

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

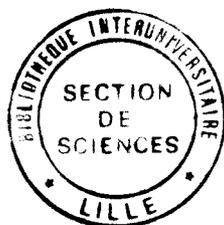
pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie

par

Ammar TIGHEZZA



Etude cinétique des réactions :

Cl + CH₄ et H + iC₄H₁₀

**par la technique du réacteur à écoulement rapide et
décharge micro-onde couplée à un spectromètre de masse**

Soutenue le 10 juillet 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

M. M. BRIDOUX

Président du Jury

M. P. DEVOLDER

Rapporteurs

M. G. LEBRAS

Mme G. LECLERCQ

Examineurs

M. JP. SAWERYSYN

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois que dirige Monsieur L-R. SOCHET, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer, ainsi qu'à Monsieur le Professeur M. LUCQUIN, mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Ma profonde gratitude va à Monsieur le Professeur J-P. SAWERYSYN pour m'avoir proposé ce travail et pour l'avoir dirigé tout au long de sa réalisation. Je le remercie sincèrement pour l'attention critique et constructive qu'il a portée à son bon déroulement et pour le climat de bonne humeur qu'il a su créer et maintenir dans notre équipe.

Que Monsieur le Professeur M. BRIDOUX soit assuré de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur G. LEBRAS, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université d'ORLEANS, Monsieur P. DEVOLDER, Chargé de Recherche au CNRS à l'USTLFA, et Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'USTLFA pour l'intérêt porté à ce travail et pour leur présence parmi les membres du jury.

Que Monsieur B. MERIAUX, Maître de Conférences à l'USTLFA, trouve ici l'expression de ma cordiale amitié et ma sincère reconnaissance pour ses précieux conseils.

Je tiens aussi à remercier Messieurs M. CARLIER, J-C. DECHAUX, A. PERCHE, et Mademoiselle V. ZIMMERMANN pour avoir mis à ma disposition les logiciels de simulation et pour leurs conseils en informatique, ainsi que J-F PAUWELS pour son aide en chromatographie.

J'adresse également mes remerciements à tous les Chercheurs du Laboratoire qui m'ont aidé directement ou indirectement, et au personnel technique Messieurs B. LHOYEZ, G. MAILLE, H. TRULLARD, P. BARTIER, et Mademoiselle M. LEMENU,

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame B. BAILLEUL et Madame C. CALONNE pour la dactylographie de cette thèse.

Je remercie enfin Madame L. SAINLEGER pour la réalisation matérielle de cet ouvrage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

p. 5

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L' APPAREILLAGE

1 - SYSTEME D'ALIMENTATION EN REACTIFS GAZEUX DU REACTEUR.

1.1 - Les gaz utilisés.

p. 9

1.2 - Purification des gaz et mesure de leurs débits.

p. 9

1.2.1 - *La méthode "P.V.t.T."*

p. 9

1.2.2 - *Principe des débitmètres massiques.*

p. 11

2 - LE REACTEUR A ECOULEMENT RAPIDE ET DECHARGE MICRO-ONDE (R. E. D.).

2.1 - Principe du R.E.D..

p. 12

2.2 - Propriétés du flux gazeux dans le réacteur.

p. 12

2.3 - Théorie du réacteur à écoulement rapide.

p. 15

2.4 - Caractéristiques du réacteur.

p. 19

3 - TECHNIQUE DE PRELEVEMENT ET SPECTROMETRE DE MASSE.

3.1 - Principe de la technique de prélèvement par faisceau moléculaire.

p. 21

3.2 - Caractéristiques de la technique utilisée.

p. 21

3.3 - Spectromètre de masse et détection synchrone.

p. 22

3.3.1 - *Description du spectromètre de masse.*

p. 22

3.3.2 - *Traitement du signal.*

p. 25

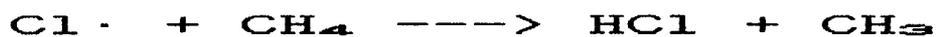
CHAPITRE II

METHODES DE CALIBRAGE DES ATOMES Cl· et H·

INTRODUCTION.	p. 30
1 - METHODE DU TAUX DE DISSOCIATION DE LA MOLECULE PRECURSEUR.	p. 30
2 - METHODES DE CALIBRAGE CHIMIQUE IN SITU.	
2.1 - Cas du chlore atomique.	p. 31
2.1.1 - <i>Calibrage de Cl· par NOCl.</i>	p. 31
2.2.2 - <i>Calibrage de Cl· par C₂H₅Br.</i>	p. 32
2.2 - Cas de l'hydrogène atomique.	p. 34
2.2.1 - <i>Calibrage de H· par NO₂ ou NOCl.</i>	p. 34
2.2.2 - <i>Calibrage de H· par C₂H₄.</i>	p. 36
2.3 - Application.	p. 39

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION



- 1 - INTRODUCTION. p. 44

- 2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

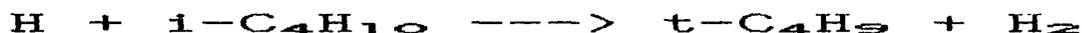
- 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.
 - 3.1 - Détermination de k_1 dans des conditions où $[\text{Cl} \cdot]_0 \gg [\text{CH}_4]_0$. p. 45
 - 3.2 - Détermination de k_1 dans des conditions où $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl} \cdot]_0$. p. 49
 - 3.3 - Correction due à la diffusion. p. 51

- 4 - INTERPRETATION DES RESULTATS ET SIMULATION. p. 51

- 5 - CONCLUSION. p. 55

CHAPITRE IV

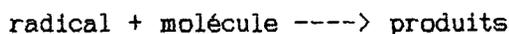
ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION



