

ok
167
CH
N° d'ordre : 233

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 12.346

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Philippe CAUBET

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Étude spectroscopique et cinétique de la combustion
des mélanges gazeux $H_2 - xN_2O$ ($x \gg 1$)

Soutenu le 4 mars 1976, devant la Commission d'Examen :

MM. HOARAU, Professeur	Président.
DESTRIAU, Professeur	} Examineurs.
JAMES, Directeur de Recherche au C.N.R.S.	
CARALP, Maître-Assistant	
DORTHE, Chargé de Recherche au C.N.R.S.	

N° d'ordre : 233

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 12.346

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

ST4/4A03

PAR

Philippe CAUBET

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Étude spectroscopique et cinétique de la combustion
des mélanges gazeux $H_2 - xN_2O$ ($x \gg 1$)

Soutenue le 4 mars 1976, devant la Commission d'Examen :

MM. HOARAU, Professeur *Président.*
DESTRIAU, Professeur
JAMES, Directeur de Recherche au C.N.R.S. }
CARALP, Maître-Assistant } *Examineurs.*
DORTHE, Chargé de Recherche au C.N.R.S. }

A MES PARENTS

ET

A MA FEMME

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET
CINETIQUE DE LA COMBUSTION
DES MELANGES GAZEUX $H_2 - xN_2O$

($x \gg 1$)

- S O M M A I R E -

-----o O o-----

<u>INTRODUCTION</u>	p.	1
<u>CHAPITRE I: RAPPELS DES TRAVAUX SUR LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE N₂O ET SUR L'AUTO-INFLAMMATION DES MELANGES H₂ - N₂O</u>	p.	3
<u>I - Décomposition thermique de N₂O</u>	p.	3
1°) Mécanisme réactionnel.....	p.	3
2°) Spectroscopie de la décomposition thermique de N ₂ O	p.	5
<u>II - Auto-inflammation des mélanges H₂ - N₂O en système statique.</u>	p.	6
1°) Mécanisme réactionnel.....	p.	6
2°) Aspect cinétique.....	p.	7
3°) Spectroscopie.....	p.	8
4°) Conclusions.....	p.	10
<u>CHAPITRE II: APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE</u>	p.	11
<u>I - Appareillage.</u>	p.	11
1°) Four	p.	11
2°) Réacteur.....	p.	13
3°) Introduction et évacuation des gaz.....	p.	13
4°) Système de vide.....	p.	13
5°) Purification des produits.....	p.	13

II - <u>Instruments d'analyses et de mesures</u>	p. 13
1°) Mesure des températures.....	p. 13
2°) Mesure de la pression dans le réacteur.....	p. 14
3°) Analyse spectroscopique.....	p. 14
III - <u>Procédé d'enregistrement des émissions</u>	p. 16
1°) <u>Description générale du procédé</u> <u>d'enregistrement</u>	p. 16
2°) Système primitif générant l'impulsion extérieure de commande.....	p. 18
3°) Améliorations apportées. Procédé automatique d'enregistrement des émissions..	p. 18
a) Description du procédé.....	p. 18
b) Mesure du temps t_0	p. 22
IV - <u>Conditions conduisant à des spectres</u> <u>reproductibles</u>	p. 23
1°) Conditions liées à l'introduction des gaz dans la cellule.....	p. 23
2°) Reproductibilité de la quantité de gaz introduit	p. 23
3°) "Lavage" de la cellule.....	p. 24
4°) Reproductibilité des temps d'induction τ	p. 26
V - <u>Résultats expérimentaux sur la reproductibilité</u> <u>spectrale</u>	p. 28
1°) Etude de l'évolution des spectres portant sur l'émetteur le plus intense.....	p. 28
2°) Etude de la reproductibilité des séquences de bandes entre 3000 Å et 4500 Å	p. 30
3°) Conclusions.....	p. 30

CHAPITRE III: ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES EXPLOSIONS
DES MELANGES $H_2 - x N_2O$ ($x > 5$)

p. 31

I - <u>Conditions d'enregistrement des spectres</u>	p. 31
1°) Entre 2500 et 4500 Å	p. 31
2°) Entre 4500 et 6500 Å	p. 31

3°) Entre 6500 et 8500 Å	p. 31
4°) Influence de la durée des explosions sur l'enregistrement des spectres.....	p. 32
5°) Résolution spectrale.....	p. 32
II - Etalonnages en longueur d'onde et en intensité.....	p. 32
1°) Etalonnage en longueur d'onde.....	p. 32
2°) Etalonnage en intensité.....	p. 33
III - Spectroscopie des explosions du mélange H₂-15 N₂O	
<u>entre 2500 Å et 4500 Å</u>	<u>p. 38</u>
1°) Emission du radical OH [*]	p. 38
2°) Emission de NO ₂ [*]	p. 38
3°) Emission de O ₂ ^x	p. 38
a) Bandes de HERZBERG.....	p. 38
b) Bandes de SCHUMANN-RUNGE.....	p. 42
c) Remarques sur l'identification des bandes de HERZBERG.....	p. 42
IV - Spectroscopie des explosions des mélanges	
<u>H₂ - xN₂O entre 4500 Å et 6500 Å</u>	<u>p. 43</u>
1°) Spectre d'émission.....	p. 43
2°) Correction en intensité et correction temporelle de la distribution d'intensité moyenne $\bar{U} = \bar{U}(\lambda, t)$	p. 44
a) Correction en intensité.....	p. 44
b) Correction temporelle.....	p. 47
3°) Distribution spectrale et limite de l'émission chimiluminescente et de l'émission thermique de NO ₂ [*]	p. 47
a) Emission chimiluminescente.....	p. 47
b) Emission thermique.....	p. 47
4°) Analyse de l'émission détectée expérimenta- lement pour T ₀ = 601°C et P ₀ = 261 Torr.....	p. 52
a) Hypothèses.....	p. 52
b) Emission chimiluminescente de NO ₂ [*] ...	p. 53
c) Emission thermique de NO ₂	p. 56

5°) Conclusions	p. 59
V - Spectroscopie des explosions des mélanges $H_2 - xN_2O$	
<u>entre 6500 Å et 8500 Å</u>	p. 59
1°) Spectroscopie des explosions du mélange $3H_2-N_2O$..	p. 63
2°) Bandes "atmosphériques" de O_2	p. 63
3°) Mise en évidence de l'émission du radical HNO.....	p. 66
a) Spectre étalon.	p. 66
b) Spectre d'explosion du mélange $H_2 - 7N_2O$ pour $T_0 = 601^\circ C$ et $P_0 = 301$ Torr.....	p. 67
VI - Origine des bandes du premier système d'HERZBERG et	
<u>des bandes " atmosphériques" de O_2</u>	p. 68
1°) Bandes du premier système d' HERZBERG	p. 68
2°) Bandes " atmosphériques".....	p. 76
VII - Conclusions.....	p. 78
<u>CHAPITRE IV: ETUDE CINETIQUE DE LA COMBUSTION</u>	
<u>DES MELANGES $H_2 - xN_2O$ ($x \gg 1$)</u>	p. 81
I - <u>Rappel de la théorie thermique simplifiée</u>	
<u>de SEMENOV</u>	p. 81
II - <u>Mesures effectuées pour réaliser cette étude.....</u>	p. 84
1°) Mesures d'intensités lumineuses.....	p. 84
a) Emission du radical OH^*	p. 84
b) Emission de O_2^*	p. 84
2°) Mesure de la variation de pression totale, $\Delta P_T(t)$, à des instants $t > 300$ ms	p. 84
3°) Mesure des variations maximales de température $(\Delta T)_M$ atteintes en cours de réaction.....	p. 86

III - <u>Résultats expérimentaux</u>	p. 86
1°) Courbes des pressions limites, $P_{O, L=L(T_0)}$, en fonction de T_0	p. 86
2°) Analyse des courbes $T = f(t)_{T_0, P_0}$ et $P_T = g(t)$	p. 87
3°) Analyse des courbes $P_{O, L=L(T_0)}$, $(\Delta T)_M = f(T_0)_{P_0}$, $I_{OH^*} = f_1(T_0)_{P_0}$ $I_{O_2^*} = f_2(T_0)_{P_0}$, $\tau = f_3(T_0)_{P_0}$	p. 93
a) Mélange $H_2 - 15N_2O$ ($P_0 = 108$ Torr).....	p. 93
b) Mélange $H_2 - 18N_2O$ ($P_0 = 148$ Torr).....	p. 96
IV - <u>Interprétation des résultats expérimentaux.</u>	
<u>Coefficient négatif de température.</u>	p. 96
1°) Rappel du mécanisme réactionnel.....	p. 96
2°) Loi de vitesse de la réaction globale $H_2 + xN_2O$ ($x \gg 1$).....	p. 98
3°) Courbes $T = f(t)_{T_0, P_0}$	p. 101
4°) Emissions de OH^* et O_2^*	p. 104
a) $I_{OH^*} = f_1(T_0)_{P_0 = 108 \text{ Torr}}$	p. 104
b) $I_{O_2^*} = f_2(T_0)_{P_0 = 108 \text{ Torr}}$	p. 104
V - <u>Confirmation de l'inhibition de la réaction en chaîne par NO</u>	p. 104
VI - <u>Conclusions.</u>	p. 110
<u>CONCLUSION</u>	p. 113
<u>ANNEXE</u>	p. 115
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p. 125

- INTRODUCTION -

--- o0o ---

Les courbes des pressions limites d'explosions en fonction de la température des mélanges gazeux $H_2 - x N_2O$ ($x \gg 1$), passent par un minimum, croissent, puis diminuent à nouveau, et ce relèvement des pressions limites s'accroît avec l'augmentation de x . Actuellement, il est admis que le mécanisme de réaction en chaîne entre H_2 et N_2O et celui de la décomposition de N_2O interviennent dans la combustion des mélanges précités. Le relèvement des pressions limites pourrait être dû à l'inhibition de la réaction en chaîne. Certains auteurs ont proposé plusieurs processus élémentaires pouvant rendre compte de cette possible inhibition. Mais, la controverse demeure quand à l'importance relative de ces processus, et leur participation au mécanisme de la réaction globale $H_2 + x N_2O$ n'a pas été décelée - directement - par l'expérience.

La finalité essentielle de ce travail est donc d'apporter - expérimentalement - des éclaircissements au problème posé par ce relèvement des pressions limites d'explosions. Pour cela, nous avons effectué une étude cinétique, et une analyse, dans le proche ultra-violet et le visible, de l'émission produite par les explosions de ces mélanges. La spectrométrie rapide d'émission dont l'utilisation est récente, nous a permis de réaliser cette analyse. Par cette technique, nous pouvons identifier les espèces intermédiaires excitées ayant des cinétiques d'apparition très différentes et dont nous pouvons, par ailleurs, connaître les spectres caractéristiques, et par conséquent approfondir les mécanismes réactionnels. Ces spectres d'émission peuvent se juxtaposer sur le même domaine de longueurs d'onde. Leur combinaison conduit à un spectre global dont la structure complexe évolue au cours du temps. L'indexation précise de ces derniers, et l'identification sans ambiguïté des radicaux ou molécules excités produits par certaines réactions élémentaires, imposent donc des conditions expérimentales bien définies et reproductibles.

Dans le Chapitre I, nous faisons un rappel bibliographique des travaux sur la combustion des mélanges $H_2 - x N_2O$ ($x \geq 1$). Dans les Chapitres II, III et IV, nous abordons respectivement :

- l'étude de la reproductibilité des expériences. Nous verrons que la reproductibilité est influencée par différents facteurs physiques et chimiques, et ce que nous avons fait pour minimiser leurs effets.

- l'étude spectroscopique des explosions des mélanges $H_2 - xN_2O$ ($x > 5$).

- l'étude cinétique qui consiste à suivre l'importance relative de la réaction en chaîne et de la réaction de décomposition de N_2O .

--- ooo ---

- CHAPITRE I -

RAPPELS DES TRAVAUX SUR LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE N₂O

ET SUR L'AUTO-INFLAMMATION DES MELANGES H₂-N₂O

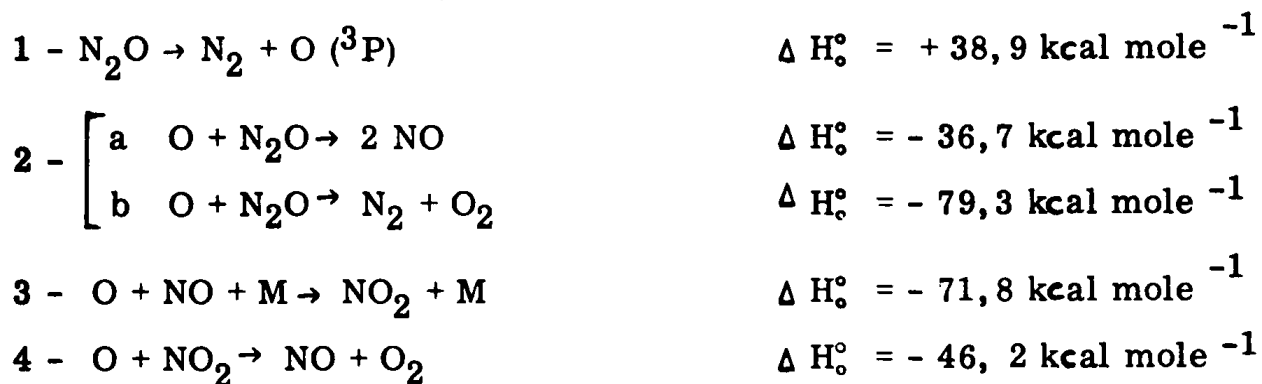
--- o0o ---

Certains phénomènes inhérents à la décomposition quasi-isotherme et explosive de N₂O, et à l'auto-inflammation des mélanges N₂-N₂O, sont analogues. Nous rappelons donc tout d'abord les travaux réalisés sur la décomposition thermique de N₂O.

I - DECOMPOSITION THERMIQUE DE N₂O

1°) Mécanisme réactionnel

Ci-dessous, nous donnons le schéma réactionnel le plus souvent admis.



Généralement les réactions suivantes pouvant intervenir sont négligées.



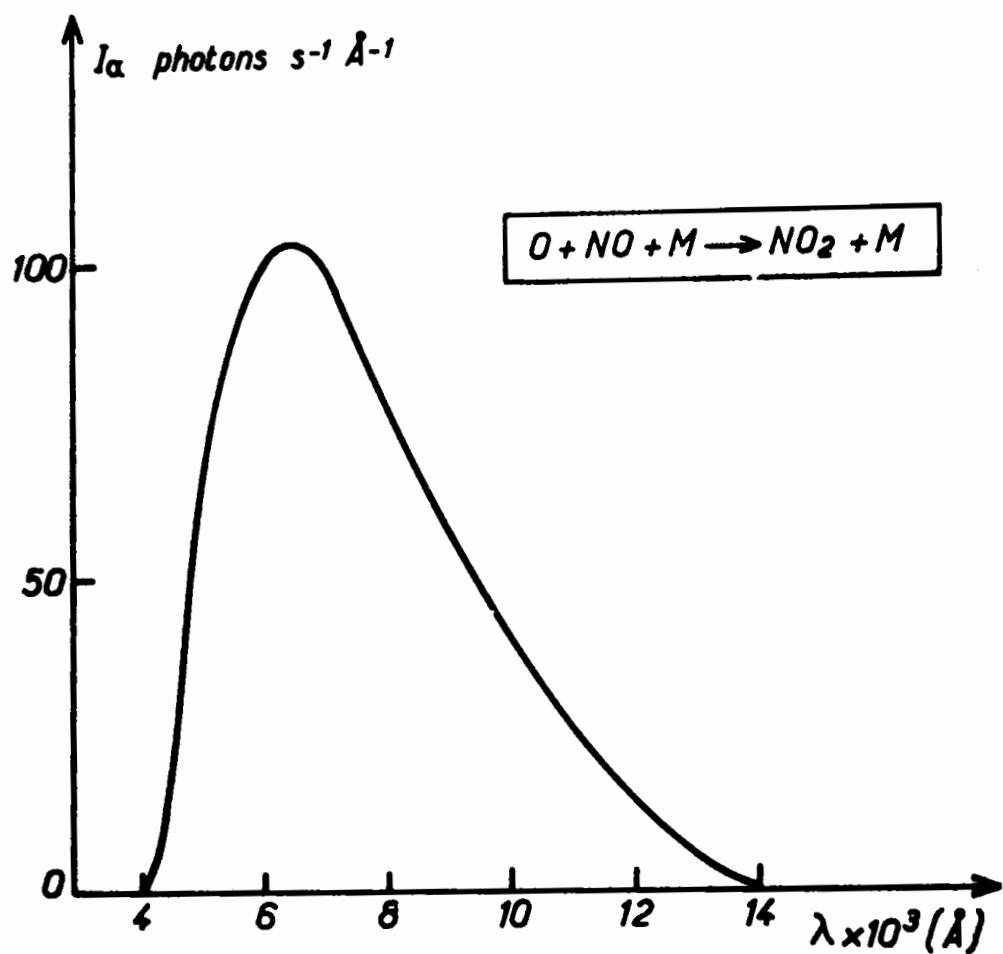


Fig. 1 : Distribution d'intensité de la chimiluminescence de la réaction $O + NO$ d'après FONTIJN, MEYER et SCHIFF [2].

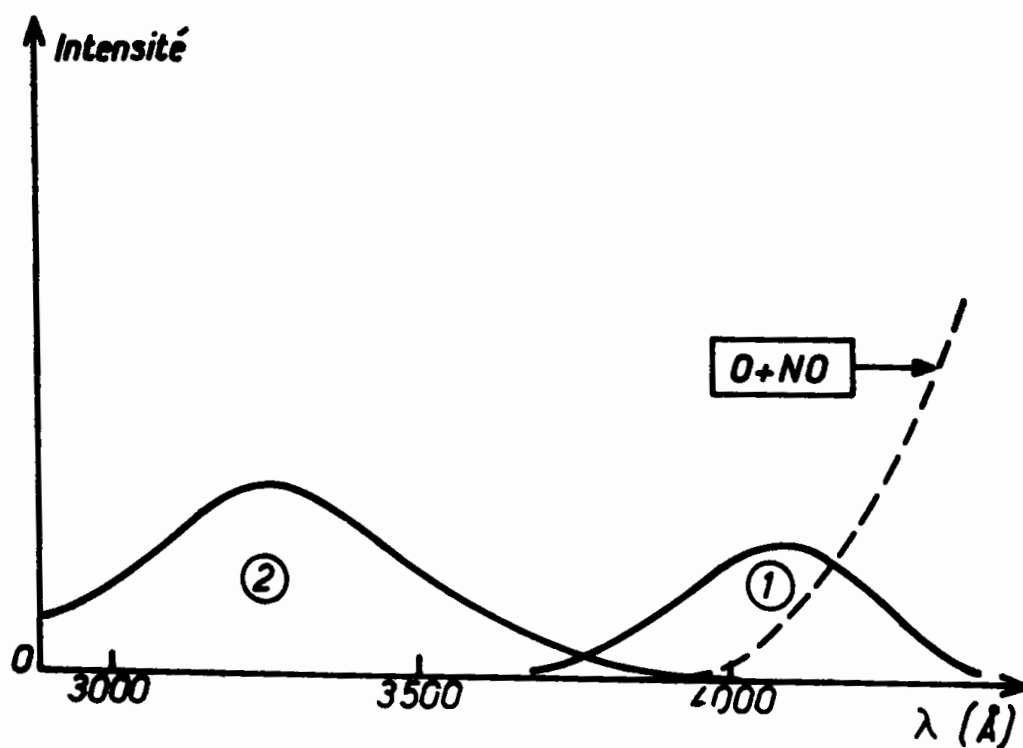


Fig. 2 : Représentation schématique des différentes émissions détectées lors de la décomposition explosive de N_2O .

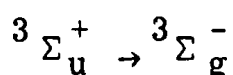
2°) Spectroscopie de la décomposition thermique de N₂O

KAUFMAN et coll. [1] étudiant en système statique la décomposition quasi-isotherme et la décomposition explosive de N₂O, trouvèrent dans les deux cas le même spectre d'émission ayant l'allure d'un quasi-continuum et s'étendant de 4500 Å à 6500 Å. Ils attribuèrent ce spectre d'émission à la réaction 3 (voir mécanisme réactionnel).

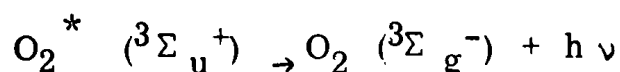
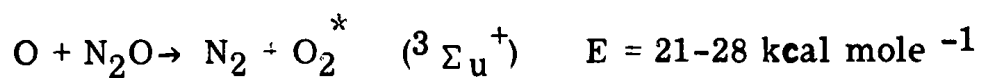
Plus tard, FONTIJN, MEYER et SCHIFF [2] puis PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMAN [3] montrèrent que le spectre de la chimiluminescence de la réaction O + NO est quasi-continu et s'étend de 4000 Å à 14000 Å avec un maximum vers 6400 Å. Les auteurs de la référence [2] établirent la distribution spectrale de la chimiluminescence de la réaction O + NO. Nous l'avons représentée sur la figure 1. PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMAN confirmèrent cette distribution qui est admise maintenant comme référence en spectroscopie d'émission pour les étalonnages en intensité.

DORTHE [4] étudiant en système statique la décomposition quasi-isotherme et la décomposition explosive de N₂O, a montré qu'en plus de l'émission quasi-continue due à la réaction chimiluminescente O + NO, apparaissaient en décomposition explosive deux nouvelles émissions situées dans l'ultra-violet et dans le début du visible. La figure 2 donne une représentation schématique de ces deux émissions ainsi que les domaines spectraux qui leur sont propres.

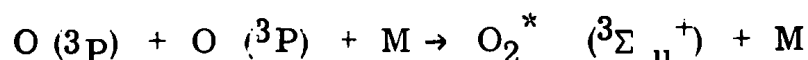
Il a montré, en utilisant la spectroscopie à balayage rapide, que l'émission 1 (Fig. 2) représentait le premier système de bandes de HERZBERG de l'oxygène O₂ correspondant à la transition électronique



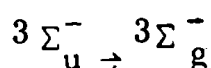
Les bandes les plus intenses de ce système se situent entre 3800 Å et 4300 Å. Cette émission est attribuée à la chimiluminescence de la réaction élémentaire 2b



Il est montré corrélativement que la réaction



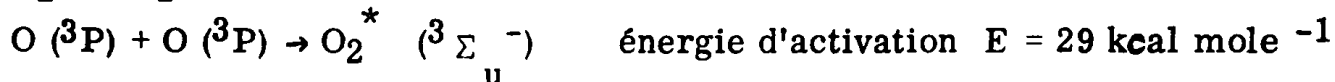
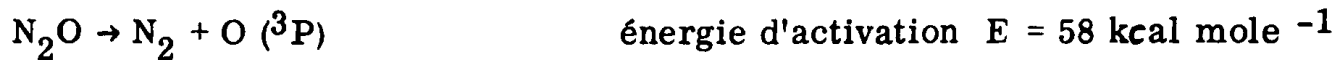
qui pourrait être à l'origine des bandes de HERZBERG, était cinétiquement toujours négligeable. L'émission de HERZBERG de O₂^{*}, apparaissant en décomposition quasi-isotherme, n'est observable distinctement qu'au tout début de l'explosion, quand précisément la réaction O + N₂O a une vitesse maximum. Ensuite, elle est très vite perturbée par l'émission due à la réaction O + NO, et par l'émission 2 (Fig. 2) identifiée par DORTHE comme étant le système de bandes de SCHUMANN-RUNGE de l'oxygène. Ces bandes correspondent à la transition électronique



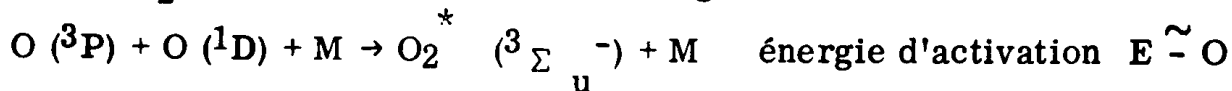
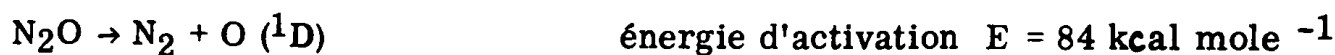
Les bandes les plus intenses se trouvent à 3232 Å , 3370 Å , 3517 Å .

Elles sont liées dans la décomposition de N₂O aux transitions (O → 13), (O → 14), (O → 15) mettant en jeu le niveau vibrationnel v' = 0 de l'état 3Σ_u⁻ et les niveaux vibrationnels v'' = 13, 14, 15 de l'état 3Σ_g⁻. Ces bandes ne sont détectables qu'en décomposition explosive. Il est proposé plusieurs interprétations sur leur présence. C'est ainsi que les deux processus qui pourraient intervenir sont les suivants :

Premier processus



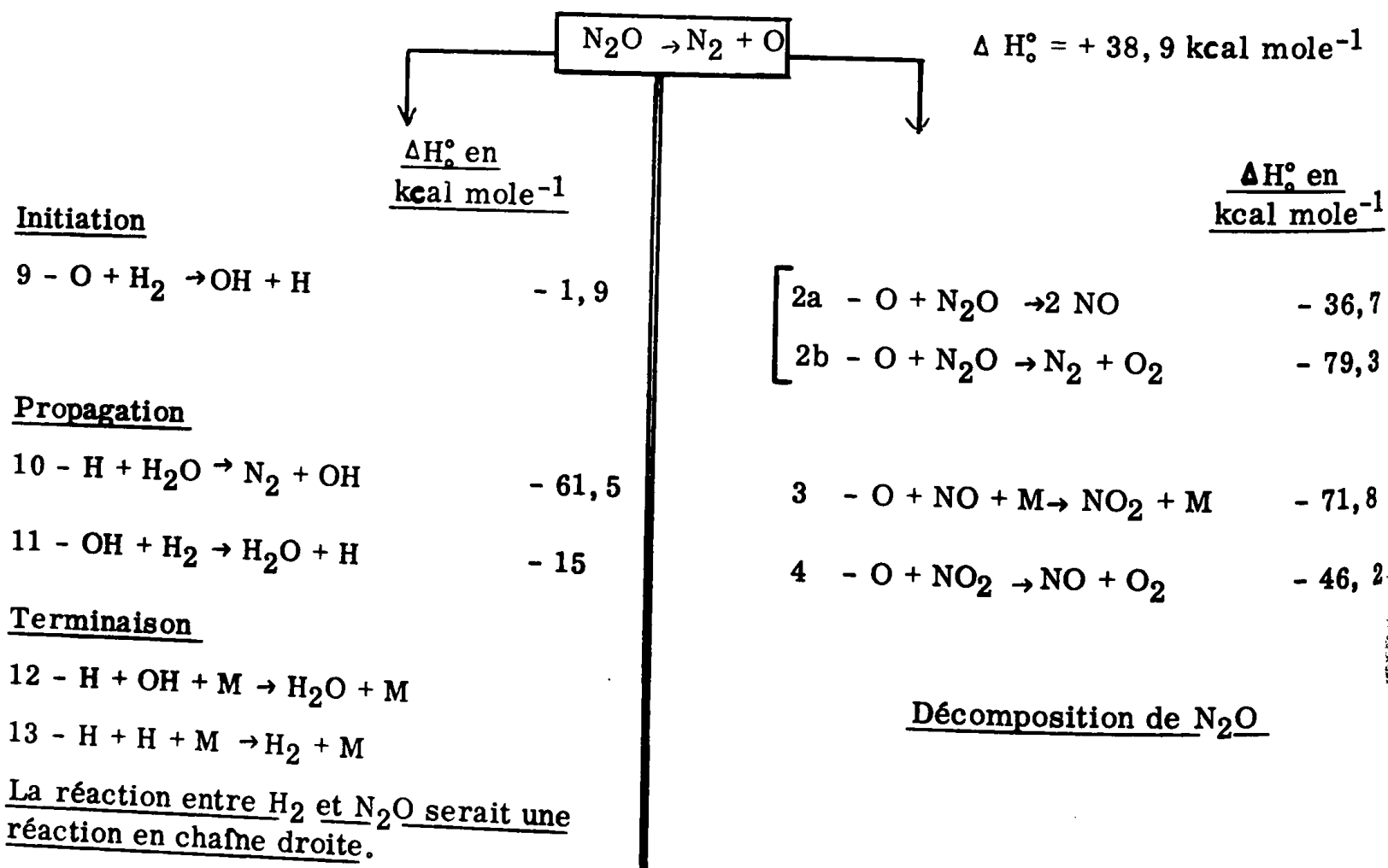
Deuxième processus



II - AUTOINFLAMMATION DES MELANGES H₂ - N₂O EN SYSTEME STATIQUE

1°) Mécanisme réactionnel

Tel qu'il découle de précédents travaux ([5], [6], [7], [8], [9], [10], [51]) réalisés en système statique et en tube de choc, le schéma réactionnel le plus souvent admis est le suivant :



2°) Aspect cinétique

FENIMORE et KELSO [8] ont mis en évidence, lors de l'étude de l'auto-inflammation des mélanges $H_2 - N_2O$ dans un réacteur en vycor de 15mm de diamètre, le passage de la pression limite par un minimum vers $750^\circ C$, suivi d'une remontée et d'une rediminution à partir de $900^\circ C$. Cet effet a été observé quelle que soit la composition initiale du mélange. L'adjonction de petites quantités d'oxygène relèverait notablement les pressions limites, et l'oxyde nitrique NO serait sans influence. Ils attribuèrent l'effet inhibiteur de l'oxygène à la réaction de rupture de chaîne :



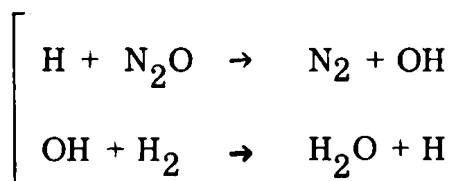
Cependant, ces résultats semblent en contradiction avec ceux de MELVILLE [13] qui, en réaction lente, trouva que l'oxygène avait un effet catalyseur.

NAVAILLES et DESTRIAU [9] utilisant un réacteur cylindrique en silice de 18 mm de diamètre, trouvèrent un minimum dans le diagramme des pressions limites en fonction de la température, seulement pour $\frac{[N_2O]}{[H_2]} > 5$. DESTRIAU [11] utilisant un réacteur analogue au précédent, détermina les pressions limites des mélanges $H_2 - N_2O$ pour des rapports $\frac{[N_2O]}{[H_2]}$ égaux à 1, 2, 3. Il opéra dans des conditions expérimentales voisines

de celles de FENIMORE et KELSO. Il ne trouva pas de minimum pour le diagramme des pressions limites en fonction de la température. Par élimination des traces d'oxygène, il trouva les mêmes diagrammes, alors que par addition d'oxygène, les pressions limites étaient diminuées notablement. Les résultats de DESTRIAU sont donc apparemment différents de ceux de FENIMORE et KELSO.

SANCHEZ-BORGES [14] étudiant les explosions du mélange $H_2 - 15N_2O$ confirma, par addition de trace d'oxygène, les résultats obtenus par DESTRIAU sur l'abaissement des pressions limites.

BONNEFOIS [10] étudia les mélanges ternaires $H_2 - N_2O - NO$ pour différentes compositions. Il constata un relèvement des pressions limites par NO même à l'état de trace. Ce caractère inhibiteur de NO fut confirmé par HOLLIDAY et REUBEN [12]. D'après ces derniers auteurs, NO agit directement sur les porteurs de chaînes H et OH intervenant dans les réactions de propagation



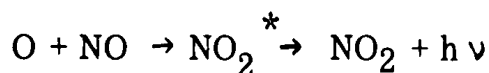
3°) Spectroscopie

Les études spectroscopiques des flammes stationnaires (flammes de prémélanges notamment) ont montré qu'apparaissent dans le domaine 2000 Å - 6000 Å .

- les bandes OH dont les plus intenses ont leurs têtes à 2811 Å et 3064 Å [7] . Il a été démontré que cette émission était d'origine chimiluminescente [5] et [6] .
- la bande NH à 3300 Å [7] . Elle est d'origine thermique [5] .
- une structure de bandes dans le visible, entre 5200 Å et 6000 Å environ, correspondant à l'émission de NH₂* [7] .
- les bandes γ de NO à des longueurs d'onde inférieure à 2600 Å [7] .

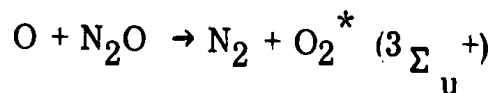
Par spectroscopie à balayage rapide, DORTHE [4] a mis en évidence lors de l'étude des explosions du mélange H₂ - 15 N₂O entre 2500 Å et 4500 Å :

- les deux bandes OH à 2811 Å et 3064 Å correspondant aux transitions (1 → 0) et (0 → 0). La bande à 3064 Å étant la plus intense.
- un quasi-continuum pour des longueurs d'ondes supérieures à 4000 Å , attribué à la réaction de recombinaison



comme dans le cas de la décomposition thermique de N₂O, et d'origine chimiluminescente.

- des bandes dont les têtes se trouveraient à des longueurs d'onde correspondant à celles des têtes de certaines bandes du premier système de HERZBERG de l'oxygène. Ces bandes ont été mises en évidence lors de l'étude de la décomposition thermique de N₂O, et attribuées à la chimiluminescence de la réaction 2b



Dans le tableau 1, nous indiquons les têtes de bandes relevées dans la référence [4] .

Transitions V' → V''	λ en Å référence [4]	λ en Å référence [21]
1 → 7	3935 ± 5	3938
0 → 7	4067 ± 5	4064
1 → 8	4170 ± 5	4170

Tableau 1

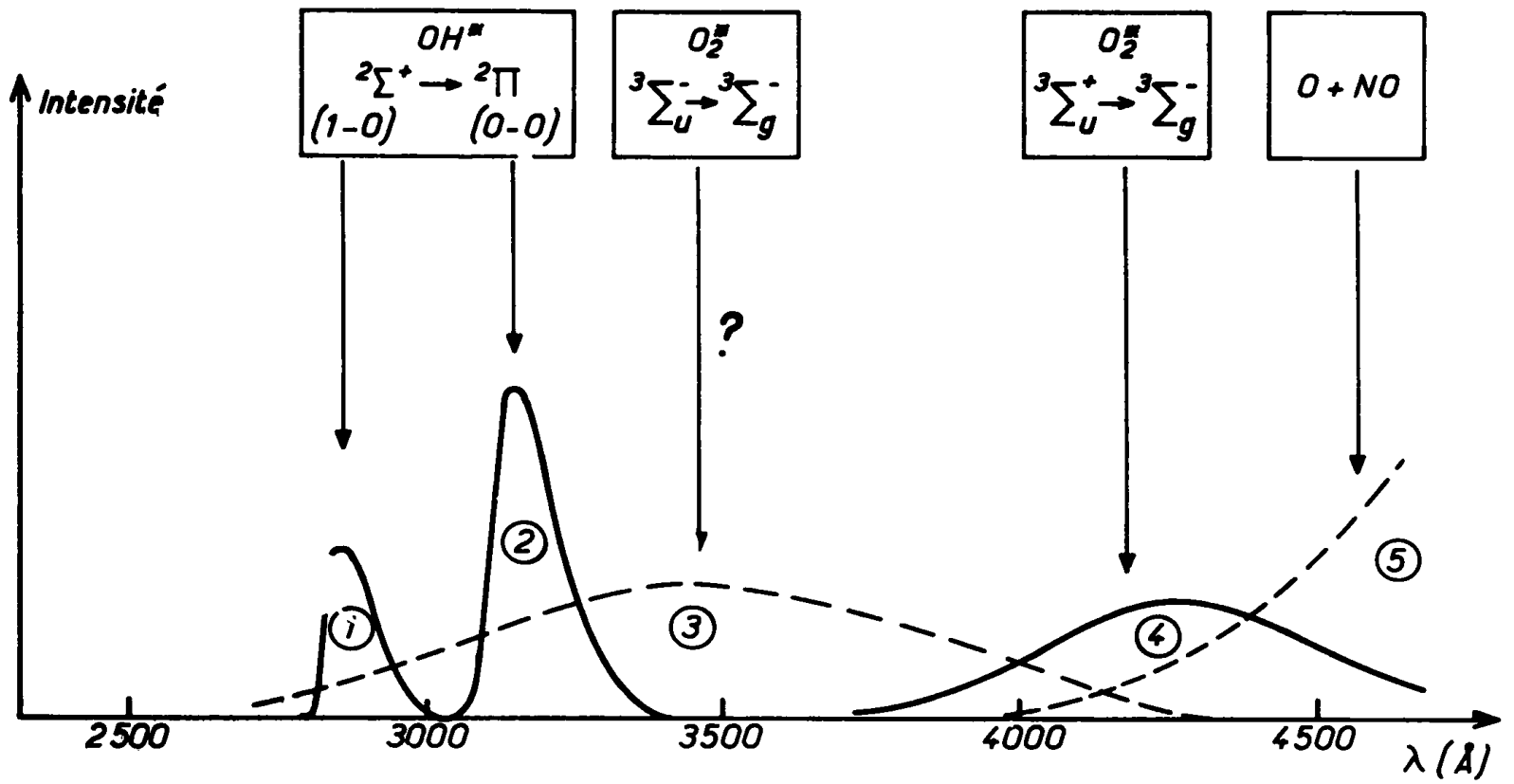


Fig. 3 : Représentation schématique des diverses émissions attendues lors de l'autoinflammation du mélange $H_2-15 N_2O$.

Par contre, l'auteur de la référence [4] n'a pas pu détecter :

- la bande NH à 3300 Å et les bandes de NH₂
- les bandes γ de NO
- les bandes du système de SCHUMANN-RUNGE de l'oxygène.

4°) Conclusions

Il ressort de ce bref rappel bibliographique des travaux réalisés sur la cinétique de la réaction globale $H_2 + N_2O$, que la cause majeure, au niveau du mécanisme réactionnel, du relèvement des pressions limites par accroissement de température entre 700°C et 900°C et qui doit correspondre à un coefficient négatif de température, n'est pas établie. Par la suite, nous allons tenter d'élucider cette question.

Nous reprendrons aussi, par spectroscopie à balayage rapide, l'étude des explosions du mélange $H_2 - 15 N_2O$ entre 2500 Å et 4500 Å pour tenter de préciser l'émission de HERZBERG de l'oxygène produit par la réaction 2b, et de mettre en évidence l'émission de SCHUMANN-RUNGE de O₂. Compte-tenu des travaux spectroscopiques réalisés jusqu'à présent sur la décomposition thermique de N₂O, et sur les explosions du mélange $H_2 - 15 N_2O$, nous devons nous attendre à trouver dans ce domaine de longueur d'onde :

- * l'émission du radical OH correspondant à la réaction en chaîne entre H₂ et N₂O
- * les émissions liées aux réactions élémentaires intervenant dans le processus de décomposition explosive de N₂O, c'est-à-dire :
 - l'émission de HERZBERG de O₂^{*} dans l'état $^3\Sigma_u^+$. Elle est d'origine chimiluminescente et se situe entre 3600 Å et 4500 Å .
 - l'émission quasi-continue liée à la réaction de recombinaison O + NO d'origine chimiluminescente, à partir de $\lambda = 4000 \text{ Å}$.
 - l'émission de SCHUMANN-RUNGE de l'oxygène dans l'état $^3\Sigma_u^-$.

Sur la figure 3, nous avons reconstitué schématiquement un spectre d'explosion possible du mélange $H_2 - 15 N_2O$. Dans ce spectre :

- les massifs 1 et 2 représentent les bandes dues à l'émission du radical OH^{*} ($^2\Sigma^+$), et dont les têtes se trouvent à 2811 Å et 3064 Å .
- le massif 3, entre 2500 Å et 4000 Å, représente l'émission de SCHUMANN-RUNGE de O₂^{*} ($^3\Sigma_u^-$).
- le massif 4, entre 3600 Å et 4500 Å, correspond à l'émission de HERZBERG de O₂ ($^3\Sigma_u^+$).
- le massif 5, pour $\lambda \geq 4000 \text{ Å}$, représente l'émission quasi-continue de O + NO.

- CHAPITRE II -

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

--- o0o ---

Les deux méthodes couramment employées sont la méthode statique et la méthode des tubes de choc. Nous avons utilisé la première pour réaliser notre étude.

La méthode statique permet de bien définir les paramètres de la réaction que sont la pression et la température. Cependant, si l'effet de parois est inexistant dans le cas de certaines réactions comme la décomposition thermique de N_2O , il ne l'est plus dans le cas de la réaction entre H_2 et N_2O où il influence le processus de réaction en chaîne. Nous verrons ultérieurement comment minimiser cet effet.

I - APPAREILLAGE

Nous avons utilisé l'appareillage construit antérieurement par DORTHE [4]. Sur la figure 4, nous en donnons un schéma succinct. Le mélange gazeux est fabriqué puis stocké dans un ballon de 6 litres. La pression du mélange, mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure, peut être ajustée grâce à une pompe TOPPLER. Les gaz sont introduits, par une vanne électromagnétique V_1 , dans une cellule située à l'intérieur d'un four, et dans laquelle nous avons préalablement fait le vide. Les gaz sont évacués grâce à une deuxième vanne électromagnétique V_2 reliée à la vanne V_1 et au système de vide de l'appareillage. Les variations de pression dans la cellule sont enregistrées grâce à un capteur fixé sur le tube d'arrivée des gaz. Un thermocouple à réponse rapide placé à l'intérieur du réacteur permet de suivre les variations de température en cours de réaction.

1°) Four

Nous avons utilisé un four ADAMEL RT5 pour chauffer la cellule. Les deux extrémités du four sont obturées par des plaques d'amiante. L'une d'elles assure le passage du tube d'arrivée du mélange. L'autre extrémité comporte en son centre un disque en silice de synthèse, transparent à l'ultra-violet et au visible, permettant l'observation de l'émission lumineuse.

La stabilisation en température est assurée par un système de régulation "tout ou rien" incorporé au four. La température est régulée à $\pm 1^\circ C$.

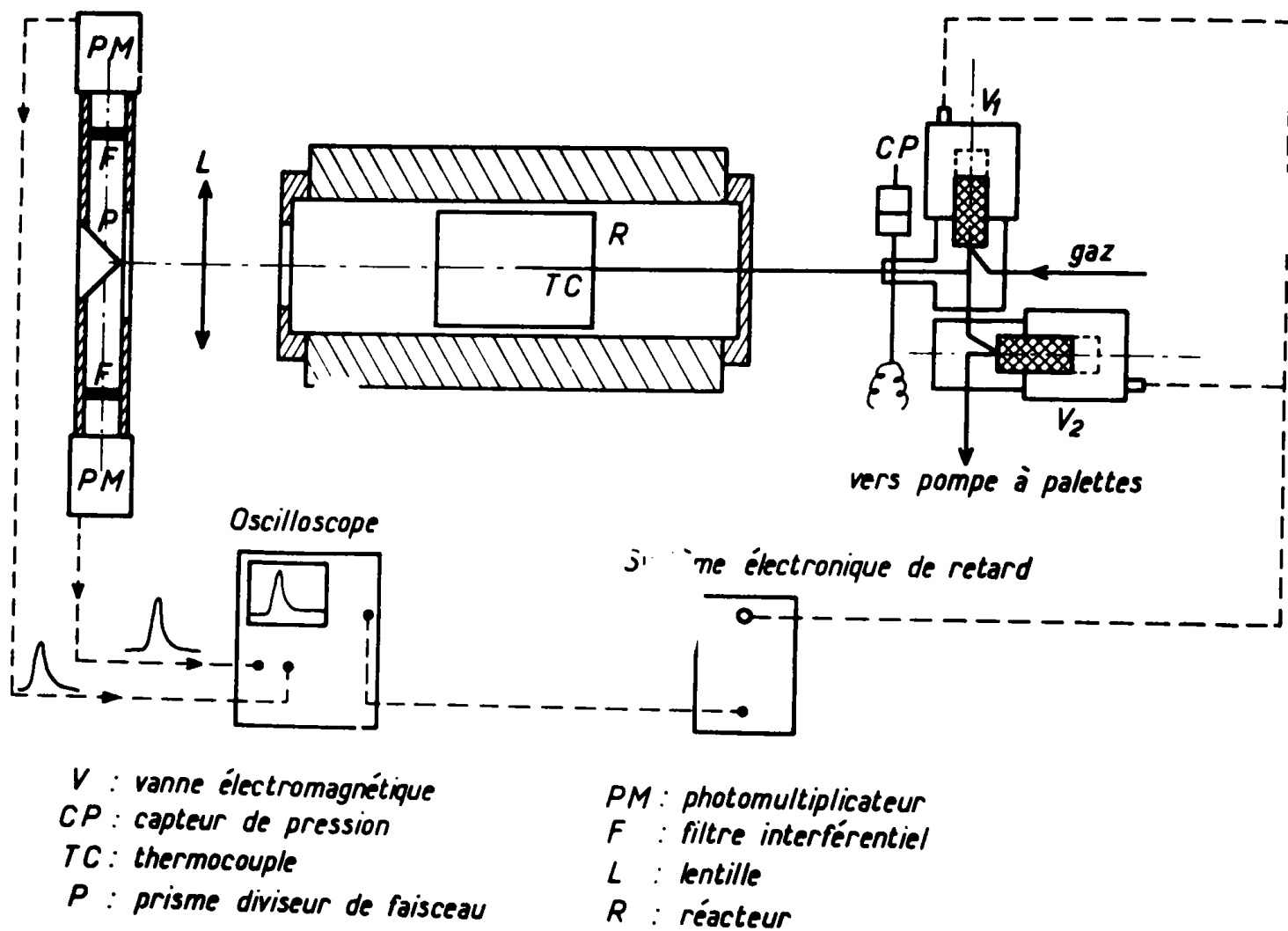


Fig. 4 : Schéma de l'appareillage utilisé pour l'étude de la réaction $H_2 + x N_2O$ (pour plus de détail, voir référence [4]).

