



ELSEVIER

Thermochimica Acta 325 (1999) 47–57

thermochimica
acta

Etude cinétique de l'oxydation de la monométhyldiazine par le dioxygène dissous en milieu strictement monophasique

J. Molinet, A. Marchand, H. Delalu, J.J. Counieux*

*Université Claude Bernard, Laboratoire d'Energétique et Synthèse Inorganique ESA CNRS 5079,
43, bd du 11 Novembre 1918, Bât 731, 3^{ème} étage, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

Received 27 January 1998; accepted 28 September 1998

Abstract

La cinétique de la réaction d'oxydation de la monométhyldiazine par le dioxygène a été étudiée en milieu réducteur (excès de MMH) en fonction des concentrations ($[O_2] \leq 4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $[MMH] \leq 6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), du pH (11 à 14) et de la température (25 à 45°C). Les mesures ont été effectuées en milieu strictement monophasique grâce à la réalisation d'un réacteur original, isotherme isobare, à volume variable. La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs. Les ordres réactionnels et la stoechiométrie sont indépendants du pH et, dans l'intervalle étudié, la variation de la constante de vitesse n'est pas suffisamment importante pour être interprétée en terme de catalyse acido-basique. Le produit majeur de la réaction est le méthanol; aucun composé comportant de groupement chromophore n'est observé. Un modèle réactionnel permettant d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés est proposé. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Summary

Kinetic study of the monomethylhydrazine oxidation by dissolved oxygen in strictly monophasic medium.

The kinetics of the monomethylhydrazine oxidation by dioxygen has been investigated in a reducing medium (excess of MMH) as a function of the oxidizer ($[O_2] \leq 4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) and the reducer concentration ($[MMH] \leq 6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), of the pH (11–14) and the temperature (25–45°C).

The experiments have been carried out in a strictly monophasic medium that has involved the realization of an isobar isotherm reactor based on a variable volume vessel obtained through a compensating piston system.

In the pH range studied, the order and the stoichiometry of the reaction were showed to be unchanged and the rate constant evolution is too small to be interpreted in terms of acido-basic catalysis. The major product of the reaction is methanol; no compound carrying chromophoric groups has been observed. The elaborate reactional scheme allowed us to explain all the observed phenomena relative to the concentrations evolution, identified species and pH influence.

2. Introduction

La monométhyldiazine, ou MMH, est un composé liquide qui est utilisé pour la propulsion dans l'industrie aérospatiale, en raison de ses propriétés hypergoliques. Cependant son oxydabilité pose des problèmes de sécurité, depuis sa synthèse jusqu'à son

*Corresponding author. Tél.: +4-72-44-83-28; Fax: +4-72-43-12-91; e-mail: j.molinet@univ-lyon1.fr

utilisation, au cours des phases de transfert et de stockage.

L'action du dioxygène sur la MMH, comme sur la diméthylhydrazine asymétrique, a fait l'objet de nombreuses études antérieures. L'analyse bibliographique révèle le caractère fortement empirique de ces travaux qui ne permettent pas une représentation cohérente des phénomènes. En particulier, l'exploitation des mesures effectuées en milieu diphasique (liquide-vapeur) est difficile en raison de la superposition des mécanismes réactionnels propres à chaque phase.

Afin d'obtenir des données significatives, il est nécessaire de respecter des conditions expérimentales précises et un protocole opératoire rigoureux. Dans cette optique, nous avons entrepris l'étude de l'oxydation de la MMH par le dioxygène en milieux strictement monophasiques gazeux [1] ou liquide. En phase liquide, la définition de l'instant initial et le suivi de la réaction impliquent des opérations délicates telles que l'introduction des réactifs et le prélèvement d'échantillons.

Afin de maintenir en permanence la monophasicité du système, une enceinte réactionnelle isotherme, isobare, à volume variable a été conçue, réalisée et mise au point.

3. Etude bibliographique de l'oxydation de la monométhylhydrazine

L'oxydation des hydrazines a fait l'objet de nombreuses études en vue de caractériser leur réactivité vis à vis des conditions atmosphériques, d'identifier les produits formés et de déterminer les vitesses réactionnelles. Ces travaux ont surtout été développés en phase gazeuse dans le cas de l'hydrazine, N_2H_4 , et de la diméthylhydrazine dissymétrique ou UDMH ($(CH_3)_2NHNH_2$). En ce qui concerne la MMH, les recherches ont été menées dans des conditions opératoires diverses avec des objectifs variés. Afin de situer notre étude expérimentale, signalons les travaux les plus proches:

– Vernot et al [2] puis Stone [3] ont étudié l'influence de la surface du réacteur sur la cinétique de réaction des réactifs gazeux. Ils concluent ensemble à un processus hétérogène mais leurs résultats cinétiques sont discordants.

Une analyse de leurs conditions opératoires révèle que les mesures ont été effectuées tantôt en vapeur sèche, tantôt en vapeur humide.

