



ELSEVIER

Chemical Engineering Journal 75 (1999) 213–220

Chemical
Engineering
Journal

www.elsevier.com/locate/cej

Short communication

Réalisation d'une enceinte réactionnelle isotherme isobare à volume variable Application à l'étude de la stoechiométrie de l'oxydation de la monométhyldiazine en solution aqueuse strictement monophasique

J. Molinet*, A. Marchand, J.J. Counioux

Laboratoire d'Energétique et de, Synthèse Inorganique ESA CNRS 5079, Université Claude Bernard, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Accepted 19 August 1999

Abstract

The main object of this work was the conception and the building of an experimental device aiming at the study of chemical reactions in liquid medium under stringent monophasic conditions. Thus an isobar isotherm reactor has been made. Its original feature consists of a compensating piston which allows reagents injection and sample withdrawal without appearance of gaseous phase. The method has been successfully tested in the case of the oxidation of the monomethylhydrazine in aqueous medium. The stoichiometry of the reaction has been established.

Résumé: Une enceinte réactionnelle isotherme isobare à volume variable a été conçue et réalisée de manière à étudier les réactions chimiques des milieux liquides dans des conditions strictement monophasiques et éviter ainsi tout processus hétérogène. L'originalité de cette enceinte réside en la mise en oeuvre d'un piston thermostaté, d'une capacité maximale de 140 ml, qui permet l'injection des réactifs et les prélèvements nécessaires à leur dosage, sans introduire de phase gazeuse dans le milieu réactionnel. Cette méthode expérimentale est illustrée par la détermination de la stoechiométrie de la réaction de l'oxydation de la monométhyldiazine par le dioxygène dissous en solution aqueuse et par une première approche cinétique des phénomènes. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Monomethylhydrazine; Oxidation; Monophasic medium; Experimental device

1. Introduction

Les réactions en milieux liquides sont couramment utilisées dans les procédés en continu de l'industrie chimique. Bien souvent la présence d'un gaz inerte n'affecte pas les mécanismes réactionnels et les résultats des études effectuées sous la protection d'une atmosphère neutre sont représentatifs des phénomènes en phase liquide. Toutefois, lorsque les tensions de vapeurs des réactants ne sont pas négligeables des réactions parallèles peuvent se produire dans la phase gazeuse et à l'interface, selon des cinétiques et des mécanismes différents. Par suite, une étude globale du système hétérogène ne donne plus de résultats significatifs. Ces réactions doivent donc être impérativement analysées en milieu strictement monophasique.

En phase gazeuse, il suffit généralement de choisir les concentrations, la pression et la température afin de main-

tenir le système au dessus du point de rosée du mélange. En phase liquide, la définition de l'instant initial et le suivi d'une réaction, implique des opérations délicates, comme l'introduction des réactifs et le prélèvement d'échantillons. Afin de maintenir en permanence la monophasicité du milieu il est nécessaire de disposer d'une enceinte réactionnelle appropriée; sa conception et sa réalisation ont fait l'objet du présent travail. La méthode expérimentale a été mise au point par une étude de la réaction entre le dioxygène et la méthyldiazine dont l'étude bibliographique illustre les phénomènes précédemment exposés.

2. Oxydation de la monométhyldiazine

La monométhyldiazine (CH_3NHNH_2), ou MMH, est un ergol liquide de plus en plus utilisé dans l'industrie aérospatiale. Cependant son transfert et son stockage posent des problèmes de sécurité depuis sa synthèse jusqu'à son

*Corresponding author.

utilisation. C'est pourquoi l'interaction MMH/O₂, comme la réaction UDMH/O₂, ont fait l'objet de nombreuses études [1–9] dont les objectifs étaient:

- l'étude de la stabilité de ce composé en fonction des conditions atmosphériques;
- l'identification des produits formés au terme de la réaction;
- la détermination des vitesses de réaction.

Il apparaît que ces travaux ont été conduits de façon empirique et que par suite leur exploitation est limitée. De fait, les résultats sont disparates et contradictoires et aucune loi de vitesse n'a été clairement définie.

Par exemple Vernot [1] propose un ordre réactionnel respectivement de 0 et 1 par rapport à l'oxygène et la MMH, bien que le logarithme de la molarité de la méthylhydrazine ne soit pas une fonction linéaire du temps.

Les études sur l'oxydation d'hydrazines telles que la diméthylhydrazine dissymétrique (UDMH ou (CH₃)₂NNH₂) [4,9,10] ou l'hydrazine N₂H₄ suscitent des commentaires analogues. La Fig. 1 illustre les phénomènes généralement observés en milieux diphasiques.

Typiquement Bowen et Birley [2] observent dans le cas de cette dernière un ordre réactionnel, par rapport à chacun des réactifs, qui varie entre 1 et 2.

