Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors d'équilibre : application à la synthèse de C₂H₂ et HCN

D. Rapakoulias, J. Amouroux

► To cite this version:

D. Rapakoulias, J. Amouroux. Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors d'équilibre : application à la synthèse de C₂H₂ et HCN. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (12), pp.961-968. 10.1051/rphysap:019790014012096100 . jpa-00244686

HAL Id: jpa-00244686

<https://hal.science/jpa-00244686>

Submitted on 1 Jan 1979

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

52.90 — 82.20M — 82.30

Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors d'équilibre : application à la synthèse de C_2H_2 et HCN

D. Rapakoulias et J. Amouroux

Laboratoire de Génie Chimique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 2 juillet, accepté le 24 septembre 1979)

Résumé. — Dans cette étude nous proposons une nouvelle méthode d'analyse complète d'un réacteur chimique à plasma hors d'équilibre. Elle est basée sur l'association de l'observation expérimentale de la réactivité chimique, de l'analyse spectroscopique du plasma, les résultats des travaux en physique moléculaire et de la théorie des réactions en milieu hors d'équilibre.

Abstract. — Our aim is to propose a new method for the complete analysis of a non-equilibrium plasma chemical reactor. This method is based on the association of experimental study of reactors's chemical reactivity, spectroscopic analysis of plasma emission, data from molecular physics, and non-equilibrium reaction theory.

I. Introduction. — Dans le cas des oxydes d'azote, l'analyse du réacteur de synthèse hors d'équilibre en phase plasma a permis de préciser certaines notions sur la réaction chimique d'un plasma d'azote et son aptitude à permettre la fixation de l'azote.

Cette étude a pour objectif de proposer une nouvelle méthode d'analyse complète d'un réacteur chimique à plasma, basée sur l'association d'une observation expérimentale systématique et des dernières découvertes de la physique moléculaire et de la réactivité en milieu hors d'équilibre. Pour la mener à bien il s'agissait de choisir un modèle expérimental riche en information et nous avons entrepris l'étude du système méthane-azote qui autorise simultanément la synthèse de C_2H_2 et HCN c'est-à-dire deux réactions simultanées dont la vitesse dépend des caractéristiques du plasma d'azote.

Ainsi la première partie de l'étude consiste à trouver les corrélations entre les paramètres macroscopiques de marche du réacteur (pression, débits, énergie fournie) et les réactions élémentaires du plasma hors d'équilibre.

La deuxième partie consiste à dégager parmi les processus élémentaires ceux qui sont déterminants pour la formation des produits recherchés et en particulier à établir une corrélation entre les caractéristiques du plasma et la cinétique des processus hors d'équilibre.

Enfin nous concluons par une présentation complète des processus de fixation de l'azote dans les deux cas étudiés et soulignant la différence de rôle

des deux réacteurs de synthèse et des réacteurs de trempe suivant le type de liaison chimique établie : liaison N—C et N—O.

II. Etude expérimentale. — Le dispositif expérimental a été décrit dans l'article précédent. Le plasma d'azote est créé par une décharge H.F. (38 MHz) à pression réduite (5 à 40 torr). Le méthane est introduit *froid* au niveau de la paroi de trempe, à contre-courant du plasma d'azote. La zone de mélange de deux gaz est à la fois la zone réactionnelle et la zone de trempe. Les gaz sortant du réacteur sont analysés par chromatographie [12], et ce résultat, confronté à l'analyse spectroscopique du plasma d'azote décrite dans l'article précédent, permet d'appréhender les voies de fixation de l'azote dans le réacteur.

En effet le système N_2 - CH_4 comporte comme particularité réactionnelle le fait que deux réactions sont simultanément possibles :

* Réaction de transfert d'excitation entre l'azote excité et le méthane *froid* avec formation d'acétylène.

* Réaction de fixation de l'azote, avec formation d'acide cyanhydrique :

Il s'agit, bien entendu de réactions globales procédant par plusieurs étapes. (Nous avons désigné par N_2^{**} les états excités de l'azote qui contiennent au moins 9,7 eV. Ces états peuvent être les $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, en prédissociation, l'ion N_2^+ ou l'azote atomique. Le symbole N_2^* désigne un état excité contenant entre 4,6 et 9,7 eV. Un tel état peut être le métastable $A^3\Sigma_u^+$, ou le fondamental fortement excité vibrationnellement.)