– Sisler a analysé l'action du dioxygène gazeux sur la MMH liquide pure [4] et en solution en milieu organique ($(C_2H_5)_2O$) [5]. L'analyse des produits formés au cours du temps ne lui permet pas de déterminer la cinétique de la réaction mais il met en évidence la formation d'eau, de méthanol, d'azote, de méthane et du dimère de la formaldéhyde monométhylhydrazone $(CH_2=N-NH-CH_3)_2$.

– Pack, Sikka et Kelly [6] ont établi l'effet catalytique des ions Cu^{2+} . Ils ont étudié l'action des réactifs en solution aqueuse en fonction du pH et de la molarité des ions cuivriques, et déterminé les paramètres cinétiques de la réaction. Néanmoins, ni le dispositif expérimental, ni les conditions opératoires ne sont décrits et un apport d'oxygène atmosphérique n'est pas à exclure.

L'analyse de ces différents travaux montre que l'oxydation de la MMH par l'oxygène dépend fortement des conditions expérimentales: nature du milieu réactionnel, influence de la surface du réacteur... En conséquence, les résultats n'ont pas de portée générale et ne sont pas quantifiés par des lois de vitesse clairement définies. En revanche, la cinétique d'oxydation de l'UDMH [7] en solution aqueuse a été établie en réalisant expérimentalement les conditions d'un processus homogène.

4. Techniques expérimentales

4.1. Réactifs utilisés

- La monométhylhydrazine: Aldrich. Taux de pureté 98%.
- l'hydroxyde de sodium: Prolabo RP Normapur pour analyse à 98% minimum sous forme de pastilles.
- l'acide chlorhydrique: Prolabo solutions titrées normadoses.
- le formaldéhyde: Prolabo RP Normapur pour analyse. Solution aqueuse titrant au minimum 38%, stabilisée avec 10% de méthanol.
- le monohydrogénophosphate de sodium: Rectapur PROLABO minimum 99%.
- le dihydrogénophosphate de potassium: Normapur PROLABO RP 99.5%.

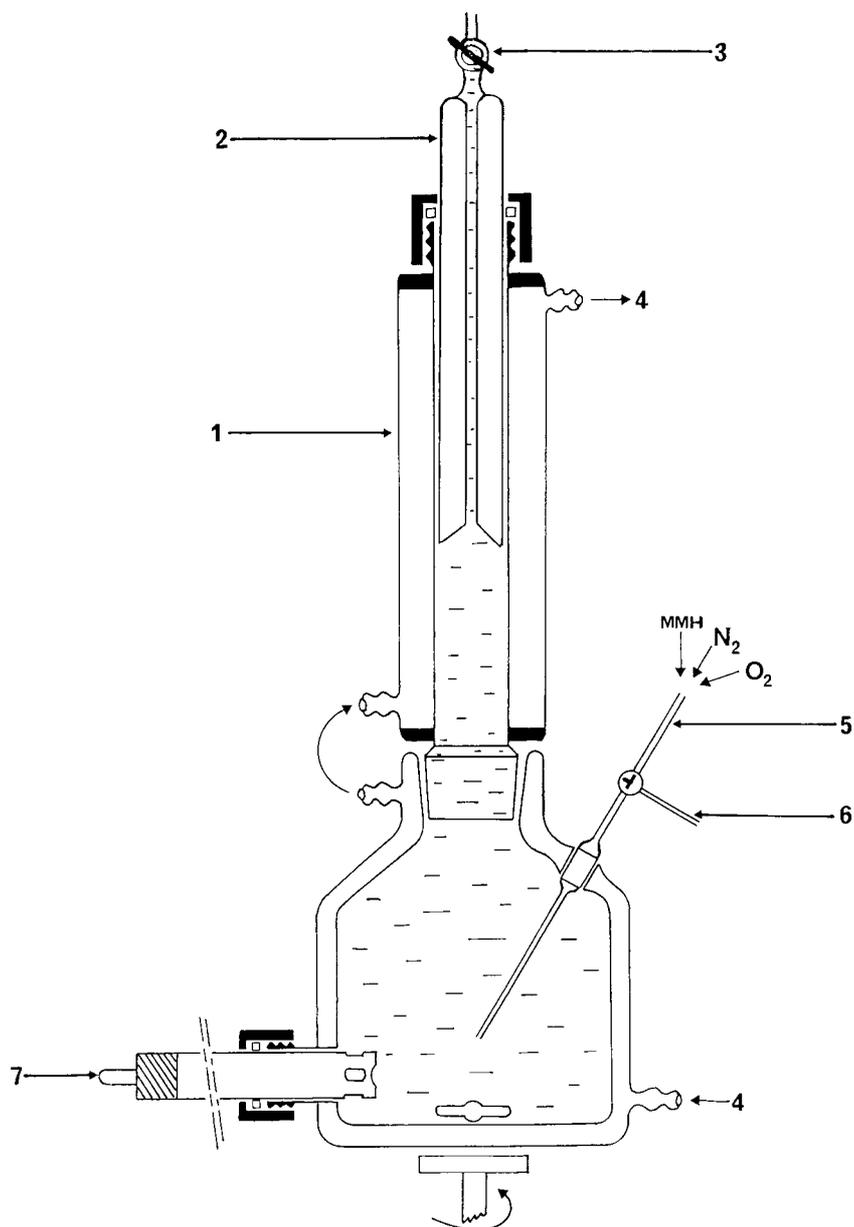


Fig. 1. Enceinte réactionnelle d'oxydation de la monométhylhydrazine en phase liquide.

