

# Enseignement

## Expériences de cinétique en phase gazeuse : Décomposition des oxydes d'azote $N_2O$ , $NO$ et $NO_2$ dans un champ électrique alternatif non-uniforme

par René Bes et Germain Lacoste  
(Laboratoire de chimie physique et d'électrochimie,  
Institut du Génie Chimique, 31078 Toulouse Cedex)

*L'enseignement de la cinétique chimique manque bien souvent d'un support expérimental facile à mettre en œuvre et, plus particulièrement, dans le domaine des réactions en phase gazeuse. Nous présentons dans cet article trois exemples illustrant quelques principes de cinétique.*

### 1. Introduction

En dépit du caractère particulier des réactions chimiques induites dans les décharges électriques dans les gaz, le comportement macroscopique des oxydes d'azote  $N_2O$ ,  $NO$  et  $NO_2$  sous l'effet d'un bombardement électronique présente un intérêt cinétique certain. Il est en effet maintenant admis (1, 2) que les réactions chimiques élémentaires intervenant dans une décharge électrique résultent essentiellement des chocs entre d'une part, les molécules (atomes, radicaux) et les ions et, d'autre part, les électrons (émis par les électrodes dès la mise sous tension du réacteur et, créés au sein même du plasma durant l'application du champ électrique).

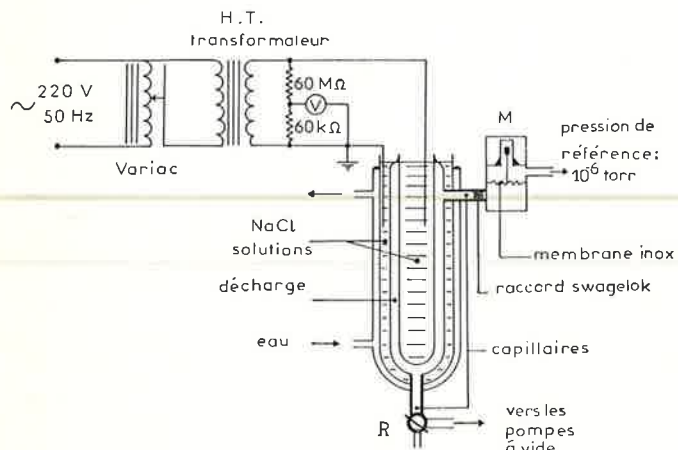
Une fois l'appareillage mis en place, la réalisation d'une manipulation nécessite environ quatre heures. La dissociation des oxydes  $N_2O$  et  $NO_2$  présente une loi de vitesse du premier ordre. Ce sont les expériences les plus simples et les plus rapides : après un étalonnage préalable, la mesure de la pression permet en effet de déterminer l'avancement de la réaction. Le monoxyde d'azote  $NO$  est dissocié quant à lui en azote et oxygène moléculaires suivant une cinétique d'ordre  $1/2$ . L'étude de cette réaction nécessite un spectromètre de masse ou tout autre moyen physique approprié pour analyser les échantillons de gaz (3), prélevés au bout de différentes durées d'application du champ électrique : tout particulièrement la chromatographie en phase gazeuse, technique facile à mettre en œuvre pour le dosage simultané de  $NO$ ,  $N_2$  et  $O_2$  (les échantillons prélevés sont alors amenés à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique par adjonction du gaz que l'on utilise comme vecteur dans le chromatographe).

Dans un travail ultérieur plus poussé, il est possible d'avancer un mécanisme réactionnel que l'on vérifiera sur un calculateur analogique par exemple. Notons que toutes les constantes de vitesse expérimentales sont en fait des constantes apparentes, car elles contiennent implicitement la concentration électronique (cf. Réf. 5c).

