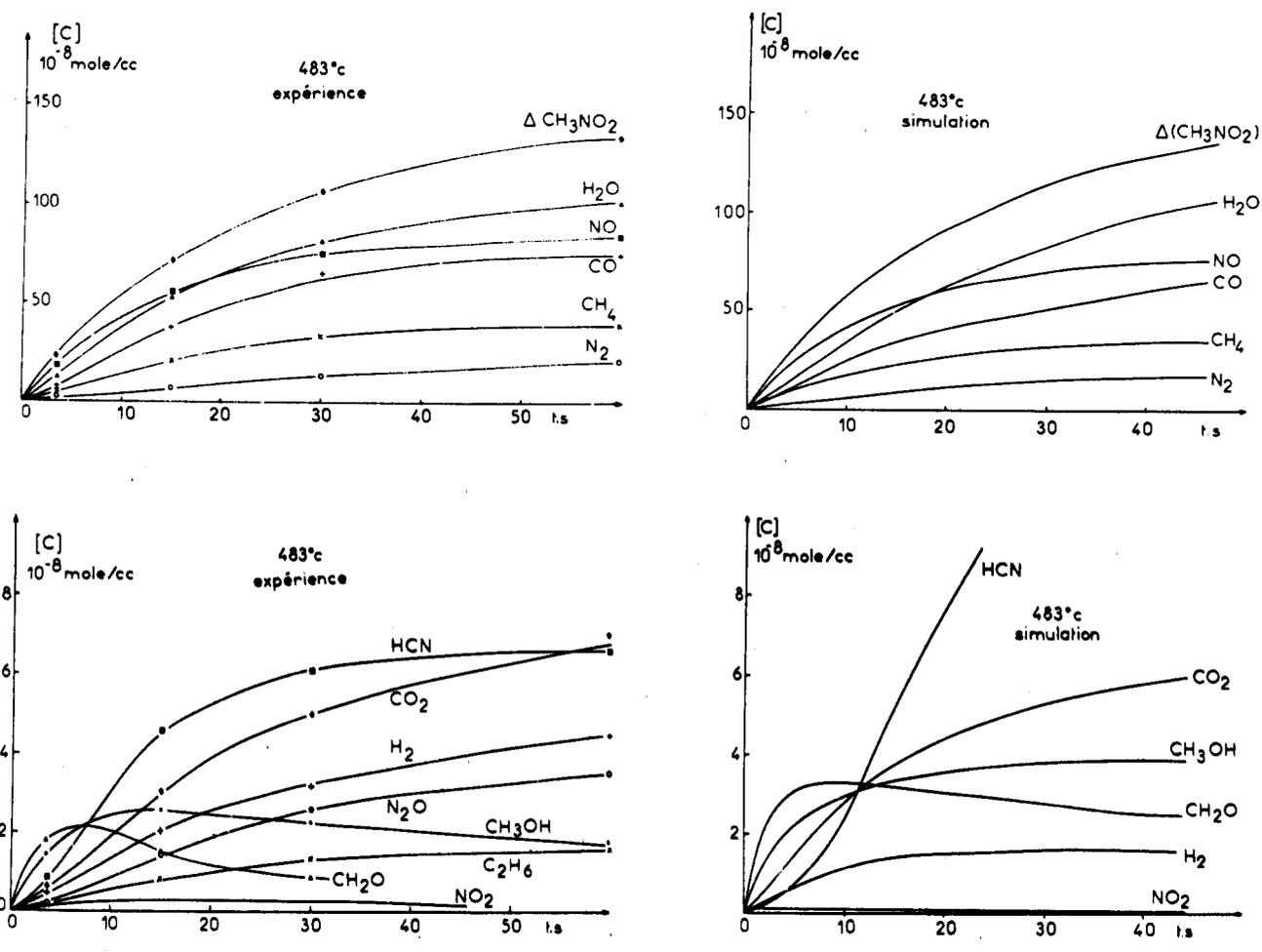


FIGURE 6.15. Evolutions expérimentales et simulées des concentrations des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane à 483°C.

Le schéma réactionnel simulé est celui du tableau 6.4.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}$$