II.1 INFLUENCE DE L'ÉNERGIE INDUITE (Fig. 1). — Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 1. Nous pouvons constater que l'augmentation d'énergie induite

- favorise la décomposition du CH_4 ,
- à faible taux de conversion du méthane produit une augmentation simultanée de HCN et C_2H_2 ,
- à fort taux de conversion du CH_4 produit une augmentation de HCN et une diminution de C_2H_2 ,
- permet une augmentation de la teneur en N_2 fixé.

Fig. 1. — Taux de transformation du méthane initial en C_2H_2 et HCN en fonction de l'énergie induite, exprimée en kcal/l de N_2 . $P = 10-13$ torrs. Débits CH_4 et N_2 constants.

[Conversion rate of methane to C_2H_2 and HCN as a function of induced energy.]

II.2 INFLUENCE DU DÉBIT DE N_2 (Fig. 2). — Une augmentation du débit de N_2 produit les conséquences suivantes :

- Le CH_4 disparaît progressivement des produits de la réaction. Quand tout le CH_4 est transformé, le taux de HCN continue d'augmenter, au détriment de C_2H_2 . Ces modifications sont toutefois faibles et dues essentiellement à l'augmentation de la vitesse de la réaction $N_2 \rightarrow CH_4$ avec la concentration en N_2 .

Fig. 2. — Taux de transformation du CH_4 initial en C_2H_2 et HCN en fonction du débit de N_2 exprimé l/min. $P = 10-12$ torrs. Débits CH_4 et énergie induite constants.

[Conversion rate of methane to C_2H_2 and HCN as a function of N_2 flow rate.]

- Le taux de HCN et de C_2H_2 reste pratiquement constant quand l'énergie par litre de N_2 diminue (l'énergie totale fournie au plasma étant constante).

- Le pourcentage de N_2 fixé diminue rapidement mais le nombre de moles d'azote fixé par unité de temps reste constant.

Ces deux dernières constatations expérimentales montrent que le nombre de molécules N_2 réactives ne varie pas notablement avec le débit de N_2 . Elle corroborent ainsi les conclusions de l'étude spectroscopique.

II.3 INFLUENCE DU DÉBIT DE CH_4 (Fig. 3). — Une augmentation du débit de CH_4 modifie le rendement du réacteur de trempe de la façon suivante :

- le taux de N_2 fixé sous forme de HCN augmente légèrement,
- la formation de HCN diminue tandis que la formation de C_2H_2 augmente pour devenir majoritaire aux forts débits.

Ces résultats indiquent que la vitesse de la fixation est beaucoup plus rapide que la vitesse de transfert $N_2^* \rightarrow CH_4$. Les résultats obtenus lors de la variation de l'énergie induite vont dans le même sens.

Fig. 3. — Taux de transformation du CH_4 initial en C_2H_2 et HCN en fonction du débit de CH_4 . Débit N_2 constant. Pression constante (11 torrs). Energie induite totale constante. Energie par litre N_2 constante.

[Conversion rate of methane to C_2H_2 and HCN as a function of CH_4 initial flow rate.]

II.4 INFLUENCE DE LA PRESSION (Fig. 4). — Les résultats montrent qu'une élévation de la pression favorise la formation de HCN au détriment de C_2H_2 .

III. Comparaison avec l'équilibre thermodynamique. — La comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus avec les deux types de réacteur et les équilibres calculés par la thermodynamique (Fig. 5, 6) est effectuée sur les diagrammes triangulaires portés sur les figures 7a, b, c. Ces diagrammes reproduisent l'évolution du taux de produits carbonés C_2H_2 , HCN et CH_4 (exprimés en % du carbone total) en fonction du rapport N/C et de l'énergie induite (de la température pour le calcul thermodynamique). La similitude des trois diagrammes apparaît d'une part par le domaine *interdit* dans la partie gauche du diagramme et d'autre part par l'évolution des courbes iso-énergie et iso-rapport analogue sur les trois diagrammes.