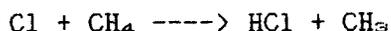
1 - INTRODUCTION.	p. 57
2 - CONDITIONS OPERATOIRES.	p. 58
3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.	
3.1 - Cas où $[\text{H}]_0 \gg [\text{i-C}_4\text{H}_{10}]_0$.	p. 59
3.1.1 - Détermination de la constante de vitesse k_w .	p. 59
3.1.2 - Analyse des produits formés.	p. 61
3.1.3 - Détermination de la constante de vitesse k_1 .	p. 61
3.2 - Cas où $[\text{i-C}_4\text{H}_{10}]_0 \gg [\text{H}]_0$.	p. 66
3.2.1 - Influence du rapport $[\text{i-C}_4\text{H}_{10}]_0/[\text{H}]_0$ sur la constante de vitesse globale de la réaction.	p. 66
3.2.2 - Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs} .	p. 67
3.2.3 - Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 .	p. 69
4 - DISCUSSION	
4.1 - Proposition d'un mécanisme réactionnel.	p. 71
4.2 - Confrontation avec les résultats expérimentaux.	p. 79
4.3 - Détermination du coefficient stoechiométrique.	p. 81
5 - CONCLUSION	P. 82
CONCLUSION GENERALE	p. 84
ANNEXES I ET II	p. 87
BIBLIOGRAPHIE	p. 92

INTRODUCTION GENERALE

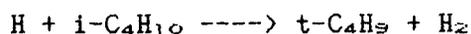
La mesure de constantes de vitesse de réactions élémentaires fait l'objet d'un intérêt puissant de la part de la communauté scientifique internationale tant dans le domaine de la chimie atmosphérique (pollution, environnement) que dans celui de la combustion (énergie). Pour cette raison, le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion a mis en place - il y a quelques années - une technique d'études cinétiques de réactions élémentaires en phase gazeuse basée sur l'emploi d'un réacteur tubulaire à écoulement rapide et à décharge micro-onde. Ce type de réacteur a été couplé, soit à une technique spectroscopique de détection par fluorescence soit à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse. Par rapport à une technique de détection spectroscopique - en général plus sensible et sélective - la technique de détection par spectrométrie de masse offre l'avantage d'accéder - dans son principe - à toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel, qu'elles soient de nature moléculaire, ionique ou radicalaire. Elle autorise donc l'étude cinétique de réactions bi-moléculaires du type



dans des conditions du pseudo-premier ordre cinétique obtenues en opérant aussi bien avec un fort excès de l'espèce moléculaire que radicalaire, l'avancement de la réaction étant suivi par la détection de l'espèce minoritaire. C'est cette propriété que nous avons exploitée en utilisant le spectromètre de masse comme technique de détection pour la détermination directe des constantes de vitesse de deux réactions élémentaires :



et

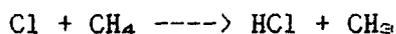


La réaction des atomes de chlore avec le méthane constitue l'une des principales réactions capables d'inhiber le cycle catalytique Cl/ClO de destruction de la couche stratosphérique d'ozone. A ce titre, elle a fait l'objet de nombreux travaux conduisant à une valeur de la constante de vitesse qui semble bien établie à température ambiante. C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisie comme réaction de référence dans le cadre d'une étude plus large entreprise sur la réactivité des atomes de chlore. Par ailleurs, comme la valeur à température ambiante de la constante de vitesse recommandée par le groupe d'évaluation CODATA était exclusivement basée sur les résultats obtenus par fluorescence de résonance, il nous a paru intéressant de réaliser une nouvelle étude de cette réaction en faisant appel à une autre technique de détection : la spectrométrie de masse. De fait, les déterminations effectuées au moyen de cette méthode sont peu nombreuses et les résultats obtenus paraissent plutôt dispersés.

Quant à l'étude de la réaction des atomes d'hydrogène avec l'isobutane, elle vient compléter et préciser des travaux antérieurs entrepris au Laboratoire sur cette réaction à l'occasion de la mise en place de la technique de prélèvement. Son intérêt cinétique réside dans le fait qu'elle n'a fait l'objet - à notre connaissance - d'aucune étude directe au moyen de la technique que nous préconisons.

Notre mémoire comporte quatre chapitres :

- le chapitre I présente l'appareillage utilisé et en décrit les principes essentiels de fonctionnement.
- le chapitre II rappelle les principales méthodes de calibrage des atomes de chlore et d'hydrogène proposées dans la littérature et employées dans ce travail,
- le chapitre III est consacré à l'étude cinétique de la réaction des atomes de chlore avec le méthane à 295 K. La constante de vitesse de l'étape initiale



est déterminée en opérant dans des conditions du pseudo-premier ordre par rapport au méthane et par rapport au chlore atomique.

- enfin, dans le chapitre IV, nous présentons les divers résultats obtenus à 295 K sur l'étude cinétique de la réaction



Cette étude comporte :

- la détermination expérimentale de la constante de vitesse entreprise avec un excès d'atomes d'hydrogène et un excès d'isobutane.
- la proposition d'un mécanisme réactionnel relativement complexe pour rendre compte des réactions secondaires
- la simulation de ce mécanisme et sa confrontation avec les faits expérimentaux.

CHAPITRE I

oOo

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

La technique utilisée pour l'étude cinétique des réactions élémentaires est la technique du réacteur à écoulement rapide et décharge micro-onde (R.E.D.) couplé à un spectromètre de masse. Dans ce chapitre, sont décrites les différentes parties de cette technique (fig. 1).

1 - SYSTEME D'ALIMENTATION EN REACTIFS GAZEUX DU REACTEUR.

1.1 - Les gaz utilisés

Les réactions étudiées mettent en jeu les gaz suivants : l'hélium comme diluant, le dichlore et le dihydrogène comme sources des atomes Cl· et H·, le méthane et l'isobutane comme réactifs. L'éthylène et le chlorure de nitrosyle sont utilisés pour le calibrage chimique des atomes d'hydrogène et de chlore respectivement. Le méthane, l'éthane, le propane et l'isobutène sont utilisés pour leur calibrage direct en tant que produits de réaction. Les puretés des différents gaz utilisés sont répertoriées dans le tableau suivant :

TABLEAU I : Pureté des gaz utilisés.

	He	H ₂	mélange		i-C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₈
			12% Cl ₂	He					
pureté(%) >	99,995	99,995	99,99	99,9995	99,95	99,95	99,95	99,95	99,95

1.2 - Purification des gaz et mesure de leurs débits.