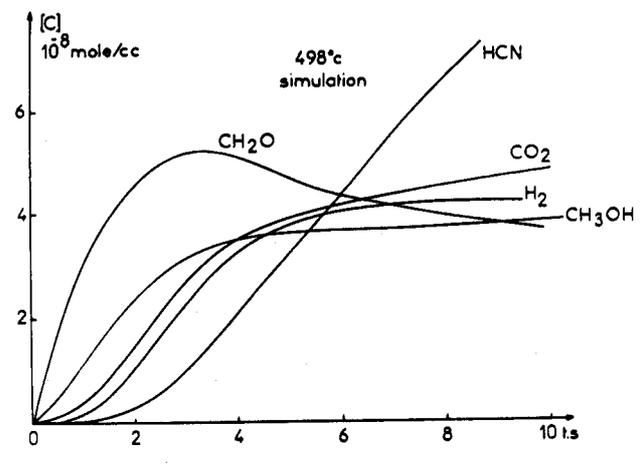
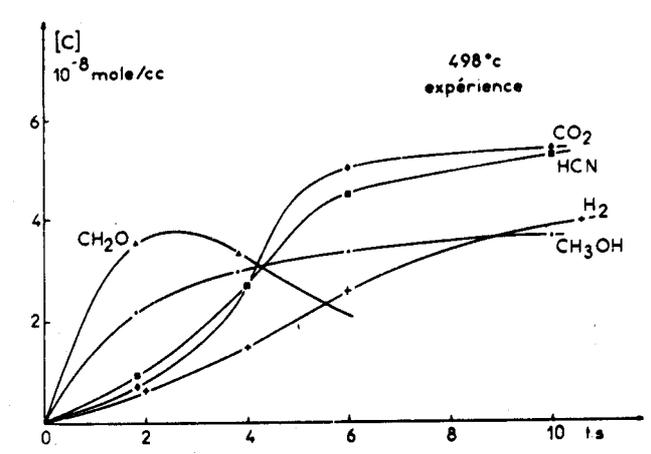
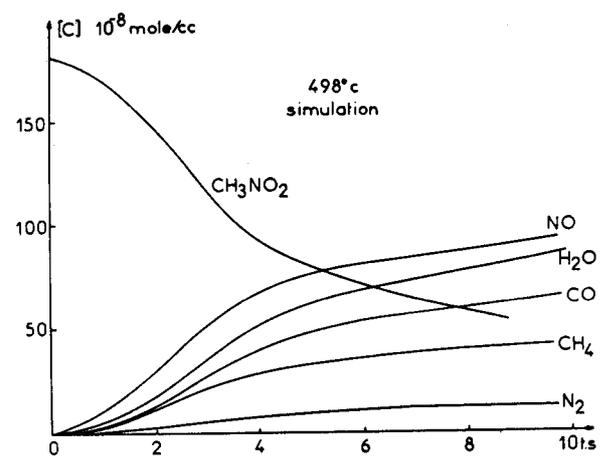
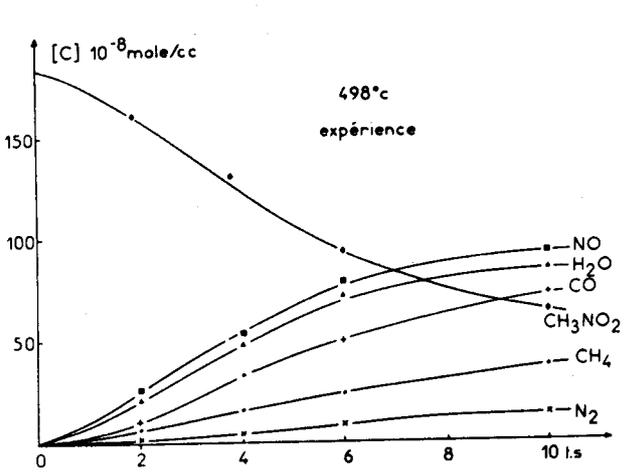


FIGURE 6.16. Evolutions expérimentales et simulées des concentrations des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane à 498°C.

Le mécanisme réactionnel simulé est celui du tableau 6.4.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc.}$$



$dT/dt = -B.(T-T_0)$  , qui s'intègre facilement en :

$$\text{Log} (T - T_0) = - B.t + \text{Constante} .$$

La figure 6.11. montre l'effective linéarité de la variation du logarithme de  $(T - T_0)$  en fonction du temps au cours du réchauffement du milieu. L'expérience correspond à la vaporisation de nitrométhane à une température suffisamment faible ( $392^\circ\text{C}$ ) pour que sa décomposition soit très lente et que l'on puisse l'assimiler à un inerte.

La valeur mesurée  $B = 1,8 \text{ s.}^{-1}$  est un peu inférieure aux résultats de GRAY qui trouve entre 3 et  $6 \text{ s.}^{-1}$  pour un réacteur sphérique agité. Il est manifeste qu'il s'agit là d'une estimation par défaut, du fait de l'inertie thermique faible mais non nulle du microthermocouple et surtout de son emplacement à proximité de la paroi.

En ce qui concerne le terme A, le volume du réacteur étant bien connu, il ne reste qu'à déterminer la capacité calorifique  $C_v$  .

Initialement, elle vaut :

$$C_v^\circ = n_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ \cdot c_{v,\text{CH}_3\text{NO}_2} = 554 \cdot 10^{-6} \cdot 22 = 1,22 \text{ cal/}^\circ \text{ à } 700^\circ\text{K}.$$

Nos résultats analytiques nous permettent de retrouver la variation de  $C_v$  en fonction du temps puisque la littérature (26,27) fournit les valeurs des  $c_{v,X}$  des différents produits X formés. Cette variation est négligeable tant à  $700$  qu'à  $771^\circ\text{K}$ ,  $C_v$  passant respectivement de  $1,22$  à  $1,23 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  après 50 secondes de réaction , et de  $1,52$  à  $1,61 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  après 10 secondes à  $700$  et à  $771^\circ\text{K}$ .

La valeur de  $C_v$  utilisée lors des simulations pourra être parfois supérieure à cette prévision: la différence, relativement faible,  $\gamma$  peut être attribuée à la capacité calorifique de la surface interne du réacteur, et  $C_v$  s'exprime alors de la façon suivante :

$$C_v = \gamma + n_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ \cdot c_{v,\text{CH}_3\text{NO}_2}^\circ .$$

### 6.3.3.-RESULTATS ET DISCUSSION.

#### 6.3.3.1. Evolution de la réaction lente en fonction de la température.

Les résultats des simulation et les faits expérimentaux sont représentés sur les figures 6.12 à 6.16.