Bien qu'il s'agisse d'un plasma hors d'équilibre, ces conclusions ont déjà été obtenues par le système $\text{CH}_4\text{-O}_2$ et $\text{CH}_4\text{-Cl}_2$ [1, 2].

Fig. 4. — Taux de transformation du CH_4 initial en C_2H_2 et HCN en fonction de la pression du réacteur. Débits de N_2 et CH_4 constants. Energie induite constante. Rapport $N/C = 10$.

[Conversion rate of methane to C_2H_2 and HCN as a function of reactor's pressure.]

Fig. 5. — Diagramme d'équilibre thermodynamique $N/C = 1,0$.

[Thermodynamic equilibrium diagram $N/C = 1,0$.]

L'équilibre thermodynamique permet donc de prévoir l'évolution du système réactionnel en fonction des deux paramètres expérimentaux : composition et énergie.

Toutefois la nature hors d'équilibre du plasma écarte les résultats expérimentaux des prévisions

Fig. 6. — Diagramme d'équilibre thermodynamique $N/C = 4.0$.
[Thermodynamic equilibrium diagram $N/C = 4.0$.]

thermodynamiques pour l'influence du paramètre pression. En effet, la thermodynamique prévoit une très faible influence de la pression sur la composition à l'équilibre, tandis que l'expérience le fait apparaître comme un facteur déterminant.

Ainsi nous abordons les limites de l'utilisation des calculs thermodynamiques dans la prévision de la réactivité chimique des plasmas froids. Une analyse des résultats expérimentaux par la théorie de la réactivité chimique des milieux hors d'équilibre paraît ainsi le complément nécessaire à l'étude thermodynamique et à l'étude spectroscopique.

IV. Interprétation. — Pour interpréter les mécanismes élémentaires conduisant à la fixation de l'azote et au transfert d'excitation $N_2^* \rightarrow CH_4$, nous allons examiner les états excités de N_2 et de CH_4 , leurs processus de dissociation, ainsi que les voies possibles de transfert d'excitation.

IV.1 EXCITATION ET DISSOCIATION DE CH_4 . — Il est établi depuis plusieurs années que le spectre d'absorption de CH_4 ne présente qu'une courte région continue, sans structure vibro-électronique. Le CH_4 n'émet pas d'énergie lorsqu'il est soumis à l'excitation, bien que sa probabilité d'absorption est grande [6].

Dans ces conditions, il est difficile d'établir le diagramme énergétique de CH_4 . Ditchburn [4] suppose que tous les états électroniques excités sont dissociatifs. L'importance relative des différentes voies de dissociation a été étudiée par Polak et Slovetskii [5]

Fig. 7. — Diagrammes ternaires des produits carbonés.
a) Equilibre thermodynamique.
b) Plasma N_2 trempé au CH_4 .

[Ternary equilibrium diagram for carbon containing products.
a) Thermodynamic equilibrium.
b) Experimental.]

(Fig. 8). Winters [13] a étudié expérimentalement la dissociation de CH_4 par les électrons.

Les conclusions que nous pouvons tirer de ces travaux sont les suivantes :

— Toute excitation électronique qui ne conduit pas à la dissociation, ionise la molécule CH_4 .

Fig. 8. — Section efficace de la dissociation de CH_4 en fonction de l'énergie des électrons : 1. — Totale, d'après les données de Manton et Tikner [14] et de Melton [15]. 2. — Ionisation dissociative. 3. — Somme de la dissociation à partir des états électroniques excités. 4. — Par excitation des transitions permises. 5. — Par excitation des transitions interdites optiquement.

[Cross section for CH_4 dissociation as a function of electrons energy : 1. — Total experimental (after Manton and Tikner [14] and Melton [15]). 2. — Dissociative ionization. 3. — Sum of dissociation from excited electronic states. 4. — Dissociation by permitted transitions. 5. — Dissociation by forbidden transitions.]