2°) Réacteur

Le réacteur utilisé est en quartz. Sa longueur est de 100 mm et son diamètre intérieur de 54 mm. A une de ses extrémités est soudée une face plane en silice de synthèse, transparente au visible et à l'ultra-violet jusqu'à 2000 Å, et à l'autre extrémité, le tube d'arrivée des gaz de 3 mm de diamètre intérieur. Ce tube qui n'est pas à la température de réaction, constitue le "volume mort" du réacteur.

3°) Introduction et évacuation des gaz

Les vannes utilisées sont de la marque EDWARDS. Les temps nécessaires à l'ouverture et à la fermeture complètes sont respectivement de 230 et de 120 ms.

Un système électronique permet de fixer la durée d'ouverture de la vanne V_1 , de déclencher, au bout d'un temps variable dont l'origine est l'instant d'ouverture de la vanne V_1 , un oscilloscope, un chronomètre électronique, un spectromètre à balayage rapide. Ce temps varie de 100 ms à 2 sec par incréments de 100 ms.

4°) Système de vide

Une pompe à palettes BEAUDOIN à double étage, et deux pièges à azote liquide permettent d'obtenir un vide de 10^{-3} Torr contrôlé par une jauge à thermistance PIRANI.

5°) Purification des produits

L'oxyde nitreux contient essentiellement O_2 et N_2 comme impuretés. A la température de l'azote liquide, N_2O est solide avec une tension de vapeur de $3 \cdot 10^{-8}$ Torr. Pour purifier N_2O , nous le piégeons grâce à un piège à azote liquide, puis nous faisons le vide dans le circuit de purification. La pression partielle des impuretés non condensables à la température de l'azote liquide, est ramenée à 10^{-3} Torr. Ainsi la pureté atteinte pour N_2O est de 99,999 %.

La pureté de l'hydrogène utilisé est la pureté commerciale, c'est-à-dire 99,9995 %.

II - INSTRUMENTS D'ANALYSES ET DE MESURES

1°) Mesure des températures

Nous avons utilisé un thermocouple THERMOCOAX chromel-Alumel dont la gaine est en Inconel. Ce thermocouple permet de mesurer des températures jusqu'à 1250°C environ. La soudure chaude placée à l'intérieur du réacteur est au contact de la gaine. Dans ces conditions la constante de temps est, selon le constructeur, de 7 ms.

A sa tension de sortie, on oppose une tension correspondant à la température initiale T_0 à laquelle se trouve le réacteur avant réaction. Cette tension d'opposition est donnée par une alimentation $0 - 50 \text{ mV} \pm 0,01 \text{ mV}$. A 1°C correspond $0,04 \text{ mV}$. Ainsi on peut suivre sur oscilloscope, la variation $\Delta T = T - T_0$ au cours de la réaction.

Un voltmètre numérique TEKELEC permet de mesurer la température à $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

2°) Mesure de la pression dans le réacteur

Un capteur de pression différentiel SCHLUMBERGER est branché sur le tube d'arrivée des gaz entre le réacteur et la vanne d'introduction. En maintenant constamment le vide à un de ses côtés, nous pouvons mesurer de l'autre des pressions comprises entre 0 et 1000 mbars. D'après le constructeur, le temps de réponse du capteur est inférieur à 10 ms.

3°) Analyse spectroscopique

Notre étude a été réalisée grâce à un spectromètre à balayage rapide WARNER et SWASEY (modèle 501). Son schéma de principe est représenté sur la Figure 5.

L'émission à étudier est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur type CZERNY-TURNER. La lumière, issue de cette fente, est dirigée à l'aide du miroir M3 sur le réseau où elle est dispersée en fonction de la longueur d'onde. Réfléchi par les miroirs M4 et M5, la lumière est ensuite focalisée sur un plan focal intermédiaire au niveau de la roue de balayage tournant à vitesse constante et à la périphérie de laquelle se trouvent 24 miroirs en coin. Chaque miroir en coin sert à faire passer la lumière une deuxième fois sur le monochromateur. Il déplace latéralement tout rayon arrivant sur lui et le renvoie parallèlement à lui-même. Ainsi on obtient un renversement gauche-droite du spectre, et les passages (aller et retour) à travers le monochromateur s'ajoutent au lieu de s'annuler. Les miroirs en coin déplacent latéralement la moitié du spectre à gauche et l'autre à droite. La moitié du spectre, correspondant aux "courtes longueurs d'onde", est dirigée vers une des deux fentes de sortie par le miroir M6, l'autre moitié correspondant aux "grandes longueurs d'onde", est focalisé sur la deuxième fente de sortie par le miroir M7.

Un balayage en longueur d'onde est assuré par le passage d'un miroir en coin à travers le plan focal intermédiaire. Les durées des balayages peuvent être choisies entre 1 et 100 millisecondes. Entre deux balayages consécutifs, il existe un temps mort égal au quart de leur durée.

Un oscilloscope à mémoire (TEKTRONIX n° 549) permet d'enregistrer les spectres.

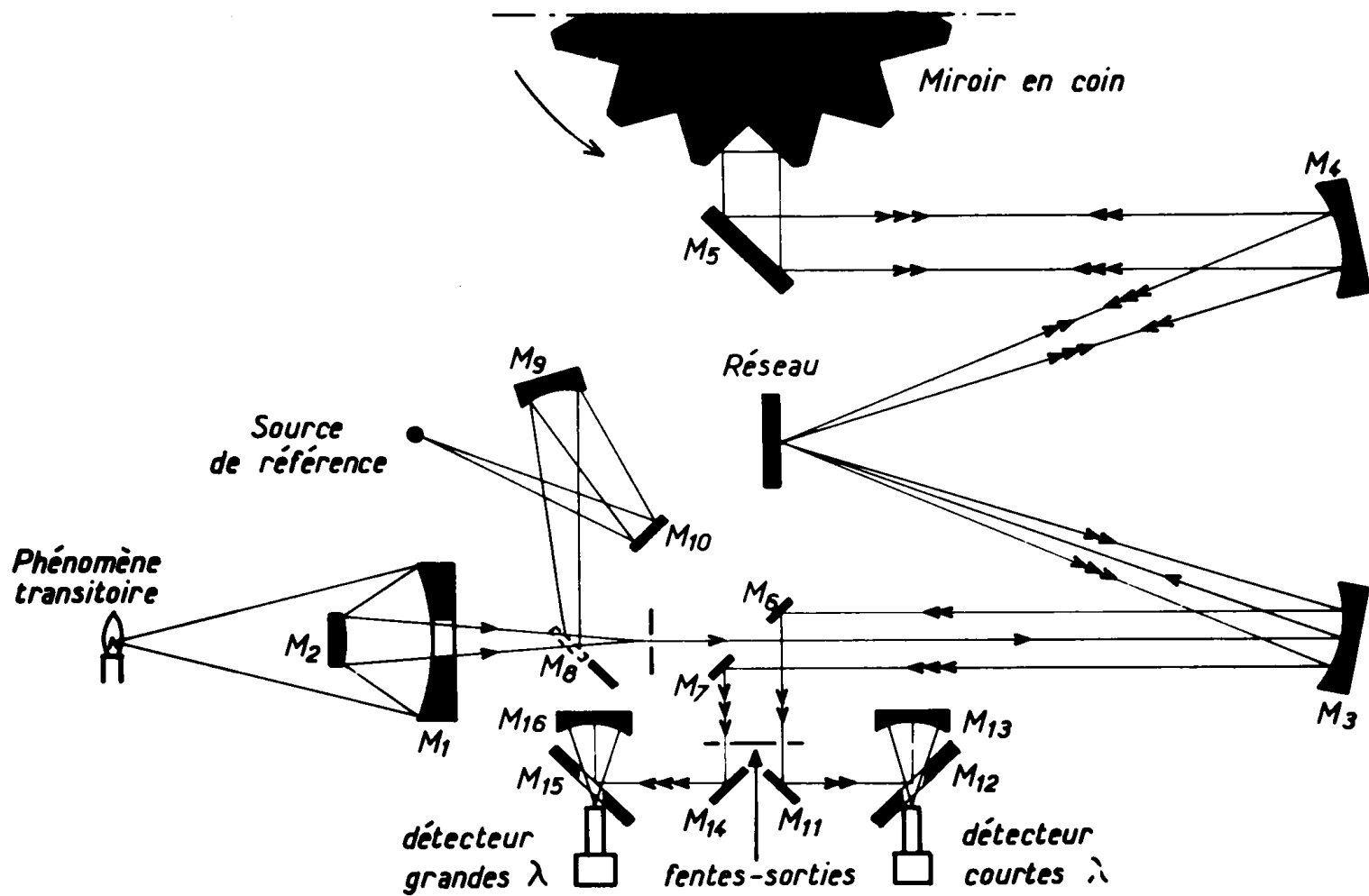


Fig. 5 : Schéma du spectromètre à balayage rapide.

On peut enregistrer des balayages en continu. Lorsque le spectromètre est commandé par un signal extérieur, nous ne pouvons enregistrer que quatre balayages car nous sommes limités par la dimension de l'écran de l'oscilloscope TEKTRONIX.

Le spectromètre permet d'étudier le domaine spectral compris entre 2000 Å et 8000 Å grâce aux 4 réseaux suivants :

- réseau standard de 258 traits/mm pour le domaine s'étendant de 2500 à 6500 Å
- réseau spécial UV 1900 - 6000 Å de 600 traits/mm
- réseau haute résolution 3000 - 6500 Å de 1200 traits/mm
- réseau pour le rouge 5000 - 8000 Å de 300 traits/mm.

Les détecteurs "courtes longueurs d'onde" et "grandes longueurs d'onde" sont respectivement les photomultiplicateurs HAMAMATHSU R 106 et R 446 UR.

III - PROCÉDE d'ENREGISTREMENT des EMISSIONS

1°) Description générale du procédé d'enregistrement

La roue comportant les 24 miroirs en coin est mise en rotation. Au bout de quelques secondes, la vitesse de rotation devient constante. Le début d'un balayage est signalé par la focalisation d'un faisceau lumineux réfléchi par le miroir en coin sur une photodiode qui donne alors une impulsion électrique. Au cours de la rotation, on obtient donc un train d'impulsions. Ce sont elles qui commandent sur l'oscilloscope l'enregistrement des balayages correspondants constituant le spectre.

On peut utiliser le spectromètre en mode continu ou en mode déclenché externe. Ce dernier mode ne nous permet d'enregistrer que 4 balayages consécutifs qui doivent coïncider avec l'apparition d'un phénomène très rapide.

Le mode déclenché externe n'est utilisable que si on fournit au spectromètre, au niveau de la console d'enregistrement, une impulsion extérieure de commande. La console élabore ensuite, au bout d'un temps, t_w , compris entre 5 et 700 ms, une impulsion qui commande l'enregistrement des spectres. La roue étant en mouvement, l'impulsion de déclenchement interne se produit au hasard du passage d'un miroir en coin. La photodiode donnera la première impulsion d'enregistrement de balayage lorsque le premier miroir suivant amorcera son passage, c'est-à-dire au bout d'un temps compris entre 0 et 2,5 ms pour une périodicité de balayage de 2,5 ms (la durée d'un balayage étant de 2 ms). Sur la figure 6, sont représentés des diagrammes de temps indiquant la chronologie d'apparition de l'impulsion externe de commande, V_{CF} , de l'impulsion interne de déclenchement, V_{DI} , des impulsions de balayages données par la photodiode. Si l'impulsion

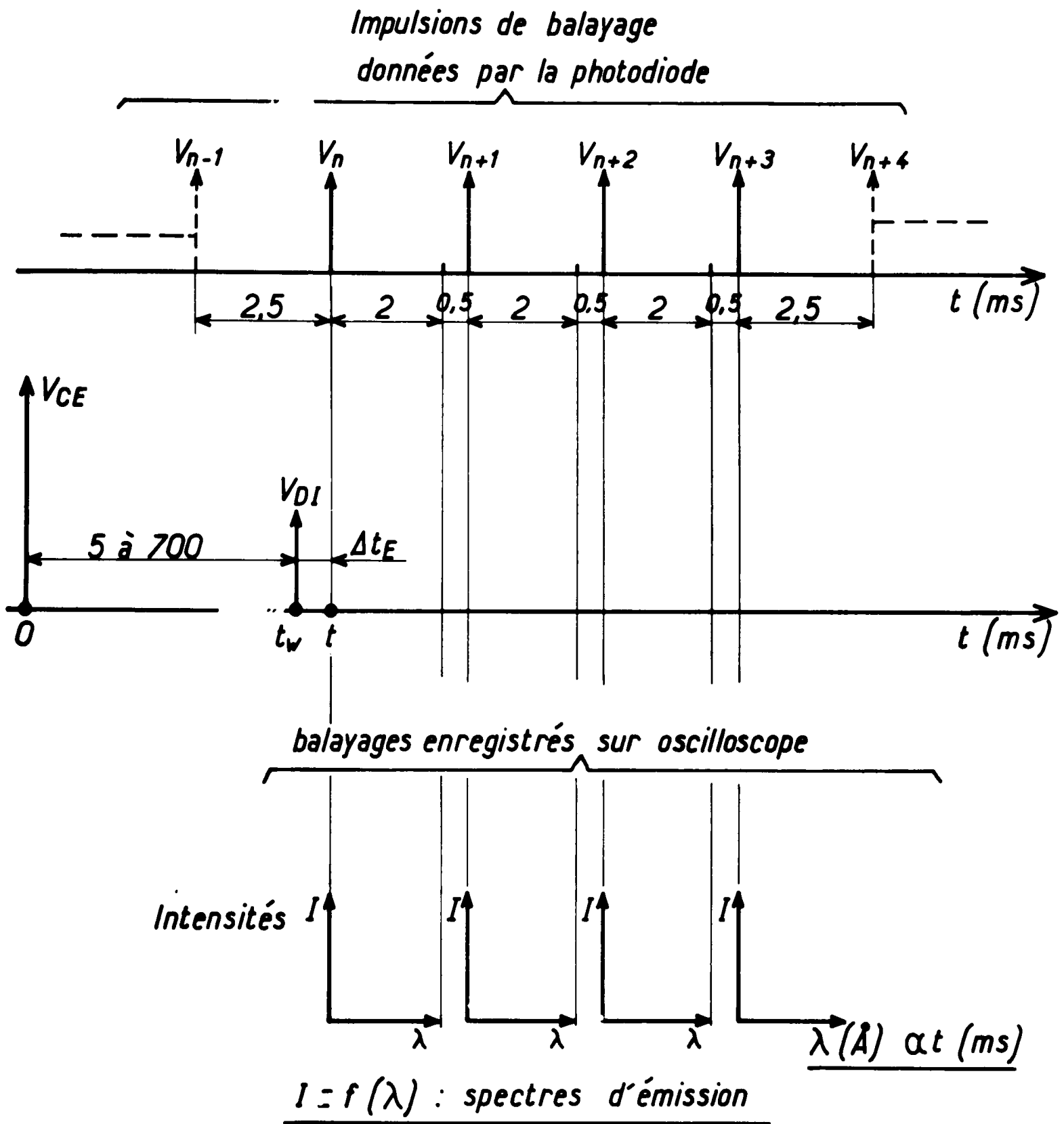


Fig. 6 : Chronologie d'apparition de l'impulsion de commande extérieure V_{CE} , de l'impulsion de déclenchement V_{DI} et des impulsions de balayage $V_n, V_{n+1}, V_{n+2}, V_{n+3}$ permettent l'enregistrement de quatre spectres.

de déclenchement se produit entre les deux impulsions de balayage V_{n-1} et V_n , il faudra attendre un laps de temps Δt_E - pouvant prendre dans notre cas des valeurs comprises entre 0 et 2,5 ms - avant d'enregistrer sur l'oscilloscope le premier balayage V_n de la série de quatre balayages $V_n, V_{n+1}, V_{n+2}, V_{n+3}$ formant l'ensemble du spectre d'émission $I = f(\lambda)$.

2°) Système primitif générant l'impulsion extérieure de commande

Comme nous venons de le voir, on peut déclencher l'enregistrement d'un spectre au bout d'un temps t_W compris entre 5 et 700 ms après l'impulsion extérieure de commande.

Précédemment [4], cette impulsion externe était produite au bout d'un temps t_i variable dont l'origine était l'instant d'apparition de l'impulsion d'ouverture de la vanne d'introduction des gaz, grâce au système électronique de retard adjoint à la commande des vannes. Ainsi le temps $t_R = t_W + t_i$ nous donne le retard existant entre l'impulsion d'ouverture de la vanne et l'impulsion interne de déclenchement. Pour utiliser ce procédé, il était indispensable de connaître les temps d'induction τ des explosions en fonction de la pression initiale P_0 d'introduction, pour donner aux retards des valeurs convenables nous permettant d'enregistrer le phénomène. Or, pour une pression P_0 donnée, l'erreur maximum sur un temps τ est de l'ordre de 15 à 20 ms : soit un peu plus de la durée nécessaire à l'enregistrement de 4 balayages consécutifs pour une périodicité de balayage de 2,5 ms.

Les durées des explosions des mélanges $H_2 - x N_2O$ varient selon la concentration en N_2O entre 20 et 70 ms. Elle est de 20 ms si $x = 5$. Le maximum d'intensité est atteint au bout d'un temps compris entre 5 et 10 ms. C'est précisément la durée pendant laquelle, on peut obtenir le maximum de renseignements sur le phénomène.

En comparant ces temps avec l'erreur commise sur les temps d'induction τ , il était impossible pour un retard donné, de prévoir si le premier balayage coïnciderait avec le début, le milieu, ou même la fin de l'explosion. Il était donc impossible de synchroniser ce balayage avec le début de l'explosion, et d'obtenir des spectres reproductibles et correlables. L'enregistrement des balayages présentait un caractère aléatoire certain.

3°) Améliorations apportées. Procédé automatique d'enregistrement des émissions.

a) Description du procédé

Afin d'éliminer les inconvénients décrits plus haut, nous avons cherché à automatiser le captage de l'émission lumineuse due à l'explosion, dès l'introduction des gaz dans la cellule. Pour cela nous avons construit un système opto-électronique dans lequel un miroir placé devant le système de CASSEGRAIN (il dirige le faisceau lumineux issu de la source vers la fente d'entrée du spectromètre) focalise l'émission sur un photomultiplicateur 53 UVP. Devant ce dernier, nous avons placé un filtre interférentiel dont la transmission maximale est à 4340 Å. Ce filtre élimine l'émission parasite du four et laisse passer les radiations correspondant aux émissions de NO_2 .

*
 et O₂ cette dernière émission apparaissant dès le début de l'explosion. Le signal généré par le photomultiplicateur de déclenchement 53 UVP, excite un circuit électronique dès que son niveau est supérieur ou égal à une tension de seuil : 3V. On obtient alors à la sortie du circuit une impulsion de 10V faisant office d'impulsion de commande extérieure du spectromètre. Ce seuil de tension est modifiable. Nous l'avons réglé à cette valeur pour rendre insensible le système électronique aux parasites.

La figure 7 représente schématiquement la variation de l'intensité I_{λ} , obtenue avec le filtre dont la transmission maximale est à $\lambda = 4340 \text{ \AA}$, en fonction du temps t pendant une explosion du mélange $H_2 - x N_2O$ ($x \geq 5$). Cette courbe représente aussi l'allure du signal fourni par le photomultiplicateur de déclenchement. En dessous de cette courbe, nous avons reproduit l'impulsion de commande extérieure V_{CE} , l'impulsion de déclenchement interne V_{DI} et les quatre impulsions de balayage $V_n, V_{n+1}, V_{n+2}, V_{n+3}$. Pour capter l'explosion dès son début nous avons imposé un temps minimum entre V_{CE} et V_{DI} . Ce temps est de 5 ms. Il est inhérent à la construction du spectromètre. Sur cette figure, on constate que $I_{\lambda, s}$ étant l'intensité nécessaire pour atteindre le seuil de 3V, on enregistrera l'explosion qu'à partir d'un temps :

$$t_E = 5 \text{ ms} + t_s + \Delta t_E$$

ou encore :

$$t_E = t_s + t_0$$

si l'origine du temps t_0 est l'instant où l'impulsion V_{CE} est générée. Le temps t_s est voisin de 1 ms pour une tension d'alimentation du photomultiplicateur de 1600 V.

L'émission est divisée en quatre domaines .

- domaine I : partie de l'émission non captée pendant la durée t_s

- domaine II : partie de l'émission non captée pendant la durée de 5 ms nécessaire de l'élaboration de l'impulsion V_{DI}

- domaine III : il y apparaît la première impulsion V_n de balayage au bout d'un temps t_0 aléatoire tel que : $5 \leq t_0 \leq 7,5 \text{ ms}$ si la périodicité de balayage est de 2,5 ms.

Si $t_0 = 7,5 \text{ ms}$, l'émission correspondant à ce domaine est ignorée par le spectromètre.

Si $t_0 = 5 \text{ ms}$, l'émission correspondant au domaine III est enregistrée.

Si $5 < t_0 < 7,5 \text{ ms}$, une partie seulement de ce domaine d'émission est enregistrée entre les instants t_0 et $t = 7,5 \text{ ms}$.

Dans ce domaine l'évolution d'un émetteur particulier ne se présentera pas de la même façon d'un spectre à l'autre pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

- domaine IV : partie de l'émission enregistrée autour de 4340 \AA puisque la bande passante du filtre est de 30 \AA . Le spectre présentera selon les trois cas suivants :

$$\text{1er cas} - t_0 \leq t_F < t_M$$

un accroissement de l'émission sur les quatre balayages.

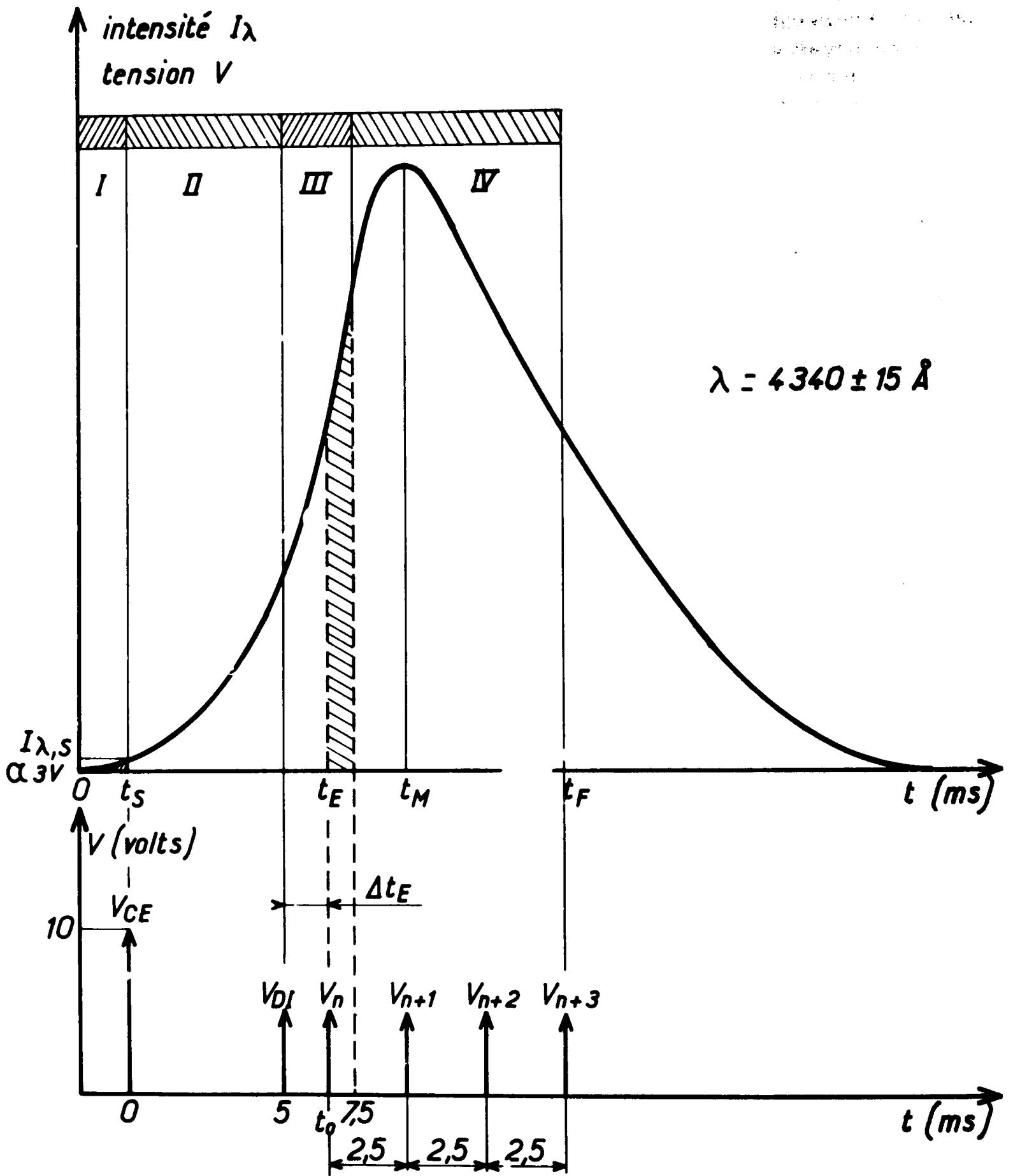


Fig. 7 : Variation de l'intensité enregistrée à la longueur d'onde $\lambda = 4340 \pm 15 \text{ \AA}$ en fonction de t_0 .

▨ partie de l'émission, I_λ , enregistrée
 $\lambda = 4340 \text{ \AA}$

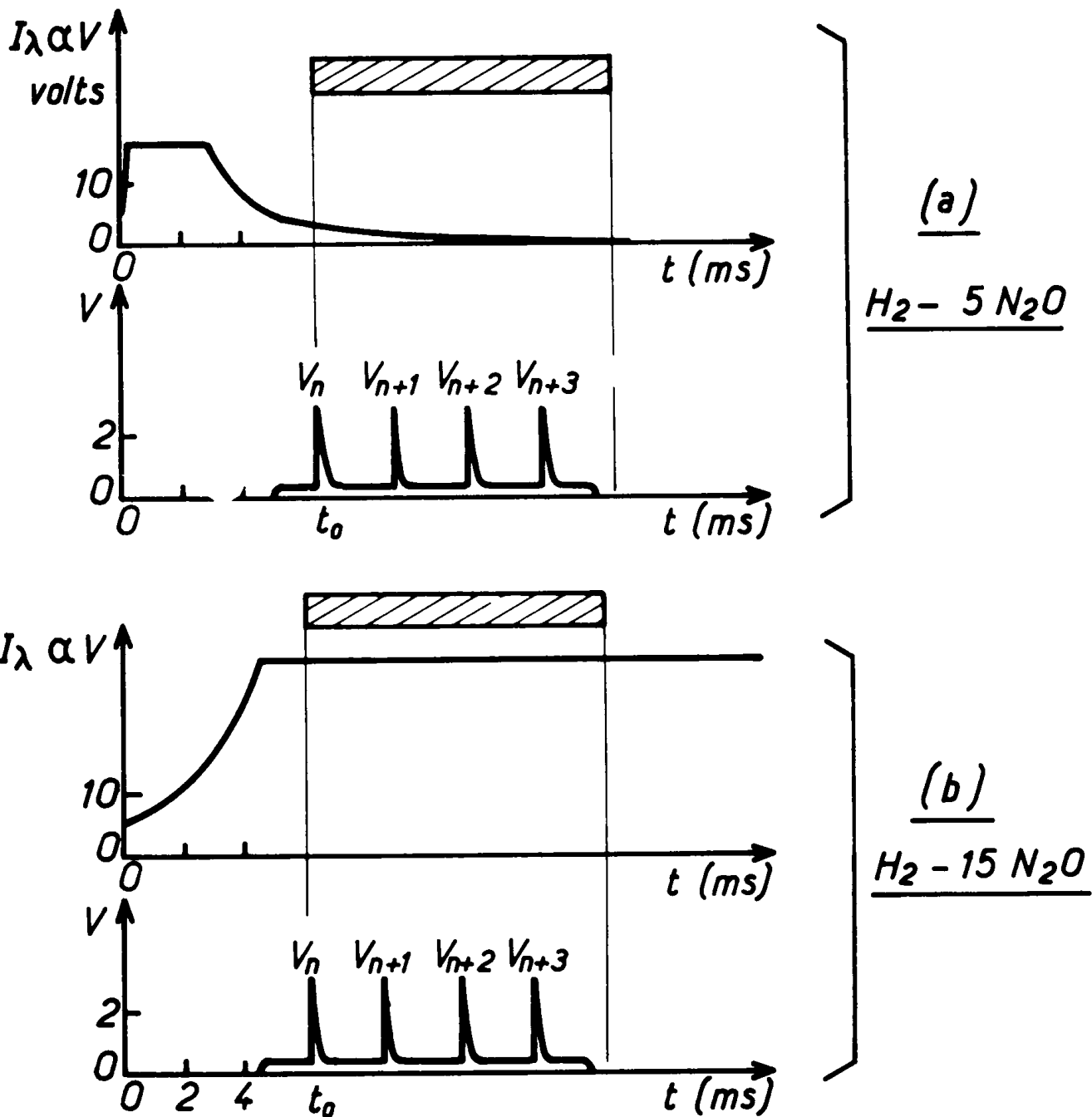


Fig. 8 a-b : (a) mélange $H_2 - 5 N_2O$. (b) mélange $H_2 - 15 N_2O$.

La courbe supérieure représente le signal donné par la photomultiplicateur,
 et le signal inférieur les quatre impulsions de balayage $V_n, V_{n+1}, V_{n+2}, V_{n+3}$.

2ème cas - $t_0 < t_M < t_F$
une croissance et une diminution de l'émission.

3ème cas - $t_M < t_0 < t_F$
une décroissance de l'émission sur les quatre balayages.

Il apparaît donc que nous ne pouvons pas enregistrer l'émission lumineuse dès son origine, mais l'avantage essentiel de ce système sur le précédent est qu'il permet d'enregistrer l'explosion à chaque manipulation à un instant compris entre t_S et t_F , et d'obtenir des spectres plus corrélables. Nous avons donc utilisé uniquement ce procédé pour enregistrer nos spectres.

b) Mesure du temps t_0

Pour pouvoir comparer et corréler des spectres d'émission pris dans les mêmes conditions de température et de pression, il est nécessaire de mesurer t_0 car les intensités des diverses émissions, produites pendant l'explosion, évoluent au cours de la réaction. La valeur de t_0 fluctue entre 5 ms (valeur du retard pur inhérent à la construction du spectromètre) et 7,5 ms, pour une périodicité de balayage de 2,5 ms.

Le principe de cette mesure est très simple. Nous enregistrons sur un oscilloscope à mémoire SCHLUMBERGER les impulsions correspondant à quatre balayages. Cet enregistrement est commandé par le signal provenant du photomultiplicateur de déclenchement, dès le dépassement du seuil de 3V (voir Fig. 8a-b). Sur la figure 8a relative au mélange $H_2 - 5 N_2O$, le signal supérieur représente l'intensité de l'émission obtenue avec le filtre dont le maximum de transmission est à la longueur d'onde de 4340 Å. L'écretage de ce signal est dû à l'effet de saturation du photomultiplicateur de déclenchement. Le signal inférieur représente les quatre impulsions de balayage qui se situent dans la période de décroissance de l'émission. Nous sommes dans le cas où $t_M < t_0 < t_F$. La valeur du temps t_0 est égale à 6,4 ms. Pour ce qui est du mélange $H_2 - 15 N_2O$, la figure 8b montre que la durée de l'explosion est supérieure à celle obtenue avec le mélange $H_2 - 5 N_2O$, car la période de saturation du photomultiplicateur de déclenchement est plus importante. Les 4 impulsions de balayage doivent se situer dans la phase de croissance de l'émission. Comme on peut le voir sur le spectre associé représenté sur la figure 1A (voir en annexe), t_0 est égal à 5,6 ms et nous sommes dans le cas où $t_0 < t_F < t_M$.

Compte-tenu de la valeur de t_S , temps nécessaire pour atteindre le seuil de 3V, on détermine ainsi le temps s'écoulant entre le début de l'explosion et son enregistrement. Par ce procédé de mesure, nous savons à quelle époque de son évolution, nous procédons à une "photographie" du phénomène.

IV - CONDITIONS CONDUISANT A DES SPECTRES REPRODUCTIBLES

Nous exposons ici les conditions impliquant l'obtention de spectres d'émission reproductibles.

1°) Conditions liées à l'introduction des gaz dans la cellule

L'étude des mélanges $H_2 - x N_2O$ est réalisée à des températures supérieures à $550^\circ C$ et à des pressions comprises entre 60 et 600 Torr.

Un travail antérieur a montré [4] que l'équilibre en pression entre le ballon de stockage et le réacteur est réalisé, dans ces domaines de pression et de température, en 300 ms pour N_2O . Cette durée d'équilibrage est nettement inférieure pour l'hydrogène.

Nous avons donc choisi pour la durée d'ouverture de la vanne d'introduction la valeur de 300 ms. Ainsi la pression lue sur le manomètre à mercure est égale à celle existant à l'intérieur de la cellule. Cette durée est impérative pour notre étude. En effet, nous introduisons dans le ballon de stockage, un mélange de gaz dans des proportions choisies. Et, si le temps d'ouverture de la vanne d'introduction était inférieur à 300 ms, l'équilibre des pressions partielles étant plus vite atteint pour H_2 , le mélange introduit dans la cellule serait plus pauvre en N_2O que celui contenu dans le ballon de stockage. Nous n'aurions donc pas la composition voulue.

Les temps d'induction varient de 100 ms à 2 s dans le domaine de pression et de température étudié. Il est nécessaire pour obtenir des spectres comparables et reproductibles que les concentrations initiales des gaz réagissants soient celles de ces mêmes gaz contenus dans le ballon de stockage. Les temps d'induction des explosions doivent être supérieurs à 300 ms, sinon le mélange donnant lieu au phénomène explosif est plus riche en hydrogène que celui contenu dans le ballon de stockage au moment de l'explosion.

2°) Reproductibilité de la quantité de gaz introduit

Afin de vérifier le bon fonctionnement des vannes électromagnétiques, on effectue avec de l'air une série d'introductions à une pression et une température initiale données pour un temps d'ouverture de 300 ms. On mesure à l'aide d'un voltmètre numérique, la tension délivrée par le capteur de pression SCHLUMBERGER branché sur le "volume mort" de la cellule. La valeur de la pression P_F retenue est celle pour laquelle la vanne étant fermée, l'équilibre en pression est réalisé à l'intérieur de la cellule.

Nous avons effectué de telles mesures pour plusieurs pressions initiales P_0 d'introduction. Nous donnons les résultats dans le tableau 2. Nous pouvons constater la bonne reproductibilité des introductions. La tension est constante à 0,2 mV près, soit 1,23 Torr pour la pression finale P_F .

$T, ^\circ C$	P_0 Torr	V mV	P_F en Torr
620	$614,1 \pm 0,1$	106, 23	654, 37
		106, 20	654, 19
		106, 42	655, 54
		106, 26	654, 56
620	$461,0 \pm 0,1$	78, 97	486, 45
		78, 85	485, 71
		78, 85	485, 71
620	$268,4 \pm 0,1$	45, 70	281, 51
		45, 68	281, 38
		45, 78	282, 62
		45, 88	282, 62
		45, 88	282, 62

Tableau 2

3°) "Lavage" de la cellule

Nous avons observé pour des températures comprises entre 650°C et 800°C, que lorsqu'on abaisse la pression initiale, P_0 , jusqu'à la pression limite, $P_{0,L}$, il y a une alternance, pour deux introductions consécutives, d'une explosion et d'une réaction lente.

Il semblerait que l'un des produits formés pendant l'explosion reste adsorbé sur les parois du réacteur. A l'introduction suivante, la concentration de ce produit, sur les parois, empêche le déclenchement de l'explosion. Au cours de la réaction précédente, la concentration de cet "inhibiteur" adsorbé s'abaisse pour atteindre une valeur qui permet à nouveau le déclenchement d'une explosion. La concentration de ce produit de réaction étant inconnue, il peut donc être une source d'irréproductibilité. Afin de minimiser ce phénomène de parois, nous "lavons", avant chaque introduction de gaz, la cellule par un courant d'azote, puis nous maintenons dans celle-ci un vide de 10^{-3} Torr pendant un temps constant

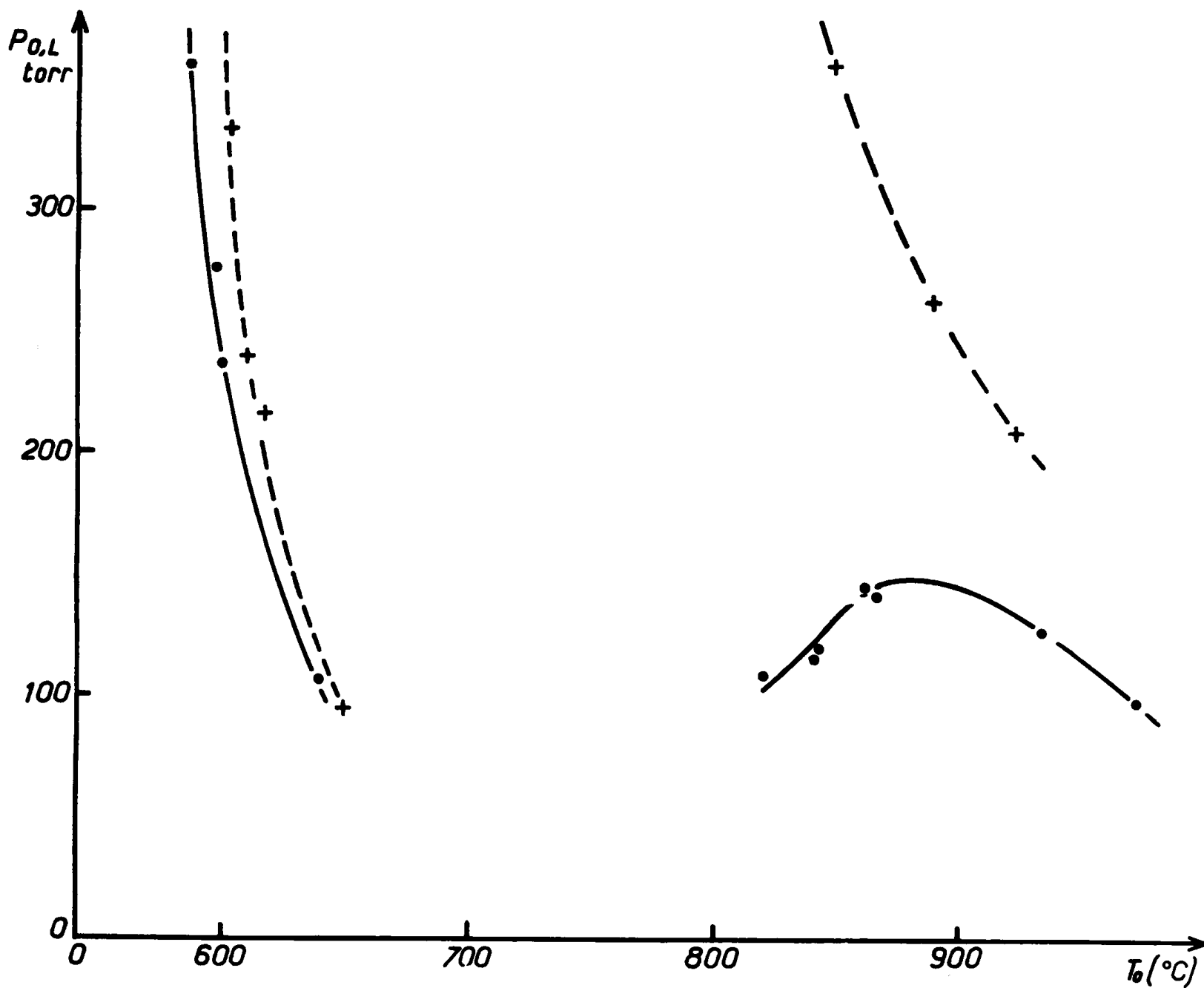


Fig. 9 : Diagramme des pressions limites du mélange $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$.

Courbe en trait plein : réacteur "lavé",

Courbe en trait pointillé : réacteur "non lavé".

de 15 mn. Nous constatons alors que chaque introduction du mélange gazeux conduit à une explosion. Sur la figure 9, nous donnons le diagramme des pressions limites du mélange $H_2 - 15 N_2O$. La courbe en trait plein correspond au réacteur "lavé", celle en trait pointillé au réacteur non "lavé". On peut observer sur cette figure que quelque soit, T_0 , les pressions limites sont abaissées par lavage du réacteur. L'écart entre les deux courbes, obtenues avec lavage et sans lavage, s'accroît progressivement jusque vers $850^\circ C$, puis pour T_0 supérieure à $850^\circ C$, elles se rejoignent. L'efficacité du lavage diminue donc à mesure que l'on se rapproche du domaine où, comme nous le verrons au chapitre IV, l'explosion est essentiellement déclenchée par le processus de décomposition thermique de N_2O pour lequel précisément il est inutile de "laver" la cellule.

4°) Reproductibilité des temps d'induction τ

Les temps d'induction τ sont mesurés à l'aide d'un chronomètre électronique AOIP. L'impulsion d'ouverture de la vanne électromagnétique d'introduction du mélange déclenche le début du comptage. Il cesse, sous l'action du signal généré par le photomultiplicateur de déclenchement, au moment de l'explosion.

Pour six introductions dans les mêmes conditions de température et de pression, nous avons obtenu des valeurs des temps d'induction, τ , que nous donnons dans le tableau 3, ainsi que :

$$\left[\begin{array}{l} \bar{\tau} = \text{la valeur moyenne de } \tau \\ \sigma_{\tau} = \text{l'écart type correspondant à } \tau \\ \Delta \tau = \tau - \bar{\tau} \end{array} \right.$$

T_0 °C	P_0 Torr	τ ms	$\Delta \tau$	$\tau \pm \sigma_{\tau}$
605	376	1054	+ 8	1046 \pm 5
		1051	+ 5	
		1039	- 7	
		1042	- 4	
		1047	+ 1	
		1043	- 3	

Tableau 3

Les temps d'induction, τ , sont définis à 0,5 % près environ.

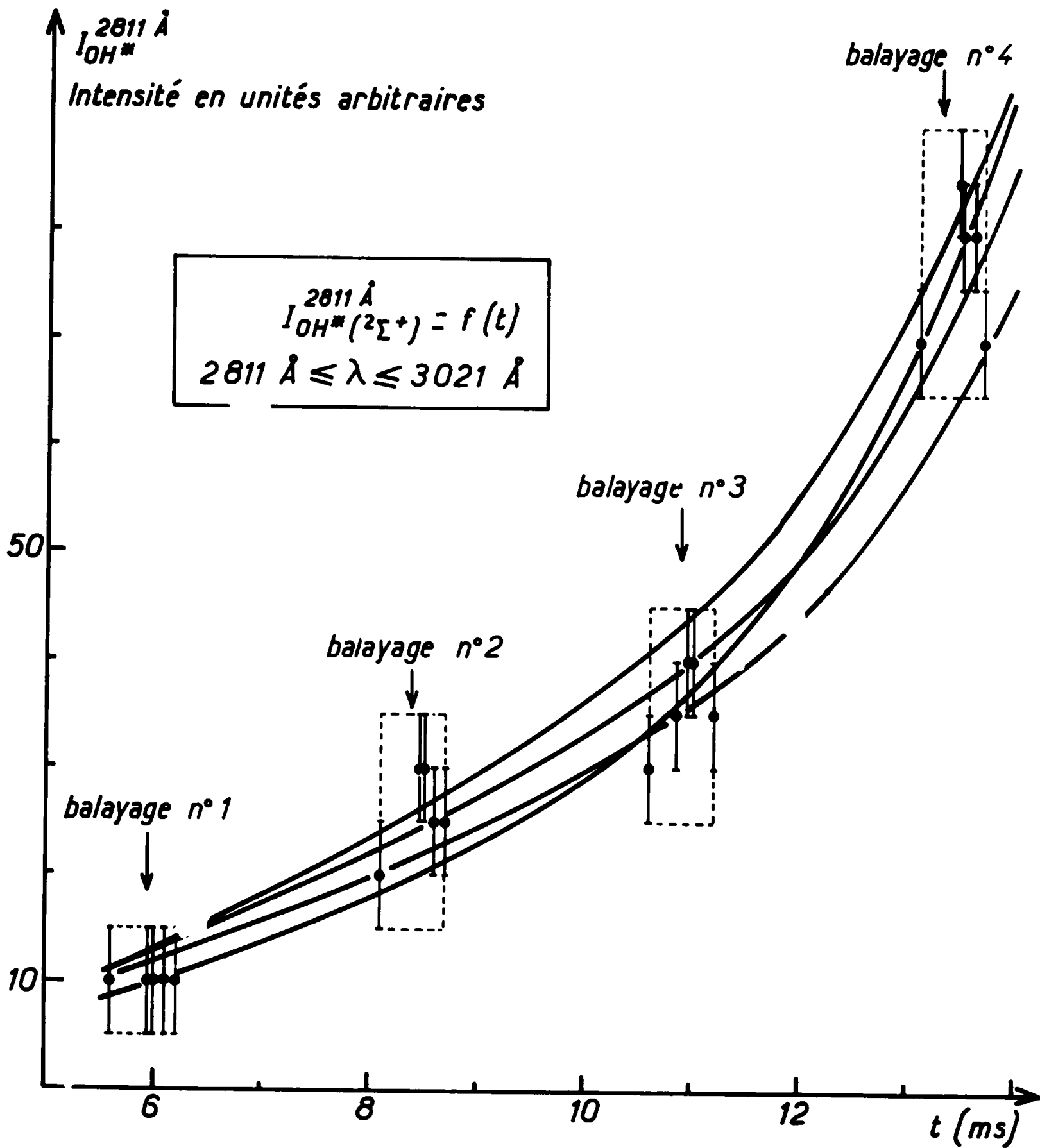


Fig. 10 : Courbes $I_{OH^*}^{2811} = f(t)$ déterminées sur un ensemble de spectres enregistrés pour $T_0 = 605^\circ\text{C}$ et $P_0 = 376 \text{ Torr}$.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA REPRODUCTIBILITE SPECTRALE

1°) Etude de l'évolution des spectres portant sur l'émetteur le plus intense

Les figures 1A et 2A (voir annexe) représentent des spectres d'explosions du mélange H₂ - 15 N₂O, obtenus dans les mêmes conditions de température et de pression (T₀ = 605°C et P₀ = 376 Torr). Les bandes les plus intenses de nos spectres sont celles de l'émission du radical OH* (2_Σ⁺), dont les têtes se trouvent à 2811 Å et 3064 Å. Nous les avons donc choisies comme repère de la reproductibilité des explosions.