- Azote C et dioxygène N45: Air liquide. Teneur volumique supérieure à 99.995%

4.2. Dispositif expérimental

L'enceinte réactionnelle, décrite dans la Fig. 1, a été conçue de façon à permettre l'injection de la mono-

méthylhydrazine et les prélèvements nécessaires à son dosage, sans introduire de phase gazeuse dans le milieu [1].

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 manchon cylindrique

thermostaté (1), à l'intérieur duquel coulisse un piston adiabatique (2). Les surfaces en contact du couple manchon-piston ont été soigneusement rodées. Ce système, construit sur plan, autorise une variation de volume allant jusqu'à 140 ml.

Un tube capillaire associé à un robinet 3 voies en Téflon permet la désoxygénation et la ré-oxygénation du milieu par barbotage d'azote ou d'oxygène. Une canalisation ascendante coaxiale de faible diamètre (5 mm), équipée d'un robinet (3) à son extrémité supérieure, assure l'évacuation d'éventuelles bulles de gaz en début de manipulation. La totalité de l'enceinte réactionnelle est maintenue à température constante au moyen d'un thermostat à circulation LAUDA K2R (4). L'étanchéité de l'ensemble du dispositif vis à vis de l'atmosphère a été vérifiée.

4.3. Protocole opératoire

L'injection de 2 ml d'une solution titrée de monométhylhydrazine s'effectue via le capillaire (5), à l'aide d'une seringue entièrement en verre Pyrex dont le piston fonctionne en opposition avec celui du réacteur et maintient ainsi constant le volume du milieu réactionnel. Un mouvement alternatif des deux pistons assure une parfaite homogénéité de la solution. Les prélèvements nécessaires au dosage de la MMH, en cours de réaction, s'effectuent via le capillaire (6), par un abaissement progressif du piston du réacteur.

4.4. Dosage des réactifs

Etant donné que la MMH n'absorbe pas en Ultra-Violet et que de très faibles concentrations des réactifs sont mises en jeu (environ 40 ppm), un dosage spectrophotométrique U.V. par dérivation a été mis en oeuvre. Il consiste à bloquer l'interaction MMH/O₂ et à former un chromophore, la formaldéhyde monométhylhydrazone ou FMMH (CH₃NHN=CH₂) [8,9], par condensation de la monométhylhydrazine avec le méthanal en large excès ([CH₂O]/[MMH] ≥ 30).

Le dosage de l'oxygène s'effectue en continu grâce à un oxymètre (7) OXI 325 LABO MODERNE. Il comprend une sonde à oxygène Cell OX 325 Labo Moderne (0.00 < [O₂] (mg l⁻¹) < 90.0) et une sonde thermique (-5 < T(°C) < 50) qui permet de contrôler in situ la température du milieu réactionnel.

4.5. Analyse des produits finaux: technique Headspace

Afin d'identifier les produits de la réaction, nous avons fait appel à la technique "Espace de tête" plus connue sous le nom de "Headspace" [10]. Elle permet une analyse indirecte du mélange réactionnel liquide à partir de la phase vapeur lorsque l'équilibre thermodynamique entre les deux milieux est atteint.

Une procédure de prélèvement spécifique a été mise au point en raison de la nécessité absolue de conserver dans la prise d'essai tous les volatils ainsi que les gaz dissous générés par la réaction. Pour cela une enceinte spécialement adaptée a été conçue au laboratoire. Elle a été dimensionnée de manière à ce que son volume soit le plus élevé possible sans être supérieur à celui du piston. Cette précaution évite une dépression et éventuellement un appel d'air lorsque le piston du réacteur arrive en bout de course. Elle est composée de deux robinets Rotafllo à pointeau étanches au vide et d'un septum en élastomère à travers lequel s'effectue le prélèvement. L'un des robinets est relié au capillaire du réacteur, le second à la pompe à vide. Afin de pallier toute entrée d'oxygène, le liquide réactionnel est introduit, dans un premier temps, jusqu'à la vanne avec un très léger débordement. Un vide primaire préalable suffit pour vaporiser cet excès. Le transfert du fluide réactionnel est ensuite amorcé dès que le vide est établi dans l'enceinte. L'enceinte "Headspace" et la seringue à gaz sont alors placées dans une étuve à 60°C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, un volume de 0.5 ml de la phase vapeur est prélevé et analysé par chromatographie en phase gazeuse (Appareil Hewlett Packard 6890A).

L'analyse a été réalisée avec une colonne PORA-PLOT Q (25 m; Ø=0.32 mm; e=10 µm) qui permet de séparer les gaz permanents ainsi que les composés polaires et non polaires. Afin d'obtenir une résolution optimale des signaux, les conditions chromatographiques retenues sont les suivantes:

- gaz vecteur: hélium
- température de l'injecteur: 250°C
- température des détecteurs: 250°C
- make-up: FID: 45 ml min⁻¹

Les analyses ont été réalisées à pression constante et la programmation en température de la colonne est la suivante: température initiale=40°C, échauffement de

5°C min⁻¹ jusqu'à 100°C puis de 10°C min⁻¹ jusqu'à 200°C. Cette température finale est maintenue pendant 2 min. Le mode d'injection utilisé est de type "Splitless" compte tenu de la très faible concentration des produits de la réaction.