— La section efficace de la dissociation est une fonction linéaire de l'énergie des électrons au voisinage du seuil énergétique d'excitation.

— Près du seuil d'excitation, l'excitation des transitions interdites est prépondérante.

— Près du seuil de dissociation, le CH_4 se dissocie à des fragments neutres qui sont produits soit à l'état fondamental, soit à un niveau métastable.

IV.2 EXCITATION ET DISSOCIATION DE N_2 . — La section efficace d'excitation de N_2 par collisions électroniques est relativement grande. L'application du principe Frank-Condon montre que les niveaux vibrationnels des états électroniques excités sont peuplés directement par collisions électron-azote fondamental [3]. Au départ, ces collisions inélastiques peuplent aussi bien les états électroniques excités de même multiplicité de spin avec le fondamental, que les états triplets. Bien que les sections efficaces sont voisines, Polak [5] a montré que les transitions optiquement interdites atteignent leur maximum à des énergies 3 fois plus faibles que les transitions permises.

Fig. 9. — Section efficace de dissociation de la molécule $\text{N}_2(\text{X}^1 \Sigma_g, v = 0)$ par collision avec des électrons. 1. — Totale, d'après les expériences de Winters Δ , Niehaus +. 2. — Somme des courbes 3 à 8. 2a. — Totale, d'après les données de Brinkman et Trajmar. 3. — A travers des états de 13,6-14,4 eV. 4. — A travers des états de 12,4-13,05 eV. 5. — A travers des états de 14,41-17,7 eV. 6. — A travers des états de 13,05-13,2 eV. 7. — A travers des états > 20 eV. 8. — A travers des états de $a^1 \Pi_g$.

[Cross section for N_2 dissociation as a function of electron energy. 1. — Total experimental (Winters Δ , Niehaus +). 2. — Sum of curves 3 to 8. 2a. — Total experimental (Brinkman and Trajmar). 3. — From 13.6-14.4 eV excited states. 4. — From 12.4-13.05 eV excited states. 5. — From 14.41-17.7 eV excited states. 6. — From 13.05-13.2 eV excited states. 7. — From > 20 eV excited states. 8. — From $a^1 \Pi_g$ state.]

Ainsi, les états excités de N_2 majoritaires dans la décharge seront les triplets $\text{A}^3 \Sigma_u^+$, $\text{B}^3 \Pi_g$, $\text{C}^3 \Pi_u$, vibrationnellement excités.

La dissociation de N_2 peut se faire soit par voie directe ($\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$), soit par étapes, à travers ces états vibro-électroniques excités, et notamment les $\text{B}^3 \Pi_g$, $\text{C}^3 \Pi_u$, $a^1 \Pi_g$.

La prédissociation de ces états est facile [7]. Polak [5] a pu calculer l'importance relative des différentes voies de dissociation (Fig. 9).

En conclusion, nous pouvons admettre que dans notre réacteur la dissociation de N_2 se fait par prédissociation des états vibro-électroniques $\text{C}^3 \Pi_u$ et $\text{B}^3 \Pi_g$, compte tenu du faible taux d'ionisation et de l'absence de raies atomiques dans le spectre d'émission.

IV.3 TRANSFERT D'EXCITATION AZOTE-MÉTHANE. — Trois réactions de transfert conduisant à la dissociation de CH_4 sont possibles dans notre réacteur compte tenu de la composition du plasma d'azote :

Pour distinguer le mécanisme le plus probable dans notre réacteur, nous allons examiner les facteurs qui déterminent l'efficacité du transfert d'excitation électronique entre molécules.

a) *Facteur cinétique* : un grand nombre de collisions subi par le *donneur* d'énergie favorisera le transfert. Les réactions 1 et 2, faisant appel à un métastable, sont favorisées de ce point de vue.

b) *Facteur énergétique* : une bonne efficacité du transfert nécessite la parité des transitions du *donneur* et du *récepteur* (transfert résonnant). Le recouvrement de spectre d'émission de N_2 et d'absorption de CH_4 est satisfaisant dans le cas de la réaction (1).

c) *Facteur de structure* : le transfert est plus efficace lorsque le spin total est conservé. Toutefois, lorsque la durée de vie du donneur est très longue, le transfert par une transition *interdite* peut être efficace.