Etant donné que l'émission évolue d'un balayage à l'autre, et que les spectres ne sont pas enregistrés au même instant, nous avons déterminé sur un ensemble de spectres tous enregistrés à T₀ = 605°C et P₀ = 376 Torr, et dont deux exemples sont donnés dans les figures 1A et 2A :

- les temps t₀
- les intensités I_{OH*}^{2811 Å} sur chacun des quatre balayages associés à chaque spectre.

$$I_{OH^*}^{2811 \text{ \AA}} = \int_{\lambda_1 = 2811 \text{ \AA}}^{\lambda_2 = 3021 \text{ \AA}} i(\lambda) d\lambda$$

I_{OH*}^{2811 Å} est l'intensité intégrée de la bande à 2811 Å, les bornes d'intégration étant λ₁ = 2811 Å et λ₂ = 3021 Å. Nous avons obtenu ces intensités en utilisant un planimètre.

A l'aide des valeurs de I_{OH*}^{2811 Å} et de t₀ que nous donnons dans le tableau 4, nous avons tracé les courbes

$$I_{OH^*}^{2811 \text{ \AA}} = f(t) \quad (\text{Fig. 10})$$

relatives chacune à un spectre donné. Ces courbes représentent l'évolution de I_{OH*}^{2811 Å} en fonction du temps, sur quatre balayages consécutifs dont la périodicité p = 2,5 ms. Le premier balayage commence à partir du temps t₀, les trois autres balayages sont enregistrés aux temps t₀ + p, t₀ + 2p, t₀ + 3p. Dans le tableau 4 :

$$\left[\begin{array}{l} \overline{I_{OH^*}^{2811 \text{ \AA}}} \text{ est la valeur moyenne de l'intensité} \\ \sigma_I \text{ est l'écart type} \\ t \text{ est égal à } t_0, (t_0 + 2,5), (t_0 + 5), (t_0 + 7,5 \text{ ms}). \end{array} \right.$$

Sauf pour le premier balayage où l'intensité étant trop faible (voir Fig. 1A et 2A), sa mesure est incertaine, $I_{OH}^{2811 \text{ \AA}}$ déterminée sur l'ensemble des spectres est définie à 15 % près pour les 2ème et 3ème balayages, et à 8 % près pour le 4ème balayage. La reproductibilité des explosions est donc définie à 8 - 15 % près, et le faisceau de courbes obtenu en découle.

t	ms	$I_{OH}^{2811 \text{ \AA}} \pm 5$ en unités arbitraires	$\overline{I_{OH}^{2811 \text{ \AA}}} \pm \sigma_I$	Balayage
$t_0 =$	5,6	~ 10	~ 10	N° 1
	6,2	~ 10		
	6,0	~ 10		
	6,1	~ 10		
	6,0	~ 10		
$t_0 + 2,5 =$	8,1	20	26 ± 4	N° 2
	8,7	25		
	8,5	30		
	8,6	25		
	8,5	30		
$t_0 + 5 =$	10,6	30	35 ± 4	N° 3
	11,2	35		
	11,0	40		
	11,1	35		
	11,0	40		
$t_0 + 7,5 =$	13,1	70	77 ± 6	N° 4
	13,7	70		
	13,5	80		
	13,6	80		
	13,5	85		

Tableau 4

2°) Etude de la reproductibilité des séquences de bandes entre 3000 Å et 4500 Å

Sur les spectres 1A et 2A, apparaissent toujours sur les quatre balayages les deux bandes OH à 2811 Å et 3064 Å.

Mais sur le premier balayage, on constate toujours la présence d'une séquence de bandes dont les têtes se situent aux mêmes longueurs d'onde. Les valeurs de ces longueurs d'onde, et l'attribution de ces bandes seront données dans le chapitre III. Le nombre de bandes de la séquence varie sur un ensemble de spectres, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, et sur les quatre balayage d'un même spectre, car :

- les spectres évoluent constamment au cours du temps et ne sont pas enregistrés au même instant

- l'émission se compliquant dès le deuxième balayage du fait de l'apparition d'autres émetteurs en cours de réaction, les bandes de la séquence, ayant le plus souvent les intensités les plus faibles et pouvant se superposer à d'autres bandes, disparaissent ou ne peuvent être mises en évidence avec suffisamment de précision pour que leur attribution soit significative.

3°) Conclusions

Nous avons essayé dans ce paragraphe d'analyser, en fonction de la reproductibilité des spectres, les renseignements que l'on pourra en tirer. Ces renseignements sont de différents types :

a) La mesure des intensités des bandes les plus intenses situées à 2811 Å et 3064 Å nous montre que la précision des résultats expérimentaux que l'on peut obtenir d'un spectre d'explosion, est de 8 à 15 %. Notamment, c'est avec une telle précision que nous avons déterminé l'évolution de l'émission du radical OH.

b) L'analyse spectrale des séquences de bandes beaucoup plus faibles ne pourra porter, entre 3000 Å et 4500 Å, que sur le premier et le deuxième balayage. En effet, nous avons constaté que seul le premier balayage et à un degré moindre le deuxième, possèdent une structure relativement bien définie. Ils peuvent donc permettre l'identification éventuelle d'un ou plusieurs émetteurs présents dans le milieu réactionnel et de préciser certaines étapes élémentaires de la réaction étudiée. Comme nous le verrons dans le chapitre III entre 6000 Å et 8000 Å, certaines structures de bandes bien particulières apparaissent sur les quatre balayages. La complexité des spectres et donc la commodité de telle ou telle identification dépend du nombre d'émetteurs participant à l'émission dans le domaine de longueurs d'onde étudié.

- CHAPITRE III -

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

DES

EXPLOSIONS DES MELANGES $H_2 - x N_2O$

($x > 5$)

--- o0o ---

Cette étude est consacrée à la mise en évidence et à l'identification de tous les radicaux ou molécules excités - intermédiaires ou non - susceptibles d'être créés en cours d'explosion. Ces espèces peuvent émettre, par des processus thermiques ou de chimiluminescence, dans le proche ultraviolet et le visible. Dans ce chapitre, nous exposerons tout d'abord les principales conditions d'enregistrement des spectres d'émission, et nous étudierons donc les trois domaines spectraux : 2500 - 4500 Å, 4500 - 6500 Å, 6500 - 8500 Å.

I - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES

Elles diffèrent selon le domaine spectral étudié.

1°) 2500 Å - 4500 Å

Nous avons choisi une durée de balayages de 2 ms. Nous avons utilisé un réseau standard à 256 traits par mm, la fente de sortie "courtes longueurs d'onde" et un photomultiplicateur R 106.

2°) 4500 Å - 6500 Å

La durée de balayages est de 1 ms. Nous avons utilisé un réseau pour le "rouge" à 300 traits par mm, la fente de sortie "courtes longueurs d'onde" est un photomultiplicateur R 106 devant lequel nous avons placé un filtre séparateur d'ordre. Ce filtre élimine les harmoniques d'ordres ≥ 2 d'émissions situées à des longueurs d'onde $\lambda \leq 3500$ Å.

3°) 6500 Å - 8500 Å

La durée des balayages est de 1 ms. Nous avons utilisé un réseau pour le "rouge" à 300 traits par mm, la fente de sortie "grandes longueurs d'onde" et un photomultiplicateur R 446 UR devant lequel est placé

un filtre séparateur d'ordre éliminant les harmoniques d'ordres ≥ 2
d'émissions situées à des longueurs d'onde $\lambda \leq 5500 \text{ \AA}$.

4°) Influence de la durée des explosions sur l'enregistrement des spectres

La durée des explosions varie selon les proportions des gaz en présence. Elles durent 25 ms pour le mélange $\text{H}_2 - 5 \text{ N}_2\text{O}$ ($x=5$), 50 ms pour $x = 10$ et $x = 15$. La durée est supérieure à 50 ms si $x > 15$. Les durées de balayages les plus faibles que nous avons pu choisir sont de 1 et 2 ms. Elles ne peuvent donc de ce fait être négligées devant la durée des explosions. Au cours d'un balayage, l'intensité de l'émission à la longueur d'onde λ va donc évoluer, et celui-ci ne donnera pas un spectre instantané à un temps déterminé pendant une explosion.

Nous serons donc amenés à effectuer une correction temporelle de la distribution d'intensité enregistrée pour obtenir la distribution d'intensité réelle instantanée. Notamment, il sera impératif de faire une telle correction lors de l'étude du domaine $4500 - 6500 \text{ \AA}$, où nous ferons des mesures quantitatives d'intensités.

5°) Résolution spectrale

Pour obtenir une résolution acceptable sur les spectres, la largeur de fente doit être faible, mais pas trop pour capter suffisamment d'énergie lumineuse. Pour cela, nous avons choisi une largeur de fente de 0,2 mm.

II - ETALONNAGES EN LONGUEUR D'ONDE ET EN INTENSITE

1°) Étalonnage en longueur d'onde

Pour indexer les spectres, il est nécessaire de déterminer la relation existant entre les longueurs d'onde λ et les abscisses x des oscillogrammes. Cet étalonnage est réalisé :

- avec une lampe à vapeur de mercure pour les longueurs d'onde comprises entre 2000 \AA et 6000 \AA .

- avec une lampe à néon pour $6000 \leq \lambda \leq 8000 \text{ \AA}$.

Les relations $\lambda = f(x)$ obtenues sont linéaires, car les angles de "blaze" des réseaux utilisés pour faire cet étalonnage sont petits et inférieurs à 4° .

2°) Etalonnage en intensité

Pour une longueur d'onde λ donnée, la différence de potentiel U_λ aux bornes des photomultiplicateurs est proportionnelle à l'intensité lumineuse I_λ . Pour éviter la détermination des intensités absolues I_λ à partir de U_λ - ce qui constitue un problème délicat - on caractérise une émission par sa distribution spectrale qui peut être définie par la relation

$$(1) \quad r_{\lambda \lambda_0} = f(\lambda) \quad [4]$$

avec

$$(2) \quad r_{\lambda \lambda_0} = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda_0}} = C_{\lambda \lambda_0} \frac{U_\lambda}{U_{\lambda_0}}$$

λ_0 étant une longueur de référence choisie à priori. Le facteur de correction $C_{\lambda \lambda_0}$ tient compte des unités choisies pour exprimer les intensités, et pour chaque longueur d'onde de la réponse R_λ du système global d'enregistrement (réseau et photomultiplicateurs en particulier).

Nous avons déterminé $C_{\lambda \lambda_0}$ comme indiqué dans la référence [4], en utilisant une lampe à filament de tungstène - qui donne dans l'ultra-violet et le visible, une émission dont la distribution spectrale est sensiblement celle du corps noir - en imposant au filament une température de 1913°K, et en exprimant l'intensité de la lampe en Quantax sec⁻¹ x Å⁻¹. Les valeurs de $C_{\lambda \lambda_0}$ obtenues sont réparties dans le tableau 5 pour $\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$ et $\lambda_0 = 6600 \text{ \AA}$. Sur les figures 11, 12 et 13, nous avons reproduit les courbes

$$\left[\begin{array}{ll} C_{\lambda \lambda_0} = f_1(\lambda) \lambda_0 = 5000 \text{ \AA} & \text{(Fig. 11)} \\ C_{\lambda \lambda_0} = f_2(\lambda) \lambda_0 = 6600 \text{ \AA} & \text{(Fig. 12)} \\ C_{\lambda \lambda_0} = f_3(\lambda) \lambda_0 = 3200 \text{ \AA} & \text{(Fig. 13) [4]} \end{array} \right.$$

qui nous permettrons respectivement de corriger entre 5000 - 6400 Å, 6000 - 8400 Å et 3200 - 4500 Å, la distribution d'intensité $U = U(\lambda, t)$ des spectres que nous obtiendrons par la suite. Nous justifierons cette notation ultérieurement.

λ en Å	$C_{\lambda \lambda_0}$	λ en Å	$C_{\lambda \lambda_0}$
$\lambda_0 = 5000$	1	$\lambda_0 = 6600$	1
5200	1,21	6800	1,20
5400	1,92	7000	1,65
5600	2,80	7200	2,22
5800	4,48	7400	3,14
6000	8,29	7600	4,99
6200	18,90	7800	7,38
6400	45,32	8000	10,60
		8200	16,83
		8400	43,76
<p><u>Température du filament</u> : $T = 1913^\circ\text{K}$ <u>Unité photométrique</u> : $\text{Quanta sec}^{-1} \text{Å}^{-1}$</p>			

Tableau 5

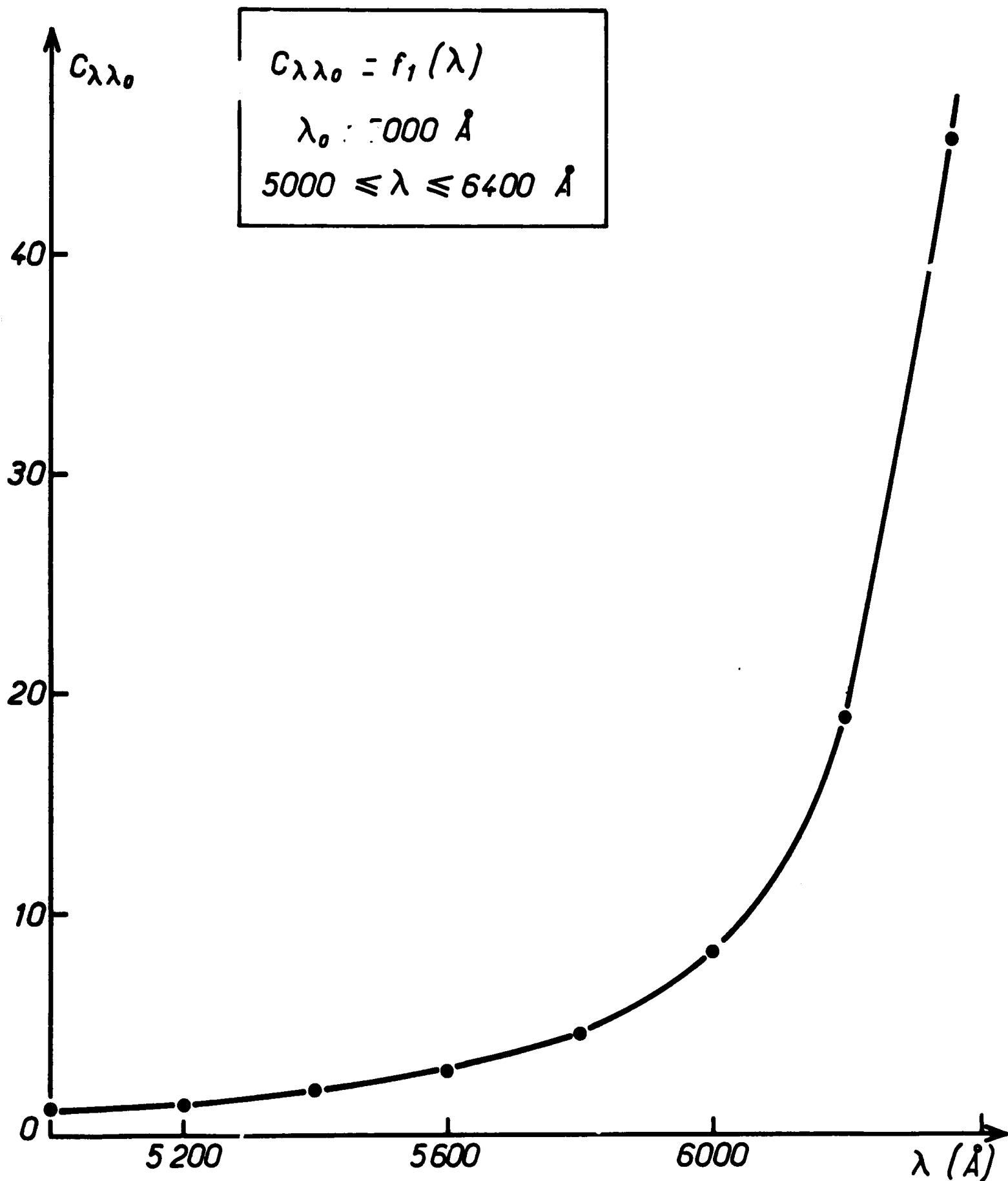


Fig. 11 : Variations, avec la longueur d'onde, du facteur de correction relatif à la distribution d'intensité entre 5000 et 6400 \AA , pour les spectres obtenus avec le réseau à 300 traits par mm.

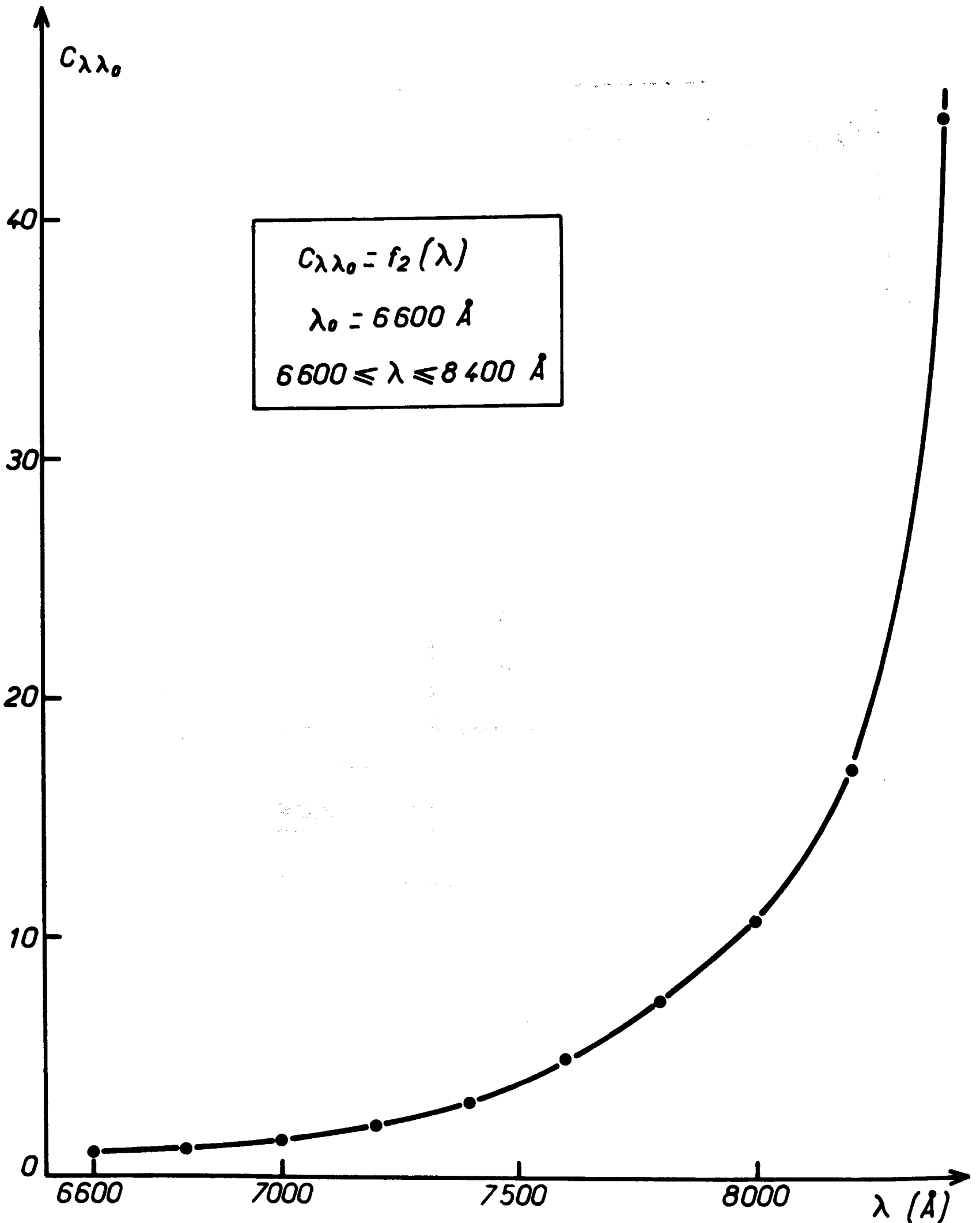


Fig. 12 : Variations, avec la longueur d'onde, du facteur de correction relatif à la distribution d'intensité entre 6600 et 8500 \AA , pour les spectres obtenus avec le réseau à 300 traits par mm.

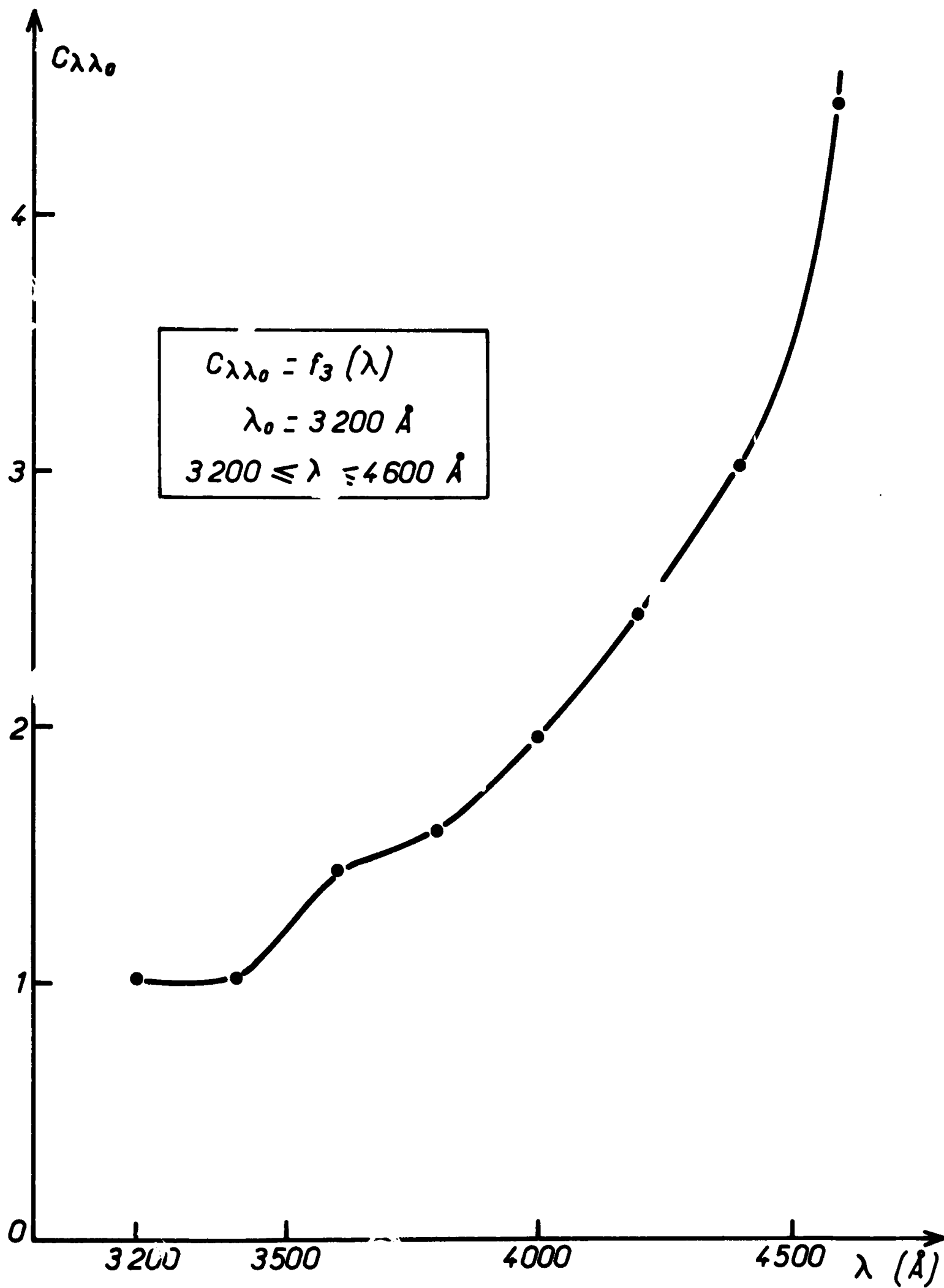


Fig. 13 : Variations, avec la longueur d'onde, du facteur de correction relatif à la distribution d'intensité entre 3200 et 4600 \AA , pour les spectres obtenus avec le réseau à 256 trait par mm, d'après DORTHE [4].

**III - SPECTROSCOPIE DES EXPLOSIONS DU MELANGE $H_2 - 15 N_2O$
ENTRE 2500 Å et 4500 Å.**

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les spectres d'explosions, représentés par les figures 1A, 2A, 3A données en annexe, et enregistrés dans les conditions de pression et de température initiales ci-dessous :

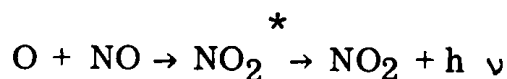
P ₀ Torr	T ₀ °C	Spectres
376	605	1A
376	605	2A
430	586	3A

1° Emission du radical OH^* ($2 \Sigma^+$)

Sur ces spectres, nous observons nettement deux bandes OH particulièrement intenses, dont les têtes sont à 2811 Å et 3064 Å. Elles correspondent aux transitions ($1 \rightarrow 0$) et ($0 \rightarrow 0$) entre les états électroniques $2 \Sigma^+$ et 2Π .

2° Emission de NO_2^*

Pour $\lambda \geq 4000 \text{ Å}$, nous pouvons remarquer une émission quasi-continue qui augmente avec λ . Cette émission doit être due à la réaction ($[2]$, $[3]$, $[4]$)



qui, comme nous l'avons rappelé au Chapitre I, est chimiluminescente.

3° Emission de O_2^*

En plus des émissions précédemment citées, nous avons mis en évidence les émissions représentées schématiquement par les massifs 3 et 4 de la figure 3 (Chapitre I). Nous rappelons que ces massifs correspondent respectivement aux émissions de SCHUMANN-RUNGE et de HERZBERG de O_2^* .

a) Emission de HERZBERG de O_2^* ($3 \Sigma_u^+$)

D'après les précédents travaux sur ce sujet ($[18]$ à $[21]$ - tableau 6), nous pouvons mettre en évidence sur le premier balayage et moins distinctement sur le deuxième, des séquences de bandes dont les longueurs d'onde des têtes sont reportées dans le tableau 7. Les bandes les plus intenses se situent à des longueurs d'onde supérieures à environ 3600 Å.

1 ^{er} système de bandes de HERZBERG de O ₂		
Transition électronique : ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ réf. [21]		
Têtes de bandes λ Å	Transitions vibrationnelles $V' \rightarrow V''$	Intensité relative observée
3284	2 → 4	faible
3450	2 → 5	"
3541	1 → 5	"
3631	2 → 6	"
3731	1 → 6	moyenne
3828	2 → 7	identification incertaine
3843	0 → 6	moyenne
3940	1 → 7	forte
4064	0 → 7	"
4169	1 → 8	"
4308	0 → 8	"
4422	1 → 9	"

Tableau 6

III - SPECTROSCOPIE DES EXPLOSIONS DU MELANGE $H_2 - 15 N_2O$
ENTRE 2500 Å et 4500 Å.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les spectres d'explosions, représentés par les figures 1A, 2A, 3A données en annexe, et enregistrés dans les conditions de pression et de température initiales ci-dessous :

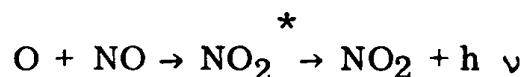
P _o Torr	T _o °C	Spectres
376	605	1A
376	605	2A
430	586	3A

1°) Emission du radical OH^* ($2 \Sigma^+$)

Sur ces spectres, nous observons nettement deux bandes OH particulièrement intenses, dont les têtes sont à 2811 Å et 3064 Å. Elles correspondent aux transitions ($1 \rightarrow 0$) et ($0 \rightarrow 0$) entre les états électroniques $2 \Sigma^+$ et 2Π .

2°) Emission de NO_2^*

Pour $\lambda \geq 4000 \text{ Å}$, nous pouvons remarquer une émission quasi-continue qui augmente avec λ . Cette émission doit être due à la réaction ($[2]$, $[3]$, $[4]$)



qui, comme nous l'avons rappelé au Chapitre I, est chimiluminescente.

3°) Emission de O_2^*

En plus des émissions précédemment citées, nous avons mis en évidence les émissions représentées schématiquement par les massifs 3 et 4 de la figure 3 (Chapitre I). Nous rappelons que ces massifs correspondent respectivement aux émissions de SCHUMANN-RUNGE et de HERZBERG de O_2^* .

a) Emission de HERZBERG de O_2^* ($3 \Sigma_u^+$)

D'après les précédents travaux sur ce sujet ($[18]$ à $[21]$ - tableau 6), nous pouvons mettre en évidence sur le premier balayage et moins distinctement sur le deuxième, des séquences de bandes dont les longueurs d'onde des têtes sont reportées dans le tableau 7. Les bandes les plus intenses se situent à des longueurs d'onde supérieures à environ 3600 Å.

1 ^{er} système de bandes de HERZBERG de O ₂		
Transition électronique : ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ réf. [21]		
Têtes de bandes λ Å	Transitions vibrationnelles $V' \rightarrow V''$	Intensité relative observée
3284	2 → 4	faible
3450	2 → 5	"
3541	1 → 5	"
3631	2 → 6	"
3731	1 → 6	moyenne
3828	2 → 7	identification incertaine
3843	0 → 6	moyenne
3940	1 → 7	forte
4064	0 → 7	"
4169	1 → 8	"
4308	0 → 8	"
4422	1 → 9	"

Tableau 6

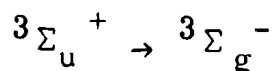
Spectres	P. Torr	T. °C	τ ms	λ mesurées $\pm 7 \text{ \AA}$	Transitions $V' \rightarrow V''$	Emetteurs
1A	376	605	1051	2811 3064	1 \rightarrow 0 0 \rightarrow 0	$\text{OH}^* ({}^2\Sigma^+)$
				3539 3727 3824 3840 3943 4060 4170 4306 4421	1 \rightarrow 5 1 \rightarrow 6 2 \rightarrow 7 0 \rightarrow 6 1 \rightarrow 7 0 \rightarrow 7 1 \rightarrow 8 0 \rightarrow 8 1 \rightarrow 9	$\text{O}_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$
2A	376	605	1042	2811 3064	1 \rightarrow 0 0 \rightarrow 0	$\text{OH}^* ({}^2\Sigma^+)$
				3546 3729 3829 3845 3940 4060 4170 4422	1 \rightarrow 5 1 \rightarrow 6 2 \rightarrow 7 0 \rightarrow 6 1 \rightarrow 7 0 \rightarrow 7 1 \rightarrow 8 1 \rightarrow 9	$\text{O}_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$
3A	430	586	1693	2811 3064	1 \rightarrow 0 0 \rightarrow 0	$\text{OH}^* ({}^2\Sigma^+)$
				3537 3724 3840 3950 4068 4168 4314 4421	1 \rightarrow 5 1 \rightarrow 6 0 \rightarrow 6 1 \rightarrow 7 0 \rightarrow 7 1 \rightarrow 8 0 \rightarrow 8 1 \rightarrow 9	$\text{O}_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$

Tableau 7

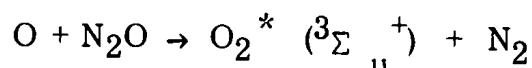
Compte-tenu de l'erreur de $\pm 7 \text{ \AA}$ commise sur la mesure des longueurs d'onde, la position des têtes de bandes relevées sur les spectres concordent avec :

- celles du premier système de HERZBERG de O_2 (voir tableau 6), les bandes les plus fortes se situant entre 3600 et 4500 \AA , la plus intense se trouvant à 4308 \AA (transition $0 \rightarrow 8$)

- les résultats spectroscopiques obtenus par DORTHE [4] lors de l'étude de la décomposition thermique de N_2O , et que nous avons rappelés au Chapitre I (voir tableau 1). Cet auteur a montré que les bandes du premier système de HERZBERG de O_2 correspondant à la transition électronique



sont dues à la chimiluminescence de la réaction élémentaire 2b



Nos expériences nous permettent donc de déceler les transitions correspondant aux états vibrationnels $V' = 0$ et 1 de l'état ${}^3\Sigma_u^+$.

Quand aux bandes issues de l'état $V' = 2$, nous n'avons détecté que la transition $2 \rightarrow 7$. Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence de bandes correspondant aux niveaux vibrationnels $v' \geq 3$ de l'état excité ${}^3\Sigma_u^+$.

Nous venons de voir que les bandes de HERZBERG de O_2 issues des états vibrationnels $V' = 0, 1$ et 2 de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ n'apparaissent distinctement que sur le premier balayage, et à condition toutefois que l'enregistrement des spectres s'effectue au tout début de l'explosion. En effet, à ce moment là :

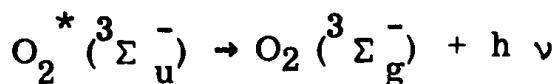
- la réaction 2b a une vitesse maximum [4]

- les autres émissions, celles du radical OH^* et de NO_2^* et éventuellement l'émission de SCHUMANN-RUNGE de O_2^* , qui apparaissent ultérieurement dans le même domaine spectral, sont négligeables [4].

- le recouvrement des bandes de HERZBERG par ces émissions est minimal entre 3800 \AA et 4100 \AA . Aussi distingue-t-on encore sur le deuxième balayage (Fig. 3A) les bandes (0 - 6), (1 - 7), (0 - 7). Sur les autres balayages, on obtient une juxtaposition d'émissions qui peut donner des maximums d'intensité fortuits à des longueurs d'onde variables qui ne correspondent à aucune des bandes caractéristiques des différents émetteurs.

b) Emission de SCHUMANN-RUNGE de $O_2^* ({}^3\Sigma_u^-)$

Ce système de bandes correspond à la transition électronique
([21] à [25])



Cette émission s'étend de 2000 Å à 4400 Å environ.

Nous observons les bandes qui correspondent aux transitions (3 → 8), (2 → 8), (1 → 8), (0 → 9), (1 → 9), (2 → 9), dont les têtes de bandes se trouvent respectivement à 2528, 2570, 2613, 2762, 2710, 2663 Å [21]. Cette émission commence à apparaître nettement sur le troisième balayage, donc après celle de $O_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$.

Dans ce système, il n'y a pas d'émission à partir des niveaux vibrationnels $V' > 3$. Il y aurait prédissociation due à l'état répulsif ${}^3\Pi_u$ dont la courbe coupe celle de l'état ${}^3\Sigma_u^-$ aux alentours de $V' = 3$ [37].

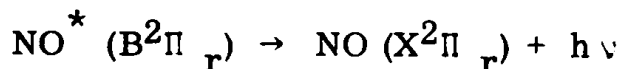
c) Remarques sur l'identification des bandes d'HERZBERG

D'après le mécanisme réactionnel de la réaction $H_2 + N_2O$ (voir chapitre I) les seules autres molécules ou radicaux présents, ou susceptibles d'être présents, dans le milieu réactionnel et pouvant émettre par des processus thermiques ou de chimiluminescence sont :

N_2 , NO, NH et NH_2

α) N_2 : les états électroniques excités les plus bas de N_2 ont des énergies trop élevées pour qu'ils puissent être peuplés par l'une des réactions élémentaires intervenant dans l'explosion.

β) NO : seules les bandes β correspondant à la transition



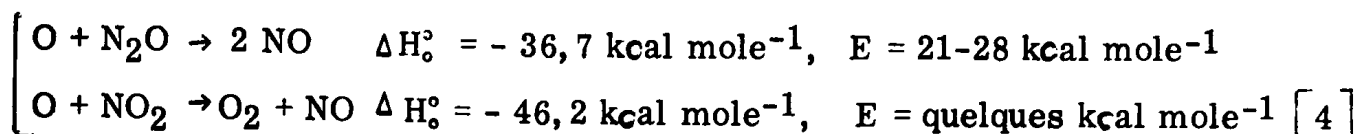
seraient susceptibles d'apparaître dans le proche ultra-violet [21].

Cependant :

- les positions des bandes observées ne correspondent pas à celles des bandes β de NO

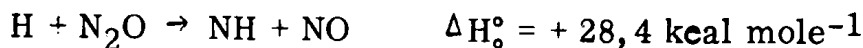
3800 Å - les bandes β de NO les plus intenses se situeraient entre 2900 Å et

- les deux seules réactions produisant NO sont :



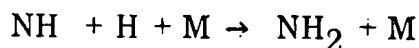
Aucune de ces réactions ne fournissait l'énergie nécessaire pour atteindre l'état $B^2\Pi_r$, soit : 130 kcal mole⁻¹.

γ) NH : NH pourrait être produit par la réaction



On a très peu de chance d'avoir cette réaction à cause d'une endothermicité de 28 kcal mole⁻¹, et on peut constater qu'il n'y a pas d'émission particulièrement intense à 3360 Å. L'émission de NH qui ne peut être que thermique est négligeable.

δ) NH₂ : La présence de NH₂ est liée à celle de NH par la réaction



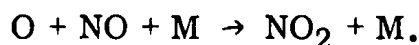
Si l'émission de NH₂ existe dans nos conditions, elle doit être faible au-dessous de 4400 Å puisque les principaux maxima de cette émission apparaissent à des longueurs d'onde supérieures à 5265 Å [21].

IV - SPECTROSCOPIE DES EXPLOSIONS DES MELANGES H₂ - x N₂O ENTRE 4500 Å et 6500 Å.

1°) Spectre d'émission

La figure 4A (voir en annexe) représente un spectre d'émission d'une explosion du mélange H₂ - 7 N₂O. Il a été enregistré pour une pression P₀ = 261 Torr et une température T₀ = 601°C.

Sur ce spectre, nous observons nettement une émission quasi-continue. En trait pointillé, nous avons représenté, sur chaque balayage, la distribution d'intensité moyenne, $\bar{U} = \bar{U}(\lambda_{xx}, t)$, de cette émission qui pourrait être due à la chimiluminescence de NO₂ produit par la réaction de recombinaison (voir paragraphe III-2)



Mais, aux températures où l'on travaille, nous pouvons avoir comme l'ont montré notamment PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMANN [3] l'émission thermique de NO₂^{*} qui est elle aussi quasi-continue. Il est donc probable que cette dernière soit une des composantes de l'émission que nous avons détectée.

La comparaison des distributions d'intensité moyennes respectives, va nous permettre de savoir quelle est la nature de l'émission que nous avons captée. Pour cela, il sera tout d'abord nécessaire d'effectuer la correction en intensité et la correction temporelle de $\bar{U} = \bar{U}(\lambda, t)$ pour obtenir la distribution d'intensité réelle $\bar{I} = R(\lambda)_{t_d}$ à un instant t_d bien déterminé.

2°) Correction en intensité et correction temporelle de la distribution d'intensité moyenne $\bar{U} = \bar{U}(\lambda, t)$

Le spectre évolue au cours du temps, t , comme on peut s'en rendre compte en comparant les différents balayages successifs, mais aussi au cours d'un balayage donné (voir paragraphe I-4). Il s'ensuit que le potentiel moyen que l'on peut mesurer sur le spectre à la longueur d'onde λ est une fonction du temps : $\bar{U} = \bar{U}(t)_\lambda$. Nous noterons donc la distribution d'intensité moyenne enregistrée :

$$\bar{U} = \bar{U}(\lambda, t)$$

Nous avons donc pour $i \neq j$:

$$t_i \neq t_j \Rightarrow \bar{U}_{\lambda_i, t_i} \neq \bar{U}_{\lambda_i, t_j}$$

L'origine des temps sur chaque balayage, est l'instant où sont générées les impulsions $V_n, V_{n+1}, V_{n+2}, V_{n+3}$ (voir chapitre II).

a) Correction en intensité

L'intensité moyenne, \bar{I}_{λ_i, t_i} , du rayonnement lumineux issue de l'explosion, à la longueur λ_i et au temps t_i est liée à la tension, \bar{U}_{λ_i, t_i} , par la relation

$$(3) \quad \bar{I}_{\lambda_i, t_i} = C_{\lambda_i \lambda_0} \bar{U}_{\lambda_i, t_i}$$

avec

$$C_{\lambda \lambda_0} = f_1(\lambda) \lambda_0 = 5000 \text{ \AA} \quad (\text{Fig. 11})$$

Les valeurs de \bar{I}_{λ_i, t_i} que nous avons calculée par la relation 3, sont reportées dans le tableau 8a.

$\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}, \quad T_0 = 601 \text{ }^\circ\text{C}, \quad P_0 = 261 \text{ Torr}$ $\frac{\sigma}{I}$ est l'écart type			
λ_0 Å	t $\mu\text{ s}$	$\bar{I}_{\lambda, t} \pm \sigma_I$ Quanta. sec ⁻¹ . Å ⁻¹	Balayages
5000	1422	16,5 ± 0,8	N° 2
5100	1460	19 ± 1	
5200	1503	21 ± 1	
5400	1585	30 ± 1	
5600	1666	38 ± 2	
5800	1748	45 ± 2	
6000	1829	58 ± 3	
6200	1911 = t_d	66 ± 3	
5000	2572	29 ± 1	N° 3
5100	2710	33 ± 1	
5200	2753	35 ± 1	
5400	2835	48 ± 2	
5600	2916	59 ± 3	
5800	2998	69 ± 3	
6000	3079	83 ± 4	
6200	3161 = t_d	95 ± 5	
5000	3922 = t_d	39 ± 2	N° 4
5100	3960	43 ± 2	
5200	4003	45 ± 2	
5400	4085	61 ± 3	
5600	4166	73 ± 3	
5800	4248	90 ± 5	
6000	4329	104 ± 5	
6200	4411	123 ± 6	

Tableau 8a

$\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}, \quad T_0 = 601 \text{ }^\circ\text{C}, \quad P_0 = 261 \text{ Torr}$			
$\lambda \text{ \AA}$	t_d	$\frac{1911}{\text{Balayage n}^\circ 2} \mu\text{s}$	$\frac{3161}{\text{Balayage n}^\circ 3} \mu\text{s}$
		$\bar{\Gamma}_{\lambda, t_d} \pm \sigma_I$	$\bar{I}_{\lambda, t_d} \pm \sigma_I$
5000		$21,5 \pm 0,8$	33 ± 1
5100		24 ± 1	37 ± 1
5200		26 ± 1	38 ± 1
5400		$34,5 \pm 1$	52 ± 2
5600		43 ± 2	62 ± 3
5800		48 ± 2	72 ± 4
6000		60 ± 3	85 ± 4
6200		66 ± 3	95 ± 5
$\bar{I}_{\lambda, t_d} \pm \sigma_I \propto \text{Quanta. sec}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$			

Tableau 8b

b) Correction temporelle

Les quatre balayages nous fournissent chacun pour chaque longueur d'onde λ_i les intensités :

$$\bar{I}_{\lambda_i, t_i}, \bar{I}_{\lambda_i, t_i + 2p}, \bar{I}_{\lambda_i, t_i + 3p}, \quad p = 1250 \mu s$$

étant la périodicité de balayages. Ces quatre intensités moyennes nous permettent de tracer la courbe $\bar{I}_{\lambda_i} = f(t)$, et d'en déduire par interpolation, pour chaque balayage, la valeur de l'intensité \bar{I}_{λ_i, t_d} à un instant t_d déterminé.

En réalisant ce travail pour différentes longueur d'onde telles que $5000 \leq \lambda < 6200 \text{ \AA}$, nous avons construit l'abaque représenté sur la figure 14. Celui-ci nous a donc permis de reconstituer les trois spectres instantanés, associés chacun aux trois derniers balayages, et aux instants t_d correspondants : $t_d = 1911, 3161, 3922 \mu s$. A partir des valeurs des intensités, \bar{I}_{λ_i, t_d} , données dans le tableau 8b, nous avons reproduit sur la figure 15 les distributions d'intensité réelles $\bar{I} = R(\lambda)_{t_d}$ correspondant aux spectres instantanés.