Le système d'alimentation en réactifs gazeux comprend différents éléments de purification et de mesure des débits. Pour éliminer d'éventuelles traces d'eau, la ligne d'hélium comporte un piège à azote liquide et un piège à tamis moléculaire, celle du dihydrogène un piège à tamis moléculaire. Tous les autres gaz sont utilisés sans purification préalable. Les débits des différents gaz sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques ou par la méthode "P,V,t,T".

1.2.1. - La méthode "P,V,t,T".

La méthode "Pression, Volume, temps, Température" est basée sur la mesure d'une variation de pression (ΔP) dans un volume connu (V) pendant un intervalle de temps (Δt). L'expression donnant le débit volumique (D_v) peut être déduite de l'équation d'état des gaz parfaits :

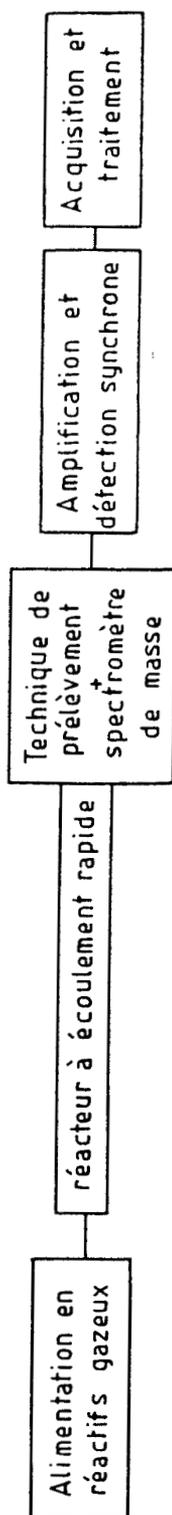


Fig. 1 : Schéma de principe de l'appareillage

$$D_v = V \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \frac{T_0}{P_0 \cdot T} \quad \text{à } P_0, T_0 \quad (1.1)$$

où V est le volume de référence, T la température de mesure en Kelvin, P₀ et T₀ les conditions normales de pression et de température.

Deux possibilités sont offertes par cette méthode :

- la première, est de vider un réservoir de volume connu et d'en suivre la diminution de pression,
- la deuxième, consiste à remplir le réservoir. Elle offre l'avantage de se faire à débit constant pendant un temps plus grand que dans le premier cas. Pour nos mesures, nous avons adopté cette dernière façon de faire.

L'établissement du débit volumique à partir de la relation précédente exige la connaissance du volume que l'on remplit. Ce volume est déterminé par un calibrage réalisé à l'aide d'un débitmètre massique.

1.2.2. - Principe des débitmètres massiques.

Les débitmètres massiques utilisés sont des débitmètres régulateurs "TYLAN" dont le principe de fonctionnement est basé sur la conductivité thermique des gaz. L'élément de mesure dans ces débitmètres est un tube chauffé en deux endroits par deux résistances-thermomètres connectées à un pont. L'écoulement d'un gaz à travers ce tube crée, par transfert de chaleur, un déséquilibre thermique produisant un signal détecté par le pont qui est initialement en équilibre. Ce signal est amplifié et comparé à un signal de référence fixé par un potentiomètre, ce dernier représente le débit désiré. La différence entre ces deux signaux génère un "signal erreur" qui servira à ajuster l'ouverture de la vanne jusqu'à obtention du débit consigné.

Ces débitmètres étant basés sur le transfert de chaleur, chaque débitmètre est calibré par le constructeur pour un gaz bien précis. Les trois débitmètres utilisés sont calibrés pour l'hélium, le dioxygène et le dihydrogène. Ils peuvent délivrer des débits maximums respectivement égaux à 5000, 300 et 30 cm³/min à 273 K et 1013 mbar. Leur utilisation pour

d'autres gaz ou mélanges gazeux est possible après détermination préalable du facteur de conversion.

2 - LE REACTEUR A ECOULEMENT RAPIDE ET DECHARGE MICRO-ONDE (R. E. D.).

2.1 - Principe du R.E.D..

L'emploi d'un tel réacteur permet l'étude cinétique de réactions élémentaires mettant en jeu des espèces à courte durée de vie, de nature radicalaire. Ces espèces sont créées, soit directement par décharge micro-onde à l'entrée du réacteur, soit par l'intermédiaire d'un précurseur créé dans le système de décharge micro-onde qui, réagissant avec une molécule appropriée, donne l'espèce instable désirée.

Toute étude cinétique exige la connaissance de deux paramètres essentiels :

- la concentration des espèces dont on veut suivre l'évolution,
- le temps de réaction (t).

La concentration est obtenue à partir du signal de l'espèce détectée par le spectromètre de masse à l'aide d'un calibrage approprié (2ème chap. § 2). Quant au temps de réaction, il est déterminé par la distance (Z) entre le point de mélange des réactifs et le point où se fait la détection (ou l'extraction dans notre cas) et la vitesse moyenne (\bar{u}) d'écoulement des gaz :

$$t = \frac{Z}{\bar{u}} \quad (1.2)$$

2.2 - Propriétés du flux gazeux dans le réacteur.

Dans les conditions générales de fonctionnement du réacteur à écoulement rapide ($1,33 \ll P \ll 13,33$ mbar et $200 \text{ K} \ll T \ll 450 \text{ K}$ environ), l'écoulement gazeux s'effectue en régime visqueux. Ce type de régime est obtenu pour un nombre de KNUDSEN $Kn \ll 1$. Par définition on a :

$$Kn = \frac{\lambda}{a_0} \quad (1.3)$$

où λ représente le libre parcours moyen de l'espèce en écoulement, et a_0 le diamètre de la section circulaire traversée. Dans l'hypothèse où les molécules sont assimilées à des sphères rigides ayant une distribution de MAXWELL pour les vitesses, λ peut être estimé à partir de la relation :

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot P_i} \quad (1.4)$$

avec k_B : constante de BOLTZMAN

T : température en Kelvin

σ : diamètre efficace de collision de l'espèce

P_i : pression de l'espèce.