5. Etude cinétique

Compte tenu de la très faible solubilité du dioxygène dans l'eau, la cinétique de la réaction d'oxydation de la monométhylhydrazine par l'oxygène dissous a été étudiée en milieu réducteur (excès de MMH), en fonction des concentrations des réactifs, de la température (25 à 45°C) et du pH (11 à 14).

5.1. Détermination de la stoechiométrie de la réaction

La stoechiométrie de la réaction a été déterminée à une température de 25°C avec un rapport initial $[MMH]_0/[O_2]_0=2$ et à un pH égal à 12.9 (0.1 mol l⁻¹ de soude). Deux séries de mesures ont été effectuées. A titre d'exemple, les Figs. 2 and 3, ainsi que le Tableau 1, présentent en fonction du temps l'évolution des concentrations des réactifs pour un mélange titrant initialement 7.04×10^{-4} mol l⁻¹ en MMH et 3.25×10^{-4} mol l⁻¹ en O₂.

L'évolution corrélatrice des variations de concentration des réactifs $\Delta[MMH]=f(\Delta[O_2])$ est une droite de

pende égale à 0.48 avec un coefficient de corrélation $r^2=0.997$. La stoechiométrie de la réaction est donc pratiquement égale à deux, ce qui correspond à la relation cinétique:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = -2 \frac{d[MMH]}{dt} \quad (1)$$

5.2. Détermination des paramètres cinétiques

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

$$v = k[O_2]^\alpha [MMH]^\beta \quad (2)$$

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 5×10^{-3} mol l⁻¹ en MMH et à des concentrations allant de 0.25 à 3×10^{-4} mol l⁻¹ en O₂ (Tableau 2). Dans ces conditions, la vitesse de disparition de l'oxygène s'écrit:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \psi [O_2]^\alpha \quad (3)$$

Tableau 1

Evolution des concentrations de la MMH et du dioxygène en fonction du temps ($[MMH]_0=7.04 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹; $[O_2]_0=3.25 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹; $T=25^\circ\text{C}$ et pH 12.9)

Temps/(min)	$[MMH] \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$	$[O_2] \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$	$([MMH]_0 - [MMH]_t) \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$	$([O_2]_0 - [O_2]_t) \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$
0	7.04	3.25	0.00	0.00
7		3.23		
20		3.16		
40	6.96	3.08	0.08	0.17
70		2.94		
100		2.82		
130	6.78	2.71	0.26	0.54
300		2.22		
365		2.06		
445	6.36	1.93	0.68	1.32
505		1.82		
600		1.65		
725	6.04	1.46	1.00	1.79
1540	5.74	0.51	1.30	2.74