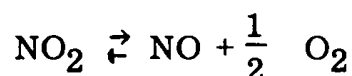
3°) Distribution spectrale et limite de l'émission chimiluminescente et de l'émission thermique de NO_2^*

a) Emission chimiluminescente

Elle est due à la réaction $\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$
Le spectre de cette émission est quasi-continu, et s'étend de 4000 \AA à 14000 \AA . Sur la figure 1, nous avons reproduit sa distribution spectrale d'après les travaux de FONTIJN, MEYER et SCHIFF [2] (voir chapitre I). PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMANN [3] trouvèrent la même distribution (Fig. 16) qui est admise maintenant comme référence pour les étalonnages d'intensité.

b) Emission thermique

PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMANN ont étudié l'émission thermique de NO_2^* en faisant passer du NO_2 à travers un four suffisamment lentement pour que l'équilibre



soit réalisé. Ils firent varier la température de 972°K à 1335°K . Leurs résultats sont représentés par les figures 16 et 17. La figure 17, représentent la variation de la distribution spectrale de l'émission thermique de NO_2^*

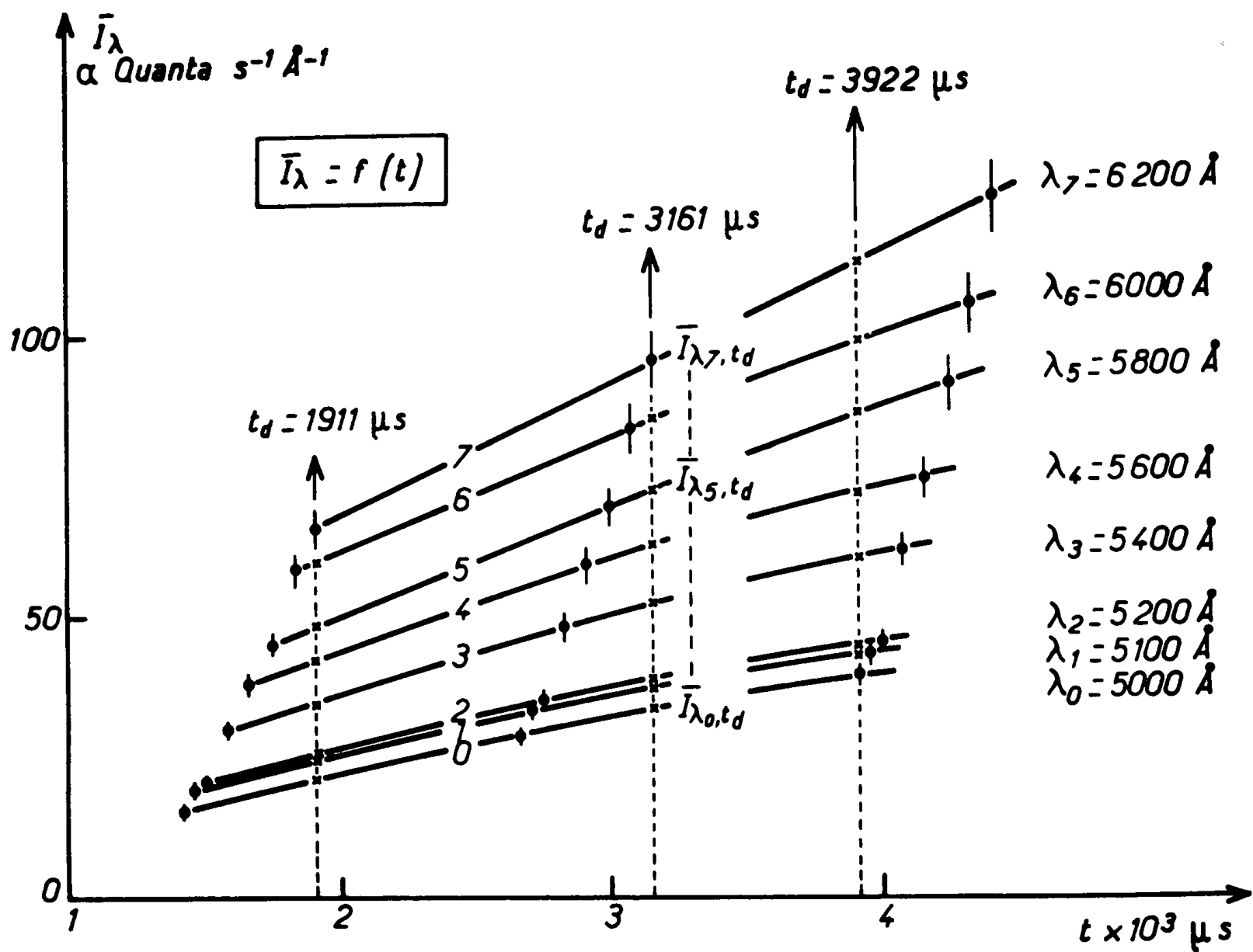


Fig. 14 : Abaque permettant d'effectuer la correction dans le temps de la distribution spectrale $\bar{I}(\lambda, t)$. La périodicité de balayage $p = 125 \text{ ms}$. $T_0 = 601^\circ\text{C}$, $P_0 = 261 \text{ Torr}$.

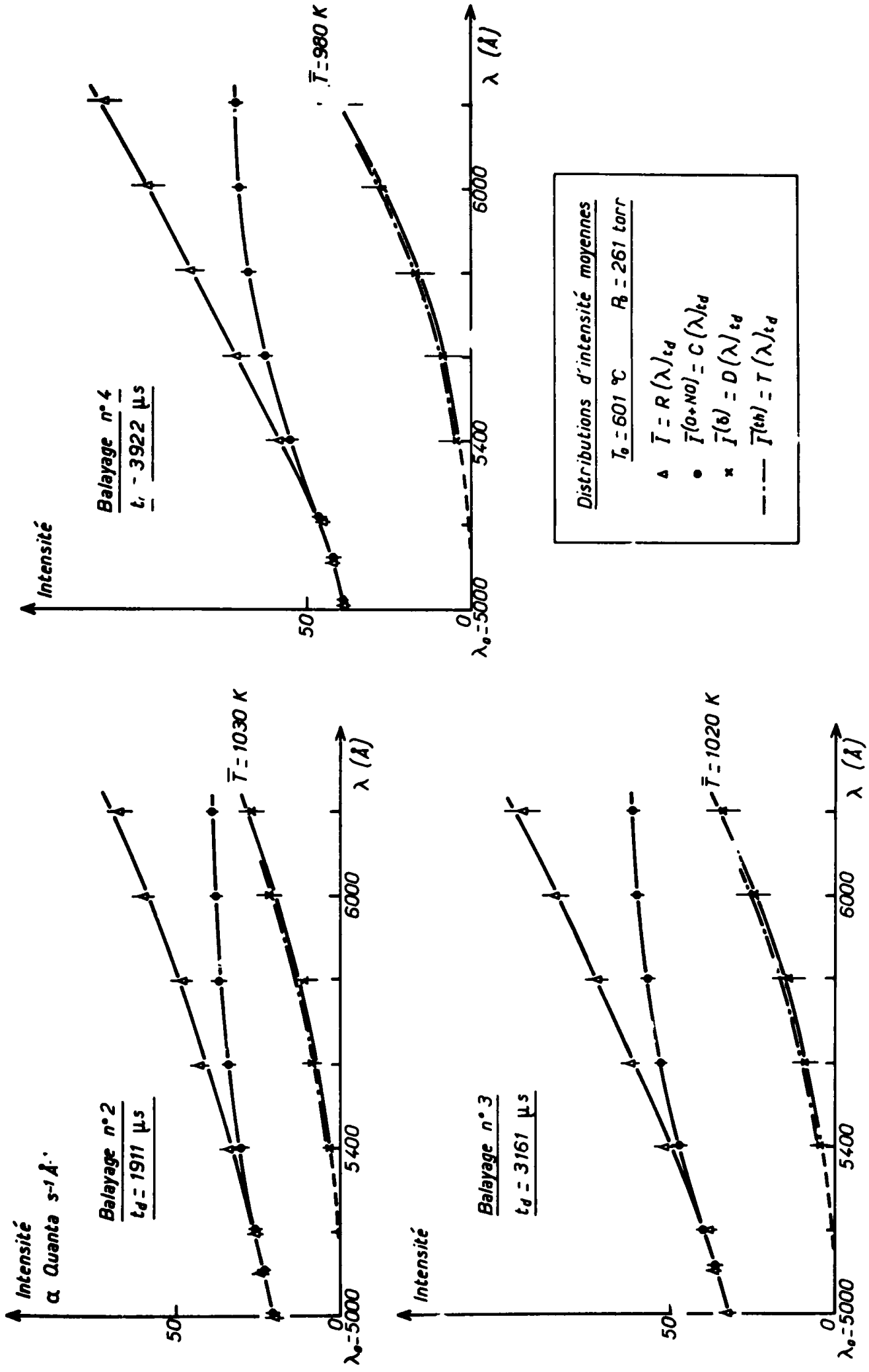


Fig. 15 : Emission chimiluminescente et Émission thermique de NO_2^* contre λ à l'émission détectée expérimentalement, pour $T_0 = 601^\circ C$ et $P_0 = 261 \text{ Torr}$, entre 5000 \AA et 6200 \AA .

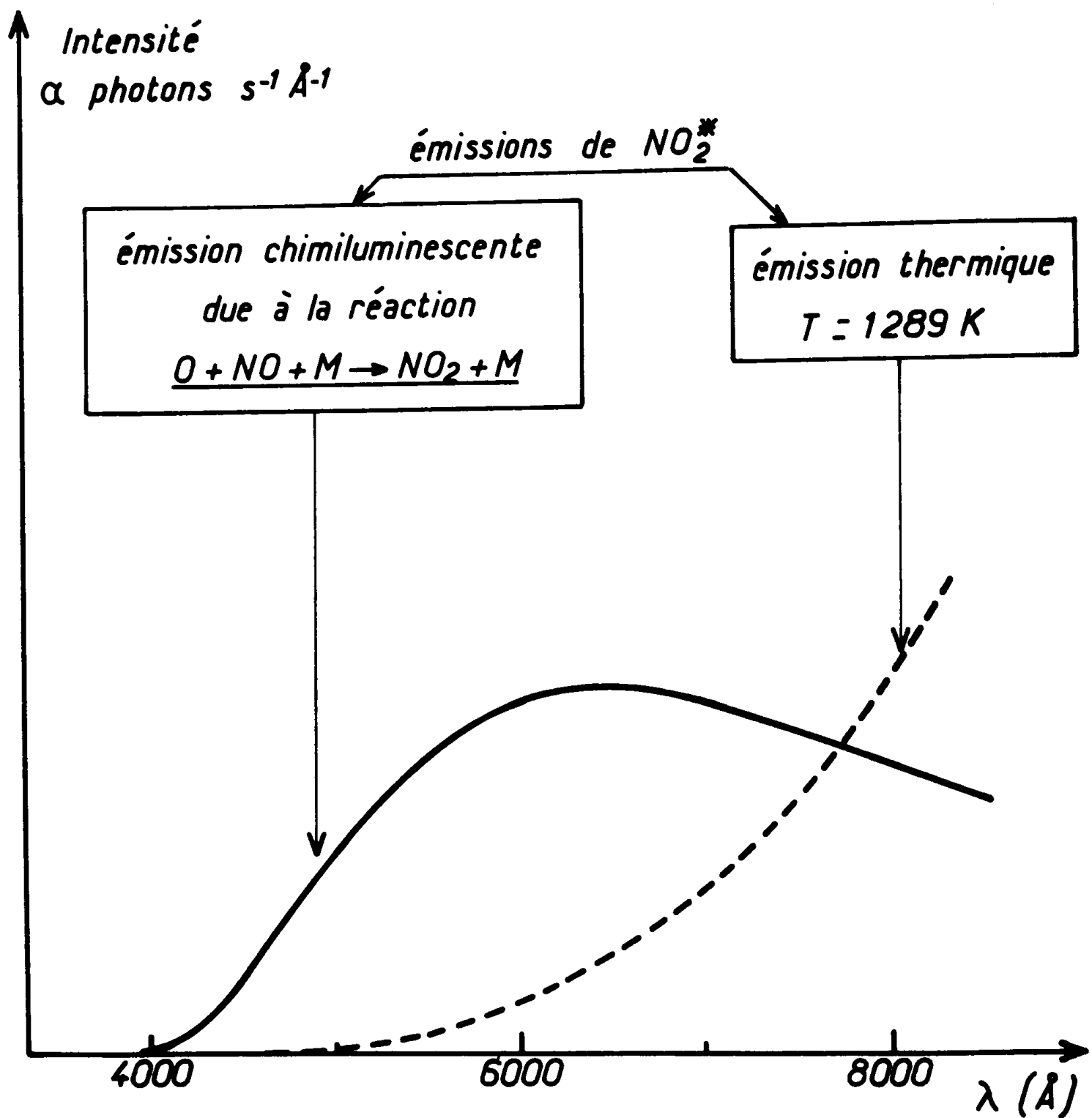


Fig. 16 : Distributions spectrales de l'émission chimiluminescente et de l'émission thermique de NO_2^* d'après PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMANN [3].

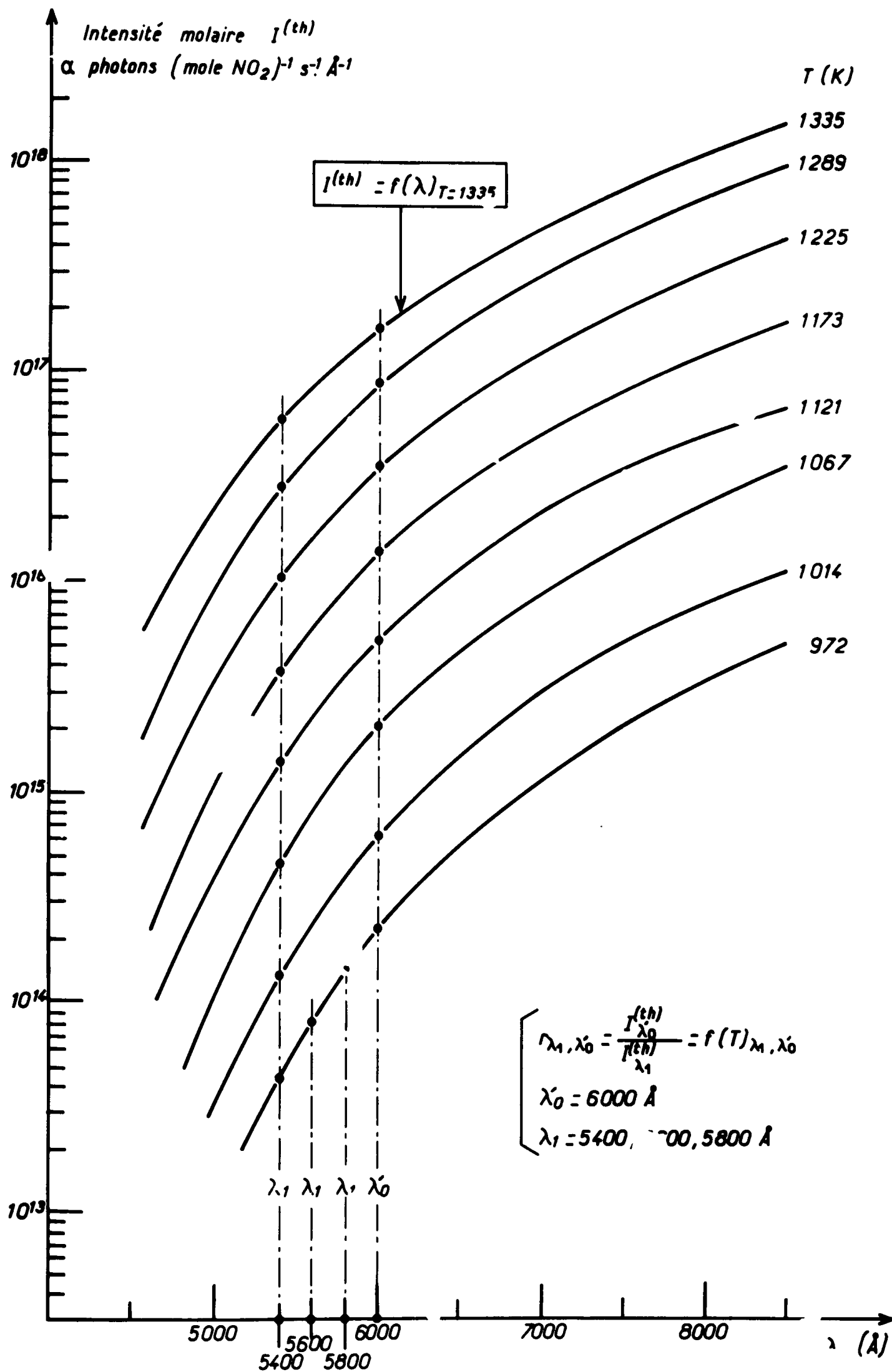


Fig. 17 : Variation de la distribution spectrale de l'émission thermique de NO_2^* avec la température d'après PAULSEN, SHERIDAN et HUFFMANN [3].

avec la température. Nous constatons un accroissement de cette émission quand la température augmente. Le spectre de l'émission thermique de NO_2^* est quasi-continu et la distribution spectrale croît de façon monotone avec la longueur d'onde à partir d'une limite inférieure fixée par un seuil de détection. La position de cette limite dépend de la température T :

T°K	Limite
972	~ 5200 Å
1014	~ 5000 Å
1289	~ 4600 Å

D'après ces auteurs, la limite supérieure en longueur d'onde se situerait vers 8600 Å.

B. P. LEVITT [22] a obtenu des résultats analogues à température plus élevée. A 2000 °K, la distribution spectrale s'étend de 4000 Å à 9500 Å.

4°) Analyse de l'émission détectée expérimentalement pour
 $T_0 = 601^\circ\text{C}$ et $P_0 = 261$ Torr.

a) Hypothèses

Hypothèse n° 1 :

Dans le cas des explosions des mélanges $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$, les températures maximales, $T_M^{(C)}$, atteintes en cours de réaction sont comprises entre 1000°K et 1100°K comme nous le verrons au chapitre IV. La position de la limite inférieure de la distribution spectrale de l'émission thermique de NO_2 va varier en cours d'explosion et par conséquent d'un balayage à l'autre. Et, les travaux des auteurs précédemment cités nous montrent que nous devons nous attendre à trouver les limites inférieures de cette distribution à des longueurs d'onde $\lambda \geq 5000 \text{ Å}$. Nous ferons donc l'hypothèse que cette émission est négligeable pour $\lambda \leq 5000 \text{ Å}$.

Hypothèse n° 2 :

Le caractère quasi-continu de l'émission détectée expérimentalement semble exclure l'existence des émissions suivantes :

- les bandes du premier système de HERZBERG de O_2 situées à 4577 Å et 4880 Å (transitions $0 \rightarrow 9$ et $0 \rightarrow 10$) [21]
- les bandes de NH_2 situées entre 5265 Å et 6652 Å [21].

Néanmoins, si ces émissions existent, leurs intensités sont trop faibles pour qu'elles puissent être mises en évidence dans nos conditions. Nous faisons donc une seconde hypothèse selon laquelle l'émission à 5000 Å est due seulement à la chimiluminescence de NO_2^* .

b) Emission chimiluminescente de NO₂ *

Dans le tableau 9, nous donnons à partir de $\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$:

- les valeurs des intensités, $I_{\lambda}^{(O+NO)}$, de l'émission chimiluminescente d'après FONTIJN, MEYER et SCHIFF [2]

- les valeurs des rapports

$$(4) \quad r_{\lambda\lambda_0} = \frac{I_{\lambda}^{(O+NO)}}{I_{\lambda_0}^{(O+NO)}}$$

que nous avons calculés jusqu'à 6400 \AA , et qui définissent la distribution spectrale de l'émission chimiluminescente (voir relation 1, paragraphe II-2).

D'après les hypothèses précédentes, la relation

$$(5) \quad \bar{I}_{\lambda, t_d}^{(O+NO)} = r_{\lambda\lambda_0} \bar{I}_{\lambda_0, t_d} \quad \lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$$

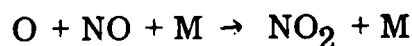
nous permet donc de déterminer, entre 5000 \AA et 6400 \AA , la contribution de la chimiluminescence de NO₂ à l'instant t_d . Pour chaque balayage et pour $t_d = 1911, 3161, 3922 \mu s$, nous avons construit sur la figure 15, à partir des valeurs des intensités, $\bar{I}_{\lambda, t_d}^{(O+NO)}$, données dans le tableau 10, la distribution d'intensité moyenne, $\bar{I}^{(O+NO)} = C(\lambda)_{t_d}$, chimiluminescente.

Nous pouvons constater :

- de 5100 \AA à 5200 \AA

$$\forall t_d \quad \bar{I}_{\lambda, t_d} \equiv \bar{I}_{\lambda, t_d}^{(O+NO)}$$

Donc, l'émission détectée est due à la chimiluminescence de NO₂ * produit par la réaction



Par conséquent, il en est bien de même pour $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ et la seconde hypothèse est légitime

- de 5400 \AA à 6200 \AA

$$\forall t_d \quad \bar{I}_{\lambda, t_d} > \bar{I}_{\lambda, t_d}^{(O+NO)}$$

L'intensité $I_{\lambda}^{(O+NO)}$ est exprimée en unités arbitraires proportionnelles à des quanta $s^{-1} \text{ \AA}^{-1}$				
$\lambda \text{ \AA}$	$I_{\lambda}^{(O+NO)}$	$r_{\lambda \lambda_0}$ $\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$	$\lambda \text{ \AA}$	$I_{\lambda}^{(O+NO)}$
$\lambda_0 = 5000$	56	1	6600	100
5100	62	1,11	6800	95
5200	68	1,21	7000	93
5400	80	1,42		
5600	91	1,62	7500	83
5800	98	1,75	8000	74
6000	103	1,83	8500	66
6200	103,5	1,84	9000	58
6400	103,8	1,85	9500	50

Tableau 9

$\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}, T_0 = 601^\circ\text{C}, P_0 = 261 \text{ Torr}$						
Les intensités sont exprimées en unités arbitraires proportionnelles à des quanta $\text{sec}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$						
$\lambda \text{ \AA} \backslash t_d$	<u>1911 μs</u> Balayage n°2		<u>3161 μs</u> Balayages n°3		<u>3922 μs</u> Balayages n°4	
	$\bar{I}(\text{O+NO})_{\lambda, t_d}$	$\bar{I}(\delta)_{\lambda, t_d}$	$\bar{I}(\text{O+NO})_{\lambda, t_d}$	$\bar{I}(\delta)_{\lambda, t_d}$	$\bar{I}(\text{O+NO})_{\lambda, t_d}$	$\bar{I}(\delta)_{\lambda, t_d}$
5000	21,5	0	33	0	39	0
5100	23	$\simeq 0$	37	$\simeq 0$	43	$\simeq 0$
5200	25	$\simeq 0$	40	$\simeq 0$	47	$\simeq 0$
5400	30	4,5	47	5	55	5
5600	34	9	53	9	63	9
5800	37	13	58	14	68	16
6000	38	22	60	25	71	26
6200	39	27	61	34	72	40

Tableau 10

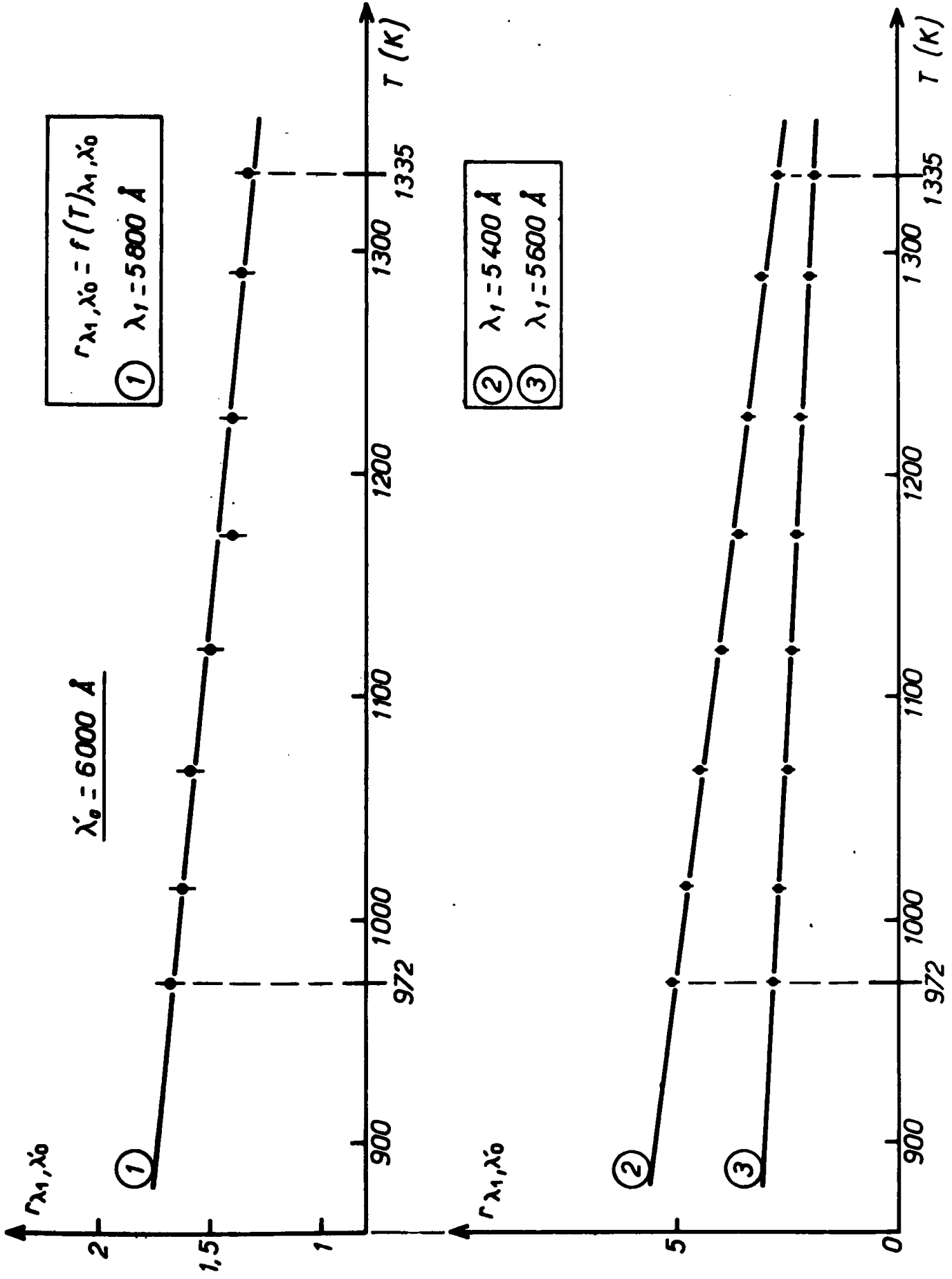


Fig. 18 : Courbes d'étalonnage obtenues à partir des variations de la distribution spectrale de l'émission thermique de NO_2^* en

Sur la figure 15, nous avons tracé en trait plein la distribution d'intensité

$$\bar{\Gamma}^{(\delta)} = D(\lambda)_{t_d}$$

et en trait plein discontinu la distribution d'intensité

$$\bar{\Gamma}^{(th)} = T(\lambda)_{t_d}$$

On peut constater, compte tenu des valeurs de l'écart type $\sigma_{\Gamma^{(\delta)}}$, que ces deux distributions coïncident. L'émission quasi-continue venant s'ajouter à l'émission chimiluminescente de NO_2 est donc l'émission thermique de NO_2 . Dans nos conditions de détection, la limite inférieure de cette émission se situe entre 5200 Å et 5400 Å.

\bar{T} K	t_d μs	λ_1 Å	$\bar{\Gamma}^{(th)}$ λ_1, t_d	$\bar{\Gamma}^{(\delta)} \pm \sigma_{\Gamma^{(\delta)}}$ λ_1, t_d
1030	1911	5400	4,6	$4,5 \pm 2$
		5600	8,1	9 ± 3
		5800	13,7	13 ± 4
1020	3161	5400	5,3	5 ± 3
		5600	9,2	9 ± 4
		5800	15,6	14 ± 5
980	3922	5400	5,2	5 ± 4
		5600	9,2	9 ± 6
		5800	15,7	16 ± 7

Tableau 11

Remarques :

- les températures, \bar{T} , instantanées déterminées en explosion correspondent à l'équilibre thermique d'une partie de la population de NO_2 .

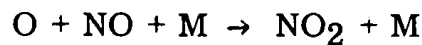
- les valeurs des températures instantanées, $T^{(C)}$, obtenues avec le thermocouple, sont des valeurs ponctuelles. Or, il apparaît que $T^{(C)}$ et \bar{T} sont du même ordre de grandeur.

- Donc, si nous faisons l'approximation d'assimiler $T^{(C)}$ à \bar{T} , on peut par la méthode que nous avons employée, déterminer par voie optique la température du milieu réagissant à un instant donné. Cette méthode évite d'utiliser un thermocouple plongeant dans le milieu réagissant et le perturbant éventuellement, de tenir compte du temps de réponse du système d'enregistrement de la température qui peut ne pas être négligeable devant la durée du phénomène explosif.

5°) Conclusions

Une émission quasi-continue étant identifiable par la connaissance de sa distribution spectrale, il apparaît que l'émission quasi-continue détectée expérimentalement entre 5000 Å et 6200 Å est la somme :

- de l'émission chimiluminescente de NO_2^* produit par la réaction

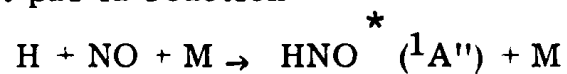


- de l'émission thermique de NO_2^* plus faible que l'émission chimiluminescente et dont la limite inférieure en longueur d'onde se situe entre 5200 Å et 5400 Å.

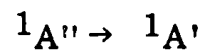
V - SPECTROSCOPIE DES EXPLOSIONS DES MELANGES $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$ ENTRE 6500 Å et 8500 Å

Compte tenu du mécanisme réactionnel et des travaux précédents (voir Chapitre I) sur la spectroscopie de la décomposition de N_2O seul et sur les explosions des mélanges $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$, nous pouvons nous attendre à trouver les émetteurs ci-dessous :

HNO^* produit par la réaction



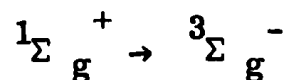
l'émission chimiluminescente de HNO^* correspondant à la transition électronique ([17], [26], [27], [28], [29])



entre le premier état excité radiatif ${}^1\text{A}''$ et l'état fondamental ${}^1\text{A}'$

O_2^* responsable du système de bandes "atmosphériques"

[21] correspondant à la transition électronique



OH^* qui produit entre 6500 Å et 8500 Å les bandes de vibration-rotation relatives à son état fondamental $x^2 \Pi_i$ [31].

Dans le tableau 12, nous donnons les bandes dues à l'émission de HNO^* ainsi que les transitions $(v'_1, v'_2, v'_3) \rightarrow (v''_1, v''_2, v''_3)$ d'après un travail de CLEMENT et RAMSAY [26] sur la prédissociation de HNO . Les nombres quantiques v_1, v_2, v_3 sont relatifs respectivement aux vibrations de valence ν_1 et ν_2 des liaisons N-H et N=O et à la vibration de déformation ν_3 de l'angle de valence. Avec des conditions expérimentales différentes [17], [28] on ne retrouve que les bandes situées à 6925 Å, 7625 Å et 7965 Å. La longueur d'onde de la transition $(000) \rightarrow (000)$ est égale selon les auteurs à 7627 Å ($\nu = 13\,110 \text{ cm}^{-1}$) [26], 7662 Å ($\nu = 13050 \text{ cm}^{-1}$) [29], 7602 Å ($\nu = 13154 \text{ cm}^{-1}$) [30]. Elle peut nous permettre de prévoir grâce aux relations :

$$(9) \quad \lambda = (13154 + v'_2 \nu'_2 + v'_3 \nu'_3)^{-1} \quad [30]$$

$$(10) \quad \lambda = (13154 + v''_2 \nu''_2 + v''_3 \nu''_3)^{-1} \quad [30]$$

les longueurs d'onde des transitions $(0, v'_1, v'_2) \rightarrow (000)$, celles des transitions $(000) \rightarrow (0, v''_2, v''_3)$ et celles des transitions $(0, v'_2, v'_3) \rightarrow (0, v''_2, v''_3)$.

Pour l'état $^1A'$:

$$\nu''_2 = 1562 \text{ cm}^{-1} \quad \nu''_3 = 1110 \text{ cm}^{-1} \quad [26].$$

Pour l'état $^1A''$:

$$\nu'_2 = 1420,8 \text{ cm}^{-1} \quad \nu'_3 = 981,2 \text{ cm}^{-1} \quad [26], [30].$$

Les distributions d'intensité des différentes bandes d'émission de HNO varient selon le mélange réactionnel utilisé pour produire HNO : $\text{H} + \text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NO}$, $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}$ [28]. Car, le peuplement des niveaux de HNO dépend du processus conduisant à son apparition. Donc, si la chimiluminescence de HNO^* a bien lieu dans nos conditions, sa distribution spectrale n'a aucune raison, a priori, d'être la même que celles figurant dans le référence [28] ou dans toutes les autres où le système réactionnel ne serait pas le même.

Dans le tableau 13, nous donnons les positions des principales bandes de HNO , des têtes de bandes "atmosphériques" de O_2 , des têtes de bandes de vibration-rotation de OH . Les bandes les plus intenses de l'oxygène sont celles correspondant aux transitions $(0 \rightarrow 0)$ et $(1 \rightarrow 1)$. Nous voyons donc que les trois émissions précédentes peuvent se superposer et ainsi modifier la structure et la position en longueur d'onde des bandes qui leur sont propres. Afin de pouvoir distinguer plus commodément les émissions dues à la décomposition de N_2O , de celles dues à la réaction en chafne, nous avons fait la spectroscopie du mélange $3\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ pour lequel la décomposition de N_2O est négligeable devant la réaction en chafne.

λ Å [26]	transitions (v'_1, v'_2, v'_3) \rightarrow (v''_1, v''_2, v''_3)
6272	(020) \rightarrow (000)
6453	(011) \rightarrow (000)
6925	(010) \rightarrow (000) (020) \rightarrow (010)
7100	(001) \rightarrow (000)
7625	(000) \rightarrow (000)
7965	(100) \rightarrow (100)
8265	(000) \rightarrow (001)
8650	(000) \rightarrow (010)
8850	(020) \rightarrow (030) Incertaine
9120	(010) \rightarrow (100) (000) \rightarrow (002)
9275	(020) \rightarrow (110) (010) \rightarrow (012) Incertaines
9580	(000) \rightarrow (011)

Tableau 12

HNO [26]	O ₂ [21]		OH [31]		
λ Å	λ Å	transitions $v' \rightarrow v''$	Intensités relatives	λ Å	transitions $v' \rightarrow v''$
6272	6276	2 → 0	faible		
6453	6360	3 → 1	faible		
	6867	1 → 0	faible	6827	7 → 2
6925	6954	2 → 1	faible		
7100				7238,6	8 → 3
	7593	0 → 0	forte	7461,4	4 → 0
7625	7684	1 → 1	forte		
	7779	2 → 2	moyenne	7712	9 → 4
7965	7879	3 → 3	moyenne	7849,3	5 → 1
8265					
	8597	0 → 1	moyenne	8278,3	6 → 2
8650	8697	1 → 2	faible		
	8803	2 → 3	faible		
9120					
9580					

Tableau 13

1°) Spectroscopie des explosions du mélange $3\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$

Les figures 5A₁ et 5A₂ (voir en annexe) représentent deux spectres d'explosion du mélange $3\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ enregistrés respectivement pour $T_0 = 706^\circ\text{C}$, $P_0 = 400$ Torr et pour $T_0 = 731^\circ\text{C}$, $P_0 = 359$ Torr. Nous remarquons :

- la présence, sur ces deux spectres, de la raie du lithium située à 6777 Å.
- sur la figure 5A₂, une émission qui correspond aux raies du doublet du potassium situées à 7665 Å et 7699 Å. Cette émission disparaît quand T_0 diminue (exemple : pour $T_0 = 706^\circ\text{C}$ - voir figure 5A₁ - la raie du lithium subsiste seule).
- en dehors de ces deux émissions, il n'apparaît aucune autre émission caractéristique. Notamment, on constate l'absence des bandes de vibration-rotation des radicaux OH^* créés par la réaction en chaîne, et de l'émission quasi-continue de NO_2 prouvant que N_2O ne se décompose pratiquement pas en cours d'explosion (sauf pour amorcer la réaction en chaîne).

Nous verrons par la suite que des produits de la décomposition de N_2O peuvent inhiber la réaction $\text{H}_2 + x \text{N}_2\text{O}$. On peut donc penser que la concentration des émetteurs OH^* dans les explosions des mélanges $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$ ($x \geq 5$) sera encore plus faible que dans celles du mélange $3\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$. Par conséquent les bandes de vibration-rotation relatives à l'état $X^2\Pi_1$ de OH n'apparaîtront pas dans les spectres d'explosions des mélanges $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$ ($x \geq 5$). Ainsi, l'émission observée entre 6500 Å et 8500 Å pour ces mélanges, sera due uniquement à la décomposition de N_2O et à HNO s'il existe.

2°) Bandes "atmosphériques" de O_2

Sur la figure 6A (voir en annexe) nous donnons le spectre de bandes "atmosphériques" de O_2 , obtenu par HORNBECK et HOPFIELD [33] sur les explosions CO-oxygène. La résolution spectrale étant voisine de 1 Å, on distingue très nettement la structure rotationnelle des bandes (0-0), (1-1), (2-2) dont les positions en longueur d'onde des têtes et des raies zéro sont indiquées dans le tableau 14. L'indexation des raies de rotation appartenant à chaque bande, montre que la queue de la branche R de la bande (0-0) se prolonge dans le domaine spectral de la bande (1-1).

Bandes observées		Bandes Atmosphériques ([15], [21], [33])		
λ en Å Têtes de Bandes	λ_{or} en Å Raie zéro	λ en Å Têtes de Bandes	λ_{or} en Å Raie zéro	Transitions $v' \rightarrow v''$
7592 \pm 5	7619 \pm 5	7593	7620	0 \rightarrow 0
7680 \pm 5	7701 \pm 5	7684	7708	1 \rightarrow 1
7773 \pm 5	—	7779	—	2 \rightarrow 2

Tableau 14

La figure 7A (voir en annexe) représente le spectre d'une explosion du mélange $H_2 - 7 N_2O$ pour $T_0 = 601^\circ C$ et $P_0 = 301$ Torr. Sur le premier balayage on distingue une bande dont la tête se trouve à 7592 Å et qui semble s'étendre jusque vers 7730 Å environ, puis une bande à 7773 Å. Sur la figure 19, nous avons reproduit en trait plein, la partie du spectre, située entre 7592 Å et 7730 Å, corrigée en intensité en utilisant la courbe $C_{\lambda\lambda_0} = f_2(\lambda)$ (voir paragraphe II-2, Fig. 12).

Nous y avons reproduit en trait pointillé, l'allure de cette partie du spectre, déterminée à partir des données contenues dans l'article de HORNBECK et HOPFIELD, en prenant la valeur moyenne des maximums d'intensité des raies de rotation des bandes (0-0) et 1-1) situées à l'intérieur d'intervalles élémentaires de 5 Å. Nous constatons l'analogie du spectre expérimental et du spectre calculé, les maximums et minimums d'intensité coïncidant de manière satisfaisante. Il est donc possible d'attribuer cette partie du spectre aux bandes atmosphériques (0-0) et (1-1) de O_2 . On remarque que sur le spectre initial la tête, les branches P et R de la bande (0-0) apparaissent de manière caractéristique, de même que la tête de la bande (1-1) malgré le recouvrement dû à la queue de la branche R de la bande (0-0). Dans le tableau 14, nous donnons les longueurs d'onde des têtes et des raies zéro des bandes atmosphériques (0-0) et (1-1) que nous avons mises en évidence expérimentalement. Quant à la bande dont la tête se trouve à 7773 \pm 5 Å, il se pourrait qu'elle corresponde à la bande atmosphérique (2-2) (voir tableau 14).

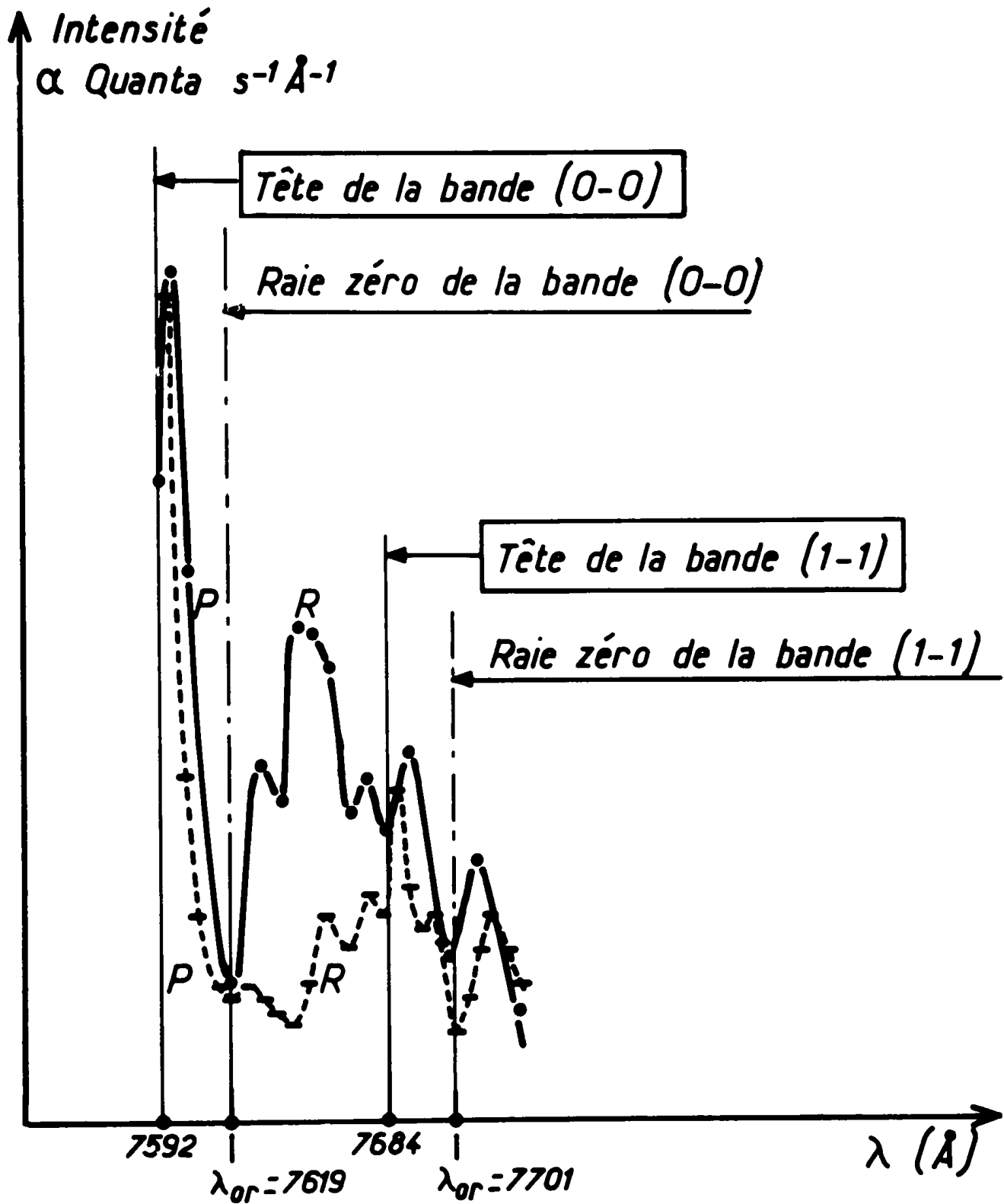
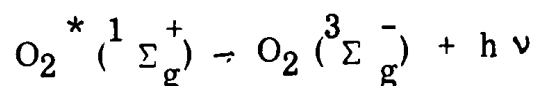


Fig. 19 : Bandes "atmosphériques" (0-0) et (1-1) de O_2^* (${}^1\Sigma_g^+$). P et R sont les branches de la bande (0-0), situées de part et d'autre de la raie zéro ($\lambda_{or} = 7619 \text{ Å}$).

Sur le deuxième balayage du spectre, on ne distingue plus que la bande (0 - 0), mais elle est recouverte par d'autres émissions dont celle de HNO comme nous allons le vérifier. L'émission de $O_2^* ({}^1 \Sigma_g^+)$ montre que le processus d'excitation responsable de cette émission doit être particulièrement important cinétiquement car la transition optique



est fortement interdite par changement de multiplicité et par la règle (+) \rightarrow (-). On voit dans cet exemple que les bandes atmosphériques de O_2 ne peuvent être identifiées qu'en début d'explosion comme c'est le cas pour les bandes du premier système de HERZBERG de O_2 .