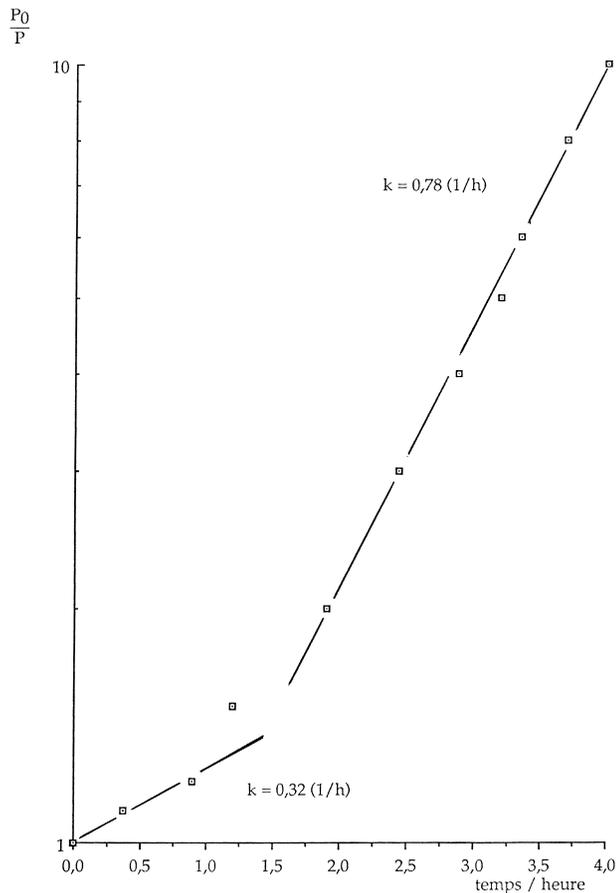


Fig. 1. Cinétique d'oxydation de l'UDMH dans l'air [4] ($P_{\text{UDMH}} = 31,9$ - Torr, $T = 100^\circ\text{C}$).

Ces lacunes fondamentales découlent de conditions expérimentales mal maîtrisées et en particulier de milieux diphasiques liquide + gaz. L'oxydation de l'hydrazine relève alors de la cinétique hétérogène et les résultats sont difficilement exploitables en raison de l'imbrication des mécanismes propres à chacune des phases.

En revanche, une étude antérieure [9] de l'oxydation de l'UDMH en milieu quasi monophasique a permis d'étudier la cinétique de la réaction. Cependant la méthode expérimentale utilisée était laborieuse et délicate car elle nécessitait:

- l'élaboration d'une série de mélanges identiques pour doser indépendamment le dioxygène et l'UDMH à différents degrés d'avancement de la réaction;
- une parfaite reproductibilité d'expériences minutieuses.

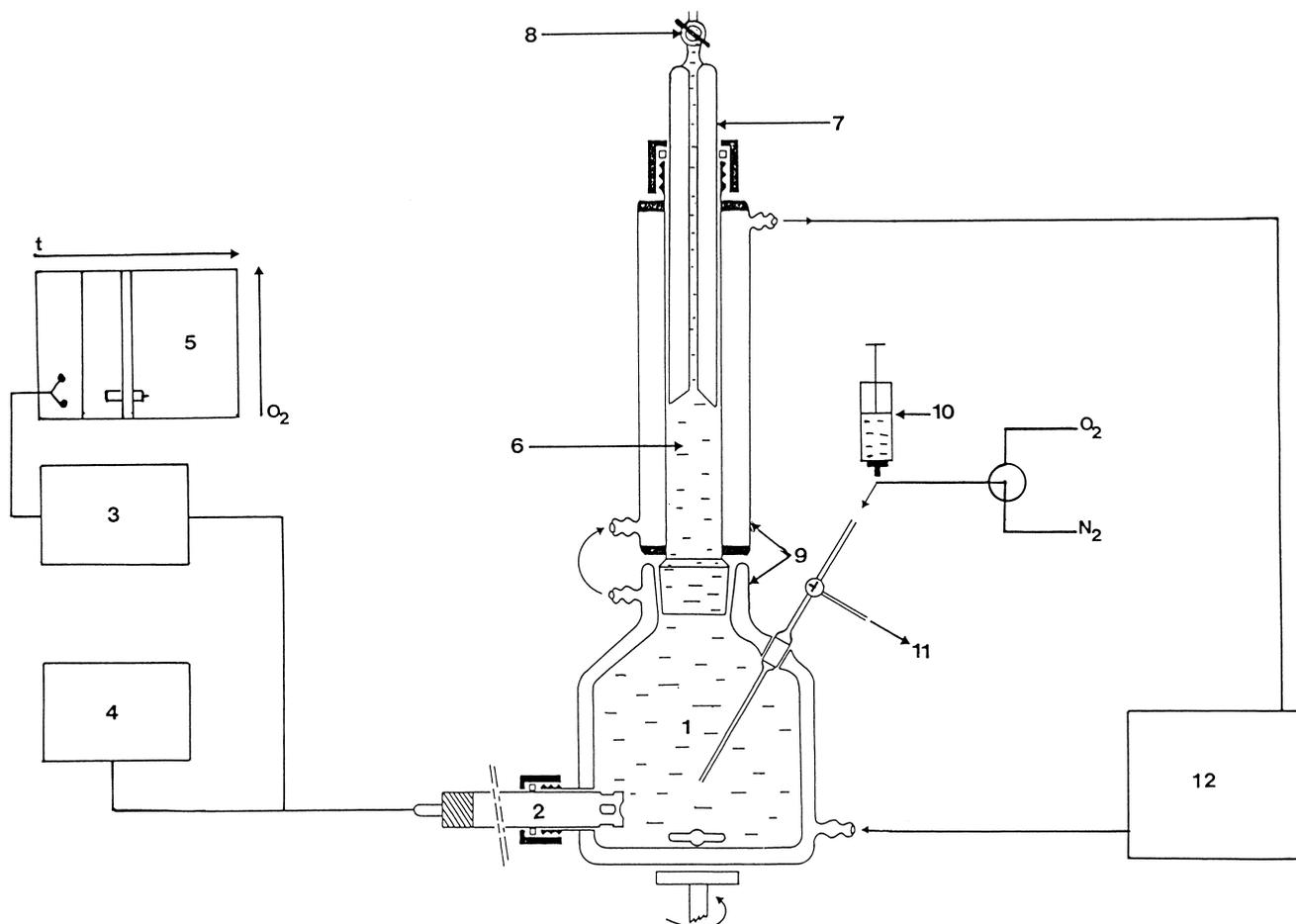
3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental conçu au laboratoire est représenté dans la Fig. 2. Son originalité réside dans son piston central, construit sur plan, qui compense en volume les prélèvements effectués et permet ainsi de travailler en milieu strictement liquide.