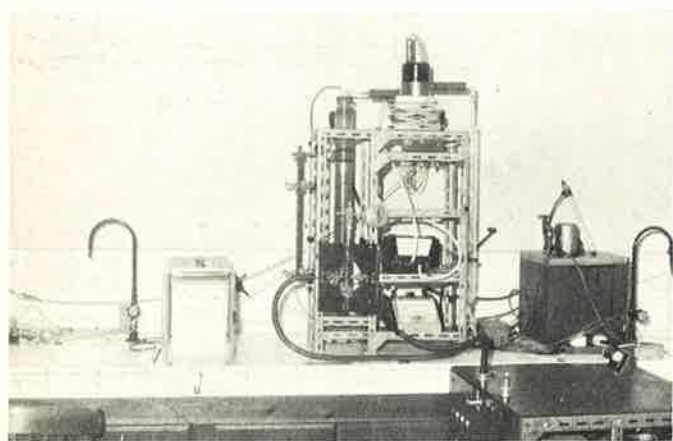
### 2. Appareillage et techniques expérimentales

Les expériences sont conduites sur l'appareillage représenté sur les figures 1a et 1b. Le réacteur, entièrement en verre « Pyrex » (épaisseur moyenne du verre : 1,7 mm), est constitué de trois cylindres coaxiaux disposés à la manière classique de l'ozoniseur de Berthelot. Le gaz soumis à la décharge est contenu dans l'espace annulaire compris entre les cylindres interne et médian. Le cylindre interne

et le volume compris entre les cylindres médian et externe, contiennent une solution aqueuse de chlorure de sodium et jouent le rôle d'électrodes. L'espacement annulaire et le volume de la zone effluée sont respectivement de 0,29 cm et 151 cm<sup>3</sup>; la hauteur du cylindre médian est de 68 cm; le tube central constitue l'électrode haute tension alors que l'électrode externe est portée à la masse du secondaire du transformateur H.T. Enfin, un cylindre-chemise en verre dans lequel circule de l'eau thermostatée permet de maintenir l'ensemble du dispositif à la température constante de 30 °C.



a) Appareillage.



b) Photographie (ancienne) du dispositif expérimental. Le transformateur H.T. (E.D.F.) est dans le placard situé sous la pailleasse. Figure 1.

Le réacteur est relié par l'intermédiaire du robinet à vide à deux voies (R) vers le dispositif d'introduction et de prélèvement des échantillons gazeux et, vers le groupe de vide constitué par une pompe primaire à deux étages et une pompe secondaire à diffusion de mercure, montées en série (on pourra cependant supprimer cette dernière pompe si l'on dispose d'huile anti-corrosive pour la pompe primaire; dès lors une pression résiduelle suffisante de 10<sup>-4</sup> torr peut être facilement atteinte par l'adjonction conjuguée d'un piège à air liquide). Par ailleurs, le réacteur est relié par l'intermédiaire d'un tube capillaire en verre et d'un raccord « Swagelok » en acier inoxydable à un manomètre différentiel (M) à membrane d'acier inoxydable (plage de mesure : 0-50 mbar, précision : 5 · 10<sup>-3</sup>). La pression de référence exercée sur l'autre face de la membrane est celle du groupe de vide (10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> torr).

L'autotransformateur (Variac) branché sur le réseau permet d'appliquer au primaire du transformateur H.T. une tension fixe comprise entre 0 et 110 V. La tension secondaire est mesurée à l'aide d'un pont de résistances, non inductives, par l'intermédiaire d'un voltmètre électronique (V). Les fils d'amenées du courant vers le réacteur sont des fils blindés « haute tension »; les extrémités plongeant dans les solutions salines sont en fil de cuivre de diamètre 2,5 mm et les soudures de raccordement sont gainées par un bouchon de caoutchouc afin d'éviter toute décharge extérieure intempestive.

Les oxydes d'azote utilisés sont prélevés sur des bouteilles du commerce (pureté volumique minimale : 99 %).