3°) Mise en évidence de l'émission du radical HNO

a) Spectre étalon

Suivant les auteurs la position des raies de zéro des bandes d'émission de HNO, varie de 5 à 20 Å et les distributions spectrales sont différentes. Ces variations nous ont conduit à faire un spectre sur lequel nous puissions nous référer de manière sûre pour identifier les différentes bandes.

Pour cela, nous avons fait passer de l'hydrogène moléculaire dans une cavité micro-onde. De cette façon, on produit H atomique qui se combine avec NO, pour donner une émission stable. Le spectre de cette émission représenté sur la figure 8A (voir en annexe) a été obtenu en utilisant un monochromateur JOBIN et YVON HRS 1 étalonné à ± 1 Å. L'indexation de ce spectre est donnée dans le tableau 15 et sur la figure 8A. Les positions des bandes correspondent à celles données dans les références [17], [26], [28]. Les bandes les plus intenses correspondent aux transitions (010) \rightarrow (000) et (000) \rightarrow (000). La distribution spectrale obtenue est voisine de celle de l'émission due à la réaction $H + NO + M \rightarrow HNO + M$ étudiée par ISHIWATA, AKIMOTO et TANAKA [28]. Cependant en utilisant les relations 9 et 10, le calcul des positions en longueur d'onde où devraient se trouver les bandes (020) — (010), (010) — (010) et (001) — (001) (voir tableau 15), montre que les bandes situées à 6925 Å, 7625 Å et 7958 Å peuvent être la superposition des bandes :

- (010) - (000) et (020) - (010)
- (000) - (000) et (010) - (010)
- (001) - (001) et (100) - (100)

Ces couples de bandes ne peuvent être séparés, car l'émission de HNO produit dans la cavité micro-onde est stationnaire. *

λ calculées Å	λ observées Å	Transitions (V'_1, V'_2, V'_3) \rightarrow (V''_1, V''_2, V''_3)
	6270	(020) \rightarrow (000)
	6450	(011) \rightarrow (000)
	6925	(010) \rightarrow (000)
<u>6930</u>		<u>(020) \rightarrow (010)</u>
	7100	(001) \rightarrow (000)
	7625	(000) \rightarrow (000)
<u>7686</u>		<u>(010) \rightarrow (010)</u>
<u>7914</u>		<u>(001) \rightarrow (001)</u>
	7958	(100) \rightarrow (100)

Tableau 15

b) Spectre d'explosion du mélange $H_2 - 7 N_2O$ pour $T_0 = 601^\circ C$ et $P_0 = 301$ Torr (Fig. 7A)

Sur les trois derniers balayages de la figure 7A, on remarque :

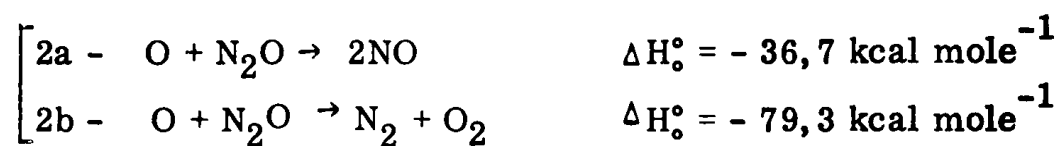
- une structuration progressive de l'émission entre 6800 Å et 7200 Å qui conduit à l'apparition d'une bande qui concorde avec celle correspondant à la transition (010) - (000) et que l'on distingue nettement sur le dernier balayage. Sur ce balayage, on trouve une bande aussi intense que la précédente, située à 7070 Å. En comparant les spectres des figures 7A et 8A, on constate que la structure de cette bande est analogue à celle de la bande (001) - (000). Il se peut qu'elle corresponde à la bande (001) - (000) dont la longueur d'onde de la roue zéro se trouve à 7100 Å. Sur le deuxième balayage, on distingue une bande intense formée d'un premier massif correspondant à la bande (010) - (000) et d'un deuxième plus intense qui disparaît progressivement au cours du temps. Cette bande a une structure analogue à celle de la bande à 6925 Å du spectre de référence (voir Fig. 8A). Il se peut donc que cette bande soit formée des bandes (010) - (000) et (020) - (010). Cette dernière qui est la plus intense a une intensité qui décroît en cours d'explosion, de telle sorte que sur le dernier balayage ne subsiste plus que la bande (010) - (000).

- entre 7500 Å et 7800 Å, deux bandes dont les longueurs d'onde des raies zéro concordent avec celles des bandes correspondant aux transitions (000)→(000) et (010)→(010). (voir tableau 15). Sur le deuxième balayage, la bande atmosphérique (0-0) de O₂^{*} se superpose à la bande (000) - (000) de HNO^{*}.

VII - ORIGINE DES BANDES DU PREMIER SYSTEME D'HERZBERG ET DES BANDES "ATMOSPHERIQUES" de O₂

1°) Bandes du premier système d'HERZBERG

L'oxygène atomique réagit de deux manières différentes et simultanées avec l'oxyde nitreux :



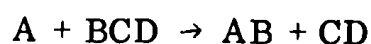
Ces réactions ont des énergies d'activation voisines,

$$\left[\begin{array}{l} |E_{2a} - E_{2b}| \simeq 1 \text{ kcal mole}^{-1} \\ E_{2a} \simeq E_{2b} \simeq 27 \text{ kcal mole}^{-1} \end{array} \right.$$

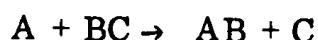
et ont des vitesses sensiblement égales. HENRICI et BAUER [34] donnent comme valeurs des constantes de vitesse :

$$k_{2a} \simeq k_{2b} = 610^{14} \exp(-26700/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Ces deux réactions sont du type



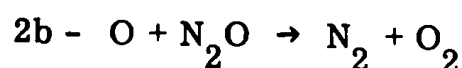
POLANYI et ses collaborateurs ont montré que pour les réactions d'échange du type



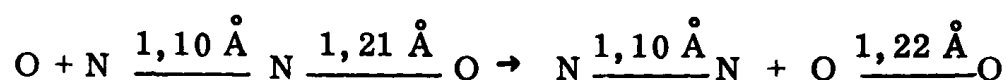
il advenait le plus souvent que la majeure partie de l'énergie distribuée sur les produits de réaction, se trouvait concentrée sous forme d'énergie interne dans la nouvelle liaison A - B. L'énergie maximum que peut avoir A - B est donnée par la relation :

$$(11) \quad E_T = E_{\text{MAX}}^{A-B} = - \Delta H^\circ + E_A + \frac{5}{2} RT$$

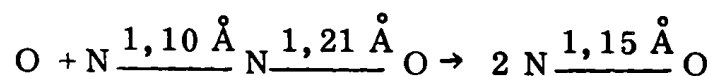
Ces résultats peuvent être appliqués à une réaction du type $A + \text{BCD} \rightarrow \text{AB} + \text{CD}$, si la longueur de la liaison C-D varie très peu entre les espèces BCD et CD. C'est précisément le cas pour la réaction



N_2O étant linéaire, nous avons :



Pour la réaction $O + N_2O \rightarrow 2NO$, nous avons :



On peut donc s'attendre à ce que, dans le cas de la réaction 2b, l'oxygène reçoive la majeure partie de l'énergie distribuée sous forme d'énergie interne, celle-ci ayant pour valeur d'après la relation 11

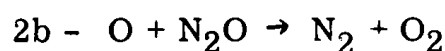
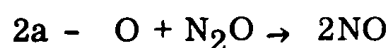
$$E_T = +79,3 + 27 + \frac{5}{2} RT$$

soit
$$E_T = 106 + \frac{5}{2} RT \text{ kcal mole}^{-1}.$$

Cette énergie est considérable, et permet d'atteindre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $^3\Sigma^-$ de la molécule de O_2 jusque vers $v'' = 28$. En outre, les températures atteintes en cours d'explosion étant de l'ordre de 1000 - 1100 °K, cette énergie est susceptible de peupler de nombreux niveaux électroniques excités $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, ainsi que les premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique excité $^3\Sigma_u^+$. Pour cet état, les énergies des trois premiers niveaux vibrationnels V' sont les suivants ([35], [37] - voir Fig. 20) :

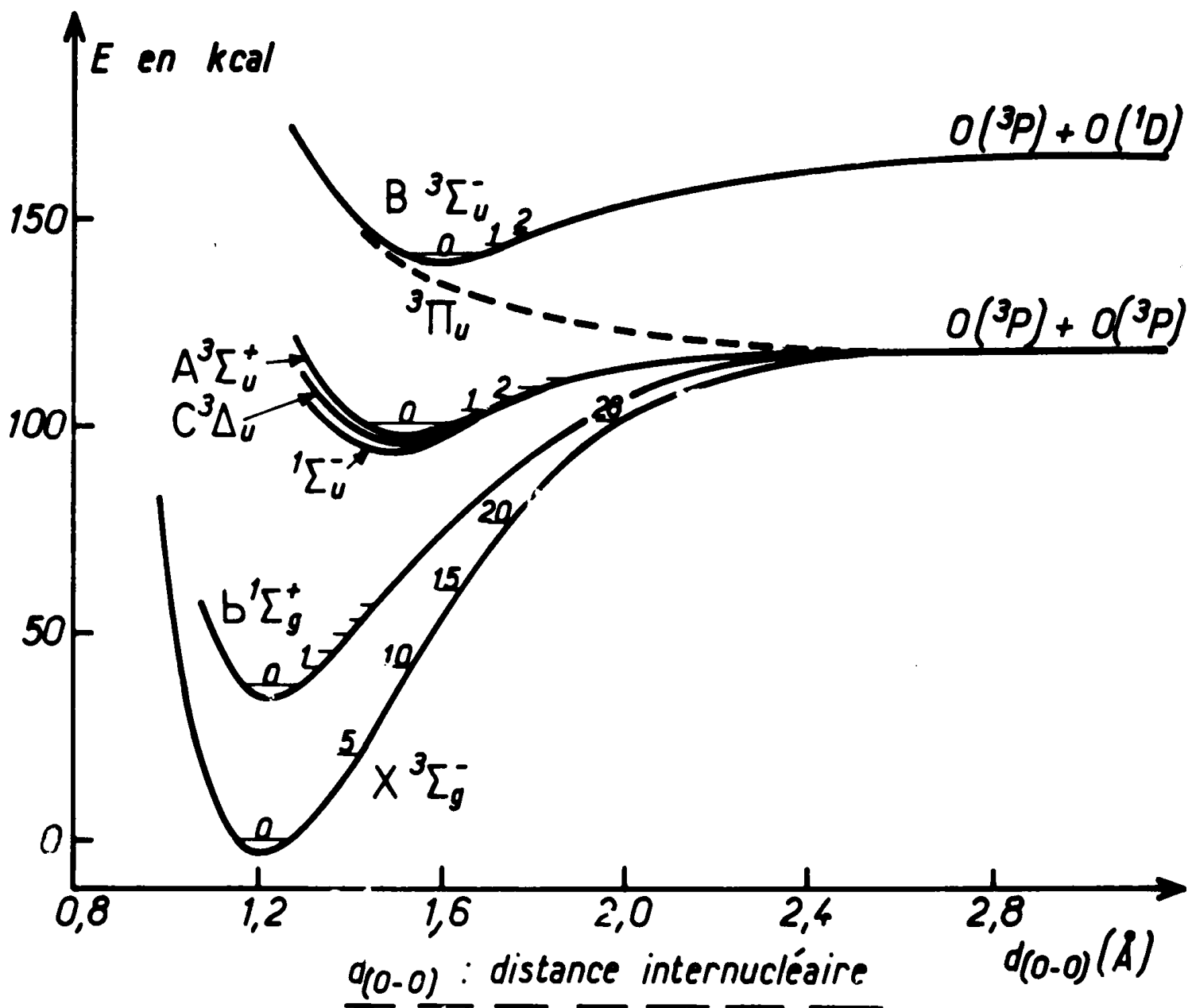
$$\begin{aligned} E_{V'=0} &= 102,0 \text{ kcal} \iff 4,438 \text{ eV} \\ E_{V'=1} &= 104,2 \text{ kcal} \iff 4,534 \text{ eV} \\ E_{V'=2} &= 106,3 \text{ kcal} \iff 4,626 \text{ eV} \\ E_{V'=3} &= 108,4 \text{ kcal} \iff 4,714 \text{ eV} \end{aligned}$$

DONOVAN et HUSAIN [36] ont établi les diagrammes de corrélation des réactions



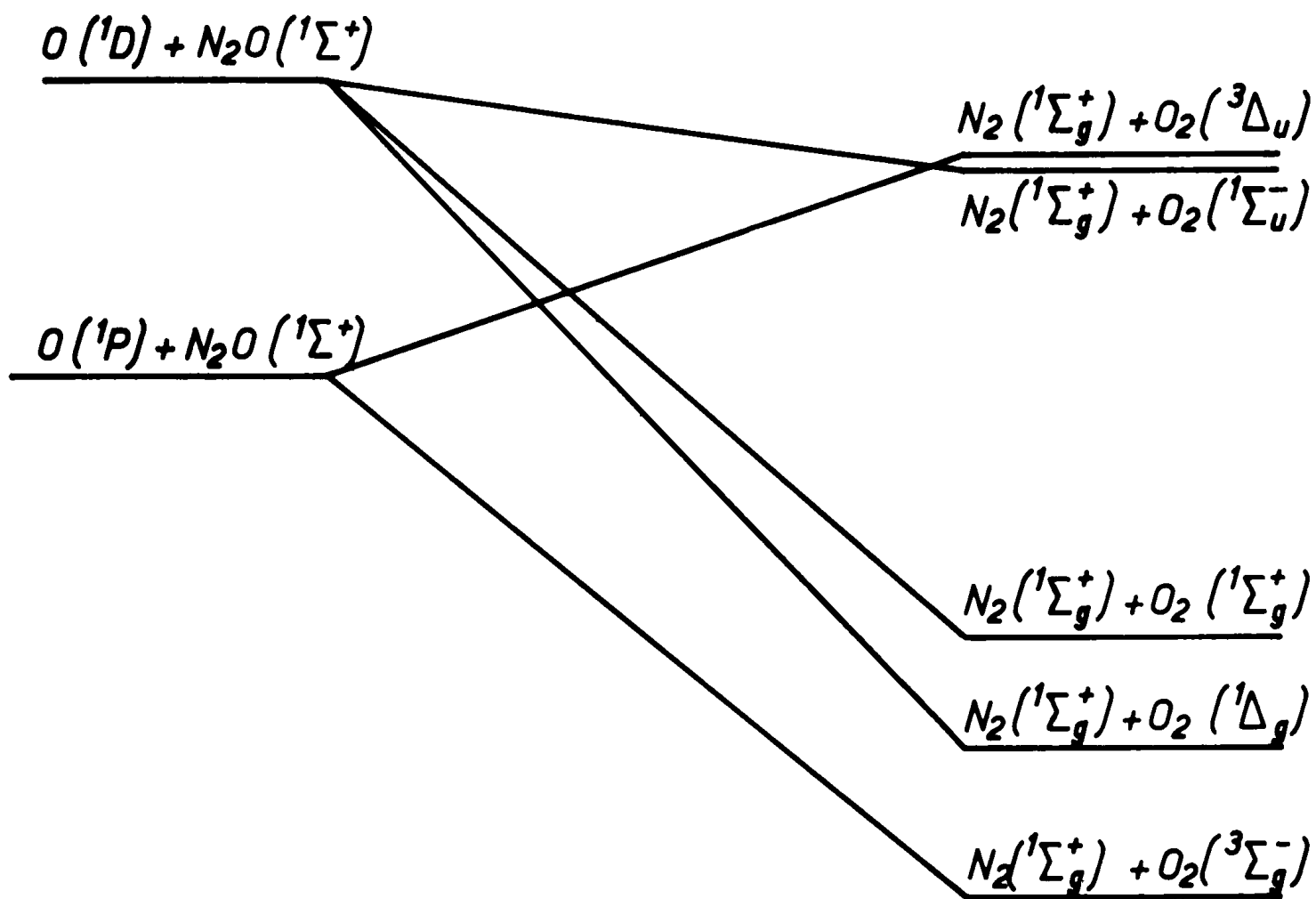
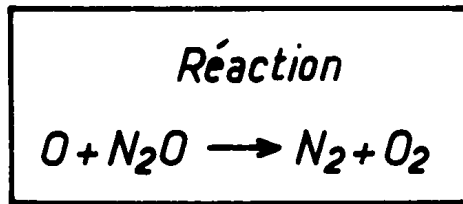
Sur la figure 21, nous avons représenté le diagramme de corrélation donnant les états électroniques possibles de O_2 lorsqu'il est produit par la réaction 2b. Sur ce diagramme, on peut constater que les états excités $^1\Sigma_u^-$ et $^3\Delta_u$ de O_2 ont des énergies voisines. En effet des calculs ab-initio réalisés par FUMI et PARR [45] MOFFIT [46], SCHAEFER et HARRIS [47], montrent que, par ordre d'énergie croissante, nous avons :

$$E_{^3\Sigma_g^-} < E_{^1\Sigma_u^-} < E_{^3\Delta_u} < E_{^3\Sigma_u^+}$$



<u>Transitions</u>	<u>Systèmes de bandes</u>
$^3\Sigma_u^- \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$	SCHUMANN - RUNGE
$^3\Sigma_u^+ \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$	système n°1 de HERZBERG
$^1\Sigma_u^- \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$	système n°2 de HERZBERG
$^3\Delta_u \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$	système n°3 de HERZBERG
$^1\Sigma_g^+ \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$	ATMOSPHERIQUES

Fig. 20 : Diagramme d'énergie potentielle de O_2 d'après GILMORE [37].



$^3\Sigma_g^-$: état électronique fondamental de O_2

Fig. 21 : Diagramme de corrélation relatif à la réaction $O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$
 d'après DONOVAN et HUSAIN [36].

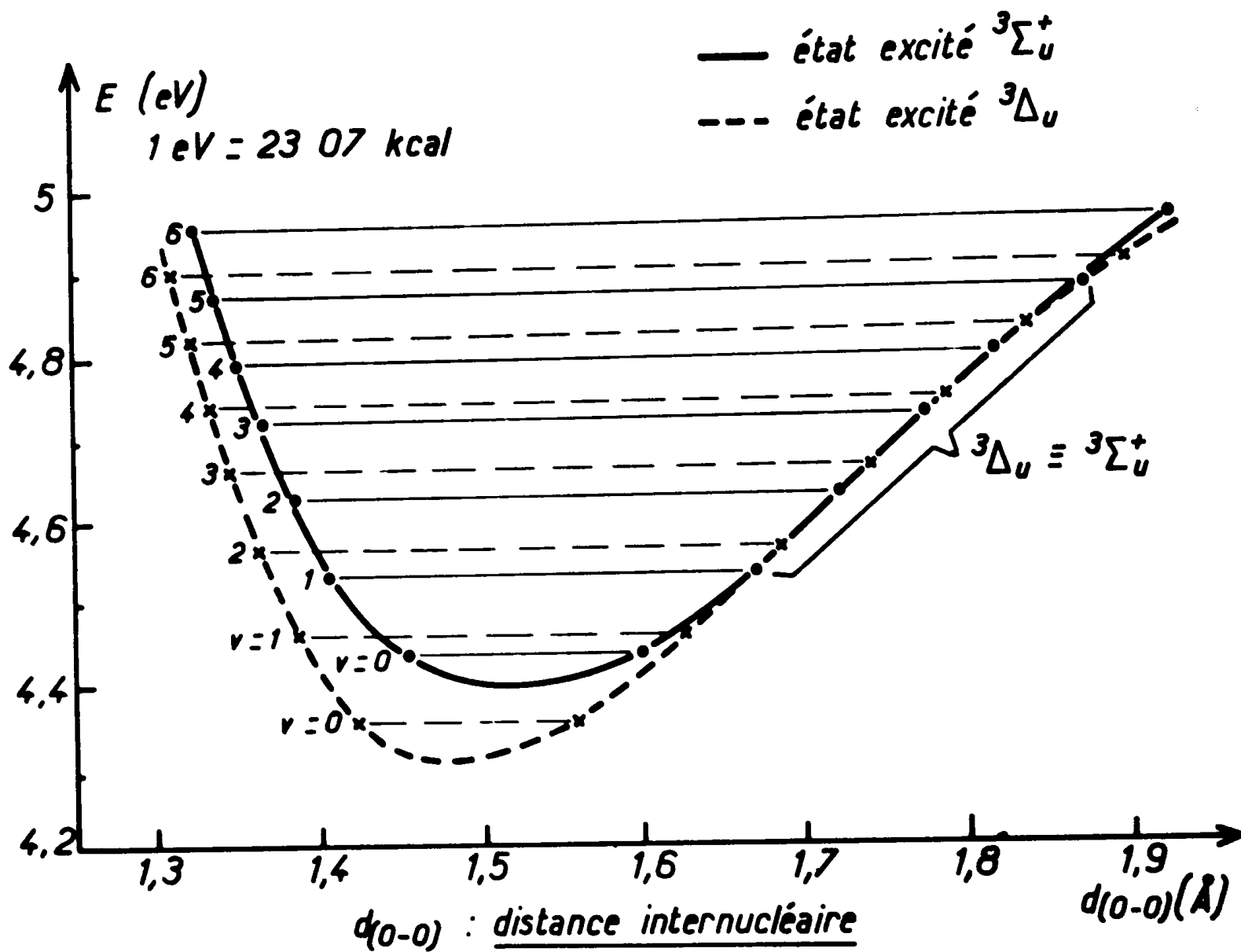


Fig. 22 : Courbes d'énergie potentielle des états excités ${}^3\Delta_u$ et ${}^3\Sigma_u^+$ de O_2 ,
 d'après VANDERLICE, MASON et MAICH [35].

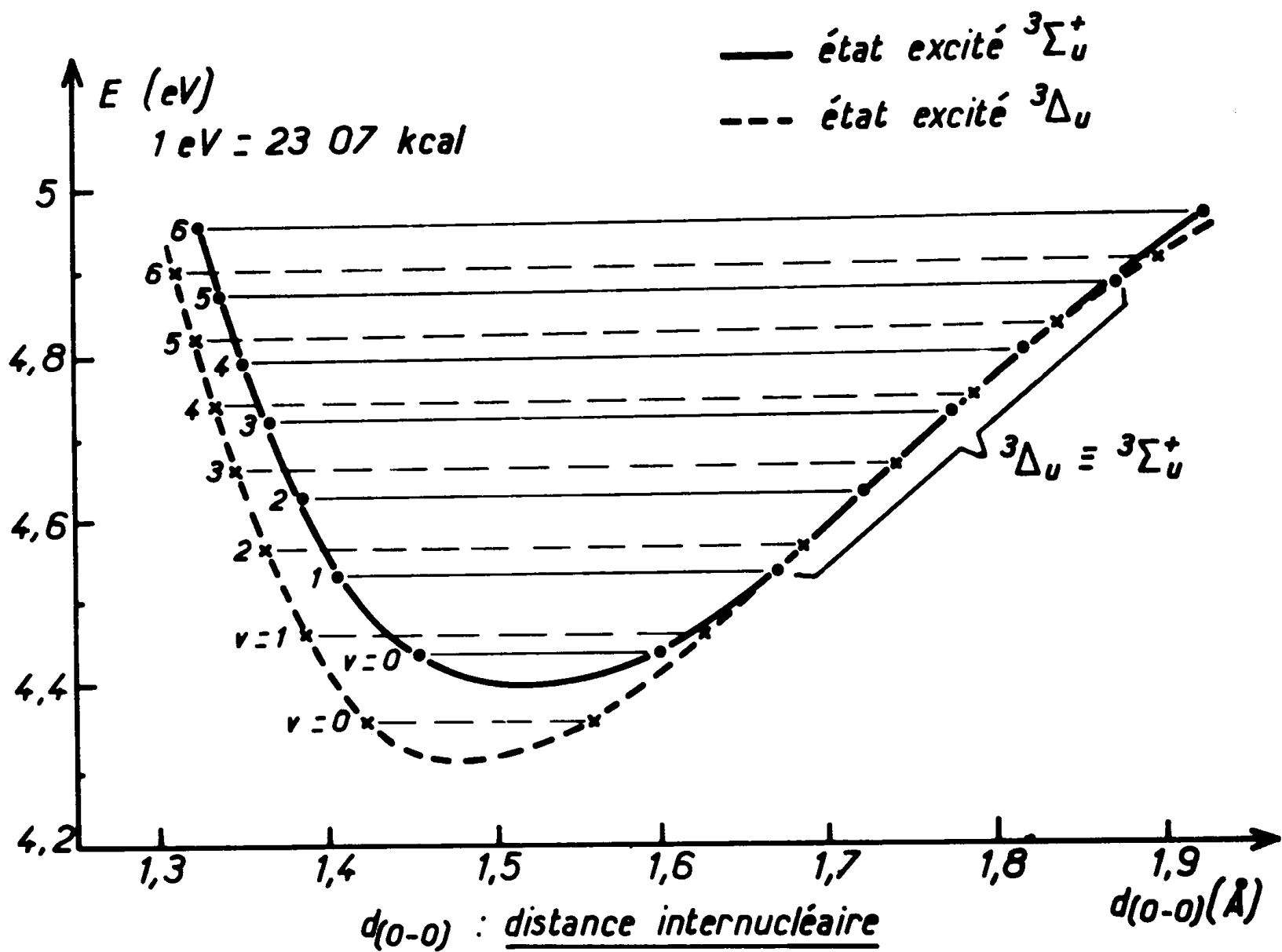


Fig. 22 : Courbes d'énergie potentielle des états excités $^3\Delta_u$ et $^3\Sigma_u^+$ de O_2 ,
 d'après VANDERLICE, MASON et MAICH [35].

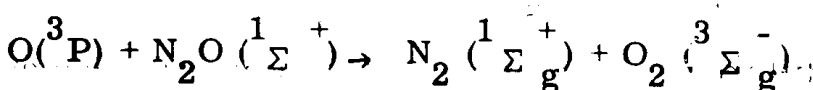
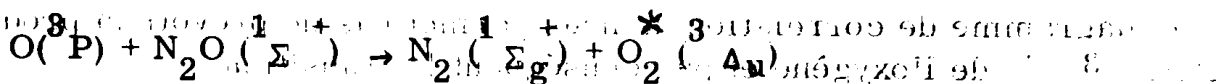
et qu'au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre

$$E_{3\Delta_u} - E_{1\Sigma_u^-} \simeq 2 \text{ kcal}$$

$$E_{3\Sigma_u^+} - E_{3\Delta_u} \simeq 2 \text{ kcal.}$$

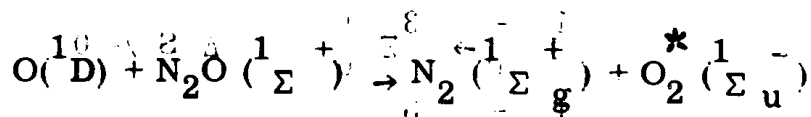
Soit un écart n'excédant pas 4 kcal entre les états excités $1\Sigma_u^-$ et $3\Sigma_u^+$.

VANDERSLICE, MASON et MAISH [35] ont montré que pour leurs niveaux vibrationnels les plus bas, les courbes d'énergie potentielle représentant les états $3\Delta_u$ et $3\Sigma_u^+$ sont tangentes (voir Fig. 22), et que leur écart énergétique maximum, au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre, n'est pas supérieur à 2 kcal. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas d'intersection de ces courbes pour les distances internucléaires supérieures aux distances internucléaires d'équilibre. D'après ce diagramme de corrélation, nous avons O et N₂O étant dans leurs états fondamentaux $3P$ et $1\Sigma^+$:



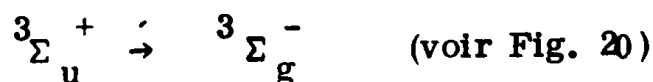
$1\Sigma_g^+$ est l'état fondamental de N₂. La réaction $O(^3P) + N_2O(^1\Sigma^+)$

possède donc deux chemins (en surfaces potentielles) de réaction, dont l'un donne directement une molécule de O₂ dans l'état $3\Sigma_g^-$ et l'autre une molécule dans l'état excité $3\Delta_u$ avec conservation du spin total. Mais d'après ce diagramme on peut aussi avoir la réaction

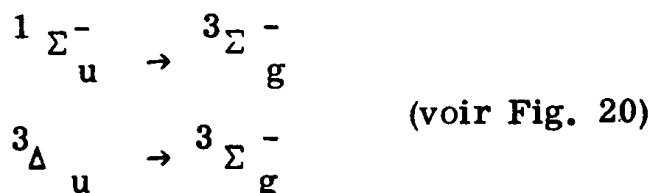


qui produit, avec conservation du spin total, O₂ dans l'état $1\Sigma_u^-$.

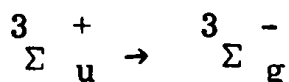
Les bandes d'HERZBERG que nous avons observées expérimentalement sont celles du système n° 1 de HERZBERG correspondant à la transition électronique :



Les états électroniques ${}^1\Sigma_u^-$ et ${}^3\Delta_u$ peuvent donner les systèmes de bandes n° 2 et 3 de HERZBERG, correspondant respectivement aux transitions :



Ces deux dernières transitions sont fortement interdites ($\Delta S = 2$ pour le système n° 2 et $\Delta \Lambda = 2$ pour le système n° 3). Par contre la transition

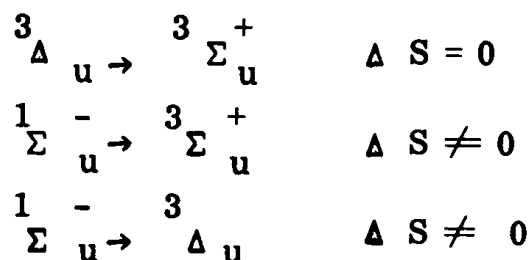


n'est interdite que par la règle de sélection $(+) \rightarrow (-)$.

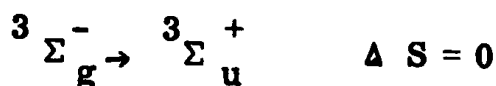
Or, le diagramme de corrélation ne nous permet pas de prévoir la production directe de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ de l'oxygène et par conséquent la transition



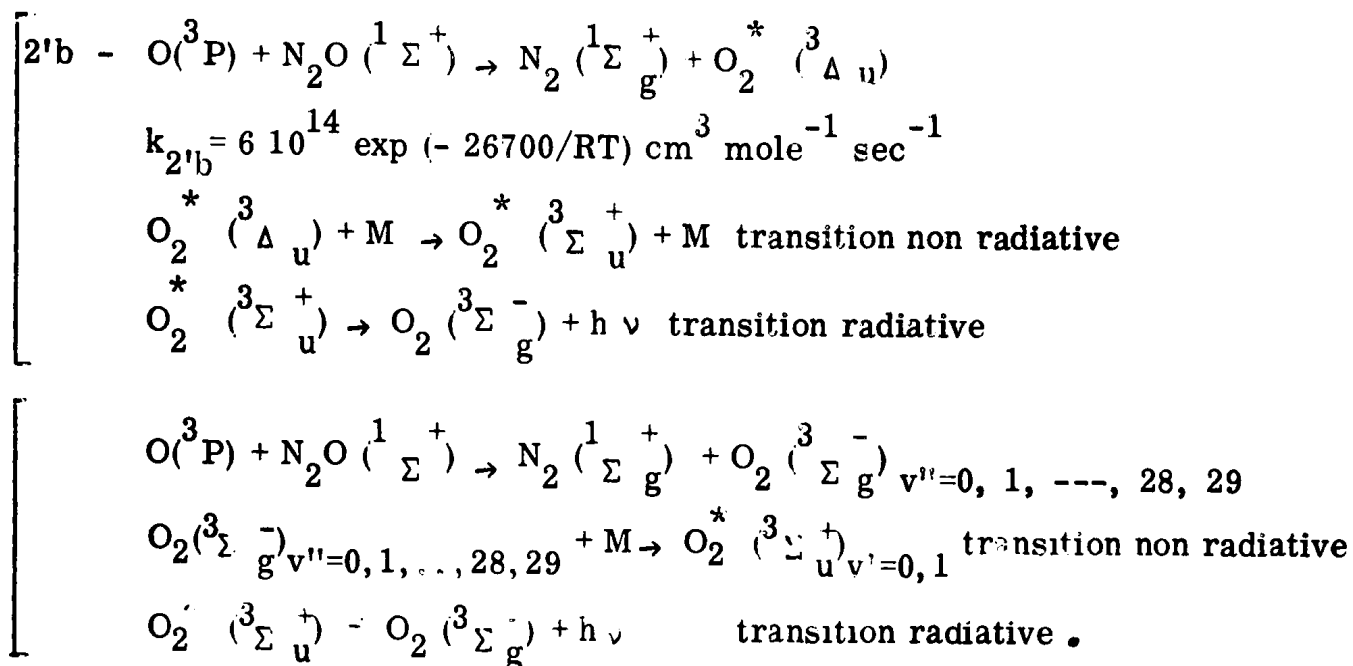
Mais, étant donné que la différence énergétique est minime entre les états ${}^1\Sigma_u^-$, ${}^3\Delta_u$ et ${}^3\Sigma_u^+$, les distances internucléaires d'équilibre relatives à ces états très voisines (voir Fig. 20), la durée de vie de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ inférieure à celles des états ${}^3\Delta_u$ et ${}^1\Sigma_u^-$ et compte-tenu de la règle de WIGNER sur la conservation du spin total, S, en cours de réaction, les transitions



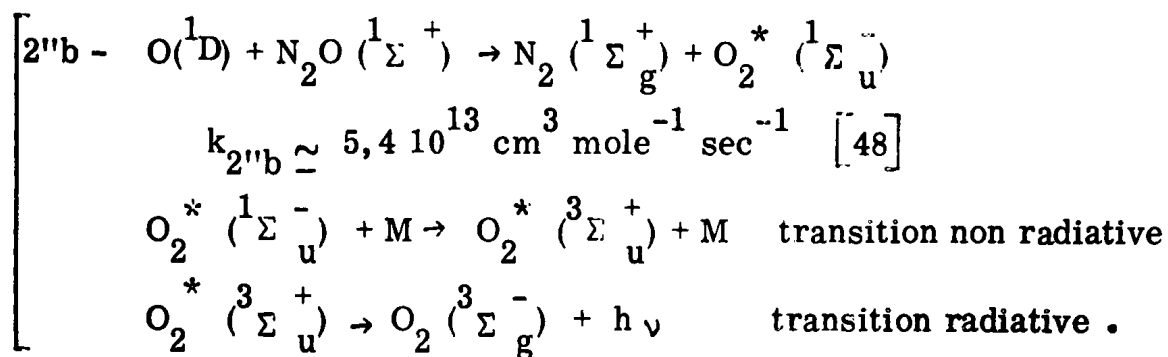
peuvent se faire par collisions, avec une grande probabilité pour la première, et une probabilité bien moindre pour les deux dernières. La transition



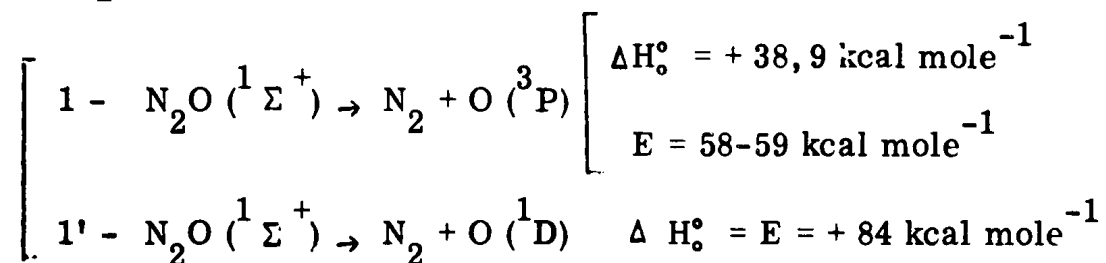
peut se produire aussi par collisions avec une grande probabilité, car l'énergie du niveau vibrationnel $v'' = 28$ de l'état ${}^3\Sigma_g^-$ est peu différente de celle du niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ qui est de 4,438 eV ([35], [37]). Les mécanismes mettant en jeu O (3P), et conduisant aux bandes du premier système de HERZBERG observé, pourraient donc être :



L'oxygène O(1D) peut aussi intervenir selon le mécanisme ci-après :

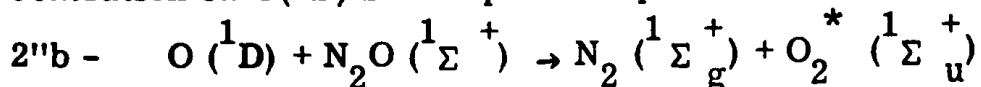


En effet, N_2O peut se décomposer en régime explosif par les réactions :



La réaction 1' correspond à la dissociation "adiabatique" de la molécule de N_2O (${}^1\Sigma^+$), c'est-à-dire que celle-ci reste sur l'état électronique fondamental ${}^1\Sigma^+$ l'énergie d'activation de la décomposition étant alors égale à l'enthalpie de dissociation soit $84 \text{ kcal mole}^{-1}$. La constante de vitesse de la réaction 1'

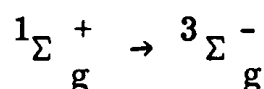
étant très inférieure à celle de la réaction 1 [4], il en est de même de la production de O (¹D) devant celle de O(³P). Cependant, il n'est pas nécessaire que la concentration en O(¹D) soit importante pour amorcer la réaction



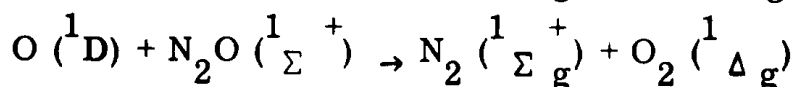
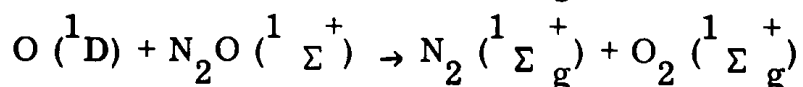
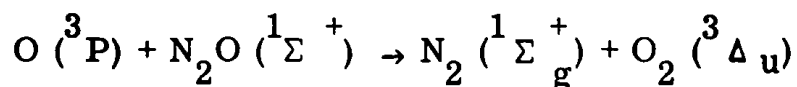
car, $k_{2''b} \gg k_{2'b}$ ($k_{2''b} \simeq 10^3 k_{2'b}$ à 1000°C et $k_{2''b} \simeq 10^5 k_{2'b}$ à 700°C).

2°) Bandes "atmosphériques"

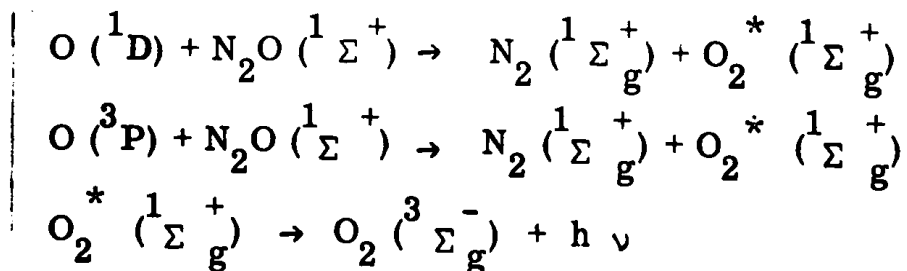
Nous avons vu que l'énergie distribuée dans le cas de la réaction $O + N_2O$ était suffisante pour peupler les états $^3\Sigma_u^+$, $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ de l'oxygène et induire ainsi la transition



responsable des bandes "atmosphériques". Et, le diagramme de corrélation de DONOVAN et HUSAIN, montre que les surfaces d'énergie potentielle des réactions



se coupent. Par conséquent, la réaction $O(^3P) + N_2O(^1\Sigma^+)$ peut donner de l'oxygène moléculaire dans les états électroniques excités $^1\Sigma_g^+$ et $^1\Delta_g$ bien que la règle de conservation du spin total soit violée. Le mécanisme conduisant aux bandes atmosphériques pourrait donc être le suivant :



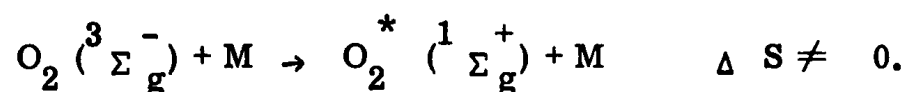
Ces bandes sont donc synchrones avec les bandes du premier système de HERZBERG.

Dans le tableau 16, nous avons reporté les valeurs des énergies des niveaux vibrationnels de l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ à partir de $v'' = 9$ et celles des énergies des niveaux vibrationnels, v' , de l'état $^1\Sigma_g^+$ [35].

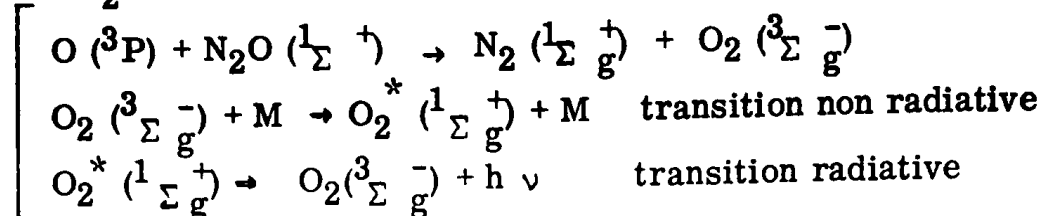
Etat $^3\Sigma_g^-$		Etat $^1\Sigma_g^+$		ΔE (kcal)
v''	E (eV)	v'	E (eV)	
9	1,7314	0	1,7245	21 0,2
10	1,8988	1	1,8987	21 0
11	2,0634	2	2,0694	21 0,1
12	2,2252	3	2,2367	21 0,2
13	2,3841	4	2,4004	21 0,2

Tableau 16

Les écarts énergétiques ΔE étant si faibles, les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ sont, pour $v'' > 9$, pratiquement confondus avec ceux de l'état excité $^1\Sigma_g^+$. Les distances internucléaires d'équilibre relatives à $^3\Sigma_g^-$ et $^1\Sigma_g^+$ sont très voisines (voir Fig. 20). Et, comme l'énergie distribuée dans le cas de la réaction $O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ est suffisante pour peupler les niveaux vibrationnels de l'état $^3\Sigma_g^-$ de O_2 jusque vers $v'' = 28$, l'oxygène produit dans l'état $^3\Sigma_g^-$ peut être excité par collisions et atteindre l'état $^1\Sigma_g^+$ par la transition non radiative :



Le mécanisme ci-après pourrait donc être aussi à l'origine des bandes atmosphériques " de O₂ :

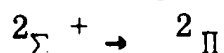


bien que la règle de conservation du spin total ne soit pas observée pour la transition non radiative.

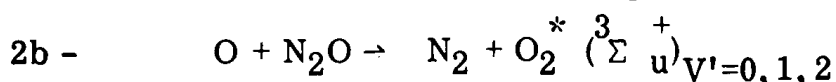
VII - CONCLUSIONS

Entre 2500 Å et 8500 Å, nous avons observé :

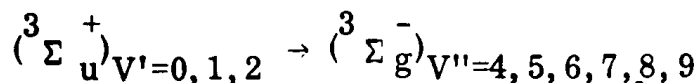
- l'émission du radical OH* produit par la réaction en chaîne, grâce aux bandes (1-0) et (0-0) dont les têtes se trouvent à 2811 Å et 3064 Å. Elles correspondent à la transition optique



- l'émission de HERZBERG de l'oxygène produit par la réaction

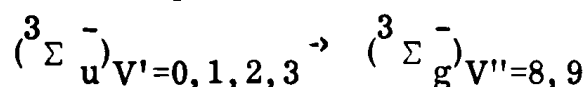


Cette émission d'origine chimiluminescente correspond à la transition



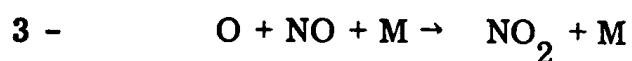
et nous l'avons observée entre 3600 Å et 4300 Å. L'émission de O₂* ({}^3Σ_u⁺) intervient avant que celle de OH* ({}^2Σ⁺) soit assez intense pour être détectée et donc mise en évidence.

- l'émission de SCHUMANN-RUNGE de l'oxygène. Elle correspond à la transition électronique



Cette émission se produit après celle de O₂* ({}^3Σ_u⁺). Les bandes les plus intenses qui correspondent aux transitions (0 → 13), (0 → 14), (0 → 15), dont les têtes de bandes se trouvent respectivement à 3232, 3370, 3517 Å n'ont pas pu être mises en évidence. En effet, ces bandes sont confondues avec celles correspondant à l'émission du radical OH* ({}^2Σ⁺) beaucoup plus intenses et apparaissant dans le même domaine spectral (voir Fig. 3 - Chapitre I). Les deux processus qui pourraient être à l'origine des bandes de SCHUMANN-RUNGE, sont indiqués au chapitre I (paragraphe I-2).

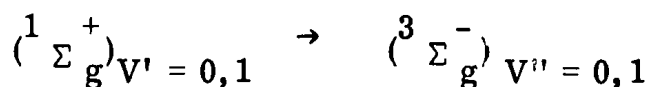
- l'émission chimiluminescente de NO₂* produit par la réaction



Cette émission est caractérisée par un quasi-continuum à partir de λ = 4000 Å.

- l'émission thermique de NO_2^* plus faible que l'émission précédente. Nous avons vu que l'émission thermique de NO_2^* est quasi-continue, et que la limite inférieure détectable de sa distribution spectrale se situe entre 5200 Å et 5400 Å.