Appliquées à l'hélium et à nos conditions opératoires :

σ_{He} : $2,6 \cdot 10^{-10}$ m

T : 295 K

a_0 : $2,4 \cdot 10^{-2}$ m

$133 \leq P \leq 1333$ Pa

On obtient : $10^{-5} \leq \lambda \leq 10^{-4}$ m d'où $4 \cdot 10^{-4} \leq Kn \leq 4 \cdot 10^{-3}$

ce qui confirme le caractère visqueux de l'écoulement utilisé.

Par ailleurs, pour un flux gazeux donné, l'écoulement peut être laminaire ou turbulent selon la vitesse linéaire du gaz et le rayon du tube dans lequel a lieu l'écoulement. Le type d'écoulement obtenu est défini par la valeur du nombre de REYNOLDS Re :

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot \bar{u} \cdot \rho}{\eta} \quad (1.5)$$

où r symbolise le rayon du réacteur tubulaire, \bar{u} la vitesse moyenne du flux, ρ la masse volumique et η la viscosité absolue du gaz ou du mélange gazeux. Un écoulement gazeux est considéré comme laminaire pour $Re < 2000$, au-delà de cette valeur, il est dit turbulent.

Dans le cas d'un flux d'hélium s'écoulant à une vitesse de 20 m/s sous 133 Pa de pression, et sachant que :

$$\rho = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3 \text{ et } \eta = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m.s}$$

on trouve que $R_e = 5,4$, ce qui montre que le flux gazeux est laminaire dans les conditions utilisées.

D'après la loi de POISEUILLE, la vitesse de cet écoulement visqueux et laminaire présente un profil parabolique en fonction du rayon du réacteur dont la valeur maximale est obtenue au centre du réacteur. Ce profil s'établit au bout d'une certaine distance l , dite distance d'entrée, qui peut être estimée à partir de la formule donnée par LANGHAAR (1) :

$$l = 0,115 \cdot r \cdot R_e.$$

Dans les conditions envisagées précédemment, on trouve que cette distance est égale à $7,5 \cdot 10^{-3}$ m et s'avère donc négligeable devant la longueur du réacteur égale à 0,6 m.

Un dernier aspect concernant les propriétés physiques du flux gazeux est l'homogénéité de ce flux. En effet, les réactifs gazeux étant introduits séparément dans le réacteur, l'obtention d'un mélange homogène entre le réactif moléculaire introduit par l'injecteur central et le flux gazeux contenant l'espèce labile fortement diluée dans l'hélium dépend des propriétés de diffusion relative des différentes espèces mises en jeu. TAYLOR (2) propose une expression permettant d'estimer le temps $t_{m\&e1;l}$ nécessaire pour obtenir par diffusion radiale un mélange homogène à 95% près :

$$t_{m\&e1;l} = \frac{r^2}{5 D_{i,j}}$$

$D_{i,j}$ représente le coefficient de diffusion de l'espèce moléculaire i dans le gaz diluant j . Le coefficient de diffusion binaire peut être estimé à partir de la formule préconisée par KIRSCHFELDER et coll. (3).

$$D_{i,j} = 0,002628 \frac{(T^3 (M_i + M_j) / 2 M_i M_j)^{0,5}}{P \cdot \sigma_{i,j}^2 \cdot \Omega_{i,j}^{(1,1)*}} \quad (1.6)$$

où $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$, intégrale de collision réduite, est une fonction de la température réduite $k_B T/\epsilon_{0,ij}$, $\epsilon_{0,ij}$ étant l'énergie maximale d'attraction entre les composés i et j. On a d'autre part :

- M_i et M_j : masses de i et j.
- σ_{ij} : diamètre de collision entre i et j en Å.
- P et T : pression et température en Atm et K respectivement.

Les valeurs de σ_{ij} et $\epsilon_{0,ij}$ peuvent être déterminées de façon approchée en faisant respectivement les moyennes arithmétique et géométrique :

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (1.7)$$

$$\epsilon_{0,ij} = (\epsilon_{0,i} \cdot \epsilon_{0,j})^{1/2} \quad (1.8)$$

Quant aux valeurs de σ_i et $\epsilon_{0,i}$ pour les gaz purs, elles peuvent être trouvées dans la littérature (4).

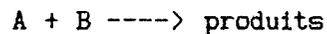
Par exemple, dans le cas de la réaction de l'isobutane avec l'hydrogène atomique, l'estimation du coefficient de diffusion $D_{iC_4H_{10} - He}$ effectuée à partir de l'expression (1.6) donne une valeur voisine de 290 cm²/s à 295 K et 133 Pa, conduisant, dans ces conditions opératoires à un temps de mélange de l'ordre de 10⁻³ s. Cette valeur suggère que l'étude cinétique de la réaction :



ne peut être envisagée que pour des temps de réaction supérieurs à 1 ms.

2.3 - Théorie du réacteur à écoulement rapide (5).

Soit une réaction élémentaire du type :



avec une constante de vitesse k. Si l'on opère avec une concentration initiale $[B]_0$ de l'espèce B largement excédentaire devant la concentration initiale $[A]_0$ de l'espèce A, il y a dégénérescence d'ordre par rapport à B et la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k[A][B] = k_{obs}[A] \text{ avec } k_{obs} = k[B]_0 \quad (1.9)$$

k_{obs} est la constante de vitesse observée du pseudo-premier ordre.

Réalisée dans un réacteur tubulaire, isotherme, à écoulement piston idéal et permanent, la réaction étudiée admet comme expression de vitesse :

$$v = - \frac{d F_A}{dV} \quad \text{avec} \quad F_A = Q.[A] \quad (1.10)$$

où F_A représente le débit molaire de l'espèce minoritaire A, Q le débit volumique total des gaz et V le volume réactionnel mis en jeu.