Il est constitué des éléments principaux suivants:

- Un réacteur cylindrique à double enveloppe (1), en verre Pyrex, d'une capacité volumique d'environ 720 ml, dans lequel est immergée une électrode (2) reliée à son système d'alimentation et de lecture numérique (3). La température du milieu réactionnel est contrôlée à l'aide d'une sonde thermique intégrée à l'électrode (4).
- Une sortie analogique associée à un enregistreur X,Y KIPP et ZONEN (5) permet de suivre en continu l'évolution de la concentration de l'oxygène dans le milieu. Une vitesse linéaire minimum (30 cm s^{-1}) de déplacement du liquide est nécessaire afin d'éviter un gradient de concentration local en oxygène dû à une diffusion à l'interface de la cellule électrochimique. Des essais préliminaires montrent que les quantités d'oxygène diffusées à travers la membrane pour la mesure sont négligeables et ne perturbent en aucun cas les cinétiques réactionnelles.
- Un manchon cylindrique thermostaté (6), en verre Pyrex, qui surmonte l'enceinte réactionnelle. Leur liaison est assurée par un rodage conique muni d'un rodet Téflon. A l'intérieur de cette pièce coulisse un piston adiabatique (7) dont les surfaces en contact ont été soigneusement rodées. Une canalisation ascendante coaxiale de faible diamètre (5 mm) équipée d'un robinet (8) à son extrémité supérieure permet d'évacuer les éventuelles bulles de gaz en début de manipulation.

L'étanchéité du couple mobile manchon-piston est assurée par un presse-étoupe de type Sovirel. Ce système autorise une variation de volume de 140 ml et permet d'effectuer environ une douzaine de prélèvements de 5 ml.



1- Réacteur, 2- Oxymètre; 3- Lecteur numérique; 4- Sonde de température; 5- Enregistreur; 6- Chemise cylindrique; 7- Piston; 8- Robinet; 9- Double enveloppe thermostatée; 10- Seringue de MMH; 11- Prélèvement; 12- Thermostat

Fig. 2. Dispositif expérimental d'oxydation de la monométhylhydrazine en milieu strictement liquide.

- Un tube capillaire associé à un robinet 3 voies en Téflon qui permet la désoxygénation et la ré-oxygénation du milieu par barbotage d'azote ou d'oxygène. La solution de MMH est introduite avec une seringue entièrement en verre Pyrex (10) dont le piston fonctionne en opposition coordonnée avec celui du réacteur, de façon à conserver le volume réactionnel au cours de l'addition du réactif. Les prises d'essais s'effectuent via l'ajustage capillaire (11).

L'ensemble du dispositif est maintenu à une température constante au moyen d'un thermostat à circulation LAUDA K2R (12).

L'étanchéité de l'ensemble du dispositif vis à vis de l'atmosphère a été vérifiée: après dégazage du milieu puis abaissement progressif du piston, la teneur en oxygène dans le milieu reste quasiment nulle pendant une période de huit heures.

4. Protocole expérimental

Un protocole opératoire a été mis au point afin d'assurer une reproductibilité satisfaisante des résultats:

- L'ensemble de la verrerie est soigneusement rincé à l'eau bidistillée puis étuvée à 150°C pendant au moins 24 heures. L'eau, permutée sur colonnes échangeuses d'ions, est fraîchement distillée avant utilisation.
- Un volume d'environ 850 ml d'une solution de pH fixé est introduit dans le réacteur.
- Le piston est placé en début de course dans le corps du manchon cylindrique en laissant un faible volume mort entre sa base et la surface du liquide. Le robinet (8) est maintenu ouvert. Dans ces conditions, par l'intermédiaire de la canalisation centrale, le liquide est soumis à un balayage d'azote, d'une pureté de 99.995%, jusqu'à ce que l'oxymètre indique une valeur nulle. Le milieu est

alors ré-oxygéné par barbotage de dioxygène très pur de type N45 (99.995%) jusqu'à obtention de la concentration souhaitée.