- les bandes "atmosphériques" (0-0) et (1-1) de O_2^* dont les têtes se trouvent respectivement à 7593 Å et 7683 Å. Ces bandes correspondent à la transition électronique

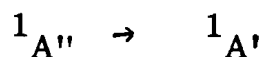


Cette émission due à la réaction 2b est chimiluminescente, et elle est synchrone avec celle de O_2^* (${}^3\Sigma_u^+$)

- l'émission chimiluminescente de HNO^* (${}^1A''$) produit par la réaction de recombinaison



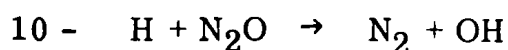
L'émission détectée correspond à la transition électronique



et - comme pour l'émission de OH^* (${}^2\Sigma^+$) - elle est suffisamment intense pour être mise en évidence, après que celles de O_2^* (${}^3\Sigma_u^+$) et de O_2^* (${}^1\Sigma_g^+$) soient apparues.

Dans le chapitre suivant, nous allons tenter de savoir - dans le cas des explosions des mélanges $\text{H}_2 - x \text{N}_2\text{O}$ ($x \gg 1$) - à quoi il faut attribuer le relèvement des pressions limites, $P_{O,L}$, par accroissement de la température T_c entre 700°C et 900°C environ. Pour cela, nous utiliserons :

- l'émission du radical OH^* produit par la réaction



Cette émission, nous permettra de suivre l'évolution de la réaction en chaîne entre H_2 et N_2O

- l'émission chimiluminescente de O_2^* (${}^3\Sigma_u^+$) produit par la réaction 2b. Nous pourrions suivre ainsi l'évolution de la décomposition thermique de N_2O

- l'émission chimiluminescente de HNO^* (${}^1A''$).

- CHAPITRE IV -

ETUDE CINETIQUE

DE

LA COMBUSTION DES MELANGES $H_2 - x N_2O$ ($x \gg 1$)

--- ooo ---

Les courbes des pressions limites d'explosion en fonction de la température initiale, T_o , des mélanges $H_2 - x N_2O$ riches en N_2O , passent par un minimum, augmentent entre $700^\circ C$ et $900^\circ C$, puis décroissent à nouveau ([8] à [10]). Ce relèvement des pressions limites peut correspondre à l'existence d'un coefficient négatif de température, c'est-à-dire que la vitesse globale de la réaction doit probablement diminuer quand la température augmente, et ne plus suivre une loi de type ARRHENIUS. Nous tenterons - en étudiant sur quelques exemples l'importance relative de la réaction en chaîne $H_2 + N_2O$ et de la réaction de décomposition de N_2O - de montrer qu'il en est bien ainsi, et d'en donner une interprétation.

I - RAPPEL DE LA THEORIE THERMIQUE SIMPLIFIEE DE SEMENOV [38]

Prenons un mélange gazeux introduit à la pression initiale, P_o , dans un réacteur dont la température est T_o . Soient q_1 la chaleur produite par unité de temps par la réaction exothermique étudiée, et q_2 la chaleur évacuée par unité de temps vers les parois. Nous avons :

* d'une part :

$$(12) \quad \boxed{q_1 = \Delta U \cdot V \cdot v}$$

$\left[\begin{array}{l} \Delta U : \text{chaleur de réaction à volume constant en kcal mole}^{-1} \\ V : \text{volume du réacteur en cm}^3 \\ v : \text{vitesse de réaction en mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1} \end{array} \right.$

La loi de vitesse est du type ARRHENIUS :

$$(13) \quad v = K a^n \exp(-E/RT) \quad \left[\begin{array}{l} a : \text{concentration du réactif} \\ E \text{ et } n : \text{énergie d'activation et ordre global} \\ \text{de la réaction exothermique.} \end{array} \right.$$

SEMENOV suppose que cette vitesse ne dépend que de la température puisque, dans sa théorie, il néglige la consommation de réactif.

* d'autre part :

$$(14) \quad q_2 = KS (T - T_0)$$

K : coefficient de transfert de chaleur entre le milieu réactionnel et les parois en kcal cm⁻² sec⁻¹ degré⁻¹
 S : surface totale des parois en cm².

La relation 14 suppose que :

- l'ensemble des gaz est porté à la même température T
- la température des parois du réacteur demeure constante et égale à T₀.
- les pertes de chaleur par le milieu réactionnel ne se font que par conduction à travers les parois.

Sur la figure 23 nous avons reporté la courbe exponentielle q₁ = f(T) pour la réaction considérée et les droites q₂ = g(T) relatives à la quantité de chaleur instantanée évacuée vers les parois pour différentes températures initiales T₀. Trois cas bien caractéristiques sont à considérer.

1er Cas : T₀ = T₀⁽¹⁾

Tant que q₁ est supérieur à q₂⁽¹⁾, la température croît à partir de T₀⁽¹⁾, la vitesse augmente donc la chaleur dégagée ce qui provoque une auto-accélération de la réaction. Cependant dans le même temps, q₂⁽¹⁾ augmente avec la température, T, du milieu réagissant, et quand on atteint le point S où q₁ = q₂⁽¹⁾, la température se stabilise à la valeur T_r qui est la température de réaction. En ce point, le régime devient stationnaire : $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = 0$.

On a donc :

$$KS (T_r - T_0^{(1)}) = KS (\Delta T)_{MAX} = (q_1)_{MAX} = \Delta U \cdot V \cdot v_{max}$$

soit

$$(15) \quad (\Delta T)_{MAX} \propto v_{MAX}$$

En réaction lente, la variation maximum de la température est proportionnelle à la vitesse maximum.

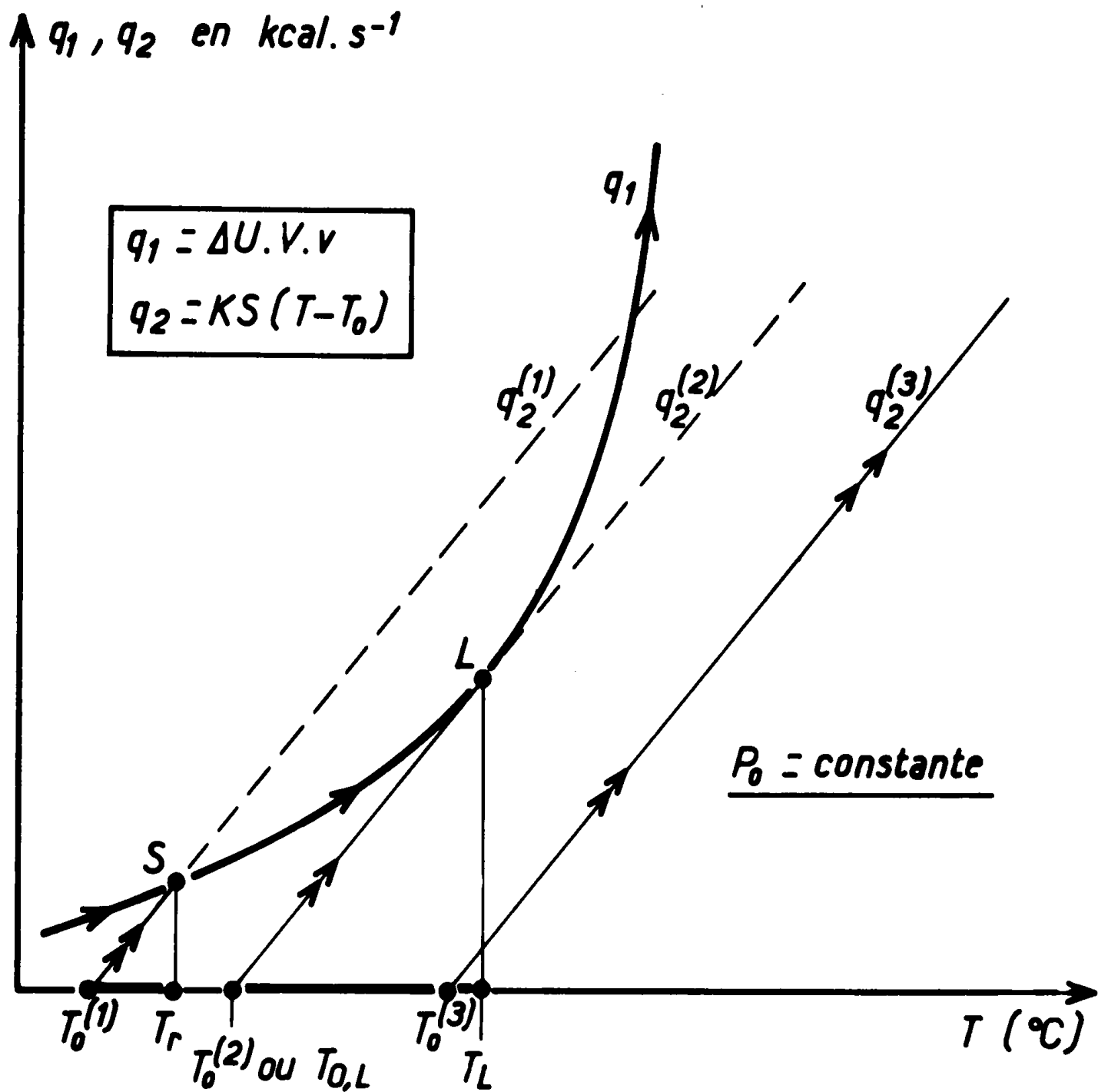


Fig. 23 : Evolution de la température d'une réaction exothermique en fonction de la température initiale, T_0 , pour une pression initiale, P_0 , donnée.

2ème Cas : $T_o = T_o^{(3)}$

q_1 est toujours supérieur à $q_2^{(3)}$, la température monte constamment à partir de $T_o^{(3)}$. Il y a donc une auto-accélération de la réaction conduisant à une explosion.

3ème Cas : $T_o = T_o^{(2)} = T_{o,L}$

La température initialement égale à celle des parois croit de $T_o^{(2)}$ à T_L puisque $q_1 > q_2^{(2)}$. Au point L on atteint la limite séparant le régime stationnaire du régime non-stationnaire (régime explosif). $T_L - T_o^{(2)}$ est donc la montée de température précédant le déclenchement du régime explosif. T_L est la température maximale que l'on peut atteindre en régime quasi-isotherme, et $T_o^{(2)}$ la température limite que nous noterons $T_{o,L}$.

II - MESURES EFFECTUEES POUR REALISER CETTE ETUDE

Le recouplement des mesures ci-dessous, permet de suivre l'importance relative de la réaction en chaîne $H_2 + N_2O$ et de la réaction de décomposition de N_2O .

1°) Mesures d'intensités lumineuses

a) Emission du radical OH^* ($^2\Sigma^+$)

Cette émission est prise à $3085 \pm 30 \text{ \AA}$ grâce à un filtre interférentiel. La variation de l'intensité maximum, I_{OH^*} , en fonction de T_o permet de suivre la cinétique de la réaction en chaîne.

b) Emission de O_2^* ($^3\Sigma_u^+$)

Cette émission est captée à $3980 \pm 30 \text{ \AA}$ grâce à un deuxième filtre interférentiel. La variation de l'intensité maximum, $I_{O_2^*}$, en fonction de T_o permet de suivre la cinétique de la décomposition de N_2O .

2°) Mesure de la variation de pression totale, $\Delta P_T(t)$, à des instants $t > 300 \text{ ms}$

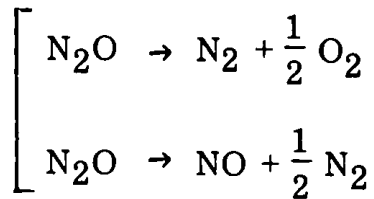
Soit P_o la pression dans le réacteur au bout de 300 ms (temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre des pressions partielles de H_2 et N_2O entre la cellule et le ballon de stockage) et $P_T(t)$ la pression à l'intérieur du réacteur pour $t > 300 \text{ ms}$.

On définit la variation de la pression totale $P_T(t)$ par la relation :

$$(16) \quad \Delta P_T(t) = P_T(t) - P_0 \quad (t = 300 \text{ ms})$$

Montrons maintenant, que $\Delta P_T(t)$ est liée à la variation de la pression partielle, $\Delta P_{N_2O}(t)$, de N_2O .

La réaction $H_2 + N_2O$ se fait sans variation du nombre de moles. Les produits finals de la décomposition de N_2O sont NO , O_2 et N_2 . Ils résultent d'un ensemble de réactions élémentaires dont la combinaison conduit aux deux réactions de bilan :



La réaction de décomposition de N_2O s'accompagne donc d'une augmentation de 50 % du nombre de moles. La relation entre $\Delta P_T(t)$ et $\Delta P_{N_2O}(t)$ est alors la suivante :

$$(17) \quad \Delta P_T(t) = - \frac{1}{2} \Delta P_{N_2O}(t)$$

Dans le processus de réaction en chaîne, N_2O et H_2 réagissent mole à mole, et si on suppose que l'hydrogène est entièrement consommé, la pression partielle initiale de N_2O susceptible de conduire à la décomposition de N_2O est donné par la relation :

$$(18) \quad P_{o, N_2O} = \frac{x-1}{x+1} P_0$$

En recombinaison des relations 17 et 18, la variation, en fonction de $\Delta P_T(t)$, du taux de décomposition de N_2O , $\eta_{N_2O}(t)$, est donc :

$$(19) \quad \left[\begin{array}{l} \frac{\Delta P_{N_2O}(t)}{P_{o, N_2O}} = \eta_{N_2O}(t) = -2 \frac{x+1}{x-1} \frac{\Delta P_T(t)}{P_0} \\ \underline{\underline{t > 300 \text{ ms}}} \end{array} \right.$$

La relation 19 suppose que $\Delta P_T(t)$ est corrigée de l'influence de la température pour les réactions non isothermes.

Les enregistrements des variations de la pression totale P_T en fonction du temps, $P_T = g(t)$, nous permettrons de déterminer :

- si $\tau > 300$ ms, ΔP_T à la fin de la période d'induction de l'explosion. Par la relation 19, nous pourrons donc connaître la valeur de η_{N_2O} à l'instant τ :

$$(\eta_{N_2O})_t = \tau \cdot$$

- $\Delta P_T = P_F - P_0$ la réaction explosive terminée. Nous pourrons donc connaître le taux de N_2O décomposé, $\eta_{N_2O}^{(F)}$, pendant l'explosion.

3°) Mesure des variations maximales de température $(\Delta T)_M$ atteintes en cours de réaction.

La réaction globale $H_2 + x N_2O$ est exothermique (l'exothermicité de la réaction en chaîne est de 77 kcal mole⁻¹, celle de la décomposition de N_2O de 20 kcal mole⁻¹). Pour une pression, P_0 , et une température, T_0 , initiales données, l'enregistrement des variations de température au cours du temps t , $T=f(t)_{P_0, T_0}$, nous permettra de mesurer, à un instant quelconque, l'élévation de température

$\Delta T(t) = T(t) - T_0$. Notamment, nous pourrons déterminer l'élévation maximum de température $(\Delta T)_M$:

$$(20) \quad (\Delta T)_M = T_M - T_0$$

En régime explosif, nous mesurerons sur les courbes $T = f(t)_{P_0, T_0}$:

- $(\Delta T)_\tau = T_\tau - T_0$ à l'instant τ où commence l'explosion

- l'instant t_M pour lequel $(\Delta T)_M$ est atteint, en prenant τ comme origine origine des temps.

Si on détermine $(\Delta T)_M$ pour une même pression P_0 , et pour plusieurs valeurs de T_0 , la relation 15 (voir paragraphe I) nous montre que nous pourrons suivre, en réaction lente, la vitesse globale des deux réactions grâce à la courbe

$$(\Delta T)_M = f(T_0)_{P_0}$$

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Courbes des pressions limites, $P_{0,L} = L(T_0)$, en fonction de T_0 .

Elles sont spécifiques à la forme et aux dimensions du réacteur que nous avons utilisé (voir chapitre II).

Sur la figure 24, nous donnons les courbes pour $x = 15$ et 18 . Elles délimitent deux domaines d'explosion notés (+), et deux domaines de réaction lente notés (-). On peut faire une partition du diagramme des pressions limites en trois régions bien distinctes :

- Région I pour $T \leq 650^\circ\text{C}$ environ.

$P_{o, L}$ décroît quand T_o augmente.

- Région II pour $650 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ environ.

$P_{o, L}$ augmente avec T_o . Ce relèvement des pressions limites pourrait correspondre à l'existence d'un coefficient négatif de température.

- Région III pour $T \geq 850^\circ\text{C}$.

$P_{o, L}$ décroît à nouveau quand T_o augmente.

2°) Analyse des courbes $T = f(t)_{T_o, P_o}$ et $P_T = g(t)$

Sur les figures 25 et 26, nous avons reporté respectivement pour les mélanges $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$ et $\text{H}_2 - 18 \text{N}_2\text{O}$, quelques exemples de ces courbes caractéristiques :

- des régions I et II en régime explosif.

- de la région II en régime quasi-isotherme.

Ces courbes ont été enregistrées simultanément pour différentes valeurs de T_o , et pour une pression, P_o , de 108 torr ($x=15$) et de 148 torr ($x=18$).

a) Région I (mélange $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$)

α) $T_o = 647^\circ\text{C}$, $P_o = 108$ Torr (Fig. 25a)

P_T passe par un maximum, puis décroît par diminution de la température.

$P_F \simeq P_o$ ($t=300$ ms) $\Leftrightarrow P_T \simeq 0 \Leftrightarrow \eta_{\text{N}_2\text{O}}^{(F)} \simeq 0$.

L'explosion est donc pratiquement due à la réaction en chaîne, et pour cette dernière :

$$(\Delta T)_M = 145^\circ\text{C}, \quad t_M = 85 \text{ ms}$$

β) $T_o = 662^\circ\text{C}$, $P_o = 108$ Torr (Fig. 25b)

$$(\Delta T)_M = 135^\circ\text{C}, \quad t_M = 85 \text{ ms}$$

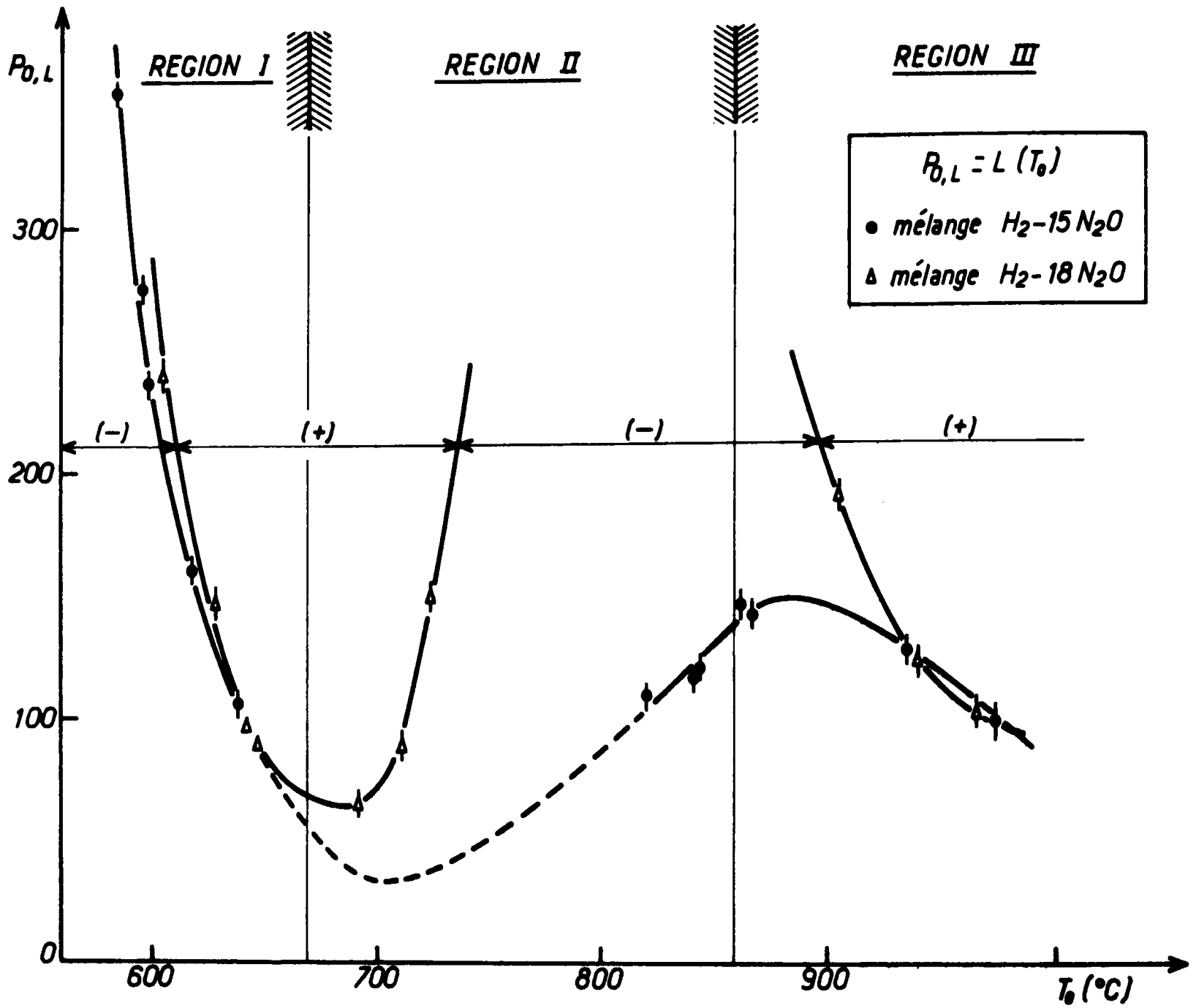


Fig. 24 : Mélange $H_2 - 15 N_2O$ et $H_2 - 18 N_2O$. Courbes des pressions limites en fonction de T_0 : $P_{0,L} = L(T_0)$.

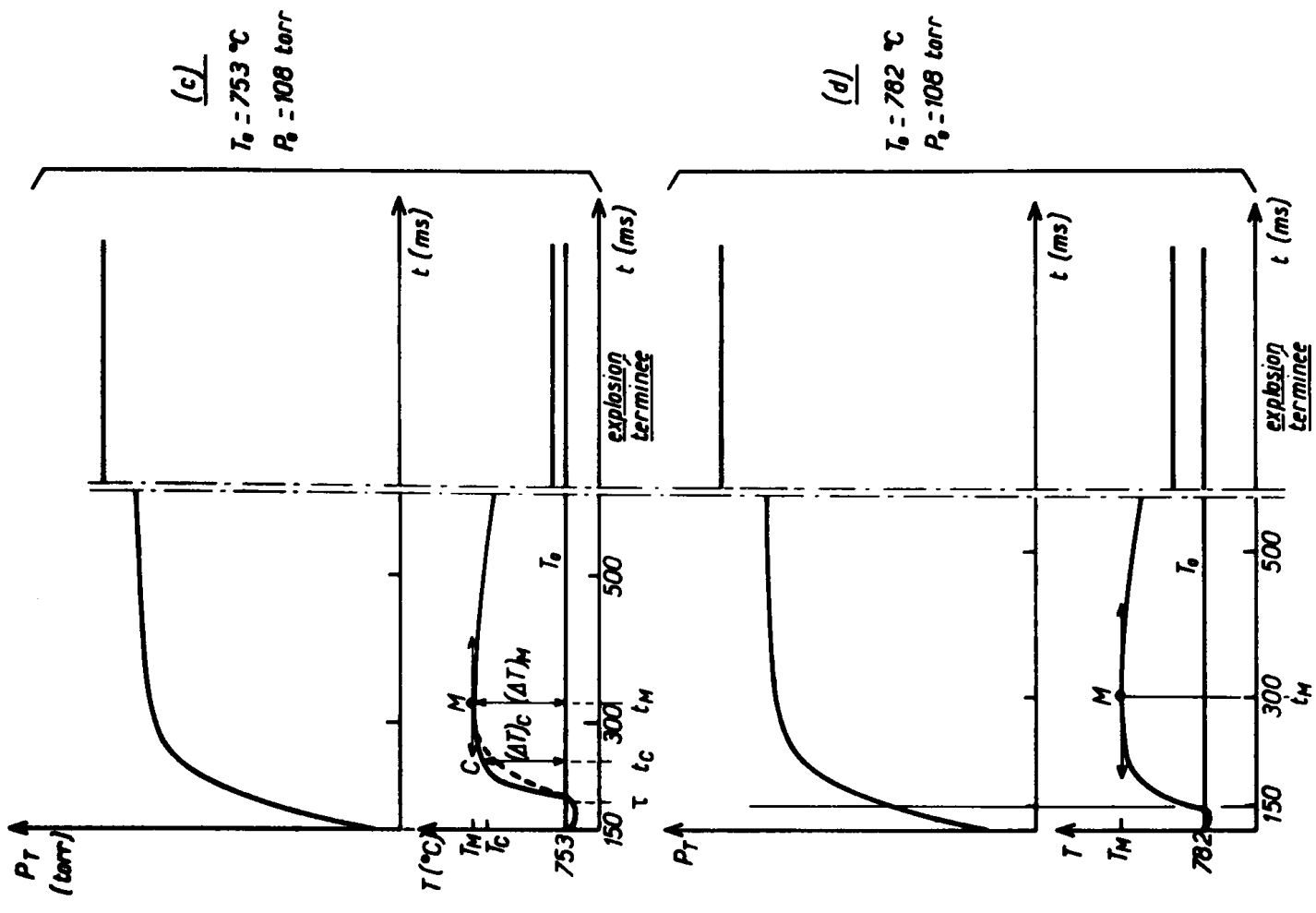


Fig. 25 c-d : Mélange $\text{H}_2 - 15 \text{ N}_2\text{O}$. Courbes $P_T = g(t)$ et $T = f(t)$ relatives à la région II, en régime explosif.

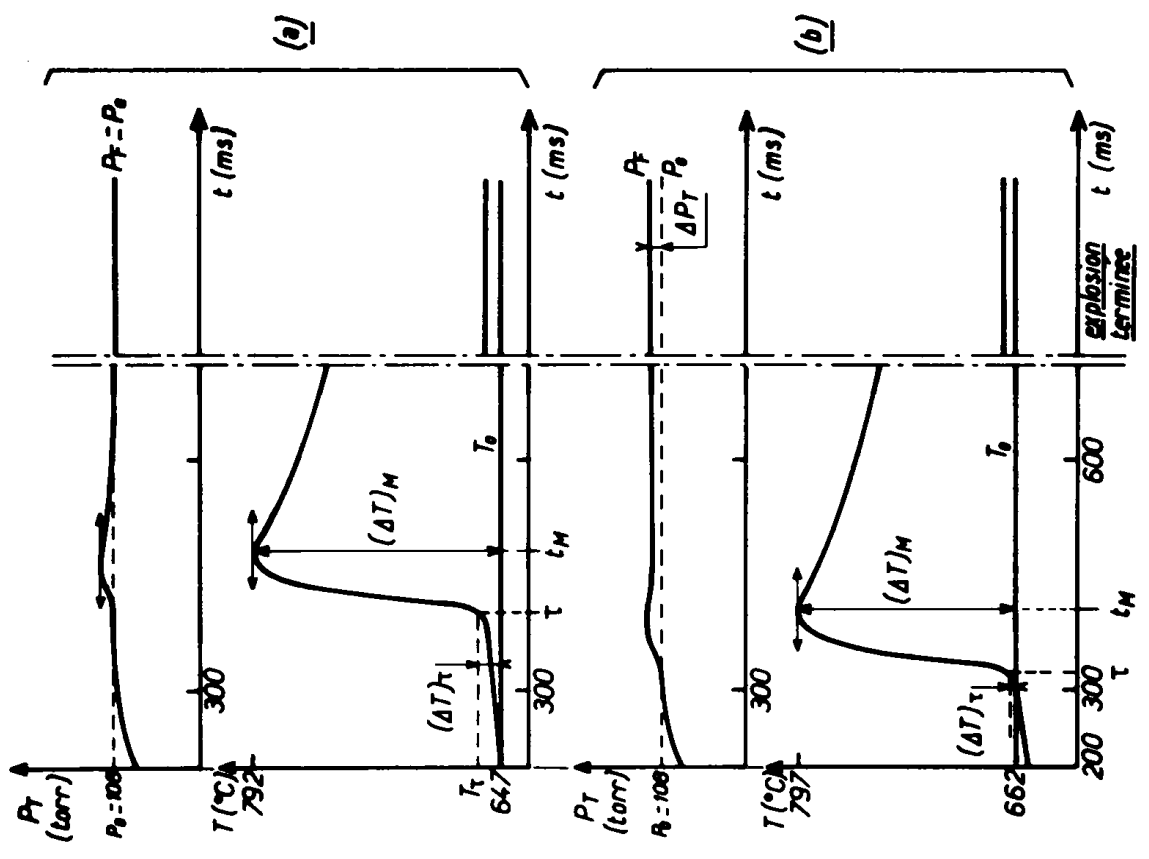


Fig. 25 a-b : Mélange $\text{H}_2 - 15 \text{ N}_2\text{O}$. Courbes $P_T = g(t)$ et $T = f(t)$ relatives à la région I.

(a) $T_0 = 647^\circ\text{C}$. (b) $T_0 = 662^\circ\text{C}$.

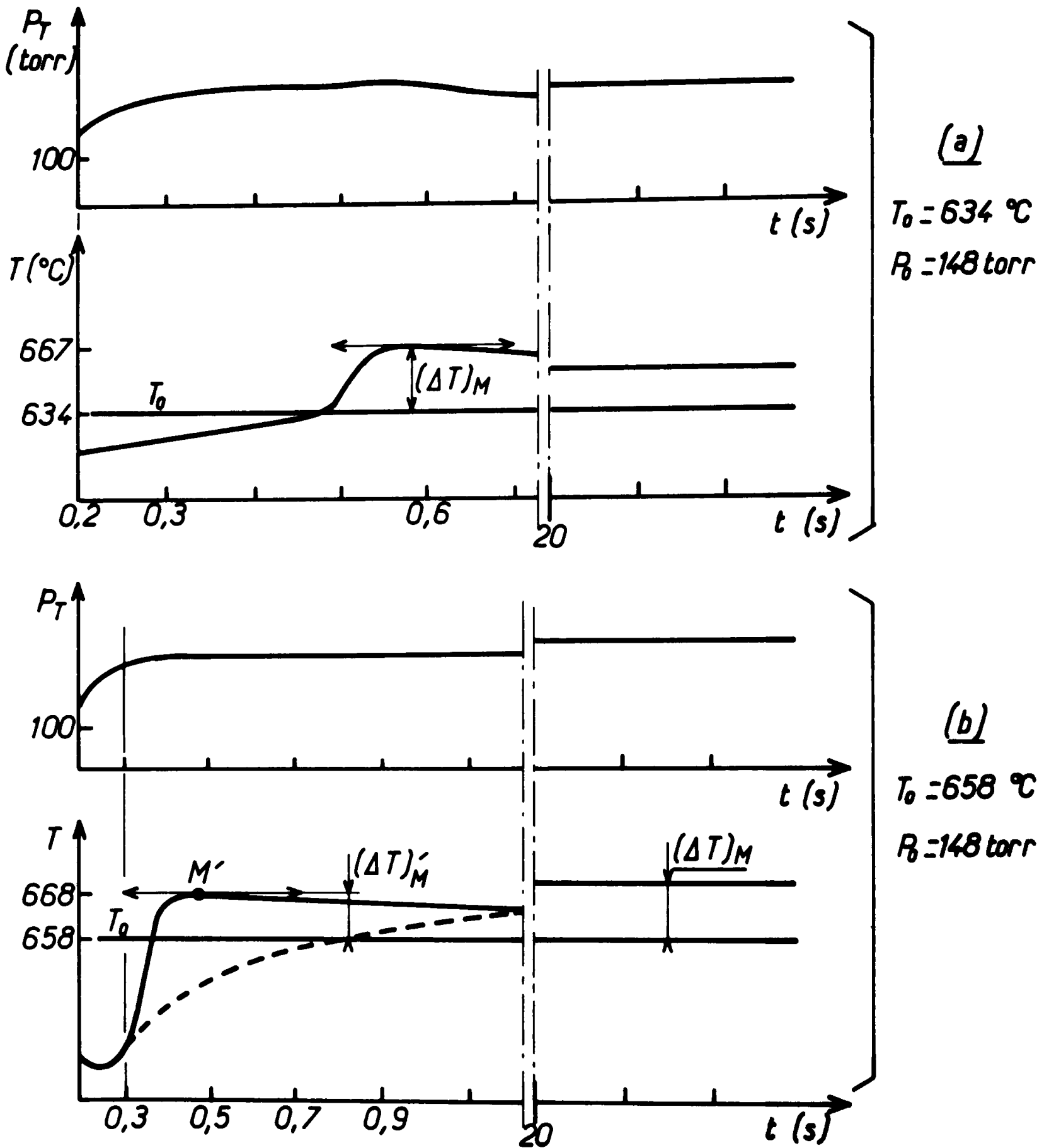


Fig. 26 a-b : Mélange $\text{H}_2 - 18 \text{ N}_2\text{O}$. Courbes $P_T = g(t)$ et $T = f(t)$, $P_0 = 148 \text{ torr}$ relatives à la région II en régime quasi-isotherme.

(a) $T_0 = 634^\circ\text{C}$.

(b) $T_0 = 658^\circ\text{C}$.

P_T passe par un maximum, puis décroît pour se fixer l'explosion terminée à une valeur P_F qui correspond - compte tenu de la relation 19 (voir paragraphe III) - à une valeur de $\eta_{N_2O}^{(F)} = 16 \%$.

b) Région II

α) Régime explosif (mélange $H_2 - 15 N_2O$)

exemple n° 1 : $T_o = 753^\circ C$, $P_o = 108$ Torr (Fig. 25c)

Nous pouvons remarquer au point C l'existence, en début d'explosion d'une "cassure". En ce point, nous avons :

$$(\Delta T)_C = 52^\circ C, \quad t_C = 60 \text{ ms}$$

Cette cassure, qui n'apparaît pas pour la même vitesse de balayage à des températures inférieures à $700^\circ C$, est suivie du maximum de température au point M pour lequel :

$$(\Delta T)_M = 62^\circ C, \quad t_M = 150 \text{ ms}$$

P_T ne passe plus par un maximum, mais croît constamment. Il en est donc de même de la décomposition de N_2O qui continue à augmenter pour des temps $t > 150$ ms.

exemple n° 2 : $T_o = 782^\circ C$, $P_o = 108$ Torr (Fig. 25d)

Les courbes $T = f(T)_{P_o, T_o}$ et $P_T = g(t)$ sont semblables à celles de l'exemple précédent. Au point M nous avons :

$$(\Delta T)_M = 55^\circ C, \quad t_M = 160 \text{ ms}$$

Cependant, on remarque que la "cassure" a pratiquement disparu. $(\Delta T)_C$ et t_C ne sont plus mesurables dans nos conditions d'enregistrement.

β) Régime quasi-isotherme (mélange $H_2 - 18 N_2O$)

exemple n° 3 : $T_o = 634^\circ C$, $P_o = 148$ Torr (Fig. 26a)

$$(\Delta T)_M = 33^\circ C$$

exemple n° 4 : $T_0 = 658^\circ\text{C}$, $P_0 = 148$ Torr (Fig. 26b)

En début de réaction, la température passe en M' par un premier maximum. En ce point :

$$(\Delta T)'_M = 10^\circ\text{C}$$

Au bout de 20 s, la température passe par un deuxième maximum pour lequel :

$$(\Delta T)_M = 12^\circ\text{C}$$

La pression P_T ne cesse d'augmenter. Il en est donc de même de la décomposition de N_2O .

Les courbes $T = f(t)_{P_0, T_0}$ et $P_T = g(t)$ de l'exemple n°1 (Fig. 25c) sont analogues à celles de l'exemple présent.

c) Variation du taux de décomposition de N_2O en fonction de T_0 , pour le mélange $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$

Dans le tableau 17 nous donnons les variations de température pré-explosives, $(\Delta T)_\tau = T_\tau - T_0$, et les pourcentages de N_2O décomposé avant et pendant l'explosion calculés grâce à la relation 19 (paragraphe III-2). Nous n'avons pas déterminé $(\eta_{\text{N}_2\text{O}})_{t=\tau}$ et $\eta_{\text{N}_2\text{O}}^{(F)}$ entre 662°C et 800°C , car les temps d'induction, τ , étant inférieurs à 300 ms, les proportions relatives initiales de H_2 et N_2O sont inconnues.

P_0 torr	T_0 °C	τ ms	(ΔT) °C	$(\Delta T)_M$ °C	$(\eta_{\text{N}_2\text{O}})_{t=\tau}$	$\eta_{\text{N}_2\text{O}}^{(F)}$
108	647	405	10	145	3	≈ 0
	651	360	5	140	3	10
	662	320	≈ 0	135	3	16
106	972	380	20	60	29	53

Tableau 17

Nous pouvons remarquer que dans la région I, la décomposition de N_2O avant explosion est faible et qu'elle augmente progressivement pendant la réaction explosive.

A $972^\circ C$, nous sommes dans la région III, tout près de la limite d'explosion. $(\Delta T)_M$ est égal à $60^\circ C$. Cette valeur est donc nettement inférieure à celles que nous avons mesurées pour $T_0 < 700^\circ C$. La décomposition de N_2O pendant l'explosion est importante et elle est de 29 % pendant la période d'induction. Cette dernière valeur est en accord avec une élévation de température pré-explosive assez importante : $(\Delta T)_\tau = 20^\circ C$. Il semble donc bien que dans la région III, le déclenchement de l'explosion est essentiellement dû à la décomposition thermique de N_2O .

$$3^\circ) \text{ Analyse des courbes } P_{O, L} = L(T_0), (\Delta T)_M = f(T_0) P_0 \\ -I_{OH}^* = f_1(T_0) P_0, -I_{O_2}^* = f_2(T_0) P_0 \text{ et } \tau = f_3(T_0) P_0$$

a) Mélange $H_2 - 15 N_2O$ ($P_0 = 108$ Torr)

Dans le tableau 18, nous avons reporté les valeurs de $(\Delta T)_M$, t_M , $(\Delta T)_C$, t_C pour T_0 compris entre $634^\circ C$ et $870^\circ C$. Sur la figure 27, nous avons tracé pour $P_0 = 108$ Torr, les cinq courbes précédentes. Selon les régions, on observe quand T_0 augmente :

- Région I

en régime explosif, $(\Delta T)_M$ croit de $634^\circ C$ à $647^\circ C$, puis décroît à partir de $647^\circ C$. Il en est de même pour I_{OH}^* et $I_{O_2}^*$. t_M n'évolue pratiquement pas.

- Région II

Les décroissances de I_{OH}^* , $I_{O_2}^*$ et $(\Delta T)_M$ se poursuivent en régime explosif. La diminution de $(\Delta T)_M$ s'accroît entre $815^\circ C$ et $870^\circ C$ en régime quasi-isotherme. $(\Delta T)_C$ et t_C décroissent, puis rapidement ne sont plus mesurables. t_M croit constamment.

La courbe $\tau = f_3(T_0)_{P_0=108}$ nous montre que de $660^\circ C$ à $815^\circ C$, les temps d'induction décroissent de 300 à 140 ms. Pour ces temps là, l'équilibre de pression partielle entre ballon de stockage et réacteur est réalisé pour H_2 mais pas pour N_2O . Les mélanges qui explosent sont donc : $H_2-x N_2O$ avec $x < 15$.

P. Torr	T. °C	(ΔT) _M °C	t _M (ms)	(ΔT) _C °C	t _C (ms)	Régions
108	634	115 ± 1	80 ± 1	-	-	I
	647	145 ± 1	85 ± 1	-	-	
	651	140 ± 1	80 ± 1	-	-	
	662	135 ± 1	85 ± 1	-	-	
	670	125 ± 1	84 ± 1	-	-	
	741	65 ± 1	140 ± 2	60 ± 1	60 ± 2	II
	753	62 ± 1	150 ± 2	52 ± 1	60 ± 2	
	766	59 ± 1	145 ± 2	45 ± 1	35 ± 2	
	782	55 ± 1	160 ± 2	-	-	
	791	49 ± 1	180 ± 2	-	-	
	809	47 ± 1	180 ± 2	-	-	
	842	25 ± 1	200 ± 5	-	-	
	870	20 ± 1	220 ± 5	-	-	

Tableau 18

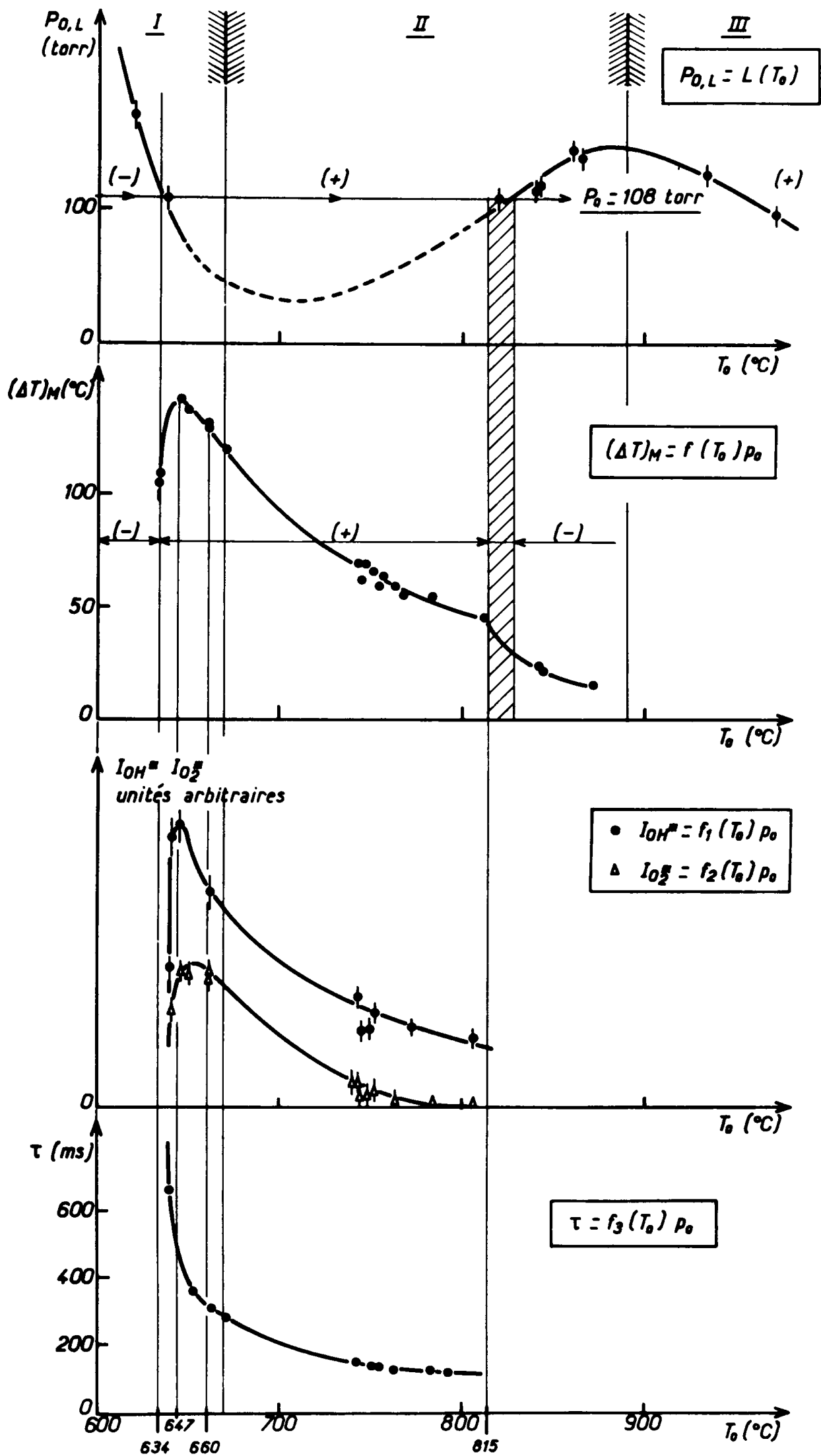


Fig. 27 : Mélange $H_2 - 15 N_2O$. $P_0 = 108$ torr. Courbes $P_{0,L} = L(T_0)$,
 $(\Delta T)_M = f(T_0) P_0$, $I_{OH^*} = f_1(T_0) P_0$, $I_{O_2^*} = f_2(T_0) P_0$ et $\tau = f_3(T_0) P_0$.

b) Mélange H₂ - 18 N₂O (P_o = 148 Torr)

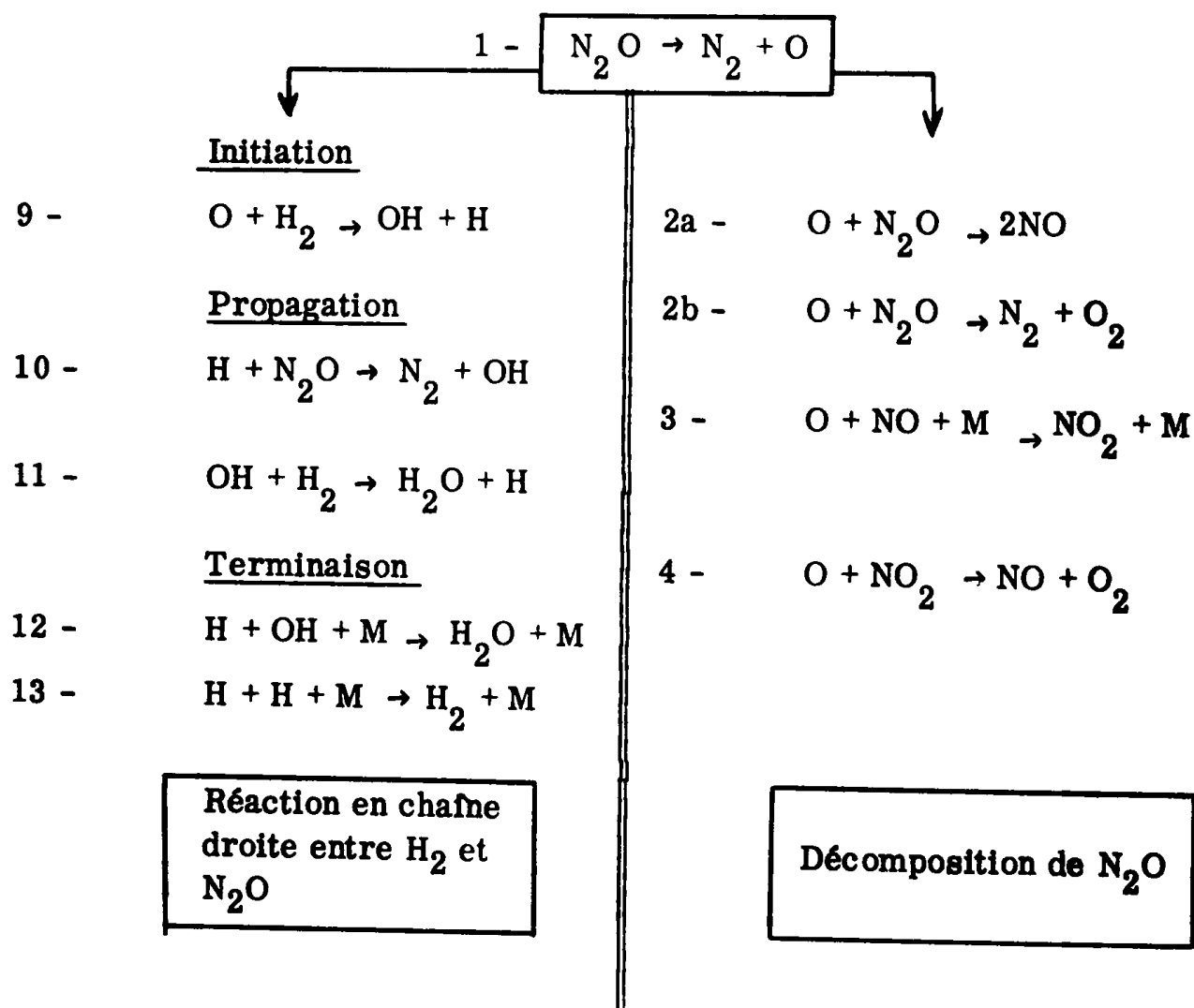
Sur la figure 28, nous avons tracé P_{o, L} = L (T_o) et
 (ΔT)_M = f(T_o)_{P_o = 148} pour T_o compris entre 600°C et 950°C.