En identifiant (1.9) et (1.10), on obtient l'expression générale de la vitesse de réaction dans les conditions opératoires envisagées :

$$- Q. \frac{d[A]}{dV} - [A] \frac{dQ}{dV} = k_{obs} [A] \quad (1.11)$$

Or, par définition du temps de séjour réel, on a :

$$dt = \frac{dV}{Q} \quad (1.12)$$

d'où il vient :

$$- \frac{d[A]}{dt} - [A] \frac{dQ}{dV} = k_{obs} [A] \quad (1.13)$$

Ainsi, en toute rigueur, dans un réacteur tubulaire à écoulement-piston la vitesse de la réaction comporte deux termes : un terme exprimant la variation instantanée de la concentration de l'espèce envisagée et, un second terme corrigeant le premier, dû à la variation du débit volumique total en fonction du volume réactionnel utilisé. Si la chute de pression le long du réacteur est très faible (vitesse linéaire des gaz peu élevée), ce terme correctif demeure négligeable devant le premier. L'équation (1.11) prend alors la forme simplifiée suivante :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_{obs} [A] \quad (1.14)$$

d'où il vient après intégration :

$$\ln [A] = - k_{obs} \cdot t + C^{t=0} \quad (1.15)$$

La pseudo-constante de vitesse k_{obs} peut être déterminée graphiquement en portant $\ln [A]$ en fonction du temps de séjour réel t . La pente de la droite obtenue est égale à $- k_{obs}$, d'où k selon (1.9). La détermination expérimentale de la constante de vitesse k suppose donc le suivi de la consommation instantanée de l'espèce minoritaire A et la connaissance de $[B]_0$.

La concentration initiale $[B]_0$ est calculée à partir de la relation :

$$[B]_0 = \frac{Q_{B,0}}{Q} \cdot P \cdot \frac{7,24 \cdot 10^{18}}{T} \text{ en molécules/cm}^3 \quad (1.16)$$

$Q_{B,0}$ étant le débit volumique initial de B mesuré dans les mêmes conditions paramétriques que le débit volumique total Q , \bar{P} la pression moyenne en mbar régnant sur la distance Z de réaction et T la température des gaz en Kelvin.

En première approximation, on estime que :

$$P = \frac{P + P_0}{2} \quad (1.17)$$

P désignant la pression totale mesurée à la distance de réaction Z et P_0 celle où $[A] = [A]_0$.

Par définition, on sait que :

$$t = \int_0^V \frac{dV}{Q} = \frac{V}{Q} = \frac{\pi r^2 Z}{Q} \quad (1.18)$$

car le débit total Q est supposé indépendant de V .

On peut également admettre que l'on ait :

$$P \cdot Q = F \cdot RT = C^{t=0} \quad (1.19)$$

si l'on opère avec des réactifs A et B fortement dilués dans un gaz inerte, le débit molaire total F pouvant être considéré comme constant.

Il s'en suit que, dans l'hypothèse d'un réacteur tubulaire fonctionnant en écoulement-piston avec une chute de pression négligeable, la constante de vitesse k_{obs} a pour expression d'après les équations 1.15, 1.18 et 1.19 :

$$k_{obs} = \frac{RT.F}{\pi.r^2.Z.P} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (1.20)$$

Par contre si la chute de pression ($P_0 - P$) n'est plus négligeable, l'équation de vitesse (1.11) doit être examinée dans son intégralité.

En introduisant la variable y telle que :

$$y = \frac{P}{P_0} = (1 - b.Z)^{1/2} \quad (1.21)$$

b étant une constante déterminée par la loi de POISEVILLE,

MULCAHY (6) effectua l'intégration de l'équation générale (1.11) et aboutit à une expression de la constante de vitesse qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$k_{corr} = \frac{2 R T F}{\pi.r^2.Z.P_0} \cdot \frac{1 - y^2}{1 - y^4} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (1.22)$$

Le rapport des expressions (1.20) et (1.22) permet d'estimer l'erreur commise en négligeant la variation du débit volumique total le long du réacteur associée à la chute de pression :

$$\frac{k_{corr}}{k_{obs}} = \frac{(1 - y^2)(1 + y)}{(1 - y^4)} \left(1 + \frac{\ln y}{\ln([A]_0/[A])} \right) \quad (1.23)$$

Cette correction s'avère généralement inférieure à quelques %.

Le traitement des données expérimentales obtenues avec un réacteur tubulaire à écoulement-piston suppose que toutes les espèces mises en jeu aient le même temps de séjour dans le réacteur. Or, deux facteurs importants peuvent contredire cette hypothèse : la diffusion axiale et radiale de l'espèce A et sa recombinaison hétérogène. L'intervention de chacun de ces processus affecte la constante de vitesse déterminée expérimentalement d'un terme correctif que de nombreux auteurs ont cherché à définir (7-10).

Dans le cas favorable où la constante de recombinaison hétérogène des espèces labiles reste faible ($\ll 10 \text{ s}^{-1}$), il a été montré analytiquement (11) et confirmé expérimentalement (12) que la valeur de la véritable constante de vitesse peut être déduite de la valeur expérimentale k_{obs} en la corrigeant de la diffusion de la manière suivante :

$$k_{corr} = k_{obs} \left(1 + \frac{k_{obs} \cdot D}{\bar{u}^2} + \frac{r^2 k_{obs}}{48 \cdot D} \right) \quad (1.24)$$

D étant le coefficient de diffusion de l'espèce A étudiée dans le mélange gazeux global (généralement assimilé à l'inerte pur en raison de la forte dilution). La vitesse moyenne des gaz \bar{u} est calculée à partir de l'expression :

$$\bar{u} = \frac{1013}{\bar{P}} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{Q}{\pi r^2} \quad (1.25)$$

le débit volumique total Q étant défini à 1013 mbar et 273 K.

Dans la relation (1.24), le premier terme correctif rend compte de la diffusion axiale de l'espèce A, le second rend compte du gradient radial de concentration de ces espèces généré par l'écoulement laminaire des gaz.

2.4 - Caractéristiques du réacteur.