L'évolution des concentrations des produits majeurs est dans tous les cas en bon accord avec l'expérience, la seule différence notable concernant la vitesse globale de réaction à  $498^\circ\text{C}$  , au voisinage de la limite d'explosion

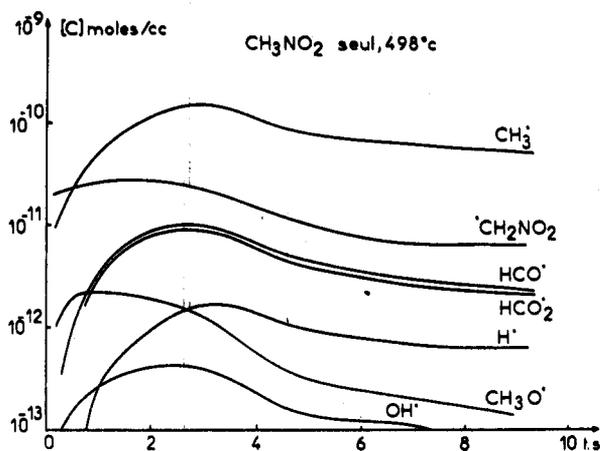
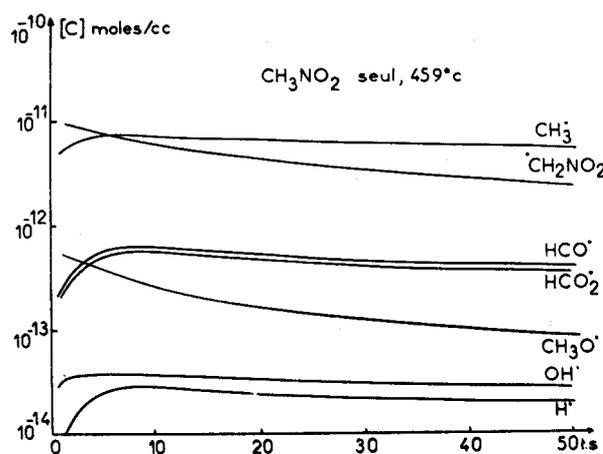
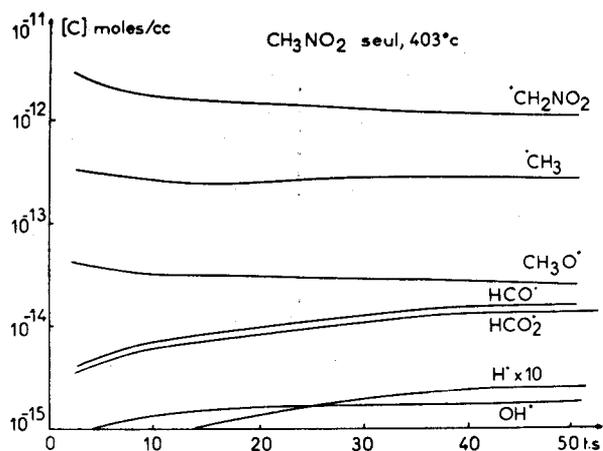


FIGURE 6.17. Profils des concentrations radicalaires calculés pour trois températures initiales différentes au cours de la pyrolyse du nitrométhane.

Le mécanisme simulé est celui du tableau

6.4.

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc. à } 403 \text{ et } 459^\circ\text{C}$$

$$(\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cc. à } 498^\circ\text{C.}$$



la simulation conduisant à une décomposition un peu plus rapide que l'expérience. Il faut toutefois remarquer qu'à cette température, les temps de réaction sont très faibles et qu'il faudrait tenir compte du refroidissement qui accompagne la vaporisation du nitrométhane.

En ce qui concerne les produits mineurs, la simulation est concluante pour des taux d'avancement de réaction inférieurs à 45%. Pour une consommation plus importante de nitrométhane, les divergences qui existent surtout en ce qui concerne HCN, H<sub>2</sub> et à un degré moindre CH<sub>3</sub>OH, sont dues selon toute vraisemblance à ce que le mécanisme proposé ne tient pas ou insuffisamment compte de la réactivité de ces trois molécules. Il est par exemple impossible que les courbes simulées de la concentration du méthanol en fonction du temps présentent un maximum en fonction du temps, puisqu'aucune réaction de consommation de CH<sub>3</sub>OH ne figure dans le schéma réactionnel.

La simulation fournit également les concentrations d'un certain nombre de produits moléculaires que nous n'avons pas décelé lors des analyses. Leurs concentrations sont toujours insuffisantes pour influencer sur les bilans atomiques, elles décroissent dans l'ordre suivant:



La figure 6.17. présente les évolutions des radicaux libres à trois températures différentes.

Si toutes les concentrations radicalaires augmentent avec la température, cette croissance n'est pas identique pour toutes les espèces chimiques. Cela est particulièrement sensible pour les radicaux méthyles qui deviennent largement majoritaires aux plus hautes températures et pour les atomes d'hydrogène dont l'augmentation est également spectaculaire. Au contraire les proportions relatives des radicaux nitrométhyles et méthoxyles sont de plus en plus réduites quand on approche de la limite d'explosion.