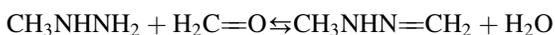
- Le piston central est ensuite abaissé jusqu'à un léger débordement de la solution par le robinet (8). On vérifie l'absence de toute bulle de gaz aux différentes interfaces.
- Lorsque l'équilibre thermique du milieu est réalisé et que la concentration en oxygène est stable, 2 ml d'une solution titrée de MMH obtenue par dilution d'un produit Aldrich titrant 98%, sont injectés. Un mouvement alternatif des pistons du réacteur et de la seringue assure sous agitation magnétique une parfaite homogénéisation du milieu réactionnel. en moins de 15 secondes.
- Les prélèvements s'effectuent via le tube capillaire après une purge par circulation d'environ 3 ml de solution.

5. Contrôle et dosage des réactifs

5.1. Dosage de la MMH

Compte tenu des très faibles concentrations des réactifs mises en jeu (environ 40 ppm), du caractère fortement alcalin des échantillons et d'une température d'injection élevée (250°C) susceptible d'augmenter la vitesse de la réaction, il n'était pas possible de doser la monométhylhydrazine par chromatographie en phase gazeuse. Une analyse spectrophotométrique U.V. semblait donc, à priori, la plus indiquée, mais la MMH n'absorbe pas dans l'Ultra-Violet. Une méthode spectrophotométrique par dérivation a donc été mise en oeuvre. Elle consiste à bloquer l'interaction MMH/O₂ et à former un chromophore.

Le dosage est basé sur la formation quantitative de la formaldéhyde monométhylhydrazone (FMMH) [11,12] par condensation de la MMH sur l'aldéhyde formique suivant la réaction réversible:



En milieu neutre et en présence d'un excès de formol ($[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{MMH}] \geq 30$), l'hydrazone formée est stable et présente une bande d'absorption dont le maximum se situe à une longueur d'onde de 229 nm. Le coefficient d'extinction molaire est de 6059 l mol⁻¹ cm⁻¹ [13]. Dans les conditions opératoires utilisées, la réaction de formation de la formaldéhyde monométhylhydrazone est rapide et totalement achevée au bout de 5 minutes. La concentration de la MMH ainsi déterminée et quasiment celle du milieu réactionnel au moment du prélèvement.

5.2. Contrôle et dosage de l'oxygène

5.2.1. Dosage de l'oxygène

Afin de suivre la concentration en oxygène dans le milieu liquide, un oxymètre OXI 325 LABO MODERNE a été utilisé. Il comprend une sonde à oxygène Cell OX 325 Labo

Moderne ($0.00 < [\text{O}_2] \text{ (mg l}^{-1}\text{)} < 90.0$) et une sonde thermique ($-5 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 50$) qui permet un contrôle in situ de la température du milieu réactionnel. La cellule de mesure se compose d'un système électrochimique (Anode Pb/Electrolyte/Cathode Au) séparé de la solution à analyser par une membrane perméable à l'oxygène. Le système d'électrodes est polarisé par une tension continue de 700 mV. Si l'on place cette cellule de mesure dans un milieu oxygéné, la différence des pressions partielles de l'oxygène aux interfaces de la membrane perturbe le processus de polarisation. Il en résulte un flux de courant qui est directement proportionnel à la concentration de l'oxygène dans la solution.

5.2.2. Contrôle de l'oxygène

La concentration du dioxygène dissous dans une phase liquide est limitée par sa pression de vapeur qui dépend de la composition et de la température du milieu solvant.

Dans nos conditions expérimentales, le système réactionnel est soumis à la pression atmosphérique, à une température fixée entre 25 et 45°C. Le comportement du dioxygène gazeux est donc toujours assimilable à celui d'un gaz parfait et son potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de sa pression partielle P_{O_2} .

$$\mu_{\text{O}_2}^v = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln P_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

où $\mu_{\text{O}_2}^0$ est le potentiel chimique normal de O₂ gazeux à la température T .

En solution aqueuse, la solubilité de l'oxygène peut être plus ou moins affectée par les autres solutés et nous avons successivement analysé le cas de l'eau pure et celui d'une solution alcaline.

Dans l'eau pure. Les concentrations des réactifs et des produits de la réaction restent très faibles et le potentiel chimique du dioxygène dissous est exprimable en fonction de la molarité $[\text{O}_2]$

$$\mu_{\text{O}_2}^1 = \mu_{\text{O}_2}^\phi + RT \ln [\text{O}_2], \quad (2)$$

où $\mu_{\text{O}_2}^\phi$ est le potentiel chimique normal de O₂ dissous à la température T .