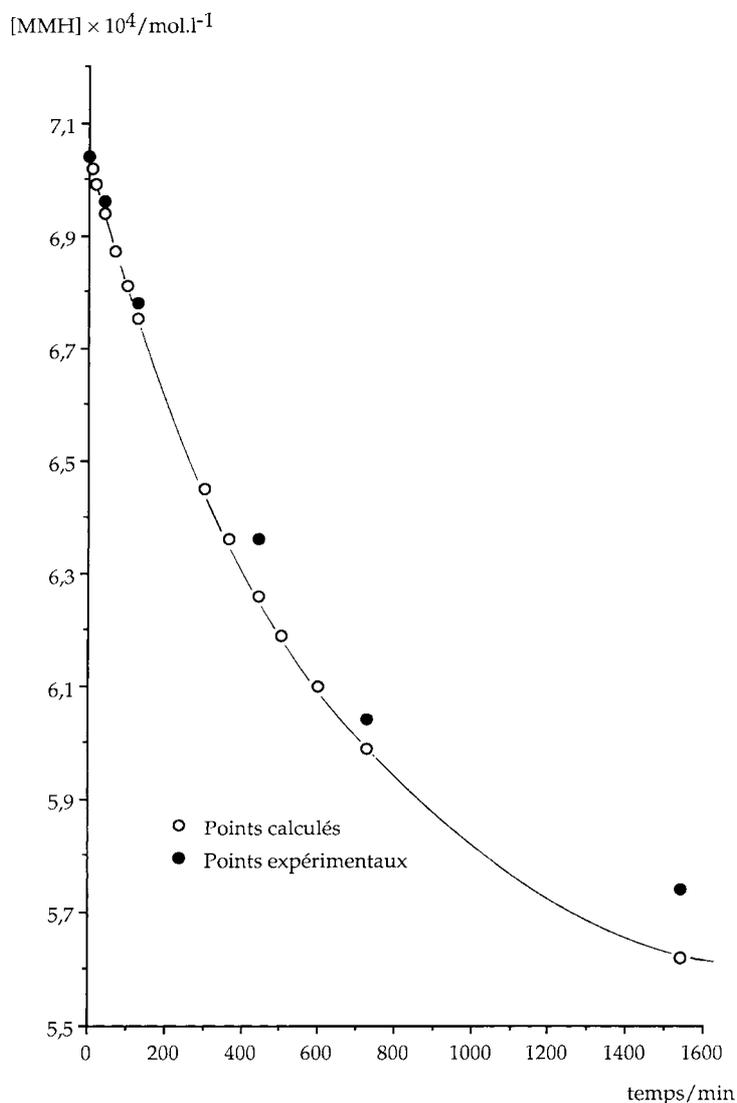


Fig. 2. Evolution de la concentration de MMH en fonction du temps ($[\text{MMH}]_0 = 7.04 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{O}_2]_0 = 3.25 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et pH 12.9).

Tableau 2

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

$[\text{O}_2]_0 \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$	$[\text{MMH}]_0 \times 10^3 / (\text{mol l}^{-1})$	$\nu_0 \times 10^6$	$t_{1/2} / (\text{min})$
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

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 $\nu_0 = -d[\text{O}_2]/dt$ à $t=0$, la relation précédente devient:

$$\text{Ln} \nu_0 = \text{Ln} \Psi + \alpha \text{Ln} [\text{O}_2]_0 \quad (4)$$

La variation de $\text{Ln} \nu_0$ en fonction de $\text{Ln} [\text{O}_2]_0$ est une

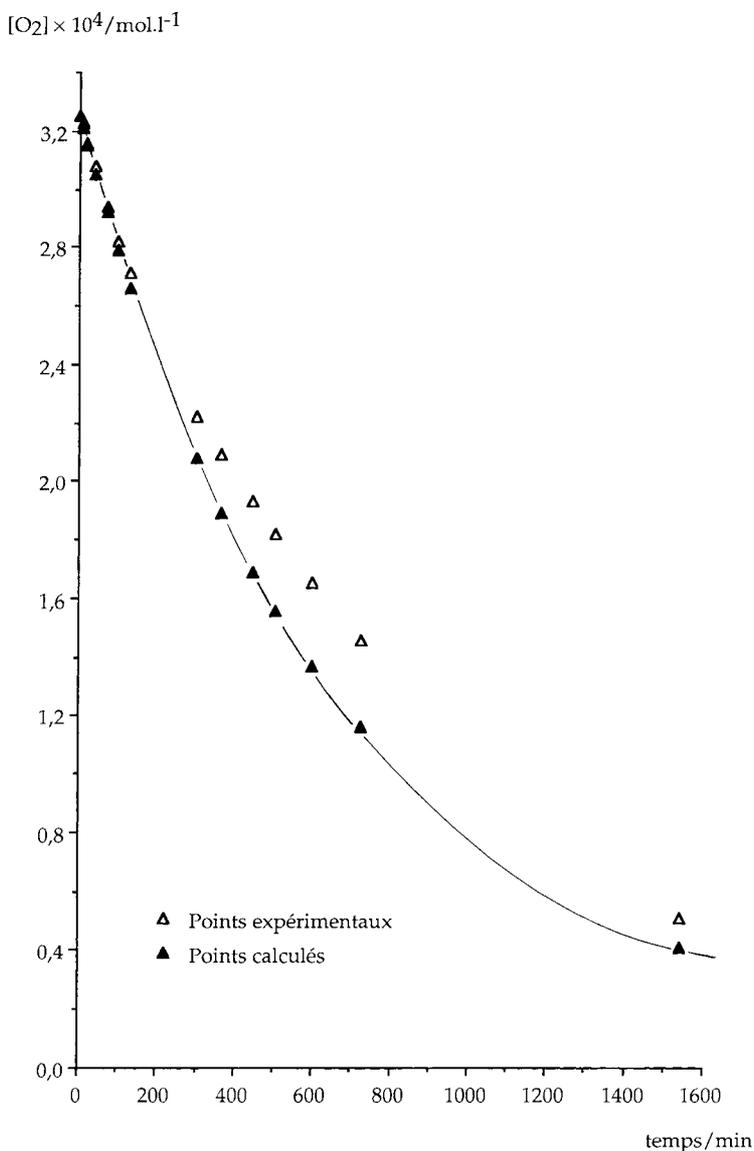


Fig. 3. Evolution de la concentration de O_2 en fonction du temps ($[MMH]_0 = 7.04 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[O_2]_0 = 3.25 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et pH 12.9).

droite (Fig. 4) 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 β 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 $6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Tableau 3). 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