#### 6.3.3.2. Réaction explosive, limite d'explosion.

A 498°C, une augmentation minime de la concentration initiale du nitrométhane de 1,82 à  $1,87 \cdot 10^{-6}$  moles/cc. transforme la réaction lente en une explosion. La figure 6.18. montre qu'il en est de même pour la simulation. Il ne nous a malheureusement pas été possible de dépasser l'explosion, l'approximation de l'état stationnaire n'étant plus applicable dans les conditions de l'auto inflammation.

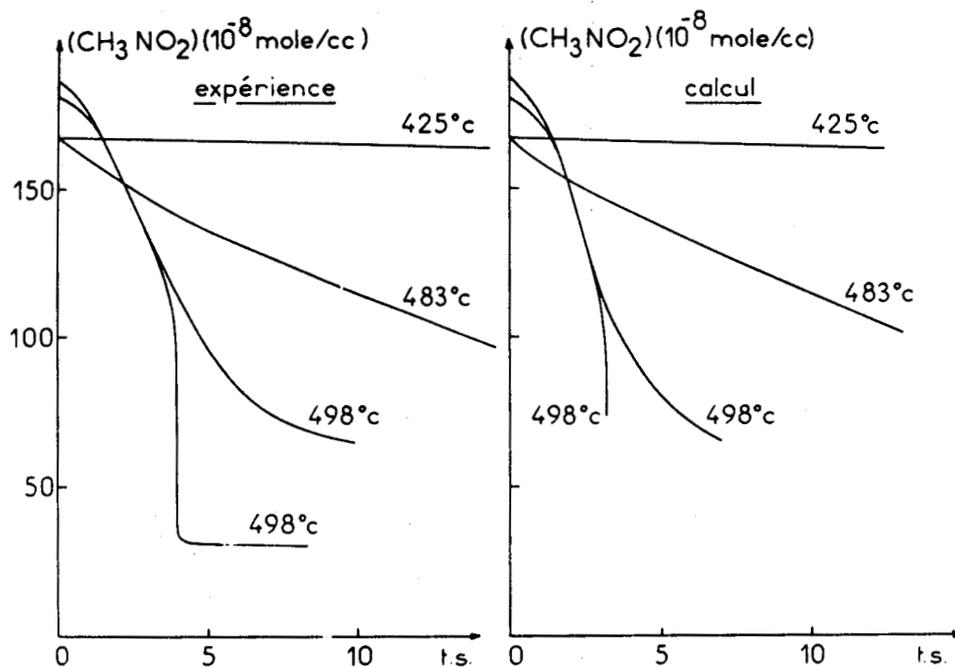


FIGURE 6.18.

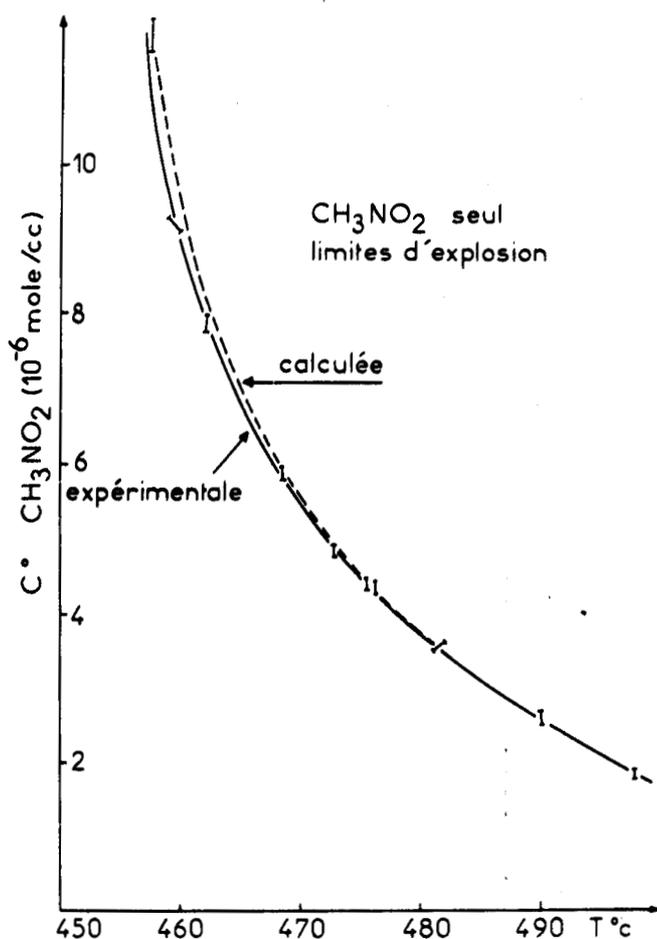


FIGURE 6.19.



L'introduction dans le schéma simulé (tableau 6.4.) des enthalpies de réaction permet de représenter la transition : réaction lente  $\rightarrow$  explosion. La confrontation macroscopique avec les faits expérimentaux est dans le cas de la consommation du nitrométhane (Fig. 6.18.) et dans celui de la limite d'explosion (Fig. 6.19.) assez bonne.