Lorsque l'équilibre liquide-vapeur est réalisé, la concentration du dioxygène dissous est donné par la relation:

$$[\text{O}_2] = P_{\text{O}_2} \exp[(\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}_2}^\phi)/(RT)]. \quad (3)$$

Si l'on introduit la constante de Henry relative à l'eau pure k_{O_2} ,

$$k_{\text{O}_2} = \exp[(\mu_{\text{O}_2}^\phi - \mu_{\text{O}_2}^0)/(RT)], \quad (4)$$

la molarité du dioxygène dissous s'écrit simplement

$$[\text{O}_2] = P_{\text{O}_2}/k_{\text{O}_2}. \quad (5)$$

Afin de tester le dispositif expérimental et de contrôler le protocole opératoire, des mesures de solubilité de l'oxygène ont été effectuées en saturant de l'eau bidistillée par de l'oxygène pur ou de l'air reconstitué. Dans l'eau saturée d'air à 25°C, les concentrations en O₂ et N₂ sont respectivement égales à $25.8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (8.26 ppm) et $50.4 \times$

Table 1
Solubilité de l'oxygène dans l'eau: résultats expérimentaux et théoriques

Saturation (Fluide gazeux)	Sonde électrochimique		Valeurs calculées [O ₂] (mol l ⁻¹)
	[O ₂] (mg l ⁻¹)	[O ₂] (mol l ⁻¹)	
Air (25°C)	8.32	2.60×10^{-4}	2.58×10^{-4}
Air (50°C)	6.08	1.90×10^{-4}	1.98×10^{-4}
O ₂ (25°C)	39.5	12.3×10^{-4}	12.4×10^{-4}
O ₂ (50°C)	29.4	9.19×10^{-4}	9.40×10^{-4}

10^{-3} mol l⁻¹ (14 ppm). En conséquence un dégazage préalable de la solution sous une pression réduite dynamique de l'ordre de 10 kPa a été effectué pour désazoter le milieu avant réoxygénation.

Les résultats du calcul et de la mesure, regroupés dans le tableau, sont très concordants et valident la méthode d'analyse (Table 1).

En solution aqueuse à pH imposé. La solubilité de l'oxygène à 25°C a été mesurée dans des solutions normale (pH = 14) et décimale (pH = 12.89) de soude et à pH = 11 dans un milieu tamponné constitué de monohydrogénophosphate de sodium (50 ml à 0.05N) et de soude décimolaire (V = 4.1 ml).

Ces différents milieux ne peuvent plus être considérés comme des solutions diluées et la loi de Henry n'est donc plus applicable. Néanmoins, la proportion d'oxygène dissous reste faible et les relations (2) et (3) appliquées à chaque milieu solvant se vérifient. En effet, à l'instar de la constante de Henry, une constante de proportionnalité $\kappa_{O_2} = P_{O_2}/[O_2]$ est observée dans ces solutions alcalines. Les résultats obtenus, regroupés dans le Table 2 montrent que les constantes κ_{O_2} diffèrent sensiblement de la constante de Henry dans l'eau pure, mais restent du même ordre de grandeur.

6. Détermination de la stoechiométrie de la réaction

La stoechiométrie de la réaction a été déterminée à une température de 25°C avec un rapport [MMH]/[O₂] = 2 et à un pH égal à 12.89 (0.1 mol l⁻¹ de soude). Deux séries de mesures ont été effectuées.

A titre d'exemple, les Figs. 3 and 4 ainsi que le Table 3, présentent l'évolution, en fonction du temps, des concen-

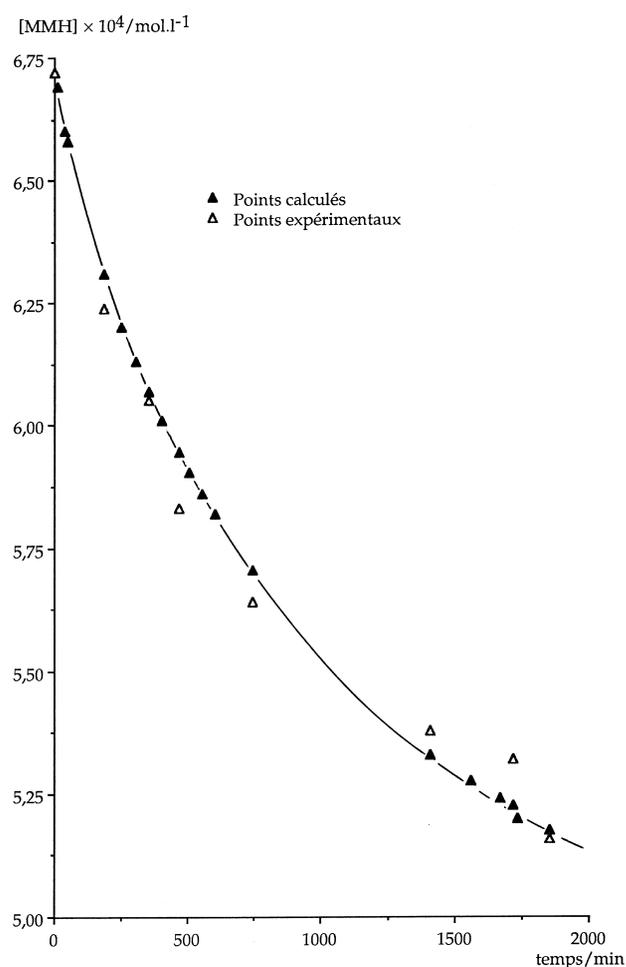


Fig. 3. Evolution de la concentration de MMH en fonction du temps ([MMH]₀ = 6.72×10^{-4} mol l⁻¹; [O₂]₀ = 3.19×10^{-4} mol l⁻¹; T = 25°C et pH = 12.89).