En conclusion, nous pouvons éliminer la réaction (3) car elle est concurrencée par la prédissociation importante de $N_2(C^3\Pi_u)$ et le recouvrement des spectres est mauvais. La réaction (1) est *permise* par le spin, mais elle a lieu à partir de niveaux vibrationnels supérieurs, peu peuplés. Elle ne participe donc que partiellement au transfert, conjointement avec la réaction (2) qui, bien *qu'interdite* par le spin, a lieu à partir de tous les niveaux vibrationnels de ($A^3\Sigma_u^+$).

Ainsi, l'examen des mécanismes d'excitation, de dissociation et de transfert d'excitation nous permet d'expliquer la plus grande rapidité de la fixation de l'azote par le fait qu'elle procède à partir de niveaux vibro-électroniques très excités et très réactifs. La formation de C_2H_2 par transfert d'énergie est lente car elle a lieu soit pour une réaction interdite par le spin soit à partir de niveaux vibrationnels supérieurs peu peuplés.

V. Etude de la réactivité chimique du plasma hors d'équilibre. Rôle du réacteur de synthèse et du réacteur de trempe. — L'analyse spectroscopique a montré le caractère hors d'équilibre des plasmas obtenus et souligne le rôle de la pression qui permet d'accentuer ou de diminuer le caractère hors d'équilibre, selon la valeur choisie. Il est donc indispensable à partir de l'étude bibliographique et expérimentale de proposer une première approche du rôle des processus hors d'équilibre sur la réactivité chimique du mélange.

V.1 RAPPEL DE LA THÉORIE [12]. — Pour présenter un cas relativement simple nous examinerons la dynamique des réactions chimiques hors d'équilibre à l'aide de la réaction colinéaire tri-atomique.

qui seule se prête à une représentation graphique. Le traitement de réactions comprenant plusieurs atomes est tout à fait analogue [8].

La dynamique d'une telle réaction dépend de la forme de sa surface d'énergie potentielle et plus particulièrement de la position de la barrière énergétique (qui correspond à une *gorge* sur cette surface [9-10]).

Deux cas de figures sont possibles :

1) La barrière énergétique se trouve sur la *vallée d'entrée* de la surface de l'énergie potentielle (Fig. 10, I). Cela signifie que l'étape la plus difficile

Fig. 10. — Diagramme énergétique de la réaction

Les courbes représentent les lignes iso-énergétiques (en kcal/mol) de la surface. Le sommet du chemin de moindre énergie est indiqué par un $\times$ (ici il est de 7 kcal/mol). La distance r_1 correspond à la distance entre A et B, tandis que la distance r_2 correspond à la séparation entre B et C. La réaction se réalise par un déplacement de droite à gauche, c'est-à-dire par le rapprochement de A et B, la distance entre B et C ne variant pas beaucoup. Lorsque le rapprochement entre A et B commence à perturber sérieusement la liaison BC, nous approchons de la barrière énergétique. L'accomplissement de la réaction se traduit par la stabilisation de la distance A-B, tandis que la distance B-C augmente. Dans le cas (a), la barrière énergétique doit être dépassée lors du rapprochement entre A et B-C, tandis que dans le cas (b) elle doit être dépassée lors de l'éloignement entre B et C. r_1 et r_2 sont les distances AB et BC sans perturbation (d'après Polanyi).

[Potential energy diagram for the reaction $A + BC \rightarrow AB + C$. Curves represents isoenergetic lines (in kcal/mol) of the potential energy surface. $\times$ denotes the maximum of the lowest energy path (here 7 kcal/mol). r_1 : distance between A and B atoms. r_2 : distance between B and C atoms. Reaction corresponds to a displacement from right to left. In case (a) the energy barrier is located on A and B rapprochement, while in case (b) it is located on B and C separation.]

(étape-clé) est le rapprochement de A et de BC, c'est-à-dire l'amorçage de la nouvelle liaison à créer.