En opérant à différentes températures, il est possible de déterminer la concentration critique initiale correspondant à l'apparition du phénomène explosif et de tracer ainsi une limite d'explosion. On constatera sur la figure 6.19. qu'il y a presque coïncidence entre la limite calculée et la limite d'explosion expérimentale.

Le modèle cinétique que nous avons utilisé est donc bien représentatif de la plupart des faits expérimentaux. De là à conclure à l'unicité de la solution que nous avons proposée, il y a un pas que nous nous gardons de franchir; il est en effet probable qu'un jeu de constantes de vitesse différent de celui que nous avons employé conduise à une concordance au moins aussi bonne que celle que nous avons obtenue.

On peut cependant penser que l'ordre de grandeur des constantes cinétiques correspond aux valeurs choisies, et que les étapes élémentaires prépondérantes de la décomposition du nitrométhane figurent dans le schéma réactionnel simulé.

### 6.3.3.3. Influence de certains paramètres cinétiques sur la simulation.

Nous avons tout d'abord tenté d'améliorer la correspondance entre expérience et calcul au voisinage de la limite d'explosion à 498°C et d'obtenir un période d'induction un peu plus longue avant l'explosion. On obtient ce résultat en réduisant simultanément la sensibilité globale de la réaction vis à vis de la température en diminuant l'énergie d'activation  $E_{S1}$  et en intervenant sur plusieurs autres paramètres, A, B et  $k_{S7}$  (voir tableau 6.6.).

L'amélioration obtenue à 498°C s'accompagne malheureusement d'un ralentissement très net de la décomposition à 427°C et le bilan des simulations reste favorable au premier jeu de constantes.

Un autre essai, ne comportant pas cette fois de modification de  $k_{S7}$  n'est pas plus concluant, la représentativité du modèle n'étant pas améliorée. Les limites d'explosion étant pratiquement identiques dans les trois cas, il n'est donc toujours pas possible de trancher en faveur d'une énergie d'activation  $E_{S1}$  plus proche de 53 ou de 57 kcal/mole (figure 6.19).

Il est intéressant de remarquer enfin, que l'énergie d'activation globale déduite de ces limites en appliquant la relation de SEMENOV est dans tous les cas nettement inférieure à  $E_{S1}$  et même quasiment indépendante de ce paramètre, puisque suivant les cas on détermine 48 à 49 kcal/mole, soit une valeur assez proche des 45 kcal/mole déduites de la limite expérimentale.

TABLEAU 6.6. Influence de la variation de divers paramètres sur la simulation de la décomposition du nitrométhane à différentes températures.

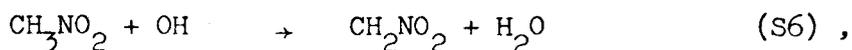
$k_{S1} =$	$6,62 \cdot 10^{14} \exp(-57/RT)$	$3,81 \cdot 10^{13} \exp(-53/RT)$	$3,81 \cdot 10^{13} \exp(-53/RT)$
$k_{S7} =$	$2,9 \cdot 10^{13} \exp(-36/RT)$	$2,9 \cdot 10^{13} \exp(-36/RT)$	$10^{13} \exp(-36/RT)$
$1/A =$	$5,5 \cdot 10^{-8} \text{ kcal/cc.}^\circ\text{C.}$	$5,5 \cdot 10^{-8} \text{ kcal/cc.}^\circ\text{C.}$	$4,0 \cdot 10^{-8} \text{ kcal/cc.}^\circ\text{C}$
$B =$	$5 \text{ s.}^{-1}$	$5 \text{ s.}^{-1}$	$6,5 \text{ s.}^{-1}$
771°K	** Limite d'explosion pour : $1,82 < (\text{CH}_3\text{NO}_2)^\circ < 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cc.}$		
	Explosion à 3,0 s. (CH <sub>2</sub> O) un peu trop forte (HCN) trop forte en fin de réaction.	Explosion à 3,0 s. (H <sub>2</sub> O), (NO), (CO) un peu trop faibles en fin de réaction. (H <sub>2</sub> O) très faible initialement. (CH <sub>2</sub> O) un peu trop forte	Explosion à 4,2 s. (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ), (H <sub>2</sub> O), (NO) (CO) trop faibles en fin de réaction. (HCN) trop faible.
756°K	(HCN) trop élevée (CH <sub>2</sub> O) un peu trop forte (H <sub>2</sub> ) un peu trop faible	(H <sub>2</sub> O) un peu trop faible (CH <sub>2</sub> O) un peu trop forte Réaction un peu lente.	Réaction trop lente. (H <sub>2</sub> O), (CO), (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) trop faibles. (CH <sub>3</sub> OH), (HCN) trop fortes
754°K	Limite d'explosion pour (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) <sup>o</sup> , en moles/cc.		
	$3,6 < 3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 < 3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 < 3,7 \cdot 10^{-6}$
	Limite expérimentale à $3,52 \cdot 10^{-6}$ .		
728°K	Limite d'explosion pour (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) <sup>o</sup> , en moles/cc.		
	$11,5 < 11,8 \cdot 10^{-6}$	$11,0 < 11,5 \cdot 10^{-6}$	$11,5 < 12,0 \cdot 10^{-6}$
700°K	Bon accord avec l'expérience. (H <sub>2</sub> O) un peu faible.  (CH <sub>3</sub> OH) un peu forte. (HCN) un peu faible.	Bon accord avec l'expérience. (H <sub>2</sub> O) un peu faible.  (CH <sub>3</sub> OH) un peu forte. (HCN) un peu faible.	Réaction trop lente. (H <sub>2</sub> O), (CH <sub>2</sub> O), (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) trop faibles. (CH <sub>3</sub> OH) trop forte. (HCN) un peu faible.