De 600°C à 624°C, (ΔT)_M croit avec T_o en régime quasi-isotherme et en régime explosif. Il en est encore ainsi lorsque, pour T_o compris entre 724°C et 930°C, on se trouve de nouveau en régime quasi-isotherme. Lorsque T_o augmente de 624°C à 660°C, (ΔT)_M décroît en régime explosif puis quasi-isotherme, et les temps d'induction, τ, passent de 480 à 300 ms. Pour T_o supérieure à 660°C, τ est inférieur à 300 ms : le mélange explose puisqu'il est plus proche de la stoechiométrie que H₂ - 18 N₂O.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE

1°) Rappel du mécanisme réactionnel

Les réactions élémentaires intervenant dans la réaction globale H₂ + x N₂O peuvent être ordonnées suivant le schéma réactionnel suivant :



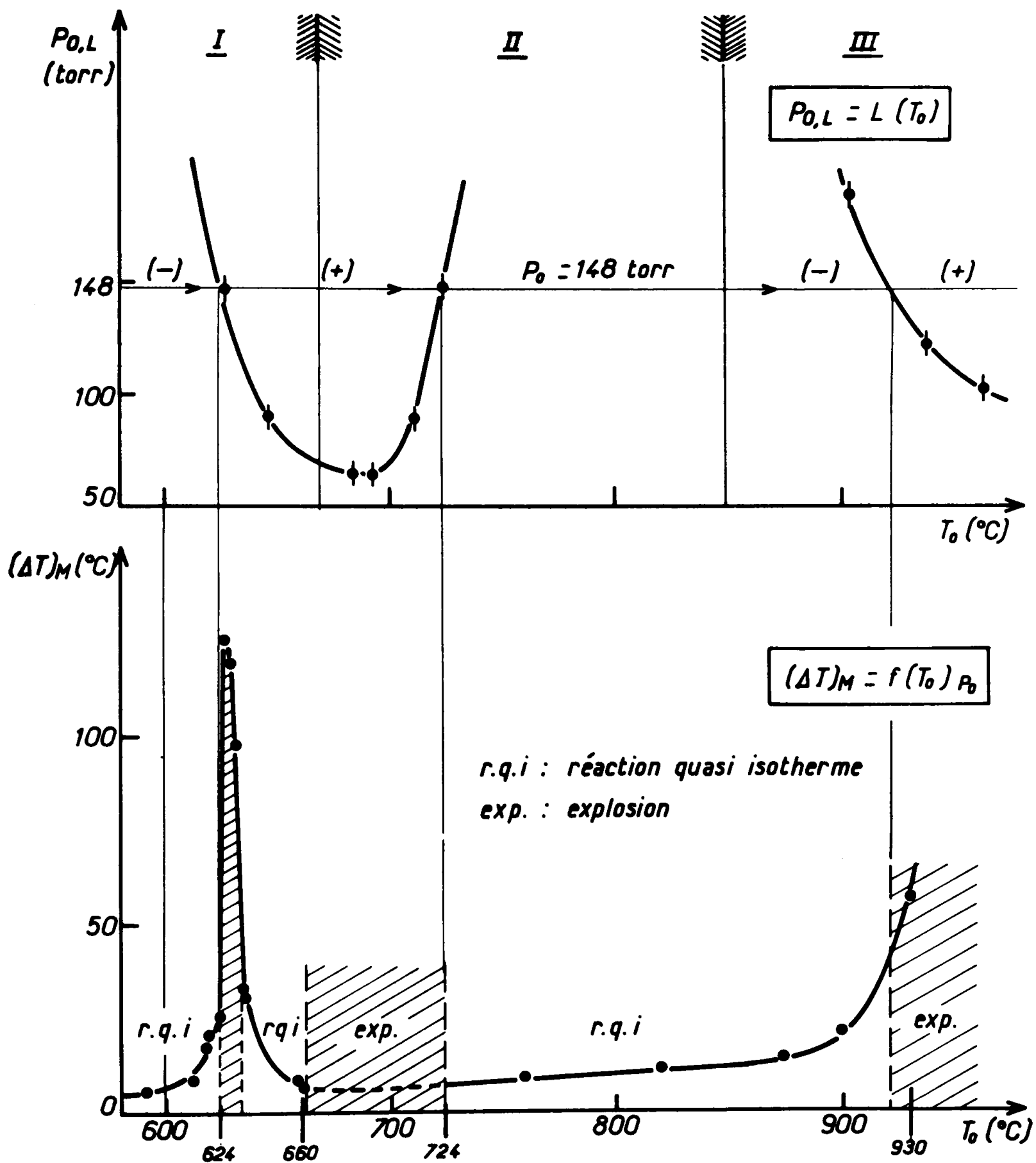


Fig. 28 : Mélange $H_2 - 18 N_2O$. $P_0 = 148$ torr.

Courbes $P_{0,L} = L(T_0)$ et $(\Delta T)_M = f(T_0) P_0$.

2°) Loi de vitesse de la réaction globale $H_2 + x N_2O$ ($x \gg 1$).

a) Région I

Quand T_0 augmente $P_{0,L}$ diminue, et $(\Delta T)_M$ croit en régime quasi-isotherme ainsi qu'au tout début du domaine d'explosion. Nous pouvons donc penser que la vitesse globale de la réaction suit une loi de type ARRHENIUS. S'il en est ainsi les paramètres :

$$\left[\begin{array}{l} P_{0,L} \text{ et } T_0 \\ E \text{ et } n : \text{énergie d'activation et ordre global de la réaction, exothermique, conduisant à l'explosion} \end{array} \right.$$

vérifient, si on néglige la consommation de réactif avant explosion, la relation ci-après utilisée déjà dans de précédents travaux et découlant de la théorie thermique des explosions ([42], [43], [44]).

$$(21) \quad \ln \frac{P_{0,L}^n}{T_0^{n+2}} = \frac{E}{RT_0} + B$$

Le graphe représentatif de la fonction $\ln \frac{P_{0,L}^n}{T_0^{n+2}} = f\left(\frac{1}{T_0}\right)$ est une droite.

La valeur de la pente $\frac{E}{R}$ nous permet, connaissant n , de déterminer l'énergie d'activation E de la réaction globale.

Afin de vérifier si la loi de vitesse est bien de ce type, nous avons appliqué, au mélange $H_2 - 15 N_2O$, la relation 21 pour $586 \leq T_0 \leq 639^\circ C$ et pour $106 \leq P_{0,L} \leq 358$ torr. Nous avons pris, $n = 1,8$, par rapport à la pression totale, P_T , d'après les résultats obtenus par VOLDERS et VAN TIGGELEN [43]. La figure 29 représente le graphe de la fonction $\ln P_{0,L}^{1,8} T_0^{-3,8} = f\left(\frac{1}{T_0}\right)$ dont les valeurs numériques sont reportées dans le tableau 19.

$P_{0,L}$ (Torr)	358	276	236	200	160	106
T_0 (°K)	859	867	873	881	891	912
$\ln P_{0,L}^{1,8} T_0^{-3,8}$	-15,077	-15,590	-15,898	-16,231	-16,676	-17,505
$10^3 \times T_0^{-1}$	1,164	1,153	1,145	1,135	1,122	1,096

Tableau 19

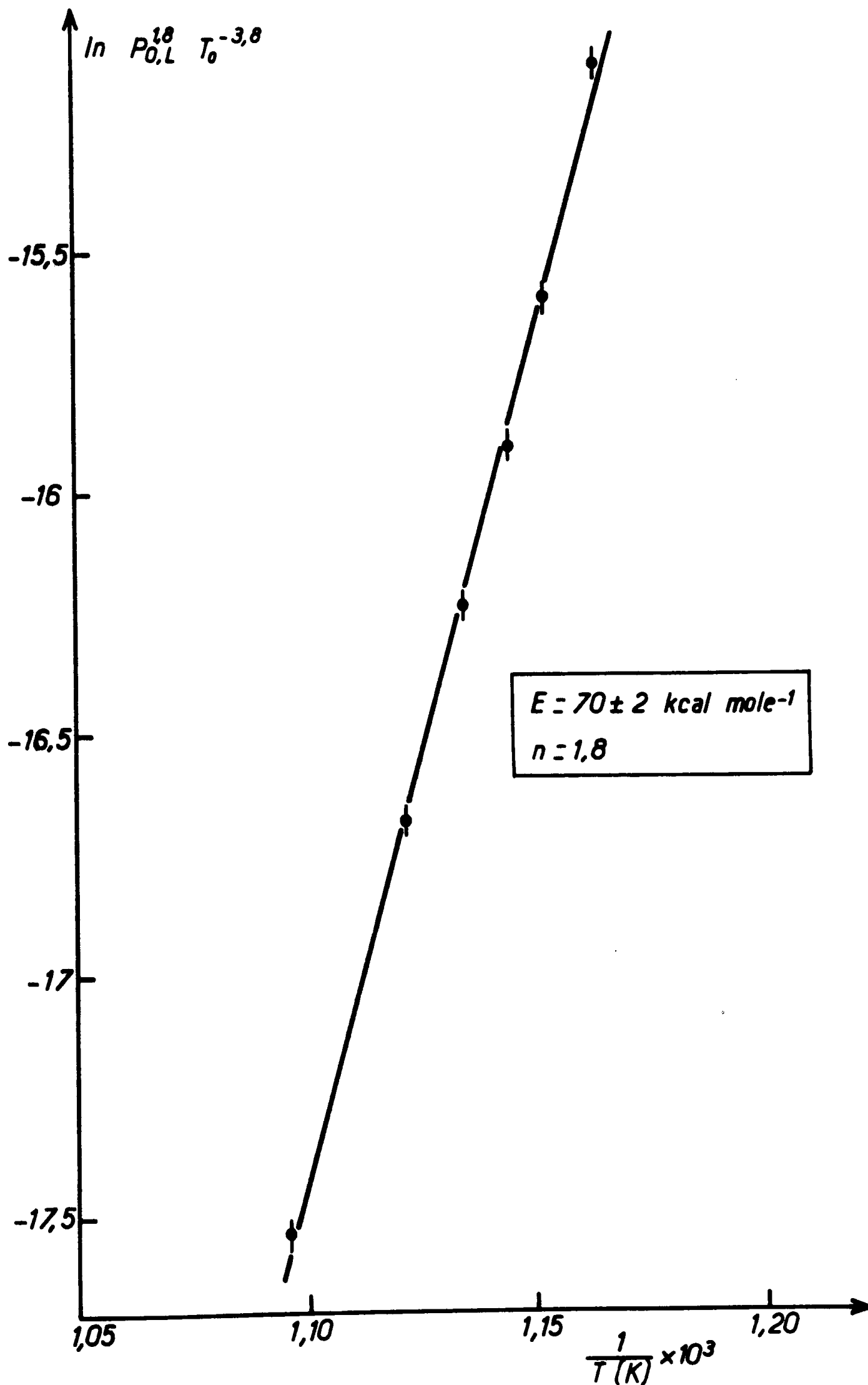
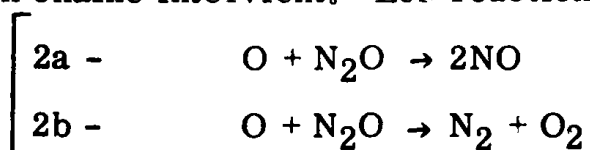


Fig. 29 : Graphe représentatif de la fonction $\ln P_{0,L}^n T_0^{-(n+2)} = f\left(\frac{1}{T_0}\right)$
 pour $106 \leq P_{0,L} \leq 358$ torr et $586 \leq T_0 \leq 639^\circ\text{C}$.
 $n = 1,8$ par rapport à la pression totale P_T .

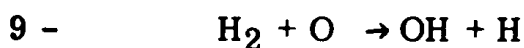
La variation de cette fonction est linéaire. La vitesse de la réaction globale $H_2 + 15 N_2O$ suit donc une loi de type ARRHENIUS, l'énergie d'activation de la réaction globale étant :

$$E = 70 \pm 2 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ avec } n = 1,8 \text{ par rapport à } P_T.$$

Les résultats de BALWIN, GETHIN, PLAISTOWE, WALKER [50] sur l'étude, entre 540°C et 600°C, de la réaction $H_2 + N_2O$ en régime quasi-isotherme, confirment les valeurs ci-dessus. D'après ces auteurs, seule la réaction en chaîne intervient. Les réactions :



ne sont pas importantes relativement à la réaction d'initiation



puisque le rapport des constantes de vitesse k_9 et k_{2a} est tel que

$$\frac{k_9}{k_{2a}} \simeq 10^4 \quad k_{2a} \simeq k_{2b}.$$

Dans cet article, la valeur de l'énergie d'activation de la réaction globale $H_2 + N_2O$ est trouvée égale à :

$$E = 71 \pm 2,5 \text{ kcal mole}^{-1}$$

Cette énergie d'activation concorde bien avec celle que nous avons déterminée. Cette dernière montre :

- que le taux de décomposition de N_2O avant explosion égal à 3 % (voir tableau 17, paragraphe III 2-c) peut être considéré comme faible, et que l'hypothèse que nous avons faite pour appliquer la théorie thermique, à savoir que la consommation de réactif avant explosion est négligeable, est légitime

- que l'explosion est essentiellement déclenchée par la réaction en chaîne, la réaction globale de décomposition de N_2O intervenant très peu

- qu'elle est compatible avec la valeur de n qui est de 1,8 par rapport à la pression totale P_T .

b) Région III

L'étude du mélange $H_2 - 18 N_2O$ nous montre que dans cette région, $(\Delta T)_M$ augmente avec T_0 en régime quasi-isotherme et explosif. Il en est donc de même de la vitesse de la réaction globale qui doit suivre une loi de type ARRHENIUS puisque :

- les variations de $P_{O,L}$ et $(\Delta T)_M$ en fonction de T_0 sont analogues à celles qui sont inhérentes à la région I

- le déclenchement de l'explosion semble dû essentiellement à la réaction de décomposition de N_2O (voir tableau 17, paragraphe III 2-c)

- la vitesse de la réaction de décomposition de N_2O suit elle-même une loi de type ARRHENIUS [44]

c) Région II

Dans le domaine de remontée des pressions limites d'explosion, $(\Delta T)_M$ diminue quand T_0 augmente. La vitesse globale de la réaction ne suit plus une loi de type ARRHENIUS, car s'il en était ainsi, on devrait observer conformément à la théorie thermique simplifiée de SEMENOV, une augmentation de $(\Delta T)_M$, donc de la vitesse (voir relation 15, paragraphe I).

3° Courbes $T = f(t)_{T_0, P_0}$

Elles suggèrent que la réaction est la superposition d'une réaction rapide et d'une réaction dont la vitesse est plus lente.

a) Région I

La réaction rapide est la seule visible dans la région I. L'étude du mélange $H_2 - 15 N_2O$, nous montre que les temps t_M sont constants ou voisins de 85 ms (voir tableau 18, paragraphe III 3a). La vitesse globale de la réaction ne doit donc pas beaucoup varier avec T_0 . Et, si l'on se rapporte à l'exemple que nous avons donné pour $T_0 = 647^\circ C$ et $P_0 = 108$ Torr (Fig. 25 a), le mécanisme réactionnel prépondérant doit donc être celui de la réaction en chaîne, la vitesse de la décomposition de N_2O n'étant pas suffisante pour produire un effet notable. La réaction rapide correspond donc à la réaction en chaîne.

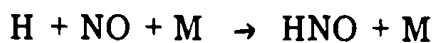
b) Région II

La réaction s'accompagne d'une augmentation continue de la pression totale P_T , caractéristique de la décomposition de N_2O . La réaction de décomposition de N_2O dont la vitesse est plus faible que celle de la réaction en chaîne, se superpose donc à cette dernière. La contribution du mécanisme de la décomposition de N_2O à la réaction globale n'est plus négligeable. Dans cette région, la réaction est déclenchée par la réaction en chaîne, puis poursuivie par la réaction de décomposition de N_2O . $(\Delta T)_M$, t_M correspondent à cette dernière réaction. $(\Delta T)_C$, t_C en régime explosif et $(\Delta T)_M^q$ en régime quasi-isotherme sont attribuables à la réaction en chaîne.

Le coefficient négatif de température doit correspondre à un couplage entre le mécanisme de la réaction en chaîne et celui de la décomposition de N_2O . L'effet de ce couplage se traduirait, quand on fait croître T_0 , par une augmentation de la décomposition de N_2O et simultanément d'une inhibition progressive de la réaction en chaîne. En effet :

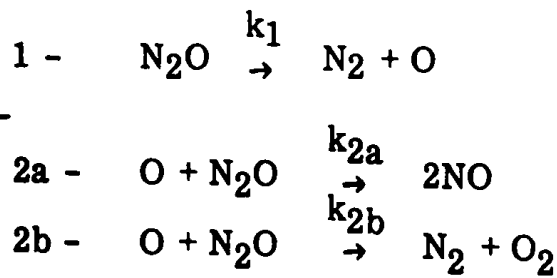
α) des études réalisées sur la réaction de décomposition de N_2O ([4], [44]) nous montrent que, pour une pression P_0 de 200 Torr, cette réaction n'est explosive qu'à partir de $950^\circ C$. Elle ne l'est donc pas dans nos conditions. Mais elle ne peut être que favorisée quand T_0 augmente, et ceci est bien en accord avec nos expériences (voir mélange $H_2 - 18 N_2O$, Fig. 26b, tableau 17). La réaction en chaîne étant plus rapide et très exothermique, doit "amorcer", en régime explosif, la réaction de décomposition de N_2O qui peut alors avoir lieu.

β) Les décroissances de $(\Delta T)_C$ et $(\Delta T)_M$ pourraient être dues à une inhibition de la réaction en chaîne par les produits de la décomposition de N_2O . Cette inhibition correspondrait à une rupture de la réaction en chaîne entre H_2 et N_2O par une réaction telle que



NO étant produit par la réaction 2a (voir mécanisme réactionnel).

Considérons les réactions suivantes intervenant dans le mécanisme de décomposition de N_2O :



$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1 [N_2O] + k_2 [O] [N_2O] \quad \left[\begin{array}{l} k_2 = k_{2a} + k_{2b} \\ k_1 = f(T, [N_2O]_0) \end{array} \right.$$

A l'instant initial, $t = 0$, de la décomposition de N_2O , on peut écrire puisque $[O] = 0$

$$\left(- \frac{d [N_2O]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 [N_2O]_0.$$

D'après les références [1] et [49], les atomes d'oxygène produits au début de la réaction 1 ne peuvent réagir qu'avec N_2O . Ce phénomène a été mis en évidence par le fait que :

$$\frac{d [NO]}{d [N_2O]} = - \frac{1}{2}$$

en début de décomposition. En utilisant ces résultats, il est montré dans un autre travail [44] que la vitesse de formation de NO par la réaction 2a

$$\frac{d [NO]}{dt} \simeq k_2 [O] [N_2O]$$

passé par un maximum au début de la décomposition. A ce maximum

$\left(\frac{d [NO]}{dt} \right)_{MAX} \simeq k_1 [N_2O]_0$ et la vitesse de la réaction globale exothermique est :

$$\left(- \frac{d [N_2O]}{dt} \right)_{MAX} \simeq 2k_1 [N_2O]_0$$

Par la suite N_2O continue à se décomposer, les atomes d'oxygène pouvant réagir avec NO et NO_2 selon les réactions 3 et 4 (voir mécanisme réactionnel).

Dans le cas de la réaction entre H_2 et N_2O , NO doit donc intervenir dès le début de la réaction. C'est ainsi qu'entre les instants t et t_c la concentration en NO augmentant rapidement, elle est suffisante à l'instant t_c pour ralentir très fortement, sinon bloquer, le processus de propagation des chaînes. Quand T_0 augmente

il en est de même de la vitesse initiale $\left(- \frac{d [N_2O]}{dt} \right)_{t=0}$ de la décomposition de

N_2O et donc de $\frac{d [NO]}{dt}$ en début de réaction. La concentration en NO est donc

de plus en plus rapidement importante. La constante de vitesse k_9 de la réaction d'initiation étant :

$$k_9 = 1,7 \cdot 10^{13} \exp(-9450/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad [51]$$

le rapport $\frac{k_9}{k_{2a}}$ est respectivement égal à 190 et 81 pour $T_0 = 700^\circ\text{C}$ et $T_0 = 800^\circ\text{C}$.

La réaction 2a est donc de plus en plus importante par rapport à la réaction d'initiation. L'inhibition interviendrait de plus en plus tôt, et étant plus forte elle justifierait les décroissances de $(\Delta T)_c$ et t_c , et le fait qu'à partir de 782°C ce temps n'est plus mesurable dans nos conditions d'enregistrement (voir tableau 18, paragraphe III 3a).

γ) L'augmentation des temps t_M et les hypothèses précédentes impliquent que la réaction de décomposition de N_2O est favorisée quand T_0 augmente, donc la réaction en chaîne est de plus en plus inhibée et par conséquent la vitesse de la réaction globale de décomposition de N_2O diminue. Le maximum d'élévation de température, $(\Delta T)_M$, est atteint de plus en plus tard (tableau 18), et la vitesse de la réaction globale $H_2 + x N_2O$ ($x \gg 1$) décroît.

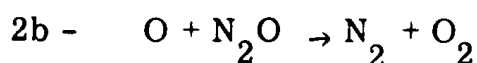
4°) Emissions de OH^* ($^2\Sigma^+$) et O_2^* ($^3\Sigma_u^+$)

$$a) I_{OH}^* = f_1(T_0)_{P_0=108 \text{ Torr}} \quad (\text{Fig. 27})$$

La diminution de I_{OH}^* pour $T_0 > 647^\circ C$, pourrait être due aussi à l'inhibition progressive de la réaction en chaîne. En effet, le nombre de maillons de la chaîne diminuant, il en est de même de la concentration en radicaux porteurs OH, et donc de l'intensité I_{OH}^* .

$$b) I_{O_2}^* = f_2(T_0)_{P_0=108 \text{ Torr}} \quad (\text{Fig. 27})$$

L'émission de O_2^* ($^3\Sigma_u^+$) produit par la réaction élémentaire

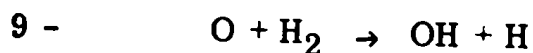


est chimiluminescente. Il a été montré [4] que cette émission apparaissait au début de la réaction de décomposition de N_2O , moment où la vitesse de la réaction 2b est maximum, et que $I_{O_2}^*$ est proportionnelle à cette vitesse.

La décroissance de $I_{O_2}^*$ pour $T_0 > 647^\circ C$ environ, semble être en relation avec l'inhibition de la réaction en chaîne. En effet, $(\Delta T)_c$ diminuant quand T_0 augmente, il en est de même de la vitesse maximum de la réaction 2b, donc de $I_{O_2}^*$.

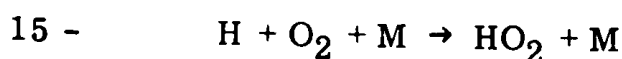
V - CONFIRMATION DE L'INHIBITION DE LA REACTION EN CHAÎNE PAR NO

Il s'agit de savoir si la diminution de la réaction en chaîne est due à la phase d'initiation ou à la phase de propagation. DORTHE [4] a montré qu'à concentrations initiales constantes en N_2O et H_2 , la vitesse de la réaction d'initiation



croît avec la température. L'affaiblissement de la réaction en chaîne n'est donc pas dû à l'initiation, et ne peut, a priori, être expliqué qu'en faisant intervenir les réactions de propagation.

La décomposition de N_2O produit en début de réaction deux fois plus d'oxyde nitrique NO que d'oxygène O_2 . Nous avons vu au Chapitre I que l'addition d'oxygène moléculaire catalyse la réaction $H_2 + x N_2O$, puisque dans ce cas, il y a abaissement des pressions limites. Cet effet est représenté sur la figure 30 pour différentes composition du mélange ternaire $H_2 - N_2O - O_2$ [14]. Par contre sur la figure 31, nous voyons que l'addition de traces de NO au mélange $H_2 - 15 N_2O$ produit dans les régions I et II l'effet contraire [10]. Or, NO et O_2 peuvent inhiber la réaction en chaîne entre H_2 et N_2O par les deux processus de rupture suivants :



$$k_{15} = 1,59 \cdot 10^{15} \exp(+1000/RT) \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad [16]$$

avec $M \equiv Ar$ ou He

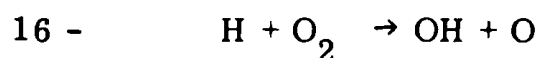
Dans nos conditions expérimentales :

$M \neq Ar$ ou He .

BALWIN, GETHIN, PLAISTOWE et WALKER [50] montrent par des calculs faisant intervenir les équations cinétiques liées au mécanisme de la réaction globale $H_2 + N_2O$, que celle-ci peut être inhibée par NO selon la réaction 14.

La figure 32 représente la variation de la vitesse, V_{rc} , de la réaction en chaîne en fonction de la concentration en NO, d'après GETHIN et PLAISTOWE. Cette courbe a été obtenue à $600^\circ C$ en régime quasi-isotherme, en ajoutant au mélange H_2-N_2O des quantités croissantes de NO. Nous pouvons constater la diminution de V_{rc} quand [NO] augmente.

Mais l'oxygène O_2 pour réagir avec l'hydrogène atomique H selon la réaction de ramification :



$$k_{16} = 2,3 \cdot 10^{14} \exp(-16800/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad [16]$$

La réaction 16 favoriserait la réaction en chaîne puisqu'il y a production du radical OH qui participe à la phase de propagation en réagissant avec H_2 . Dans le tableau 20, nous avons reporté, de $600^\circ C$ à $900^\circ C$, les valeurs du rapport :

$$\rho = \frac{V_{(H+O_2)}}{V_{(H+O_2+M)}}$$

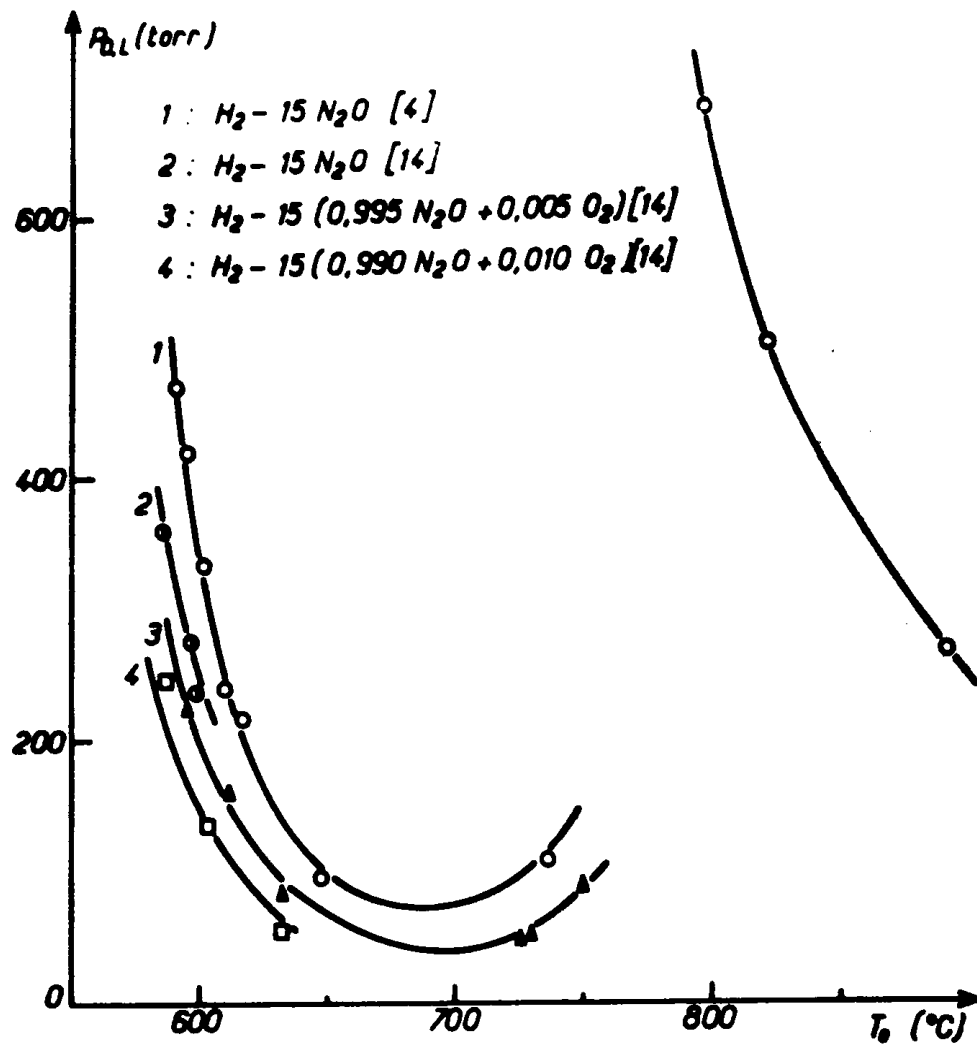


Fig. 30 : Influence de l'addition de traces d'oxygène sur les pressions limites du mélange $H_2 - 15 N_2O$ dans un réacteur cylindrique en silice de 54 mm de diamètre (d'après SANCHEZ-BORGES [14]).

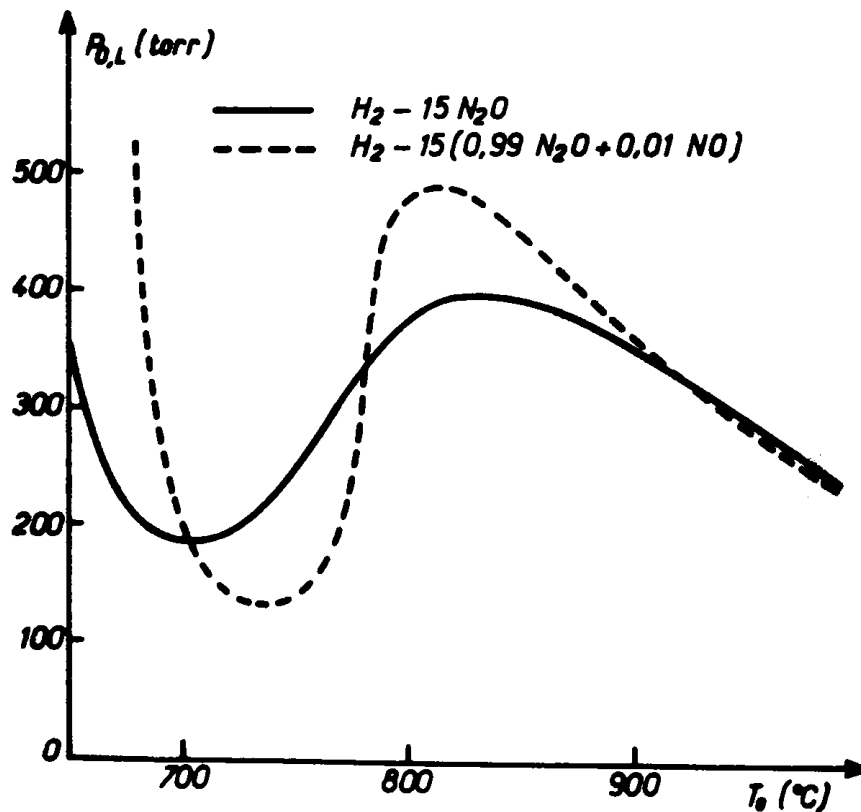


Fig. 31 : Influence de l'addition de traces d'oxyde nitrique sur les pressions limites du mélange $H_2 - 15 N_2O$ dans un réacteur cylindrique en silice de 18 mm de diamètre (d'après []).

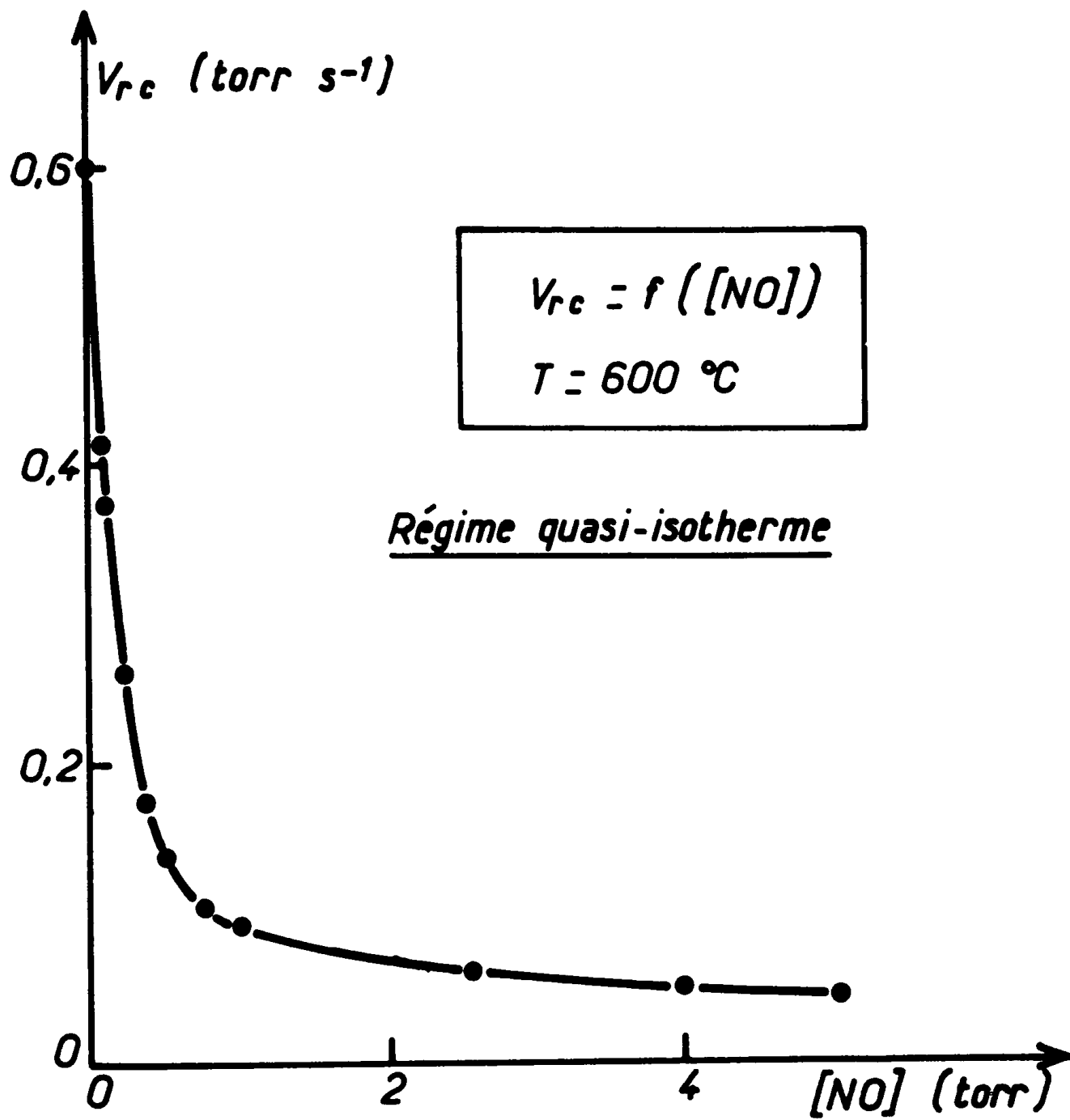
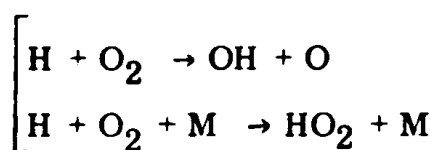


Fig. 32 : Effet de l'inhibition par NO sur la réaction en chaîne $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$, à 600°C d'après GETHIN et PLAISTOWE [50].

entre la vitesse de la réaction 16 et celle de la réaction 15, calculées en utilisant la relation :

$$(22) \quad \rho = \frac{V_{(H+O_2)}}{V_{(H+O_2+M)}} = \frac{k_{16}}{k_{15} [M]} = f(T) \bar{P}_T = 300 \text{ Torr}$$

pour une pression moyenne \bar{P}_T de 300 Torr. Comme on peut le constater, ρ croît avec T. De 700°C à 900°C, la vitesse de la réaction 16 est supérieure à celle de la réaction 15, c'est-à-dire dans le domaine de remontée des pressions limites. Il semble donc que globalement le couple de réactions :

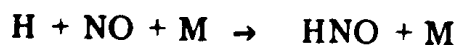


favorise la réaction en chaîne entre H_2 et N_2O .

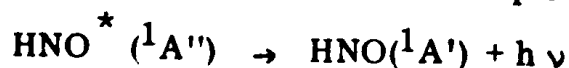
\bar{P}_T Torr	T °C	[M] mole cm ⁻³	V_{H+O_2} / V_{H+O_2+M}
300	600	5,51 10 ⁻⁶	0,98
	650	5,21 10 ⁻⁶	1,80
	700	4,94 10 ⁻⁶	3,12
	750	4,70 10 ⁻⁶	5,13
	800	4,48 10 ⁻⁶	8,07
	850	4,28 10 ⁻⁶	12,22
	900	4,10 10 ⁻⁶	17,88

Tableau 20

Au Chapitre III, nous avons mis en évidence l'émission chimiluminescente du radical HNO^* ($^1A''$) produit par la réaction de recombinaison



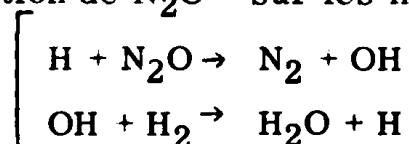
L'émission détectée correspond à la transition électronique



et ce n'est qu'après les émissions synchrones de O_2^* ($^1\Sigma_g^+$) et de O_2^* ($^3\Sigma_u^+$), que cette émission - comme celle de OH^* ($^2\Sigma^+$) - est assez intense pour être

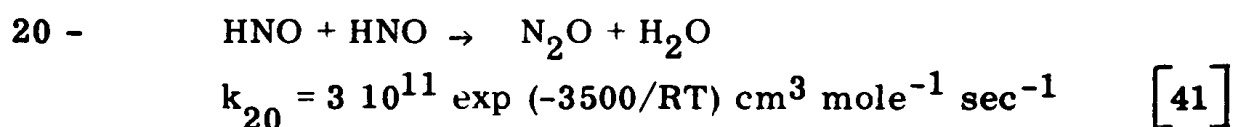
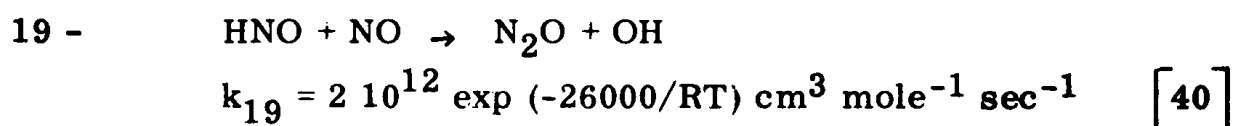
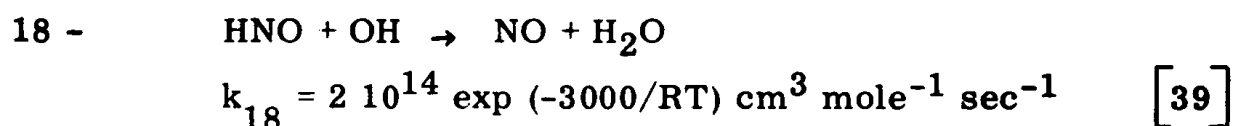
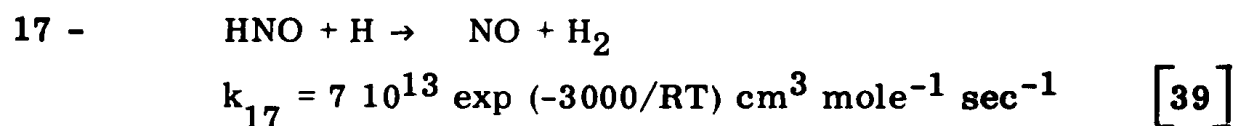
mise en évidence : soit, quand le processus de réaction en chaîne est suffisamment amorcé et la concentration en NO - qui ne peut qu'augmenter en cours de réaction puisque c'est un produit final - est suffisamment importante.

Il semble donc bien que l'inhibition soit due à l'action directe de NO - produit de la décomposition de N₂O - sur les maillons de la chaîne



par recombinaison avec H atomique.

HNO étant une espèce intermédiaire, peut continuer à réagir selon les réactions suivantes :



Dans le tableau 21, nous donnons les valeurs de ces constantes de vitesse pour une température de 800°C

T°C	Réactions	k cm ³ mole ⁻¹ sec ⁻¹
800	17 - HNO+H → NO+H ₂	1,729 10 ¹³
	18 - HNO+OH → NO+H ₂ O	4,942 10 ¹³
	19 - HNO+NO → N ₂ O+OH	1,094 10 ⁷
	20 - 2HNO → N ₂ O+H ₂ O	0,587 10 ¹¹

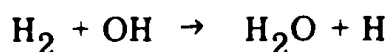
Tableau 21

Comme on peut le constater :

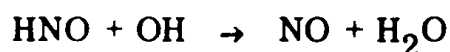
$$\left[\begin{array}{l} k_{19} \text{ et } k_{20} \ll k_{17} \text{ et } k_{18} \\ k_{18} \simeq 3 k_{17} \end{array} \right.$$

Les réactions 17 et 18 sont donc cinétiquement les plus probables.

Par la réaction 17 NO est régénéré, H₂ est créé, et la chaîne continue tout de même à se propager par la réaction de propagation retardée :



La chaîne n'est pas rompue du fait de la présence de HNO, mais cette dernière retarde la propagation. La vitesse de la réaction 18 étant environ trois fois supérieure à celle de la réaction 17, HNO peut réagir avec OH par la réaction de rupture en phase homogène :



NO est régénéré, et aucune des espèces (H, OH, H₂, N₂O) intervenant dans les processus élémentaires de propagation ne sont créés à nouveau.

VI - CONCLUSIONS

1°) Région I : T₀ ≤ 650°C environ

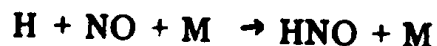
La pression limite décroît lorsque T₀ augmente. La décomposition de N₂O est négligeable. La réaction est due essentiellement à la réaction en chaîne entre H₂ et N₂O. La vitesse de la réaction globale H₂ + x N₂O (x ≫ 1) suit une loi de type ARRHENIUS.