On a utilisé un réacteur cylindrique en pyrex à double paroi (thermostaté) schématisé sur la figure 2 : $L = 60 \text{ cm}$, $\varnothing_{int} = a_o = 2,4 \text{ cm}$,

ESPECE MOLECULAIRE
REACTIVE

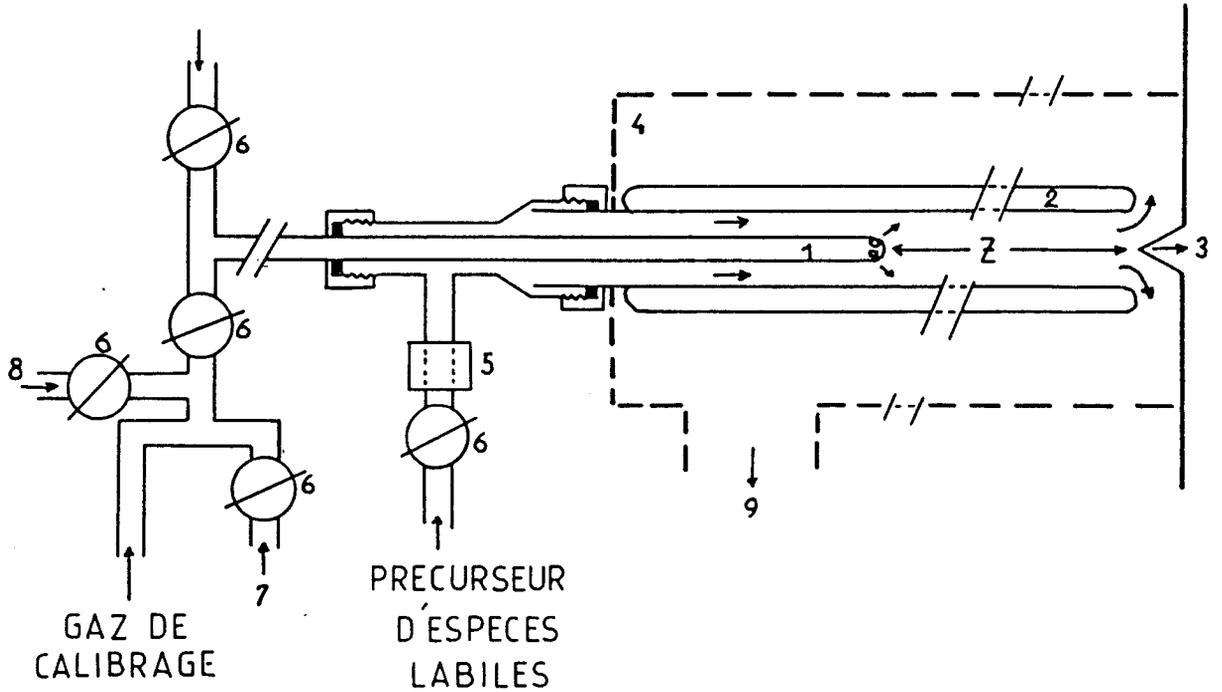


Fig. 2 : Schéma du réacteur à écoulement rapide

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1 - injecteur mobile | 6 - robinet Rotaflo |
| 2 - réacteur à double paroi | 7 - jauge de pression |
| 3 - cône d'extraction | 8 - ballon de référence |
| 4 - enceinte métallique | 9 - pompage |
| 5 - décharge micro-onde | |

3 - TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR FAISCEAU MOLECULAIRE COUPLEE AU SPECTROMETRE DE MASSE

3.1 - Principe de la technique (13, 14)

Toute méthode de prélèvement d'échantillon issu d'un milieu en cours de réaction doit répondre autant que possible à deux impératifs : d'une part, ne pas perturber le système étudié et d'autre part, ne pas modifier l'échantillon au cours du prélèvement et de son transfert, ce qui suppose un "gelage" rapide de toutes les réactions dont il était le siège avant l'extraction. L'absence de collisions ne peut s'obtenir en toute rigueur qu'en régime moléculaire, c'est-à-dire dans des conditions où le libre parcours moyen λ de chaque espèce est bien supérieur au diamètre " a_0 " de l'orifice traversé, soit pour un nombre de KNUDSEN $Kn = \lambda/a_0 \gg 1$. On prend en général $Kn > 10$ pour un régime moléculaire bien établi.

La transition entre le régime visqueux et le régime moléculaire peut s'effectuer soit, directement par effusion du gaz à travers un orifice extracteur très étroit, soit comme l'ont suggéré KANTROWITZ et GREY (15), par l'intermédiaire d'une détente libre supersonique, ce dernier mode de production étant très supérieur au précédent (fig. 3).

3.2 - Caractéristiques de la technique utilisée

La figure 5 représente le système de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse mis au point au laboratoire. On y distingue trois enceintes différentes dans lesquelles règne un vide poussé assuré par des groupes de pompage dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau II. Le prélèvement des espèces gazeuses s'effectue en continu par détente libre supersonique à travers l'orifice étroit ($\phi = 0,4$ mm) d'un cône en quartz situé en sortie du réacteur selon son axe. La partie centrale du jet libre est extraite à l'aide d'un second cône en acier inox (l'écorceur) ayant un orifice de 1 mm de diamètre. Les orifices des deux cônes sont distants de 10 mm. Le rôle de l'écorceur est d'une part d'éliminer les espèces périphériques qui auraient éventuellement réagi sur les lèvres internes de l'orifice du cône d'extraction et d'autre part, de créer en son aval

le faisceau moléculaire. Le faisceau moléculaire ainsi obtenu est modulé par deux fines lames vibrant à la fréquence de 110 Hz. Il est ensuite collimaté par un troisième cône en acier inox dont l'orifice a 4 mm de diamètre.

TABLEAU II : Caractéristiques des différents groupes de pompage.

Enceintes	Pompes rotatives	Pompes à diffusion d'huile
Chambre d'extraction	65 m ³ /h à 1013 mbar vide limite < 10 ⁻⁴ mbar	1300 l/s à 10 ⁻³ mbar (H ₂) vide limite < 3.10 ⁻³ mbar
Chambre de collimation et de modulation	30 m ³ /h à 1013 mbar vide limite < 10 ⁻⁴ mbar	2x200 l/s à 10 ⁻³ mbar (H ₂) vide limite < 3.10 ⁻³ mbar

3.3 - Spectromètre de masse et détection synchrone.