\* ) à 771°K pour (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>o</sup> =  $1,82 \cdot 10^{-6}$  moles/cc.

\*\* ) la limite d'explosion expérimentale correspond à ces deux valeurs.



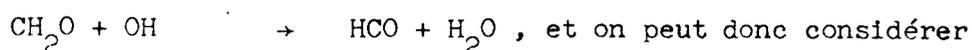
Une autre série d'essais a porté sur la vitesse de la réaction



$k_{\text{S6}}$  semblant relativement faible par rapport à  $k_{\text{S8}}$  et  $k_{\text{S30}}$  dans le jeu de valeurs utilisé dans la simulation.

Contrairement à ce qui semblait prévisible, la formation de l'eau est légèrement ralentie quand  $k_{\text{S6}}$  augmente. Cette perturbation de faible amplitude s'accompagne d'une augmentation beaucoup trop importante de la concentration du formol et d'une diminution trop forte de celle de l'hydrogène.

Si l'on désire conserver les ordres de grandeur expérimentaux, toute variation de  $k_{\text{S6}}$  doit s'accompagner d'une modification dans le même sens de la constante de vitesse de la réaction S8,



avoir obtenu grâce à la simulation une valeur correcte du rapport  $k_{\text{S6}}/k_{\text{S8}}$  entre 673 et 771°K .

#### 6.4. EXPLOITATION DES CALCULS POUR LA DETERMINATION DE CONSTANTES DE VITESSE DE REACTIONS NE FIGURANT PAS DANS LE SCHEMA SIMPLIFIE.

Les simulations permettent d'atteindre les concentrations radicalaires encore inaccessibles à l'expérimentateur.

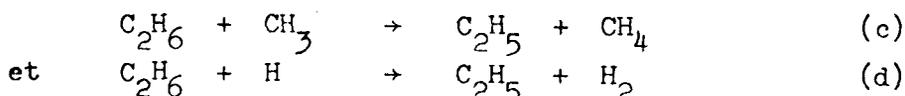
Il est tentant d'utiliser ces calculs pour la détermination de paramètres cinétiques d'étapes réactionnelles de faible importance n'intervenant pas dans le mécanisme simplifié. Ces étapes étant accessoires, la modification des concentrations radicalaires causée par leur prise en compte est négligeable et le calcul des valeurs numériques de leurs constantes de vitesse sera donc significatif.

##### 6.4.1.-REACTION $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ .

La formation de l'éthane à partir des radicaux méthyles semble une réaction suffisamment secondaire pour permettre une telle détermination. On peut donc espérer, connaissant les concentrations des radicaux méthyles (par le calcul) et de l'éthane (par l'expérience) aboutir à la constante cinétique de la réaction  $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  (a) .

En ce qui concerne les processus de disparition de l'éthane, il ne faudra tenir compte que de la consommation par l'attaque radicalaire la plus probable  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (b) ,

réaction dont la constante de vitesse bien connue vaut  $10^{14,1} \exp(-3,6/RT)$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (33,34,35), les vitesses des processus concurrents,



étant négligeables. Les valeurs des concentrations (CH<sub>3</sub>) et (H) sont en effet trop faibles pour compenser le fait que k<sub>c</sub> et k<sub>d</sub> soient très inférieures à k<sub>b</sub> dans ce domaine de températures, puisque l'on trouve respectivement:

$$k_c = 2 \cdot 10^{11} \exp(-10,4/RT) \quad (36) \quad \text{et} \quad k_d = 1,5 \cdot 10^{14} \exp(-9,9/RT) \quad (37).$$

On obtient alors k<sub>a</sub> d'après la relation :

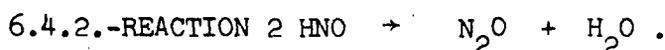
$$k_a = ((d(\text{C}_2\text{H}_6)/dt)_{\text{expé.}} + v_b) / (\text{CH}_3)^2, \quad \text{où } v_b = k_b \cdot (\text{C}_2\text{H}_6) \cdot (\text{OH}).$$

Les valeurs calculées à partir des mesures expérimentales après dix secondes de réaction, sauf à 498°C où on a utilisé les données correspondant au maximum de vitesse dans les deux cas, sont reportées dans le tableau 6.7.

TABLEAU 6.7. Valeurs de la constante de vitesse de la réaction  $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  (cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) déduites des simulations.

Température, °C	403	427	459	483	498
k <sub>a</sub>	1,30.10 <sup>13</sup>	1,26.10 <sup>13</sup>	9,38.10 <sup>12</sup>	1,11.10 <sup>13</sup>	2,9.10 <sup>12</sup>

A l'exception de la détermination à 498°C, pour laquelle la simulation plus rapide que l'expérience fournit une concentration en radicaux méthyles vraisemblablement trop élevée, les résultats semblent pratiquement indépendants de la température. La valeur calculée est en excellent accord avec les déterminations les plus récentes, environ  $1,5 \cdot 10^{13}$  cc.mole<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 700°K (voir § 5.1.28), et même nos calculs semblent rendre compte de la légère diminution observée lorsque la température augmente, ce qui apporte un nouvel argument en faveur de la bonne représentativité du modèle cinétique que nous avons proposé.