2°) Région II : 650 ≤ T₀ ≤ 850°C environ

Le relèvement des pressions limites correspond à l'existence d'un coefficient négatif de température. Quand T₀ augmente :

- il en est de même de la décomposition thermique de N₂O qui n'est plus négligeable

- NO, produit par la réaction de décomposition de N₂O, inhibe de plus en plus la réaction en chaîne par la réaction de recombinaison



- la vitesse de la réaction globale $H_2 + x N_2O$ ($x \gg 1$) ne suit plus une loi de type ARRHENIUS.

3°) Région III : $T_0 \geq 850^\circ C$

Les pressions limites décroissent à nouveau quand T_0 augmente. Le déclenchement des explosions est dû principalement à la décomposition thermique de N_2O . La loi de vitesse de la réaction globale $H_2 + x N_2O$ ($x \gg 1$) est de type ARRHENIUS.

---o0o---

- CONCLUSION -

---o0o---

L'étude de la combustion des mélanges gazeux $H_2 - x N_2O$ riche en N_2O , nous a conduit tout d'abord à apporter des améliorations techniques au système électronique d'enregistrement des spectres d'émission due aux explosions de ces mélanges. Nous avons pu ainsi :

- capter l'émission dès son début, et connaître l'instant à partir duquel elle est enregistrée

- obtenir, sur un ensemble d'explosions effectuées dans les mêmes conditions de température T_0 et de pression P_0 initiales, des résultats spectroscopiques dont la reproductibilité est acceptable

- identifier l'émission de HERZBERG de $O_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$, les bandes "atmosphériques" de $O_2^* ({}^1\Sigma_g^+)$ qui apparaissent précisément au tout début de l'explosion et dont la mise en évidence requiert des conditions expérimentales bien définies et reproductibles.

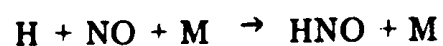
Nous avons montré que la spectrométrie rapide d'émission était bien adaptée à l'étude de ces explosions. En effet, cette technique nous a permis :

* - de mettre en évidence l'émission de SCHUMANN-RUNGE de $O_2 ({}^3\Sigma_u^-)$, et de montrer qu'elle apparaissait après l'émission de HERZBERG de $O_2^* ({}^3\Sigma_u^+)$

- de déceler la présence, dans le milieu réagissant, de O_2^* , $OH^* ({}^2\Sigma^+)$, $HNO^* ({}^1A'')$, ces espèces excitées - intermédiaires pour ce qui concerne les deux dernières - ayant des cinétiques d'apparition différentes ●

- d'effectuer des mesures de températures moyennes instantanées. Grâce à ces mesures, nous avons établi que l'émission de NO_2^* était à la fois d'origine chimiluminescente et thermique.

Les améliorations techniques, l'étude cinétique, l'émission chimiluminescente de HNO^* ($^1\text{A}''$) nous ont permis de montrer que le relèvement des pressions limites d'explosions était dû à l'inhibition par NO - produit de la décomposition de N_2O - de la réaction en chaîne entre H_2 et N_2O selon le processus de rupture ci-dessous



Nous avons ainsi confirmé expérimentalement les résultats des travaux de BALWIN et Coll. [50] d'après lesquels une telle inhibition selon la réaction élémentaire de recombinaison précédente, devait avoir une réalité physique.

--- 007 ---

•

A N N E X E

--- o0o ---

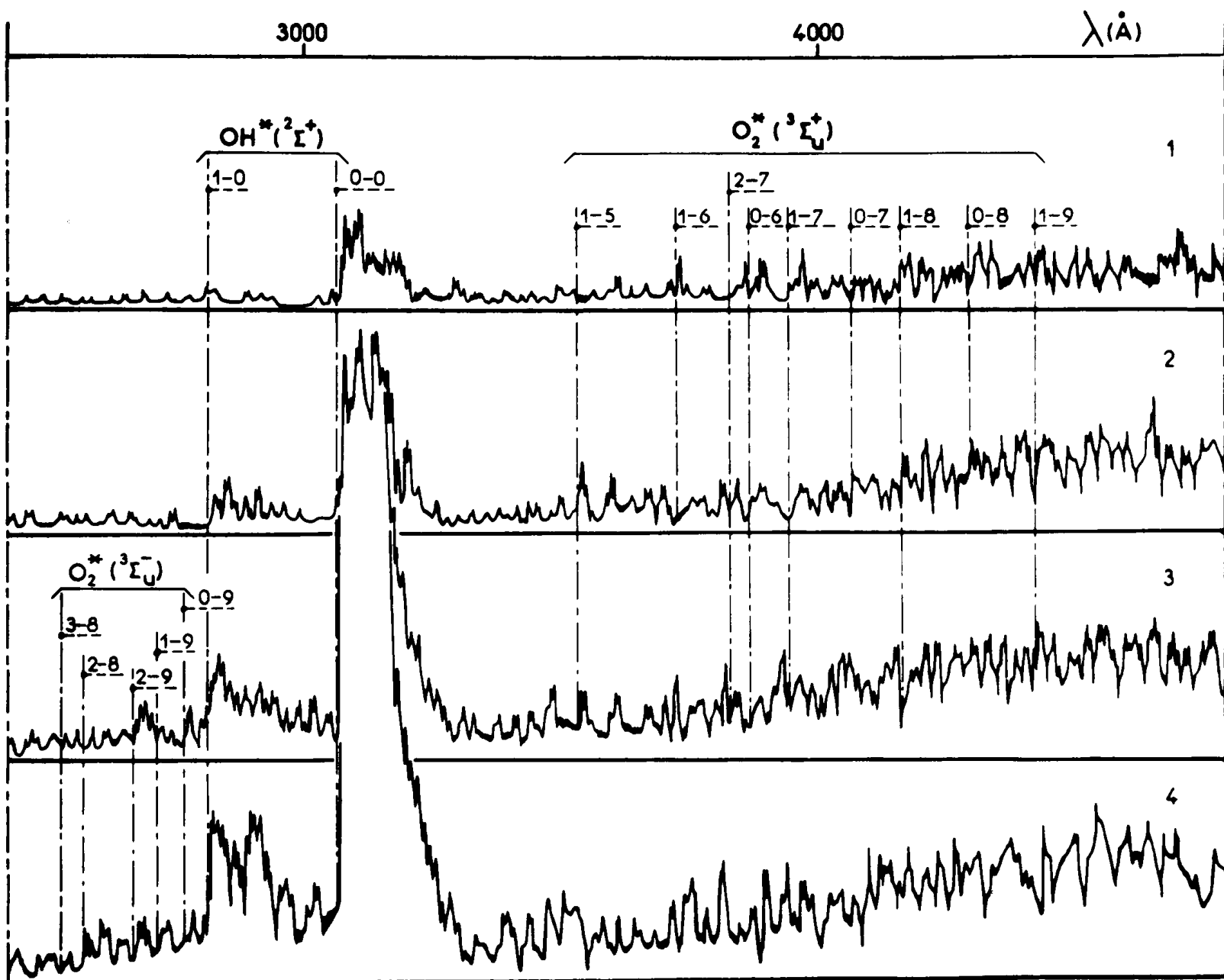


Fig. 1A : Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $\text{H}_2 - 15 \text{ N}_2\text{O}$. $P_0 = 376$ torr, $T_0 = 605^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 2 ms, périodicité des balayages 2,5 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 13.

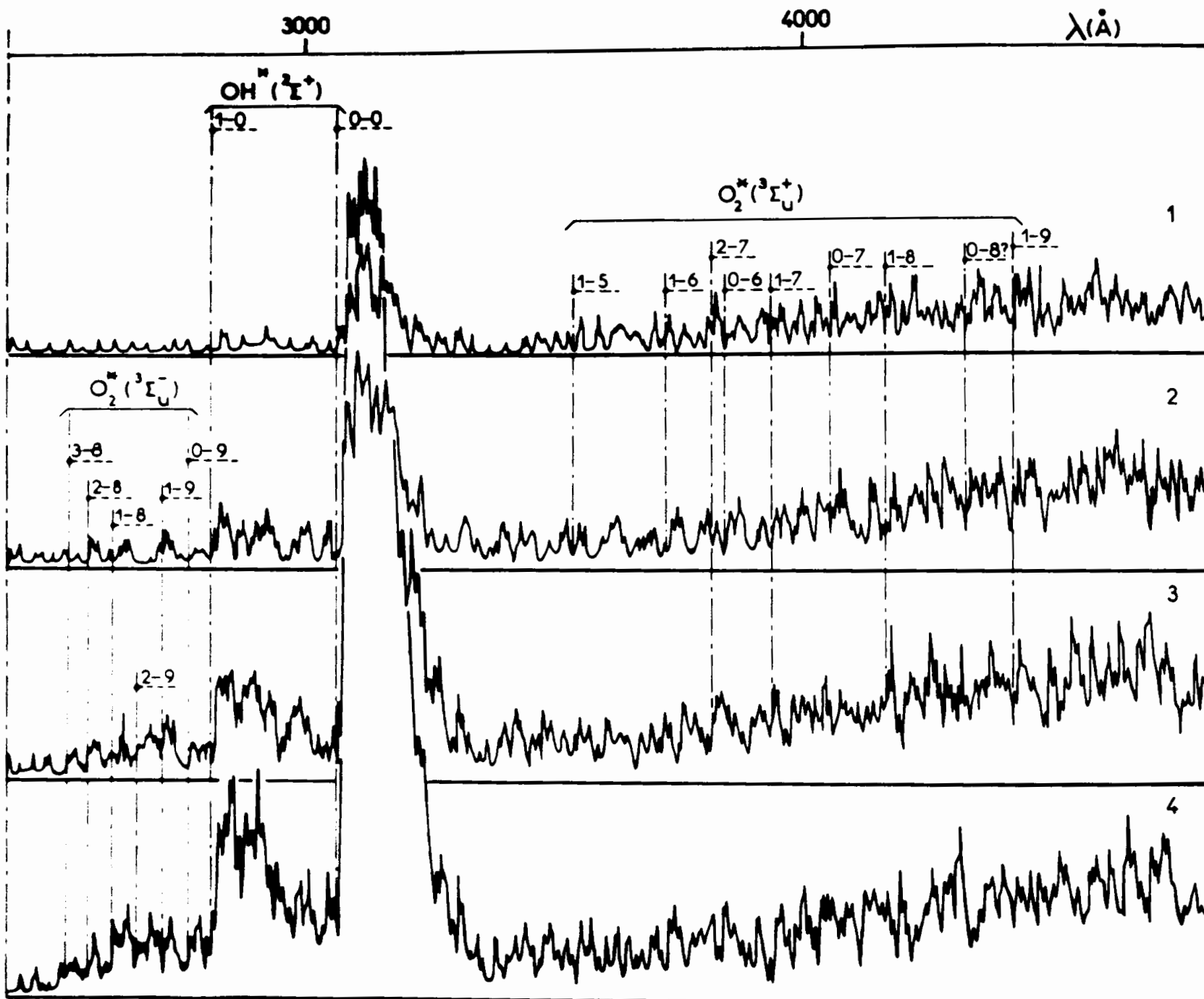


Fig. 2A : Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 376$ torr, $T_0 = 605^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 2 ms, périodicité des balayages 2,5 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 13.

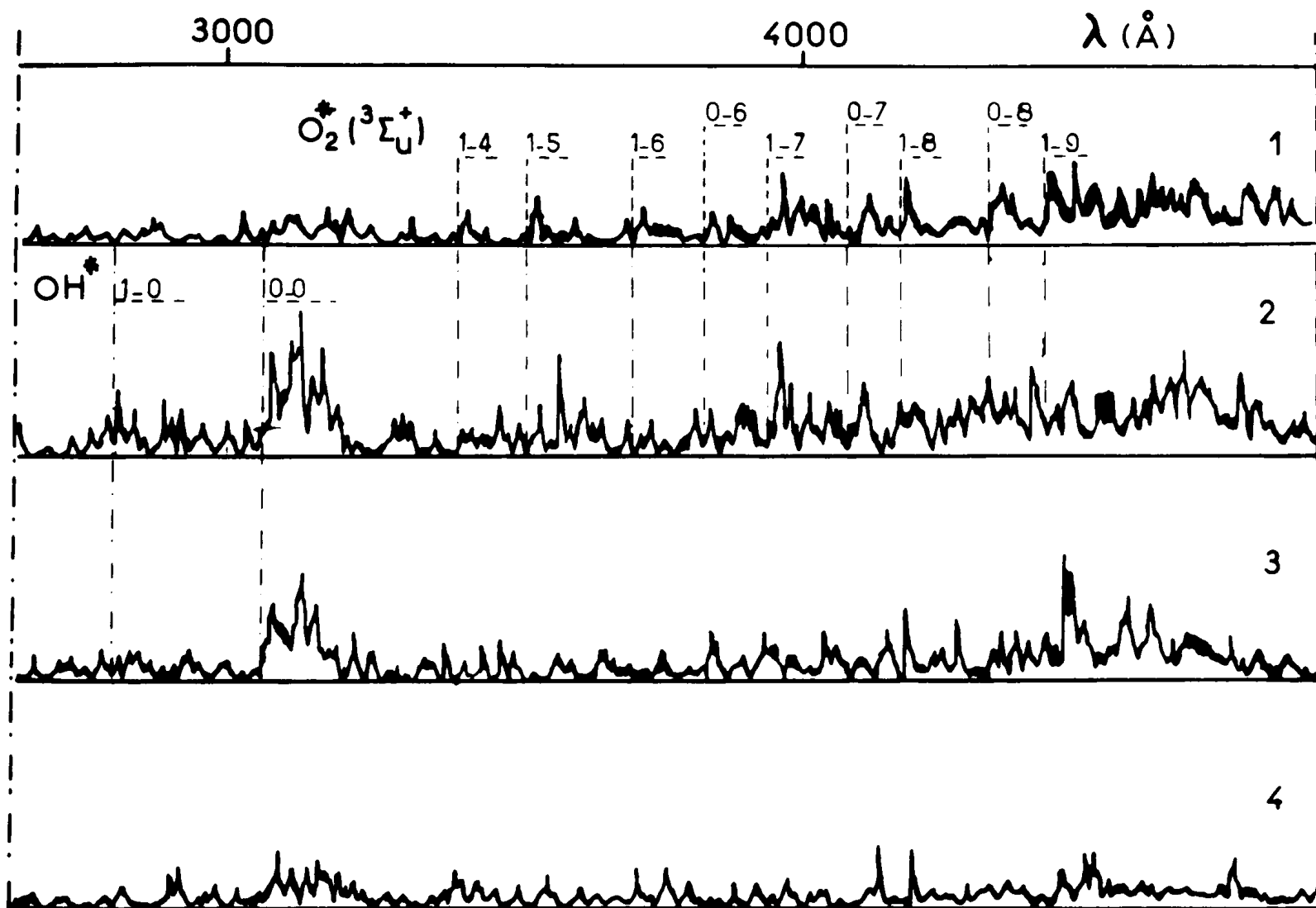


Fig. 3A : Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $\text{H}_2 - 15 \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 430$ torr, $T_0 = 586^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 2 ms, périodicité des balayages 7,5 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 13.

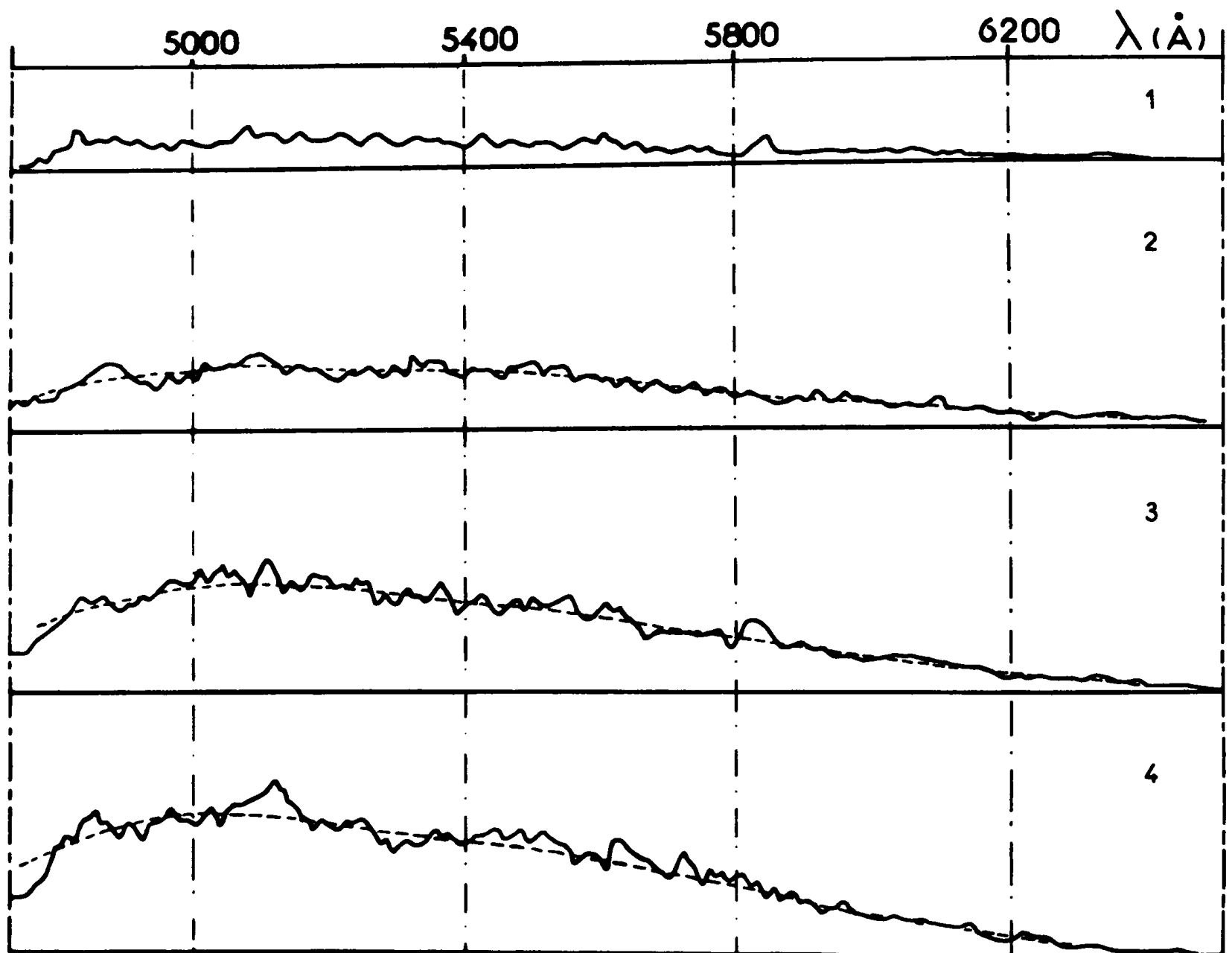


Fig. 4A : Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $\text{H}_2 - 7 \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 261$ torr, $T_0 = 601^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 1 ms, périodicité des balayages 1,25 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 11. La distribution d'intensité moyenne $\bar{U} = \bar{U}(\lambda, t)$ est représentée en trait pointillé.

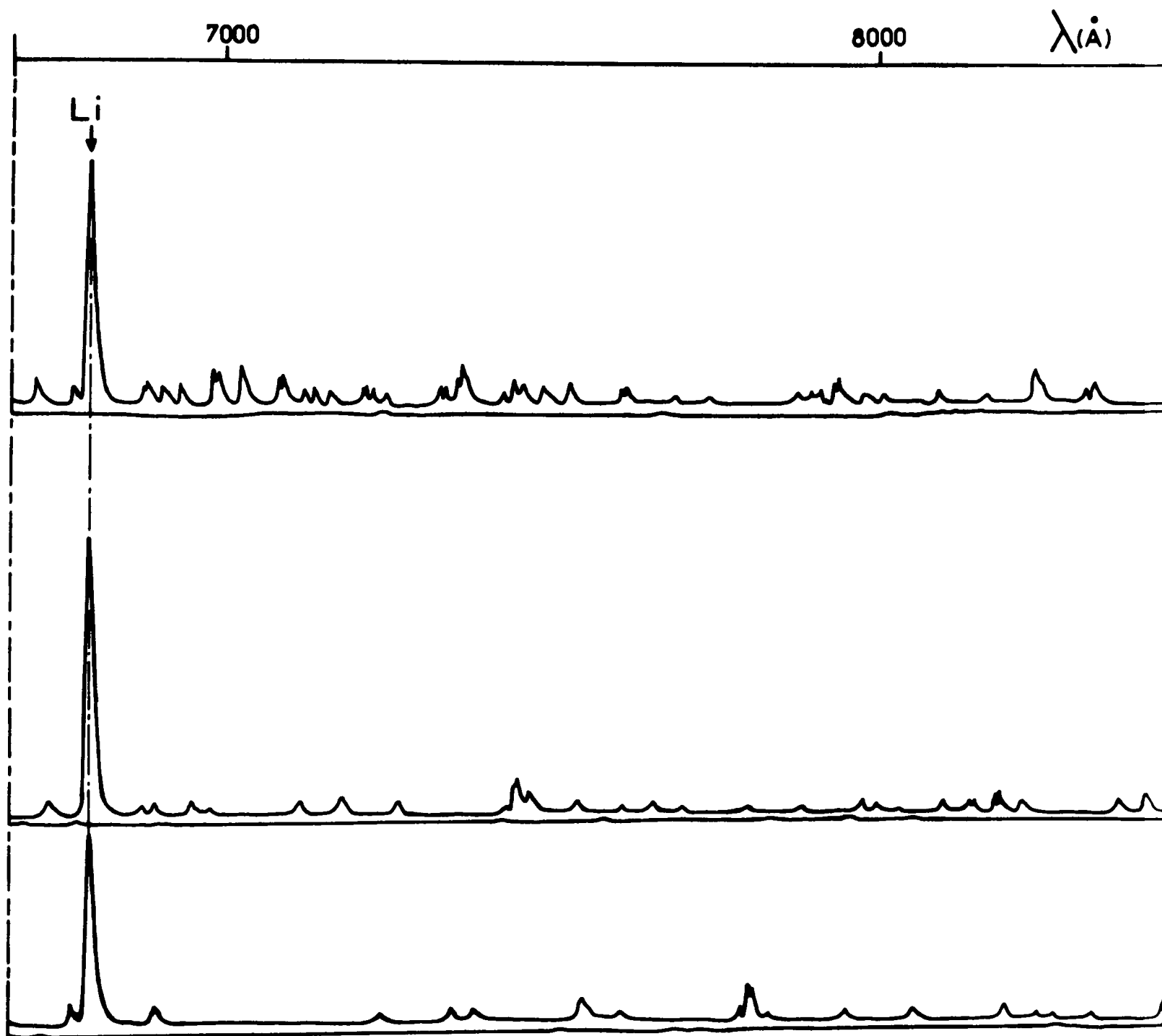


Fig. 5A₁ : Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $3 \text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 400 \text{ torr}$, $T_0 = 706^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 1 ms, périodicité des balayages 1,25 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 12.

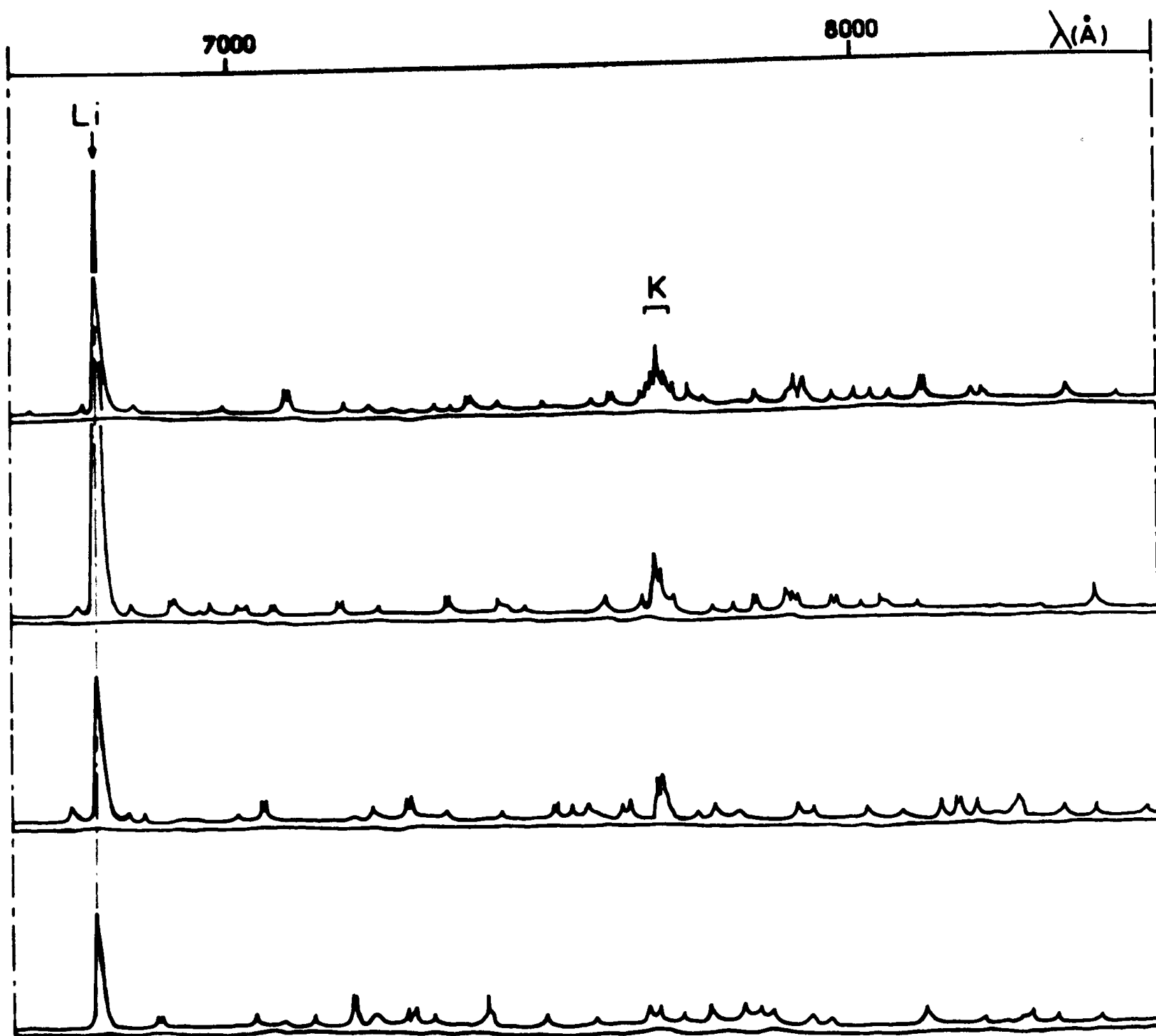


Fig. 5 A₂: Spectroscopie de l'émission d'une explosion du mélange $3 \text{ H}_2 - \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 359$ torr, $T_0 = 731^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 1 ms, périodicité des balayages 1,25 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 12.

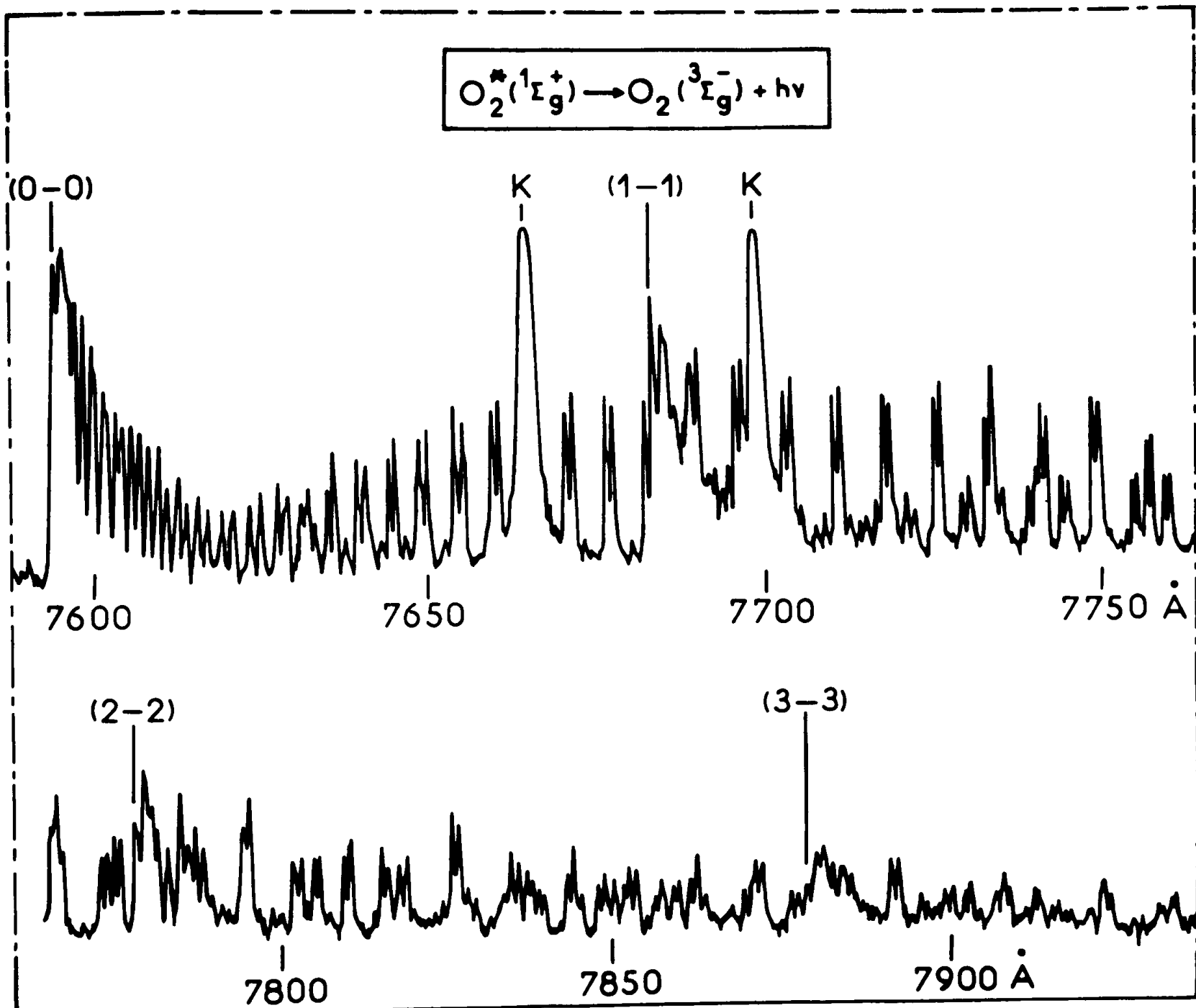


Fig. 6A : Bandes (0-0), (1-1), (2-2), (3-3) du système de bandes "atmosphériques" de O_2 d'après HORNBECK et HOPFIELD [33]. Transition électronique $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$.

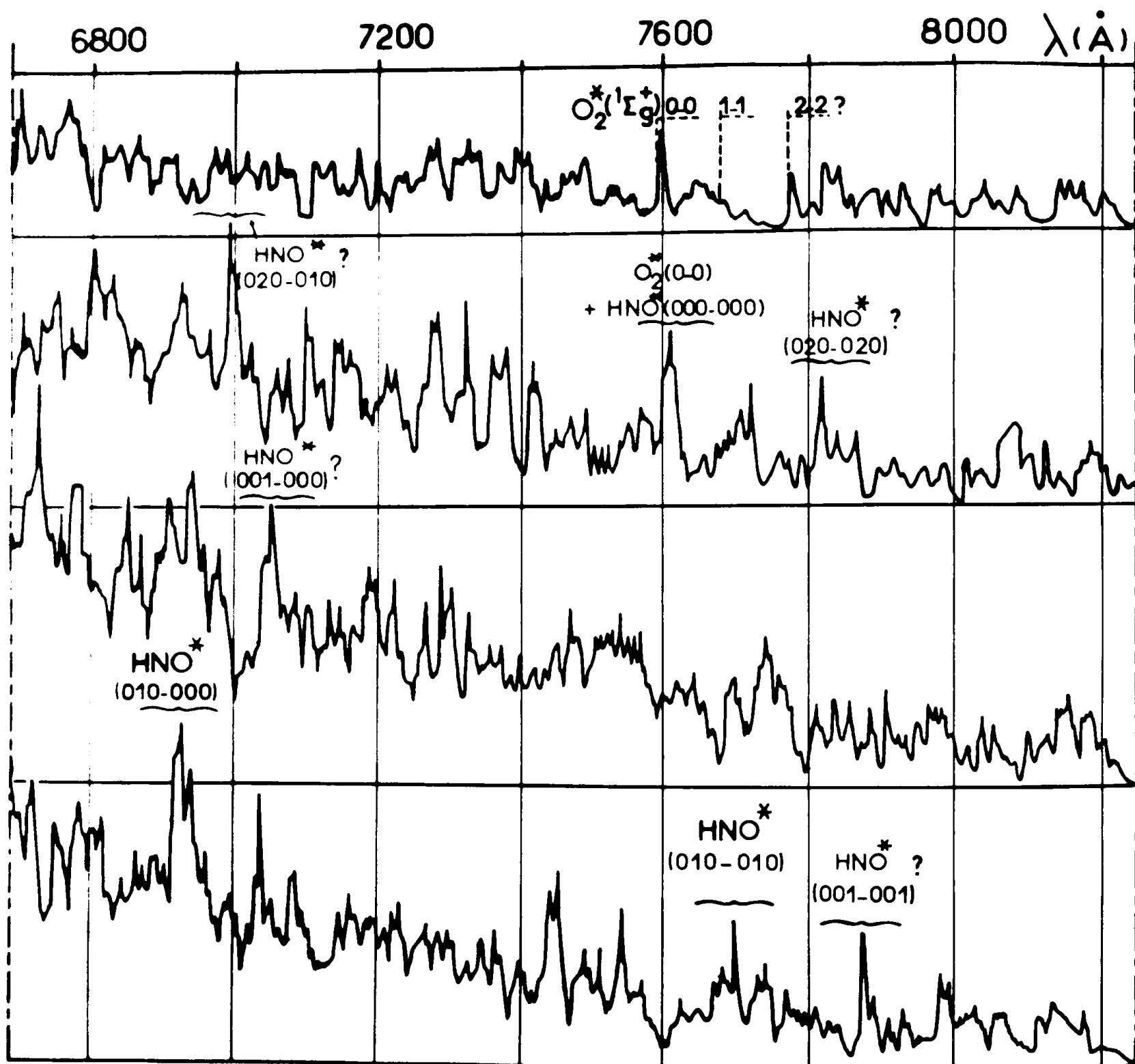


Fig. 7A : Spectroscopie d'une explosion du mélange $\text{H}_2 - 7 \text{N}_2\text{O}$. $P_0 = 301$ torr, $T_0 = 601^\circ\text{C}$, durée d'un balayage 1 ms, périodicité des balayages 1,25 ms. Pour la correction de la distribution spectrale, voir figure 12.

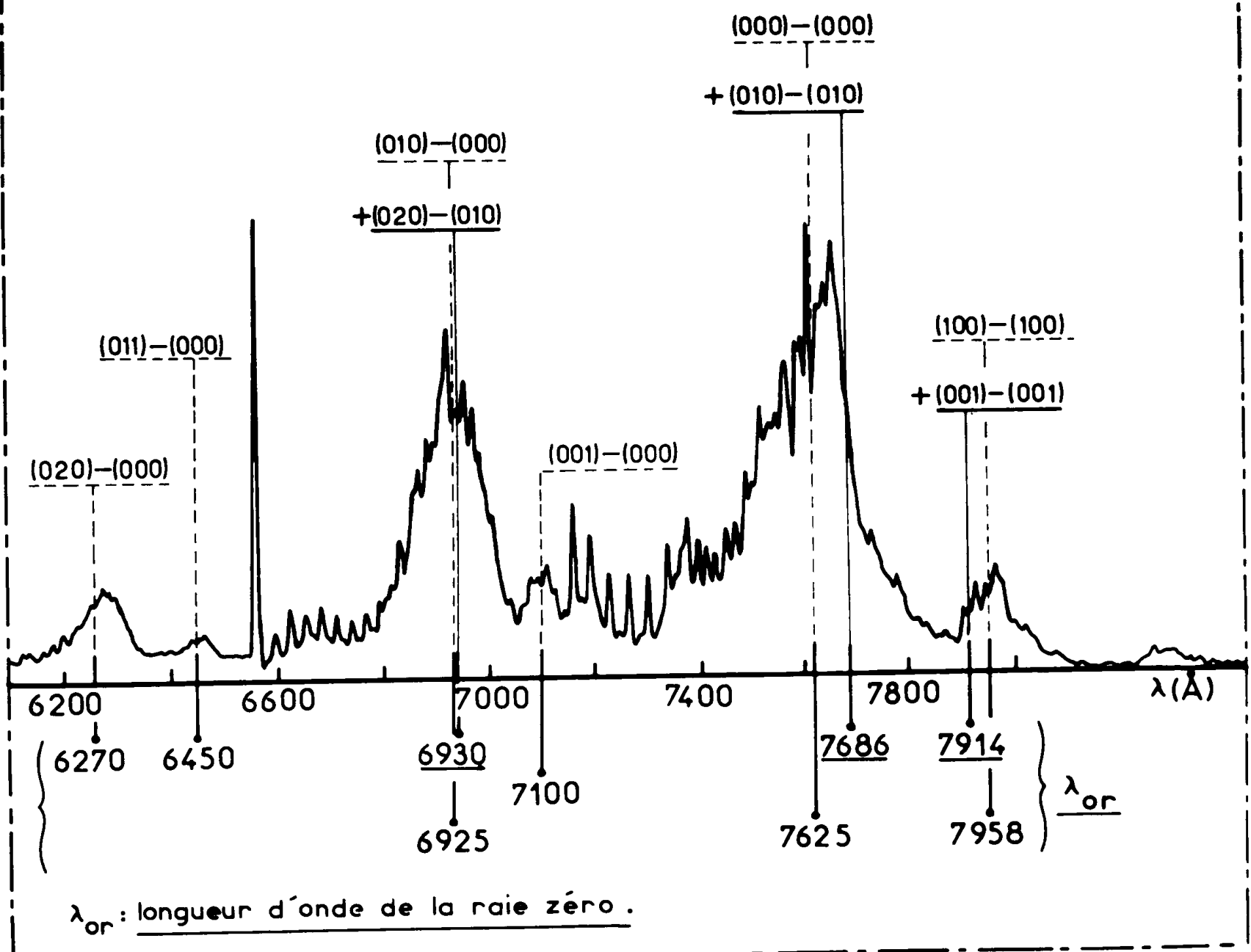
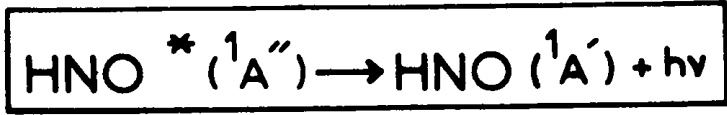


Fig. 8A : Spectre d'émission de $\text{HNO}^* ({}^1A'')$ produit par la réaction de recombinaison $\text{H} + \text{NO}$ dans une cavité micro-onde. Les longueurs d'onde des raies zéro des bandes (020) - (010), (010) - (010), (001) - (001) ont été calculées par les relations 9 et 10.

- BIBLIOGRAPHIE -

----- oOo -----

- 1 - F. KAUFMAN, N.J. GERRI, R.E. BOWMAN - J. Chem. Phys., 25, 106 (1956)
- 2 - A. FONTIJN, C. B. MEYER, H.I. SCHIFF - J. Chem. Phys., 40, 64 (1964)
- 3 - D.E. PAULSEN, W. F. SHERIDAN, R.E. HUFFMAN - J. Chem. Phys., 53, 647 (1970)
- 4 - G. DORTHE - Thèse d'Etat - Bordeaux - 1973 - N° CNRS:AO8669
- 5 - P. AUSLOOS, A. VAN TIGGELEN, Bull. Soc. Chim. Belg., 61, 569 (1952)
- 6 - A. DUVAL, P.J. VAN TIGGELEN, Bull. CL. Sci. Acad. Roy. Belg., LIII, 366 (1967)
- 7 - A. G. GAYDON - "the spectroscopy of flames", p. 77, Chapman and Hall Ltd, London (1957)
- 8 - C. P. FENIMORE, J.R. KELSO - J. Amer. Chem. Soc., 71, 3705 (1949)
- 9 - H. NAVAILLES, M. DESTRIAU - Bull. Soc. Chim., 6, 2295 (1966)
- 10 - J. BONNEFOIS - DES., Bordeaux (1967)
- 11 - M. DESTRIAU - Thèse d'Etat - Paris (1958) - n° 4111
- 12 - M. HOLLIDAY, B. REUBEN - Bull. Soc. Chim., 9, 3087 (1969)
- 13 - H.W. MELVILLE - Proc. Roy. Soc., London, 1933, 142 A, 524 et 1934, 146 A, 737 et 760
- 14 - N. SANCHEZ -BORGES - Thèse de 3ème Cycle, Bordeaux (1974)
- 15 - M.J.E. GAUTHIER, D.R. SNELLING - Can. J. Chem., 52, 24, (1974)
- 16 - D. L. BAULCH, D.D. DRYSDALE et A. C. LLOYD - " High temperature reaction rate data", Leeds, Angleterre (1969)
- 17 - M.A.A. CLYNE, B.A. THRUSH - Disc. Farad. Soc., 33, 139 (1962)

- 18 - G. HERZBERG - *Canad. J. Phys.*, 30, 185 (1952)
Canad. J. Phys., 31, 637 (1953)
- 19 - H. P. BROIDA, A. G. GAYDON - *Proc. Roy. Soc.*, (London), A 222,
181 (1954)
- 20 - C. A. BARTH, J. KAPLAN - *J. Mol. Spectr.*, 3, 583 (1959)
- 21 - R. W. B. PEARSE, A. G. GAYDON - " the Identification of Molecular
Spectra", Chapman et Hall Ltd, London (1965)
- 22 - B. P. LEVITT - *J. Chem. Phys.* 42, 1038 (1965)
- 23 - P. K. CARROLL - *Astrophys. J.*, 129, 794 (1959)
- 24 - D. H. VOLMAN - *J. Chem. Phys.*, 24, 122 (1956)
- 25 - P. G. WILKINSON, R. S. MULLIKEN - *Astrophys. J.*, 125, 594 (1957)
- 26 - M. J. Y CLEMENT, D. A. RAMSAY. - *Can. J. Phys.*, 39, 205 (1961)
- 27 - P. N. CLOUGH, B. A. THRUSH, D. A. RAMSAY, J. G. STAMPER, -
Chem. Phys. Letters., 23, 155, (1973)
- 28 - T. ISHIWATA, H. AKIMOTO, I. TANAKA - *Chem. Phys. Letters.*, 21,
322 (1973)
- 29 - J. K. CASHION, J. C. POLANYI - *J. Chem. Phys.*, 30, 316 (1959)
- 30 - F. W. DALBY - *Can. J. Phys.*, 36, 1336 (1958)
- 31 - B. ROSEN - "Données spectroscopiques relatives aux molécules
diatomiques", Pergamon Press, New-York (1970)
- 32 - K. J. LAIDLER - *J. Chem. Phys.*, 22, 221, (1948)
- 33 - G. A. HORNBECK, H. S. HOPFIELD - *J. Chem. Phys.*, 17, 982 (1949)
- 34 - H. HENRICI, S. H. BAUER - *J. Chem. Phys.*, 50, 1333 (1969)
- 35 - J. T. VANDERSLICE, E. A. MASON, W. G. MAICH - *J. Chem. Phys.* -,
32, 515 (1960)
- 36 - R. J. DONOVAU, D. HUSAIN - *Chem. Rev.*, 70, 489 (1970)
- 37 - F. R. GILMORE - *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer*, 5, 369 (1965)
- 38 - N. N. SEMENOV - " Chemical Kinetics and Chain reactions", vol II,
Pergamon Press, London (1959)
- 39 - E. M. BULEWICZ, T. M. SUGDEN - *Proc. Roy. Soc.*, A 277, 143 (1964)
- 40 - KENNETH, WILDE - *Combust. Flame.*, 13, 173 (1969)
- 41 - F. C. KOHOUT, F. W. LAMPE - *J. Chem. Phys.*, 46, 4075 (1967)

- 42 - J. BONNEFOIS - Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux (1969)
- 43 - A. VOLDERS, A. VAN TIGGELEN - Bull. Soc. Chim. Belg. , 64, 736 (1955)
- 44 - G. DORTHE - Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux (1970)
- 45 - F.G. FUMI, R.G. PARR - J. Chem. Phys. , 21, 1864 (1953)
- 46 - MOFFIT - Proc. Roy. Soc. (London). , A 210, 224 (1951)
- 47 - H. F. SCHAEFER, F. E. HARRIS - J. Chem. Phys. , 48, 4946 (1968)
- 48 - R.A. YOUNG, G. BLACK, T.G. SLANGER - J. Chem. Phys. , 49, 4758 (1968)
- 49 - E. STOKES, FISHBURNE et EDSE - J. Chem. Phys. , 44, 515 (1966)
- 50 - R.R. BALDWIN, A. GETHIN, J. PLAISTOWE, R.W. WALKER - J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 71, 1265 (1975)
- 51 - D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, A.C. LLOYD - " High temperature reaction rate data", Leeds, Angleterre (1968)

-----oOo-----

Vu et approuvé
BORDEAUX, le 4 mars 1976
Le Président de l'Université
de BORDEAUX I