Le processus expérimental est le suivant : après dégazage du réacteur, on introduit l'oxyde d'azote à une pression initiale de 30 mbar. Dès

la mise sous tension, on enregistre la pression et cela, tout au long de l'expérience. Lorsque la réaction se déroule sans variation de pression comme dans le cas du monoxyde d'azote, on arrête la décharge au bout d'un temps  $t_1$  et prélève un échantillon de gaz que l'on analyse. Après un nouveau dégazage du réacteur, l'oxyde d'azote est introduit à la même pression initiale puis soumis à la décharge électrique pendant un temps  $t_2 > t_1$ ; on prélève alors un nouvel échantillon que l'on analyse et ainsi de suite.

### 3. Dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'azote est dissocié dans la décharge électrique (4) selon le schéma global :



Le monoxyde d'azote joue ici le rôle de composé intermédiaire de décomposition. Compte tenu de l'équation chimique globale  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}_2$ , la pression augmente et tend vers une limite finie, et, égale à 1,5 fois la pression initiale, pour un temps d'application de la décharge infini. Si  $P_0$  est la pression initiale du dioxyde d'azote et  $(P_0 - p)$  sa pression au bout d'un temps  $t$ , la loi cinétique intégrée du premier ordre est :

$$\ln(P_0 - p) = -k_1 \cdot t + \text{constante}$$

Expérimentalement, on mesure la pression totale  $P$ . Il est facile de montrer que  $P_0 - p = 3P_0 - 2P$ ; dès lors, la loi de décomposition s'écrit :

$$\ln(3P_0 - 2P) = \ln(P_0) - k_1 \cdot t \quad (\text{III})$$

Ainsi la variation de  $\ln(3P_0 - 2P)$  en fonction du temps est linéaire et présente une pente égale à  $(-k_1)$ . La figure 2 montre un résultat typique; notons que la réaction I peut aisément être suivie jusqu'à un degré d'avancement de 0,95.

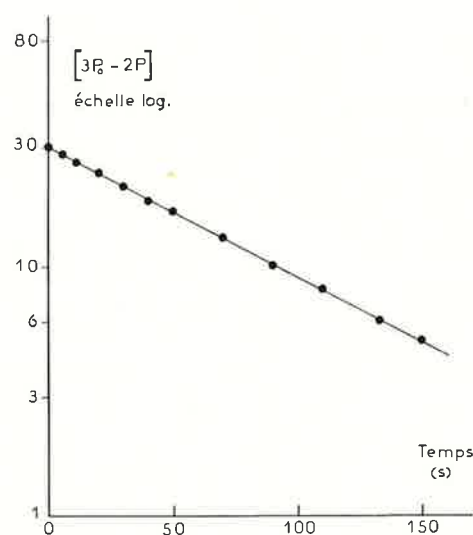


Figure 2. Décomposition du dioxyde d'azote dans la décharge électrique.  $V = 15 \text{ kV}$ ;  $F = 50 \text{ Hz}$ .

### 4. Hémioxyde d'azote N<sub>2</sub>O

L'hémioxyde d'azote est dissocié dans la décharge (5) selon le processus global :



Comme dans le cas du dioxyde d'azote, la pression augmente au cours du temps et tend vers une valeur 1,5 fois supérieure à la pression

initiale. La loi de décomposition s'écrit aussi :

$$\ln(3 P_0 - 2 P) = \ln(P_0) - k \cdot t \quad (\text{VII})$$

avec ici  $k = k_3 + k_4$ ;  $k_3$  et  $k_4$  étant les constantes de vitesse apparentes de dissociation de l'hémioxyde d'azote via les réactions IV et V.