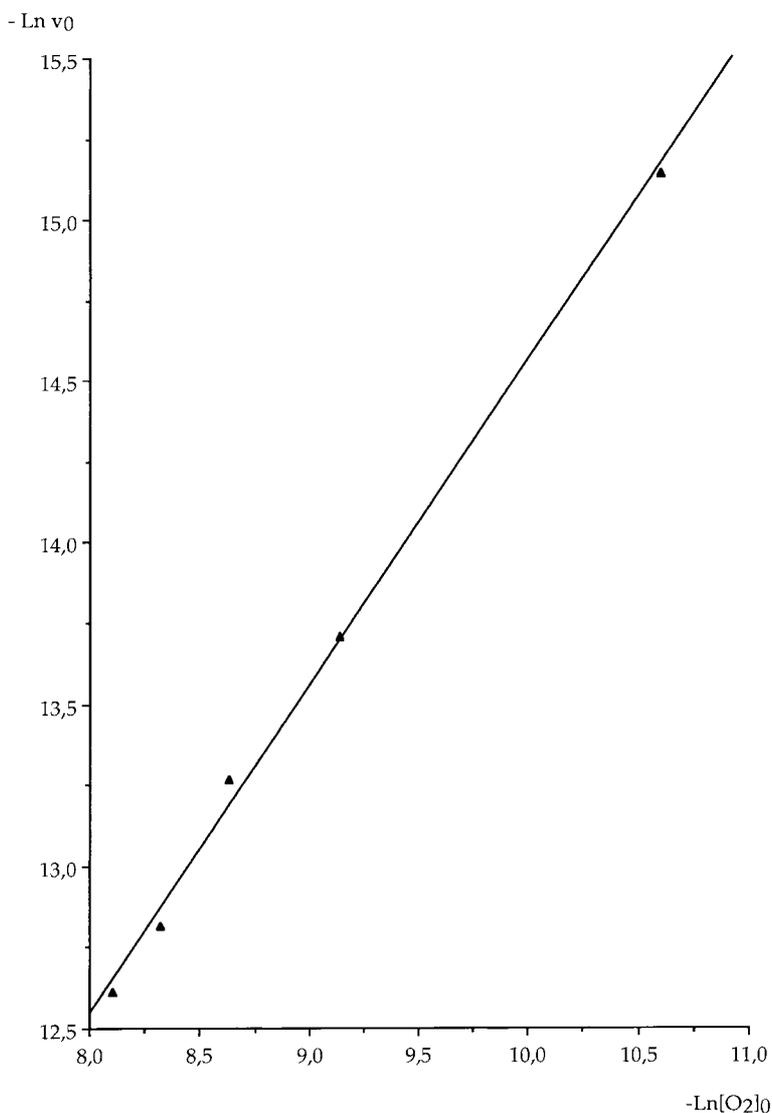


Fig. 4. Détermination des ordres partiels de la réaction d'oxydation de la monométhylhydrazine par l'oxygène (pH 12.9; $T=25^{\circ}\text{C}$).

Tableau 3

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

$[\text{O}_2]_0 \times 10^4 / (\text{mol l}^{-1})$	$[\text{MMH}]_0 \times 10^3 / (\text{mol l}^{-1})$	$\psi \times 10^3$
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

réaction est donc également du premier ordre par rapport à la monométhylhydrazine.

Compte tenu de ces résultats l'équation cinétique s'écrit:

$$-\frac{d[\text{MMH}]}{dt} = k[\text{MMH}][\text{O}_2] \quad (5)$$

En désignant respectivement par a et b les concentrations initiales de la MMH et de l'oxydant, et x la quantité de méthylhydrazine ayant réagi sur O_2 , on

peut écrire:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x) \quad (6)$$

avec $a-x=[\text{MMH}]$ et $b-2x=[\text{O}_2]$. Après intégration de la relation 6, on obtient la relation suivante:

$$kt = \frac{1}{(b-2a)} \text{Ln} \left[\frac{(b-2x)a}{(a-x)b} \right] \quad (7)$$

La constante k a été déterminée à partir du graphe $G=f(t)$, G étant défini par le produit $k t$:

A 25°C et $\text{pH}=12.9$, la constante de vitesse relative à la MMH s'écrit alors:

$$k = -\frac{d[\text{MMH}]}{[dt]} \frac{1}{[\text{O}_2][\text{MMH}]} = 1.11 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (8)$$

Connaissant la valeur de k , nous pouvons à partir de la relation (7) calculer la valeur de x en fonction du temps et ainsi déterminer les concentrations des réactants à tout instant de la réaction, quelle que soient les conditions initiales. Les Fig. 2 et Fig. 3 montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et l'application de cette relation.

5.3. Variation de la constante de vitesse en fonction du pH

Pour cette étude, les cinétiques ont été étudiées à $T=25^\circ\text{C}$ pour des concentrations initiales comprises entre $8.87 < [\text{MMH}] \times 10^4 \text{ mol l}^{-1} < 9.97$ et $3.22 < [\text{O}_2] \times 10^4 \text{ mol l}^{-1} < 3.53$. Les solutions de $\text{pH} 12.9, 13.5$ et 14.0 , ont été obtenues par addition de soude. Celles de $\text{pH} 11.0$ et 12.0 , ont été confectionnées en utilisant une solution tampon constituée de monohydrogénophosphate de sodium (50 ml à 0.05 N) et d'un volume convenable de soude décimolaire ($V=26.9$ ml pour $\text{pH}=12.0$ et $V=4.1$ ml pour $\text{pH}=11.0$). Le Tableau 4 donne les valeurs de la constante de vitesse pour les différentes valeurs de pH étudiées.