Une tentative analogue a été effectuée pour déterminer la constante de vitesse de la réaction de formation de l'oxyde nitreux. Les calculs montrent que quand la température initiale augmente, il faut envisager une disparition de N<sub>2</sub>O, soit par une réaction avec les atomes d'hydrogène soit plus probablement par une attaque des radicaux méthyles.

En estimant la constante de vitesse de cette dernière réaction,

$\text{CH}_3 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2$ , à environ  $10^{10} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ ,  
à  $700^\circ\text{K}$ , la constante de vitesse de l'étape de formation de  $\text{N}_2\text{O}$ ,

$2 \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
serait de l'ordre de  $5 \cdot 10^{11} \text{ cc.mole}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$  à la même température.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 6.

- 1 - LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F. et PERCHE A.  
J. Chim. Phys. 66, 1389, 1969.
- 2 - LUCQUIN M. et MONTASTIER J. C.R. Acad. Sc. D, 274, 160, 1972.
- 3 - MONTASTIER J. Thèse d'Etat, LILLE, 1973.
- 4 - GEAR C.W. The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations  
Comm. ACM 14, 176, 1971.
- 5 - CATHONNET M., BOETTNER J.C. et JAMES H. Communication n°29.  
5<sup>th</sup> Int. Symposium on gas Kinetics, MANCHESTER, 1977.
- 6 - LEGRAS J. Précis d'Analyse numérique, DUNOD, PARIS, 1963.
- 7 - COME G. 2<sup>e</sup> Thèse, NANCY, 1968.
- 8 - MAC DANIEL D.H. et SMOOT C.R. J. Phys. Chem. 60, 966, 1956.
- 9 - PYUN C.W. J. Chem. Educ. 48, 194, 1971.
- 10 - DETAR D.F. J. Chem. Educ. 44, 191, 1967.
- 11 - NICLAUSE M., MARTIN R., BARONNET F. et SCACCHI G.  
Rev. Inst. Fr. Petr. 21, 1724, 1966.
- 12 - COME G. 1<sup>e</sup> Thèse d'Etat, NANCY, 1968.
- 13 - PORTER M.D. et SKINNER G.B. J. Chem. Ed. 53, 366, 1976.
- 14 - EDELSON D. et ALLARA D.L. A.I. Ch. E. Journal 19, 638, 1973.
- 15 - HERRIOTT G.E., ECKERT R.E. et ALBRIGHT L.F. A.I.Ch.E. Journal 18,84, 1972
- 16 - PEREZ A., PERCHE A. et LUCQUIN M. J. Chim. Phys. 68, 637, 1971.

- 17 - PEREZ A. Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, LILLE, 1970.
- 18 - FARROW L.A. et EDELSON D. Int. J. Chem. Kinetics 6, 787, 1974.
- 19 - PERCHE A., PEREZ A. et LUCQUIN M. Comb. and Flame 17, 179, 1971.
- 20 - PERCHE A., PEREZ A. et LUCQUIN M. J. Chim. Phys. 69, 389, 1972.
- 21 - PERCHE A. Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, LILLE, 1970.
- 22 - PEREZ A., PERCHE A. et LUCQUIN M. J. Chim. Phys. 68, 645, 1971.
- 23 - SEMENOV N.N. Chemical Kinetics and Chain Reactions, Clarendon PRESS, 1935
- 24 - FRANK KAMENETSKII D.A. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics.  
Princeton University Press, 1955.
- 25 - THRUSH B.A. Prog. Reaction Kinetics 3, 89, 1965.
- 26 - BENSON S.W. Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., J. WILEY, NEW YORK, 1976.
- 27 - Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co, CLEVELAND, 1967.
- 28 - KONDRATIEV V.N. Valeurs numériques des constantes cinétiques des réaction  
en phase gazeuse. "NAUKA", Moscou, 1970.
- 29 - WAYNE R.P. The Theory of the kinetics of elementary gas phase reactions.  
Comprehensive Chemical Kinetics 2, 189, 1969.
- 30 - TROE J. Physical Chemistry: an advanced treatise.  
Ed. Eyring, Henderson, Jost, Academic Press. VI B, 835, 1975.
- 31 - GLÄNZER K. et TROE J. Helvetica Chem. Acta 55, 2884, 1972.
- 32 - GRAY P., GRIFFITHS J.F. et MOULE R.J. Faraday Symposium 9, 1974.
- 33 - HORNE D.G. et NORRISH R.G.W. Nature 215, 1373, 1968.

34 - GREINER N.R. J. Chem. Phys. 53, 1070, 1970.

35 - OVEREND R., PARASKEVOPOULOS G. et BLACK C. Can. J. Chem. 53, 3374, 1975.

36 - TROTMANN - DICKENSON A.F., BIRCHARD J.R. et STEACIE E.W.R.

J. Chem. Phys. 14, 163, 1951.

## C O N C L U S I O N   G E N E R A L E

L'étude expérimentale de l'oxy-nitration et de la nitration du méthane par le dioxyde d'azote a été entreprise dans un système statique entre 400 et 600°C.