Table 2
Solubilité du dioxygène dans différents milieux, à 25°C sous une pression de O₂ de 1 bar et constantes de proportionnalité entre la pression partielle et la molarité de l'oxygène

pH	Milieu	$\kappa_{O_2} = P_{O_2}/[O_2]$ (J mol ⁻¹ × 10 ¹⁰)	[O ₂] mg l ⁻¹	[O ₂] mol l ⁻¹ × 10 ³
7	eau pure	8.24	39.5	1.23
11	Tampon Na ₂ HPO ₄ /NaOH	15.34	21.2	0.66
12.89	NaOH 0.1N	10.45	31.1	0.97
14	NaOH N	12.36	26.2	0.82

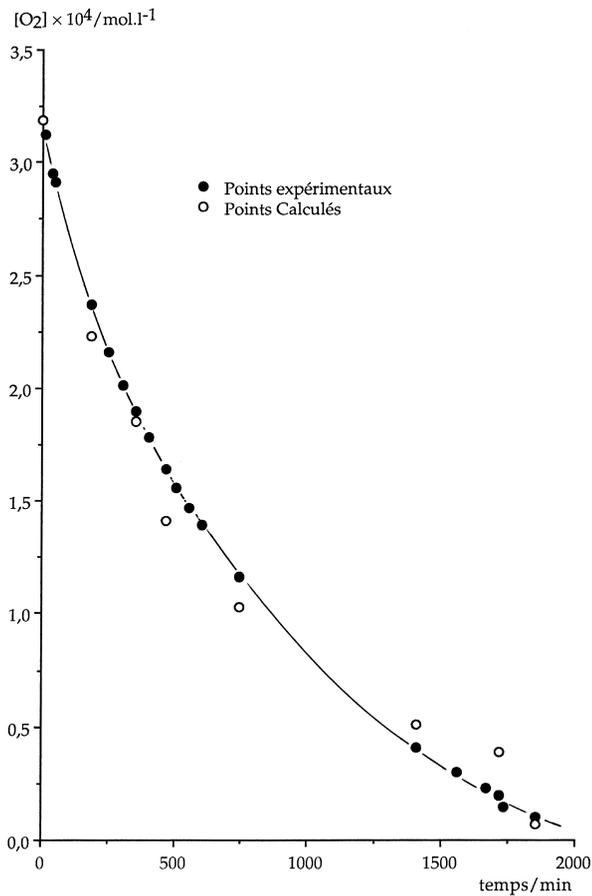


Fig. 4. Evolution de la concentration de O_2 en fonction du temps ($[MMH]_0 = 6.72 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[O_2]_0 = 3.19 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 12.89$).

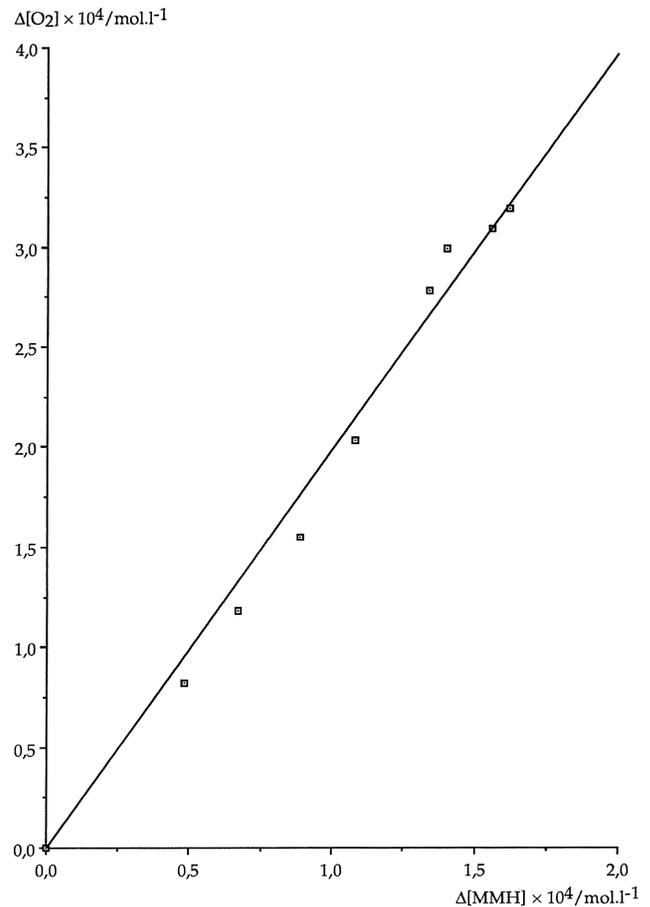


Fig. 5. Stoechiométrie de la réaction d'oxydation de la MMH par O_2 ($[MMH]_0 = 6.72 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[O_2]_0 = 3.19 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 12.89$).