### 5. Monoxyde d'azote NO

Le monoxyde d'azote est dissocié directement en azote et oxygène :



suivant une cinétique d'ordre 1/2 (4). Si  $(P_0 - p)$  désigne la pression partielle du monoxyde d'azote au bout d'un temps  $t$ , la loi de vitesse intégrée conduit à l'expression :

$$(P_0 - p)^{1/2} = P_0^{1/2} - 1/2 \cdot k_2 \cdot t \quad (\text{IX})$$

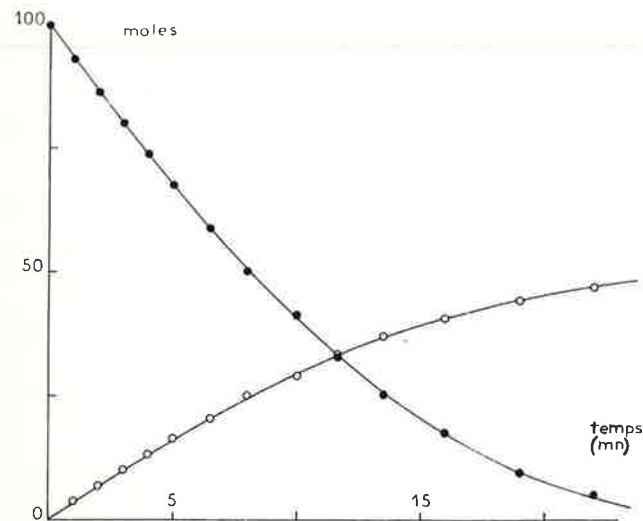


Figure 3.

Décomposition du monoxyde d'azote dans la décharge électrique. Points expérimentaux: ●, NO; ○, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Les courbes ont été tracées à l'aide du calculateur analogique à partir de la loi intégrée de vitesse (IX); V = 15 kV; F = 50 Hz.

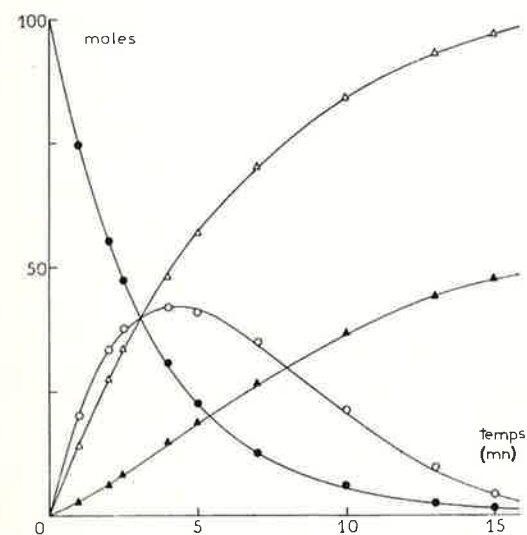


Figure 4.

Décomposition du dioxyde d'azote dans la décharge électrique. Points expérimentaux: ●, NO<sub>2</sub>; ○, NO; ▲, N<sub>2</sub> et △, O<sub>2</sub>. Les courbes ont été tracées à l'aide du calculateur analogique; celles relatives à l'oxygène et à l'azote sont des courbes calculées, et, déduites des variations expérimentales NO<sub>2</sub> = f(t) et NO = f(t), selon les réactions (I) et (II); (le point triple peut être justifié théoriquement); V = 12 kV; F = 100 Hz. Pour le montage de l'alternateur sur le circuit primaire du transformateur, voir la référence 4b.

Ici, du fait que la réaction s'effectue à pression constante, la pression partielle de monoxyde d'azote est déterminée par spectrométrie de masse. Les résultats portés sur la figure 3 en constituent une illustration typique; notons que cette réaction est totale pour un temps fini  $t_f = 2 \cdot P_0^{1/2} / k_2$ .

Il est important de noter que dans le cas du monoxyde d'azote, il faut travailler avec une forte valeur de la tension secondaire pour éviter la formation *in situ* de dioxyde d'azote selon la réaction chimique classique d'oxydation du monoxyde d'azote. On peut alternativement opérer soit à plus forte température (60 °C par exemple), soit utiliser un alternateur pour augmenter la fréquence du courant (4). L'existence d'une telle réaction a par ailleurs été mise à profit : nous avons montré en particulier comment l'effluveur pouvait être utilisé pour la préparation de mélanges réactionnels en vue de l'étude cinétique de cette réaction de recombinaison et, ce, indépendamment de toute action du champ électrique (6). Les résultats obtenus sont assez remarquables en ce sens que l'on retrouve très exactement ceux de Bodenstein.