Le spectromètre de masse utilisé est un analyseur quadripolaire de marque "RIBER" modèle SQ156 équipé d'un multiplicateur d'électrons à 21 dynodes. Le signal modulé obtenu par le spectromètre est amplifié par un amplificateur M.O.S. avant d'être traité par un détecteur de phase "EGG" modèle 5205 (fig. 4).

3.3.1 - Description du spectromètre de masse.

Il est constitué de trois éléments essentiels :

- *la source d'ions* : c'est une cage où le faisceau moléculaire est bombardé par un faisceau d'électrons obtenus par l'émission thermo-électronique d'un filament de tungstène-rhénium. Les ions positifs créés par impact sont dirigés vers le filtre quadripolaire.
- *le filtre quadripolaire* : il est constitué de quatre barres cylindriques en molybdène pur. Dans le modèle S.Q. 156, les barres ont une longueur de 250 mm et un diamètre de 15,6 mm. Le rayon d'ouverture est égal à 6,7 mm. Le principe de fonctionnement d'un filtre quadripolaire consiste à appliquer aux quatre barres des potentiels électriques variables en fonction du temps tels que le champ ainsi créé ne laisse passer à travers le filtre que les ions ayant un rapport masse/charge (m/e) donné. En pratique, les ions créés par bombardement électronique dans la chambre d'ionisation, pénètrent dans le quadripole selon la direction OZ de l'axe de symétrie. On applique à deux barres adjacentes un potentiel égal en valeur absolue mais de signe opposé de la forme :