L'extrême complexité des faits expérimentaux observés au cours de l'oxy-nitration (effet promoteur variable sur les limites d'inflammation froide et normale, apparition de plusieurs phases réactionnelles au cours de la réaction lente), et les importantes difficultés d'analyse durant la nitration n'ont permis que la détermination des paramètres cinétiques globaux (ordres, énergies d'activation et constantes cinétiques globales) et non l'élaboration d'un mécanisme pour ces réactions.

La recherche d'un milieu plus favorable à une étude cinétique nous a alors conduit à nous limiter à l'étude de la décomposition du nitrométhane.

Elle a permis de mettre en évidence le caractère explosif de cette réaction et de tracer les limites d'autoinflammation, dans un réacteur en Pyrex de 330 cc.

Les nombreux dosages effectués, soit par spectroscopie d'absorption 'in situ', soit par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un système de piégeage original par détente sans pompage dans un piège refroidi, ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les produits majeurs sont NO, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>.
- Les concentrations des oxydes d'azote sont parfois très différentes de celles déterminées au cours d'études antérieures, ce qui proviendrait de l'utilisation de techniques d'analyse inadaptées au cours de certains des travaux précédents.
- Deux produits de la réaction sont particulièrement réactifs, le dioxyde d'azote et le formol.

En procédant à des additions de diverses molécules formées au cours de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , les effets suivants ont été enregistrés :

- Sauf dans le cas de l'oxydation, la consommation du nitrométhane n'est que très légèrement affectée.
- Les additions de  $\text{N}_2\text{O}$  sont sans effet.
- La formation du cyanure d'hydrogène est favorisée par la présence de monoxyde d'azote.
- Lors des additions de formol, ce dernier est rapidement consommé, et il atteint une concentration stationnaire sensiblement égale à sa concentration maximale en l'absence d'additifs. Dans le même temps, les quantités de produits provenant de la décomposition de  $\text{CH}_2\text{O}$  augmentent dans des proportions très importantes.
- L'oxygène abaisse considérablement les limites d'explosion ; La vitesse de la décomposition est fortement accrue, il en va de même de la plupart des concentrations des produits formés, à l'exception de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ , et  $\text{HCN}$ .

La détermination d'un mécanisme réactionnel simplifié s'est effectuée de la façon suivante : un schéma cinétique a été envisagé faisant intervenir l'essentiel des interactions possibles entre les molécules et les espèces radicalaires susceptibles d'être présentes dans le milieu. Pour chaque espèce moléculaire Y, on n'a conservé que les termes prépondérants de l'expression  $v_Y = d(Y)/dt$ , cette simplification faisant intervenir :

- Les valeurs numériques des paramètres cinétiques déduits de la littérature.
- Les concentrations des espèces moléculaires et leur vitesses de formation directement issues des analyses.
- Des raisonnements qualitatifs et quantitatifs basés sur les faits expérimentaux.

Le mécanisme simplifié ne comprend que les réactions correspondant aux termes n'ayant pu être négligés. Son originalité par rapport aux propositions précédentes réside essentiellement dans :

- L'intervention des radicaux hydroxyles pour expliquer la formation de l'eau.
- La prise en compte de la réactivité de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  à l'origine de la présence des radicaux OH.
- La formation de l'azote par recombinaison de deux molécules de nitroxyle HNO et non plus à partir de l'oxyde nitreux.

Dans une seconde étape, l'ordre de grandeur des paramètres cinétiques du schéma simplifié a été estimé en résolvant approximativement le système d'équations linéaires  $v_i = v_{Y, \text{expé.}}$ , dans lequel  $v_i$  représente l'expression cinétique de la vitesse de l'étape (i) du schéma réactionnel.

Enfin, la représentativité du mécanisme a été testée sur ordinateur, en confrontant les résultats des calculs aux courbes expérimentales pour la pyrolyse du nitrométhane seul ou en présence d'additifs.

L'introduction du bilan thermique de chaque étape et la détermination expérimentale du coefficient de perte de chaleur aux parois ont permis d'obtenir par simulation, la transition de la décomposition lente à l'explosion et d'en calculer les limites d'apparition.

L'accord avec les faits expérimentaux étant le plus souvent bon, il nous semble avoir pris en compte les processus essentiels du mécanisme de la réaction et déterminé de façon satisfaisante l'ordre de grandeur des paramètres cinétiques qui leur sont associés. Cette impression est confirmée par l'excellent accord obtenu avec la littérature, lors du calcul de certaines constantes de vitesse de réactions mineures, en utilisant les valeurs des concentrations radicalaires obtenues lors des simulations.

L'introduction dans ce mécanisme des réactions entre certains radicaux et l'oxygène moléculaire devrait permettre la simulation de l'oxydation du nitrométhane et de la nitration et l'oxynitration du méthane.

Dans le cas de la nitration, ces calculs permettraient de préciser la valeur de la constante de vitesse de la réaction d'initiation



dont nous n'avons qu'encadré l'ordre de grandeur en exploitant nos mesures expérimentales.

Il devrait alors être possible de représenter les phénomènes complexes que nous avons mis en évidence au cours de l'oxynitration du méthane et de répondre d'une manière définitive aux questions que nous nous posons à propos d'une exploitation industrielle de cette réaction.