2) La barrière énergétique se situe sur la *vallée de sortie* de la surface d'énergie potentielle (Fig. 10, II). Dans ce cas, l'étape difficile est la séparation de B et de C, c'est-à-dire la rupture de la molécule de départ.

La sélectivité du mode d'excitation de la molécule des réactifs BC est différente dans les deux cas :

L'excitation vibrationnelle favorise la réaction dans le cas de la surface de type II, tandis qu'elle inhibe la réaction dans le cas de la surface de type I. La situation inverse se produit lorsque l'énergie est canalisée sur la rotation-translation des réactifs.

Cette analyse de la dynamique des réactions hors d'équilibre serait de peu d'intérêt pratique si, pour chaque réaction, nous devions chercher le type de surface énergétique approprié. Heureusement tel n'est pas le cas, car les réactions exothermiques correspondent à des surfaces d'énergies potentielles de type I, tandis que les réactions endothermiques à des surfaces de type II. Nous sommes ainsi en mesure de prévoir le mode d'excitation sélectif le plus efficace dans le cas des réactions chimiques ayant une enthalpie de réaction significative.

V.2 DYNAMIQUE DE LA RÉACTION CHIMIQUE DANS UN PLASMA. — Dans le cas où la réaction

a lieu dans un plasma basse pression, nous pouvons distinguer trois étapes (Fig. 11).

Fig. 11. — Diagramme d'évolution d'une réaction en phase plasma.

[Energy diagram of the plasma phase $BC^* + A \rightarrow AB + C$ reaction.]

— *Première étape* : excitation des réactifs par la décharge.

La molécule initiale BC est excitée soit à l'état BC^{**} contenant suffisamment d'énergie pour rompre la liaison B—C, soit à l'état BC^* moins énergétique qui ne contient pas assez d'énergie pour se dissocier.

Il s'agit d'une étape endothermique favorisée par une température de vibration élevée.

— *Deuxième étape* : recombinaison entre les atomes du système réactionnel (réacteur de synthèse).

Aucun apport ou dépense d'énergie n'est nécessaire, et de ce point de vue la réaction est réversible.

— *Troisième étape* : stabilisation (réacteur de trempe).

Elle contient un excès d'énergie (énergie de la liaison formée) qui doit être évacuée rapidement (trempe) pour éviter sa décomposition. Il s'agit donc d'un processus exothermique, favorisé par une température de translation-rotation élevée.

Ainsi la vitesse de la réaction globale dépend des vitesses (v_1 , v_2 et v_3) de chacune des trois étapes :

V.3 APPLICATION AUX SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX CH_4-N_2 ET O_2-N_2 . — a) Cas du système $N_2 + CH_4$: La réaction de la fixation de l'azote

aura lieu selon le diagramme suivant (Fig. 12).

Fig. 12. — Diagramme énergétique de la réaction $N_2 + CH_4$.

[Energy diagram for $N_2 + CH_4$ reaction.]

La nouvelle molécule $(N \cdots C \cdots H)_x^*$ contient un important excès d'énergie qui varie de 37 à 145 kcal/mole (selon la valeur de x) ou même plus si N_2^{**} est excité au-delà du seuil de dissociation de 225 kcal/mole (c'est le cas de l'état $C^3 \Pi_u$).

L'évacuation de cet excès d'énergie est l'étape difficile, puisque c'est l'acheminement de l'énergie induite vers la rotation-translation qui favorise la fixation expérimentale de N_2 . Il apparaît ainsi que la trempe par collision avec la paroi ou avec des molécules froides joue un rôle déterminant.

Ainsi la réaction exothermique de désexcitation de l'espèce $(HCN)^*$ contrôle le taux de formation de la molécule recherchée HCN. L'augmentation de la pression du réacteur à énergie induite constante, favorise la fixation de N_2 , car elle augmente la température de rotation-translation des gaz.

b) *Cas du système N₂-O₂.* — La fixation de l'azote se fait par deux processus différents :

— réaction de l'azote dans un état pré-dissociatif et l'oxygène froid

— réaction de l'azote moins excité et d'oxygène lui aussi excité par la décharge

ou

Le diagramme correspondant est illustré sur la figure 13.