Dans cet intervalle de pH , la stoechiométrie et les lois de vitesse restent inchangées et les variations de la constante de vitesse ne sont pas suffisamment sensibles pour être interprétées en terme de catalyse acido-basique. Les écarts observés sont probablement liés aux modifications de la nature du milieu et en particulier de sa force ionique.

Tableau 4

Réaction d'oxydation de la MMH par l'oxygène. Influence du pH à $T=25^\circ\text{C}$

pH	$[\text{O}_2]_0 \times 10^4 /$ (mol l ⁻¹)	$[\text{MMH}]_0 \times 10^4 /$ (mol l ⁻¹)	$k / (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$
14.0	3.53	9.76	1.34 1.44 1.65
13.5	3.34	8.87	0.55 0.62 0.60
12.9	3.19	6.72	1.11
12.0	3.22	9.97	0.89 0.85
11.0	3.51	9.54	2.44 2.71

5.4. Variation de la constante de vitesse avec la température

Les constantes de vitesse ont été mesurées à $\text{pH}=12.9$ entre 25°C et 45°C pour des concentrations en O_2 et CH_3NHNH_2 respectivement égales à 3×10^{-4} et $6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.

La variation de k en fonction de la température est conforme à la loi d'Arrhénius. La courbe $\text{Ln}k=f(1/T)$ est une droite de pente $-E/R$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}A$. E et A représentent respectivement l'énergie et le facteur d'activation de la réaction avec les valeurs numériques suivantes:

$$E = 42.5 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$A = 3.22 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Tableau 5

Evolution de la constante de vitesse d'oxydation de la MMH par O_2 en fonction de la température ($\text{pH} 12.9$)

$T / (\text{K})$	$k / (\text{l/mol mn})$
298.0	1.11
303.0	1.49
307.4	1.77
313.0	2.62
317.4	3.43

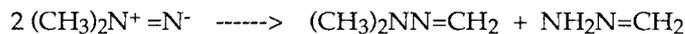
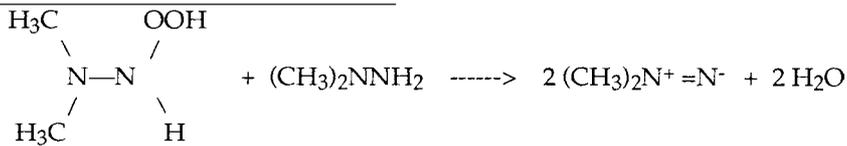
6. Analyse des produits de la réaction

L'analyse du milieu réactionnel s'est avérée difficile. En effet, en raison des faibles quantités de réactifs mises en jeu et de la forte alcalinité des échantillons, une analyse directe par chromatographie en phase gazeuse était délicate. D'autre part, l'extraction par un solvant suivie d'une concentration n'améliore pas les résultats, en raison du faible caractère organique des réactifs mis en jeu.

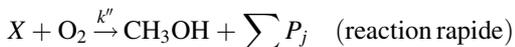
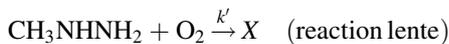
Contrairement à l'oxydation de l'hydrazine diméthylée dissymétrique (UDMH) par l'oxygène [7] où le produit majeur présente une forte absorption dans l'UV, l'oxydation de la MMH n'engendre pas de molécules comportant un groupe chromophore.

Pour résoudre ce problème d'identification, nous avons utilisé la technique "Headspace". Le chromatogramme obtenu fait apparaître deux pics majeurs: un dans la première minute de l'analyse correspondant au signal de l'eau et l'autre à un temps de rétention voisin de 4 min. Il a été identifié comme étant du méthanol.

7. Interprétation mécanistique

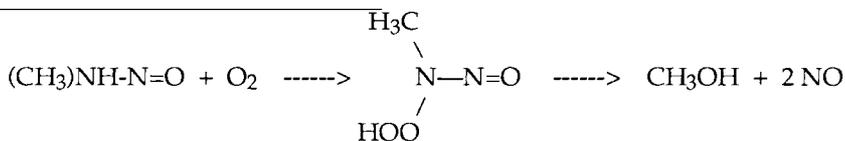


L'ordre global étant différent de la molécularité, la réaction MMH/O₂ apparaît comme la succession de deux étapes élémentaires dont l'une impose sa vitesse et constitue l'étape limitante:



où X est un intermédiaire réactionnel.

En effet, en appliquant à X l'état stationnaire de Bodenstein

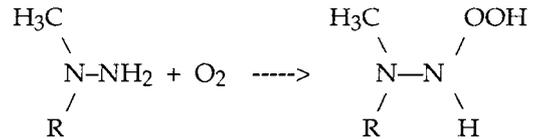


$$\frac{dX}{dt} = k'[\text{O}_2][\text{MMH}] - k''[\text{O}_2][X] = 0$$

le système se réduit à une interaction globale d'ordre 2:

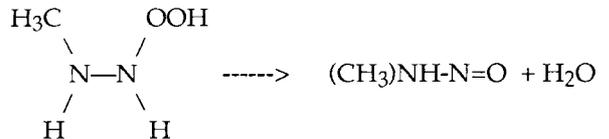
$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2k'[\text{O}_2][\text{MMH}] \text{ avec } k = k'$$

Par analogie aux phénomènes observés avec l'UDMH, nous pouvons supposer que le premier acte élémentaire correspond à la formation d'un peroxyde d'hydrazine [7].