Table 3

Evolution des concentrations de la MMH et du dioxygène en fonction du temps ($[MMH]_0 = 6.72 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[O_2]_0 = 3.19 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 12.89$)

temps (min)	$[MMH] \times 10^4$ (mol l^{-1})	$[O_2] \times 10^4$ (mol l^{-1})	$([MMH]_0 - [MMH]_t) \times 10^4$ (mol l^{-1})	$([O_2]_0 - [O_2]_t) \times 10^4$ (mol l^{-1})
0	6.72	3.19	0.00	0.00
10	6.69 ^a	3.12	0.04 ^a	0.07
40	6.60 ^a	2.95	0.12 ^a	0.24
50	6.58 ^a	2.91	0.14 ^a	0.28
185	6.24	2.37	0.48	0.82
250	6.20 ^a	2.16	0.52 ^a	1.03
305	6.13 ^a	2.01	0.59 ^a	1.18
350	6.05	1.90	0.67	1.29
400	6.01 ^a	1.78	0.71 ^a	1.41
465	5.83	1.64	0.89	1.55
505	5.95 ^a	1.56	0.82 ^a	1.63
555	5.86 ^a	1.47	0.86 ^a	1.72
600	5.82 ^a	1.39	0.90 ^a	1.80
740	5.64	1.16	1.08	2.03
1410	5.38	0.41	1.34	2.78
1560	5.28 ^a	0.30	1.45 ^a	2.89
1670	5.24 ^a	0.23	1.48 ^a	2.96
1720	5.32	0.20	1.40	2.99
1735	5.20 ^a	0.15	1.52 ^a	3.04
1855	5.16	0.10	1.56	3.09
2875	5.10	0.00	1.62	3.19

^a Valeurs calculées à partir de la relation (6).

trations en MMH et O₂ pour un mélange titrant initialement respectivement $6.72 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ et $3.19 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

La Fig. 5 présente la courbe $\Delta[\text{O}_2] = f(\Delta[\text{MMH}])$. C'est une droite de pente égale à 1.95 avec un coefficient de corrélation de 0,998. La stoechiométrie de la réaction est donc pratiquement égale à deux, ce qui correspond au bilan réactionnel suivant:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -2 \frac{d[\text{MMH}]}{dt} \quad (6)$$

Cette équation qui lie les concentrations des deux réactants permet le calcul de l'une d'entre elles à partir de l'autre. La cohérence des résultats obtenus, reportés dans le Table 3 et les Figs. 3 and 4, vérifie la stoechiométrie de la réaction.

7. Détermination des paramètres cinétiques

La vitesse d'oxydation de la méthylhydrazine par l'oxygène en solution alcaline s'exprime par la relation générale:

$$v = k[\text{O}_2]^\alpha [\text{MMH}]^\beta, \quad (7)$$

dans laquelle k représente la constante de vitesse, α et β les ordres partiels par rapport aux réactifs. Ils ont été déterminés par dégénérescence de l'ordre global dans les premiers instants de la réaction.

Pour déterminer α , l'étude a été réalisée à 25°C et pH = 12.9 en présence d'un excès de monométhylhydrazine. Cinq séries de mesures ont été effectuées correspondant à une concentration constante de $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en MMH et à des concentrations allant de 0.25 à $3 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ en O₂ (Table 4). Dans ces conditions, la vitesse de disparition de l'oxygène s'écrit:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \Psi[\text{O}_2]^\alpha, \quad (8)$$

avec $\Psi = 2k [\text{CH}_3\text{NHNH}_2]^\beta$. k étant défini par rapport à la disparition de la MMH.

En vue de préciser l'influence de la concentration en oxygène dès l'instant initial, une étude des pentes à l'origine des courbes $[\text{O}_2] = f(t)$ a été effectuée. En posant $v_0 = -(d[\text{O}_2]/dt)$ à $t = 0$, la relation précédente devient:

$$\text{Ln } v_0 = \text{Ln } \Psi + \alpha \text{Ln}[\text{O}_2]_0. \quad (9)$$

Table 4

Détermination des ordres partiels de la réaction d'oxydation de la monométhylhydrazine par l'oxygène (pH = 12.9; $T = 25^\circ\text{C}$)

$[\text{O}_2]_0 \times 10^4$ (mol l ⁻¹)	$[\text{MMH}]_0 \times 10^3$ (mol l ⁻¹)	$v_0 \times 10^6$	$t_{1/2}$ (min)
0.25	5.00	0.29	59
1.07	5.00	1.11	67
1.78	5.00	1.73	71
2.43	5.00	2.72	62
3.02	5.00	3.32	63

Table 5

Détermination des ordres partiels de la réaction d'oxydation de la monométhylhydrazine par l'oxygène (pH = 12.9; $T = 25^\circ\text{C}$)

$[\text{O}_2]_0 \times 10^4$ (mol l ⁻¹)	$[\text{MMH}]_0 \times 10^3$ (mol l ⁻¹)	$\Psi \times 10^3$
3.07	3.00	7.02
2.98	3.62	8.69
3.11	4.21	9.85
3.00	5.08	12.50
3.21	6.02	13.33

La variation de $\text{Ln } v_0$ en fonction de $\text{Ln}[\text{O}_2]_0$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } \Psi$ et de pente $\alpha = 1.01$ avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0.997$. Dès l'instant initial, la réaction est d'ordre partiel unité par rapport à l'oxygène. Elle le demeure par la suite comme le montre l'indépendance du temps de demi réaction ($t_{1/2}$) vis à vis de la concentration initiale en oxygène.