Nous avons constaté qu'une diminution de la T_v produit une baisse de la teneur en azote fixe. Ainsi l'étape-clé est l'étape endothermique contrôlée par la T_v c'est-à-dire celle qui forme l'espèce de type N_2O^* ou $(\text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{O})^*$ selon des mécanismes pro-

Fig. 13. — Diagramme énergétique de la réaction $\text{N}_2 + \text{O}_2$.

[Energy diagram for $\text{N}_2 + \text{O}_2$ reaction.]

posés par Russanov [11]. Enfin l'étape ultime de désexcitation est plutôt une étape de paroi (réacteur de trempe) dont la vitesse reste toujours grande par rapport à la formation de l'espèce complexe.

La diminution de la pression augmente la T_{vib} . Elle favorisera l'étape endothermique, donc la fixation de l'azote sous forme de NO.

Conclusion. — La théorie des réactions chimiques dans les milieux hors d'équilibre appliquée dans le cas d'un plasma d'azote nous permet de distinguer deux étapes clés pour la transformation chimique globale. Une étape endothermique correspondant à la décomposition des réactifs et favorisée par la canalisation de l'énergie induite vers la vibration des réactifs, et une étape exothermique correspondant à la stabilisation par trempe des produits de la réaction favorisée cette fois-ci par l'élévation de la température de rotation-translation du milieu réactionnel. L'augmentation de la pression du réacteur augmente la température de rotation-translation, au détriment de la température de vibration. Une pression élevée favorisera ainsi des réactions contrôlées par une étape exothermique et inversement.

La fixation de l'azote dans le système $\text{N}_2\text{-O}_2$ est contrôlée par la température de vibration du réacteur de synthèse, ce qui s'explique par la participation à la formation de NO des états peu excités de N_2 et dont la dissociation est endothermique.

Par contre dans le cas du système $\text{N}_2\text{-CH}_4$, la fixation de l'azote a lieu uniquement à partir d'états vibro-électroniques contenant l'énergie nécessaire à la dissociation de N_2 (les états excités de N_2 de faible énergie servent à dissocier le CH_4 par transfert d'énergie). Ainsi le réacteur de trempe, c'est-à-dire l'étape d'évacuation de l'excès d'énergie ainsi accumulé sur les produits de la réaction, devient l'étape déterminante. Elle est contrôlée par la température de rotation-translation du système chimique.

Bibliographie

- [1] AMOUREUX, J., FOLL, J.-P., RAPAKOULIAS, D., *Ann. Chim.* **9** (1974) 181.
- [2] RAPAKOULIAS, D., AMOUREUX, J., *Ann. Chim.* **8** (1973) 193.
- [3] BORST, W. L., CHANG, S. L., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5830.
- [4] DITCHBURN, A., *Proc. R. Soc.* **229A** (1955) 44.
- [5] POLAK, L. S., SLOVETSKII, D. I., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8** (1976) 257.
- [6] HERTZBERG, G., *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand) 1966.
- [7] GRAYDON, A. G., *Dissociation Energies and spectra of diatomic molecules* (Chapmann & Hall) 1968.
- [8] ASHMORE, P. G., ed. *Gas kinetics and energy transfer*, The Chemical Society, 1977.
- [9] POLANYI, J. C., WONG, W. H., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 1439.
- [10] POLANYI, J. C., *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 161.
- [11] RUSSANOV, V. D., FRIDMANN, A. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **231** (1976) 1109.
- [12] RAPAKOULIAS, D., Thèse, Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI), 1979.
- [13] WINTHERS, H. F., *J. Chem. Phys.* **63** (1976) 3462.
- [14] MANTON, J. E., TIKNER, A. W., *Can. J. Chem.* **38** (1960) 858.
- [15] MELTON, C., RUDOLPH, P. S., *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1771.
- [16] NIEHAUS, A., *Z. Naturforsch.* **22A** (1967) 690.
- [17] BRINKMANN, R. T., TRAJMAR, V. L., *Ann. Geophys.* **28** (1970) 201.