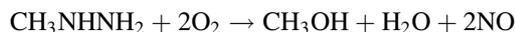


- si l'atome d'azote est diméthylé (R=CH₃), le peroxyde stabilisé réagit instantanément avec une seconde molécule d'UDMH pour conduire transitoirement à un aminonitrène (diméthyl diazène) puis à la formation de la formaldéhyde diméthylhydrazone [11,12]:

- si l'azote est monométhylé (R=H), la labilité de l'atome vicinal offre un second site oxydable. Dans ces conditions nous pouvons proposer la chaîne réactionnelle instantanée suivante:



soit le bilan:



Les réactions ci-dessus traduisent correctement les phénomènes, à savoir la molécularité, la cinétique et l'absence de chromophore de type "hydrazone" ou "tétrazène".

8. Conclusion

La cinétique de l'oxydation de la monométhylhydrazine par le dioxygène dissous en solution aqueuse a été étudiée en milieu réducteur (excès de MMH), en fonction des concentrations, du pH et de la température.

L'exploitation des résultats expérimentaux montre que la stoechiométrie et les lois de vitesse sont respectées quasiment jusqu'au terme de la réaction. Contrairement à la bibliographie, on n'observe ni brisure dans les courbes cinétiques ni d'ordre réactionnel qui varie avec l'avancement de la réaction.

Le dispositif expérimental original réalisé et le protocole opératoire mis en point, ont donc permis d'isoler les phénomènes propres à la phase liquide.

Comme dans le cas de la diméthylhydrazine dissymétrique, les ordres partiels sont égaux à l'unité, mais la stoechiométrie de la réaction est inversée: la réaction d'oxydation associe globalement deux molécules de dioxygène à une molécule de monométhylhydrazine. A pH=12.9 et T=25°C, la vitesse est 4.5 fois plus rapide que celle de l'UDMH:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{MMH}]}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \\ &= k[\text{O}_2][\text{MMH}] \text{ avec } k = 1.11 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

La moindre oxydabilité de l'UDMH est cohérente avec le double effet électrodonneur des groupes méthyle qui dépolarisent les liaisons N-H.

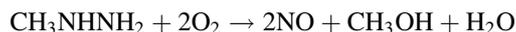
Les ordres réactionnels et la stoechiométrie sont indépendants du pH. Les variations de la constante de vitesse avec le pH ne sont pas suffisamment importantes pour être interprétées en termes de catalyse acido-basique. L'augmentation de la vitesse de réaction avec la température est conforme à la loi d'Ar-

rhénus avec les paramètres d'activation suivants:

$$E = 42.5 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$A = 2.22 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

L'identification des produits est difficile en raison des très faibles teneurs en oxygène dissous dans l'eau. Cependant l'absence de groupes chromophores de type tétrazène ou hydrazone, la présence de méthanol comme produit majeur et la stoechiométrie déterminée, nous ont conduits à proposer le bilan réactionnel suivant:



L'ordre global étant différent de la molécularité, la réaction apparaît comme la succession de deux étapes élémentaires dont la première, limitante, pourrait correspondre à la formation d'un peroxyde d'hydrazine. Contrairement à l'UDMH, la présence d'un second site oxydable activé par le pont peroxyde expliquerait ainsi sa non transformation en hydrazone ou en tétrazène.

References

- [1] J. Molinet Thèse de doctorat d'état, Lyon No. 98-97 (1997).
- [2] E.H. Vernot, J.D. Mc Ewen, D.L. Geiger, C.C. Haun, J. Am. Ind. Hyg. Assoc. (1967) 343–347.
- [3] D. Stone: Report; ESL-TR-79-10, 44PP (1979).
- [4] H. Sisler, Harry : Report; Order No. AD-AO79985, 99PP (1979).
- [5] H. Sisler, Harry, A. Mathur, Milap: Report, AFOSR-TR-81-0769, Order No. AD-A108369, 8PP (1981).
- [6] S. Banerjee, E.J. Pack Jr., H. Sikka, C.M. Kelly, Chemosphere 13(4) (1984) 549–559.
- [7] H. Delalu, A. Marchand, J. Chem. Phys., 81(3) (1984).
- [8] H.M. Abdou, T. Medwick, L.C. Bailey, Anal. Chem. Acta 93 (1977) 221.
- [9] B.V. Ioffe, V.S. Stropsky, Z.I. Sergeeva, Z.I.Z.H. Org. Kim 4 (1968) 957.
- [10] J. Tranchant. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Masson. Paris. 4^{ème} édition.
- [11] W.H. Urry, A.L. Olsen, E.M. Bens, H.W. Kruse, C. Ikoku, Z. Gribel-Autoxidation of 1,1 dimethylhydrazine, US Naval Ordnance Test Station, Technical publication (1965), NOTS TP 3903.
- [12] F.F. Rust, F.H. Seibold, W.E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 338.