La valeur de b a été déterminée dans les mêmes conditions (pH = 12.9; $T = 25^\circ\text{C}$) pour une teneur en oxygène voisine de $3 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ et des concentrations en méthylhydrazine comprises entre 3×10^{-3} et $6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Table 5). La variation de $\text{Ln } \Psi$ en fonction de $\text{Ln}[\text{CH}_3\text{NHNH}_2]_0$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } 2k$ et de pente $\beta = 0.96$. La réaction est donc également du premier ordre par rapport à la monométhylhydrazine. Compte tenu de ces résultats l'équation cinétique s'écrit:

$$-\frac{d[\text{MMH}]}{dt} = k[\text{MMH}][\text{O}_2]. \quad (10)$$

Une exploitation classique des valeurs expérimentales du Table 3 a permis le calcul de la constante de vitesse : $k = 1.22 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ à 25°C et pH = 12.89.

8. Conclusion

Lorsque les mécanismes réactionnels dépendent de l'état physique des réactifs, les recherches fondamentales nécessaires à l'optimisation de certains procédés en continu de l'industrie chimique se heurtent à la difficulté de maintenir un système à l'état strictement liquide.

Ce problème général est illustré par le cas de l'action du dioxygène sur la monométhylhydrazine dont la tension de vapeur est importante. Dans des conditions expérimentales mal maîtrisées, la réaction est toujours effectuée en milieu diphasique liquide-gaz, ce qui ne permet pas de définir des lois cinétiques claires, ni même de bilans réactionnels reproductibles. Il était donc impératif d'étudier cette réaction en milieu strictement liquide.

Afin de permettre l'injection de l'hydrazine et les prélèvements nécessaires à son dosage, sans introduire de phase gazeuse dans le milieu réactionnel, une enceinte isotherme isobare à volume variable a été conçue. D'une capacité maximale de 850 ml, elle a été réalisée entièrement en verre Pyrex pour éviter les phénomènes de catalyse hétérogène. Son originalité réside en la présence d'un piston central,

construit sur plan, qui compense en volume les prélèvements effectués jusqu'à 140 ml.

Dans les échantillons prélevés, la MMH est immédiatement transformée, par un excès de méthanal, en formaldéhyde monométhylhydrazone, qui est dosée par spectrophotométrie UV. L'analyse de l'oxygène s'effectue in situ, en continu, à l'aide d'un oxymètre.

L'étude expérimentale a été conduite de façon systématique, en milieu réducteur (excès de MMH), à un pH égal à 12.89 (0.1M en soude). Dans ces conditions la stoechiométrie de la réaction a pu être établie: elle correspond à la combinaison de deux moles de dioxygène à une mole de méthylhydrazine. Par suite, les ordres réactionnels de la réaction d'oxydation ont été déterminés par rapport à chacun des réactifs: ils sont égaux à l'unité. Dans ces conditions, la constante de vitesse définie par rapport à la MMH a été calculée et est égale à $1.22 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

References

- [1] E.H. Vernot, J.D. Mc Ewen, D.L. Geiger, C.C. Haun, J. Am. Ind. Hyg. Assoc. (1967) 343–347.
- [2] E.J. Bowen, A.W. Birley, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 580.
- [3] J.M. Bellerly, Report PERME, Memo 92, BR 74110, 1980.
- [4] G.L. Loper, Proceedings of the Conference on Environmental Chemistry of Hydrazines, Paper 12, CEEDO, 1978.
- [5] D.A. Stone, Report, ESL-TR-79-10, 1979, 44 pp.
- [6] G.L. Loper, CEEDO-TR-78-14, Paper 12, 1978.
- [7] R.A. Saunders, J.T. Larkins, U.S. NTIS, AD Rep, AD-A027966, 1976, 25 pp.
- [8] H.H. Sisler, Report, Order No. AD-A079985, 1979, 99 pp.
- [9] H. Delalu, A. Marchand, J. Chim. Phys. 81 (3) (1984).
- [10] J. Molinet, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Lyon, No. 97-98, 1997.
- [11] H.M. Abdou, T. Medwick, L.C. Bailey, Anal. Chem. Acta (1977) 93, 221.
- [12] B.V. Ioffe, V.S. Stropski, Z.I. Sergeeva, Z.I.Z.H. Org. Kim 46 (1968) 957.
- [13] H. Delalu, Thèse de doctorat d'état, Lyon, No.77-29, 1977.