A titre de conclusion, il est possible dans un travail plus élaboré de tester le mécanisme de décomposition des oxydes NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O dans la mesure où l'on dispose de la composition chimique du mélange gazeux au bout d'un temps quelconque d'application du champ électrique. Le montage analogique des schémas cinétiques est facile et l'on peut ainsi suivre au cours du temps des réactions successives dans le cas du dioxyde d'azote et des réactions jumelles et successives dans le cas de l'hémioxyde d'azote. Les figures 4 et 5 présentent quelques résultats obtenus sur un calculateur analogique ANALAC 110 à titre d'illustration de ces tests.

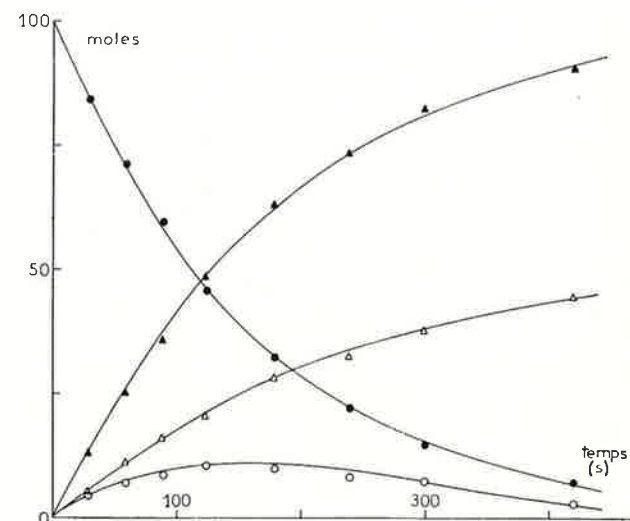


Figure 5.

Décomposition de l'hémioxyde d'azote dans la décharge électrique. Points expérimentaux: ●, N<sub>2</sub>O; ○, NO; ▲, N<sub>2</sub> et △, O<sub>2</sub>. Les courbes ont été tracées à l'aide du calculateur analogique : celles relatives à l'oxygène et à l'azote sont des courbes calculées, et, déduites des variations expérimentales N<sub>2</sub>O = f(t) et NO = f(t), selon les réactions (IV), (V) et (VI); (on montre en particulier que  $k_3 = 2k_4$ ); V = 7,5 kV; F = 200 Hz.

### Bibliographie

- (1) R. Lunt, Some Problems of the Kinetics of Discharge Reactions, in « Chemical Reactions in Electrical Discharges »; American Chemical Society Publications, 1969, Advances in Chemistry Series, n° 80, p. 452; Washington D.C.
- (2) P. L. Spedding, Chemical Reactions in Non-Disruptive Electric Discharges, T.I.C.H.E., *The Chemical Engineer*, 1969, n° 225, p. CE 17.
- (3) L. Charpenet et R. Ponsonnet, Méthodes d'analyse des oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement des moteurs Diesel et des moteurs à gaz à allumage commande; *Analisis*, 1973, 2 (5), 383.
- (4) a) J. Mahenc, R. Bes et G. Lacoste, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1969, C 269, 665.  
b) R. Bes, G. Lacoste et J. Mahenc, *J. Chim. Phys.*, 1970, 67, 731 et 735.
- (5) G. Lacoste, R. Bes, A. Savall et P. Symonds, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C 276, 189.
- (6) a) J. Mahenc, H. El Khemiri et R. Bes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, C 272, 345.  
b) R. Bes, G. Lacoste et H. El Khemiri, *J. Chim. Phys.*, 1973, 70, 433.  
c) G. Lacoste et R. Bes, *Rev. Chim. Min.*, 1974, 11, 141.
- (6) J. Mahenc, G. Clot et R. Bes, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1578.