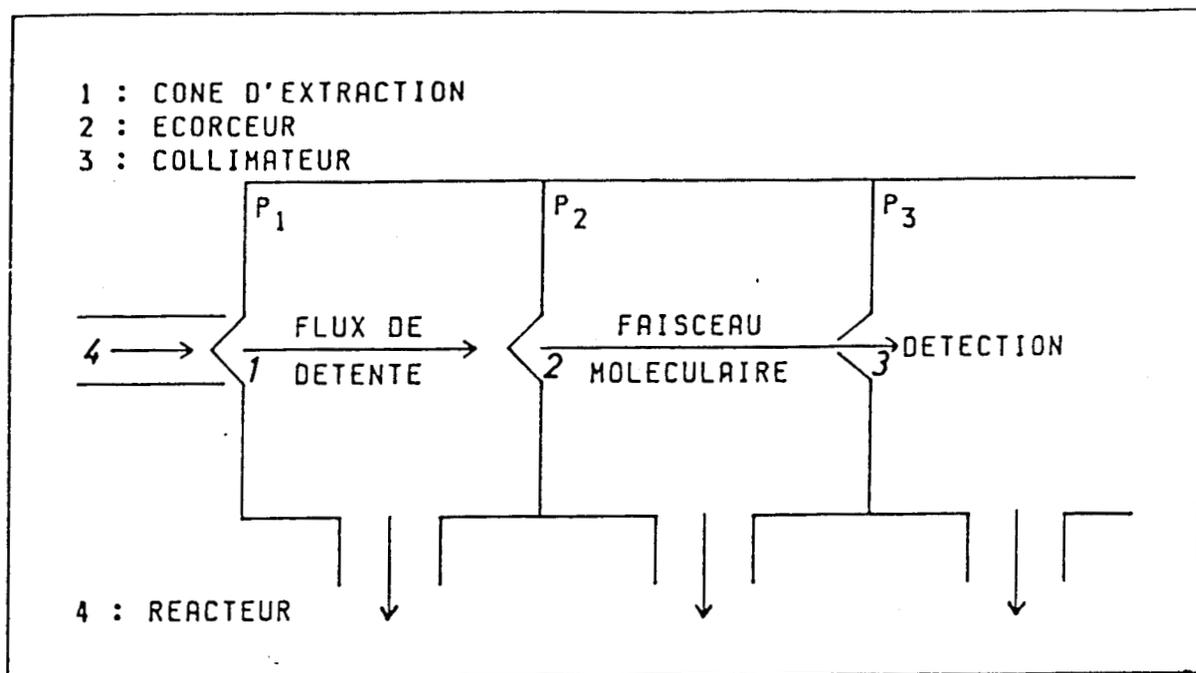


Fig. 3 : Schéma de principe de la technique d'extraction

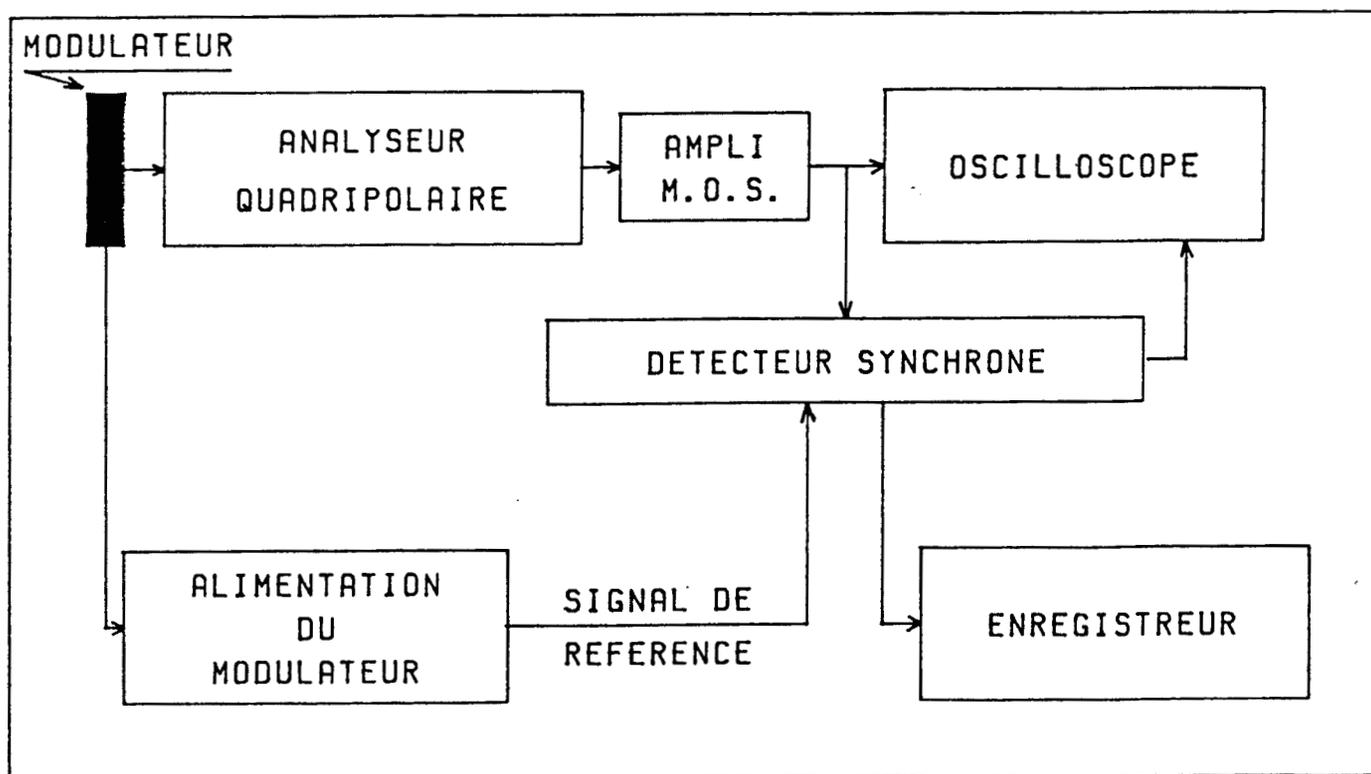


Fig. 4 : Schéma de principe de la chaîne de détection synchrone

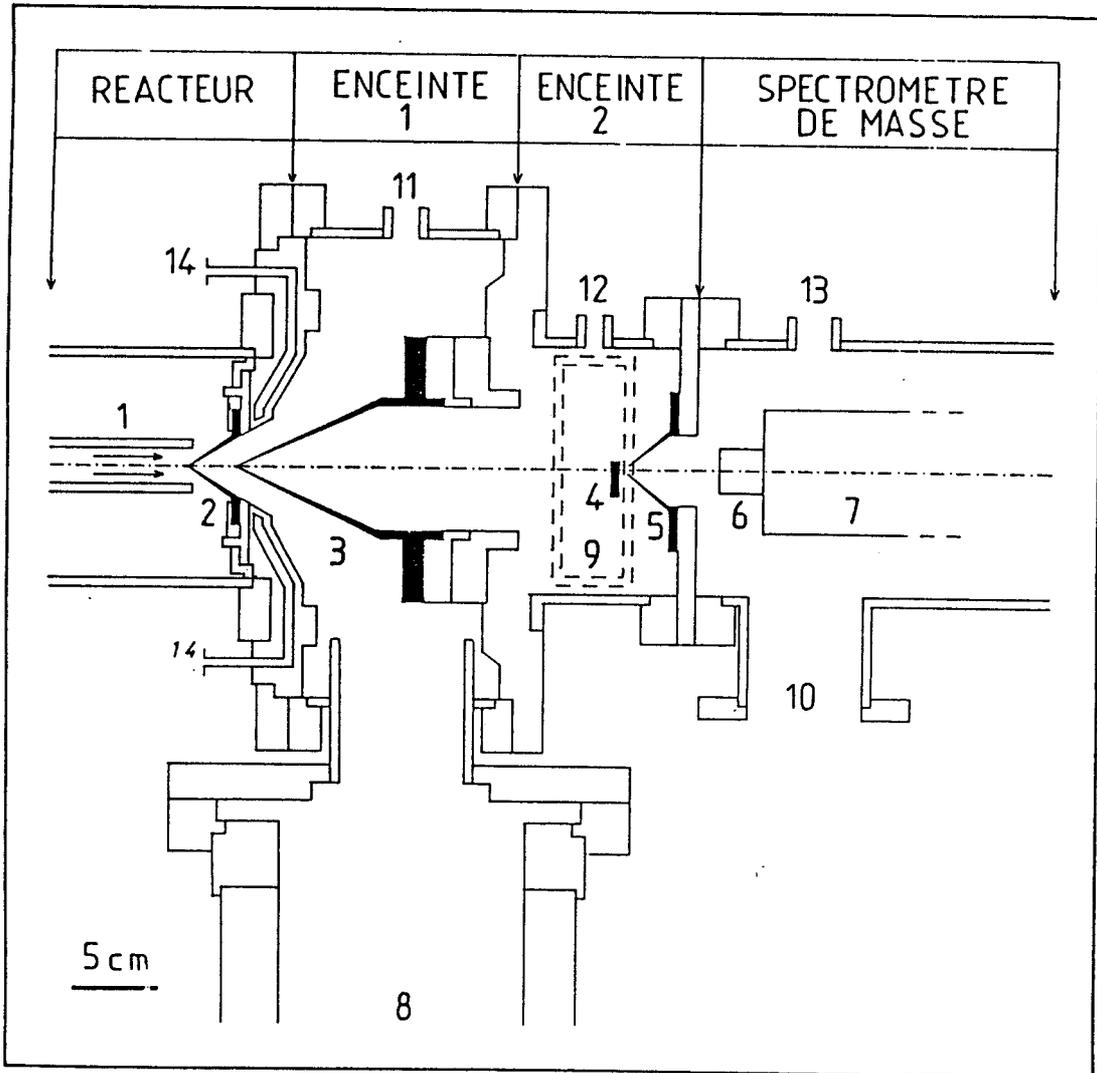


Fig. 5 : Technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse

1 - réacteur à écoulement rapide

2 - cône d'extraction

3 - écorceur

4 - modulateur

5 - collimateur

6 - cage d'ionisation

Enceinte 1 : Extraction par détente libre supersonique

7 - filtre quadripolaire

8,9,10 - conduites de pompage

11,12,13 - mesures de pression

14 - conduite de refroidissement du cône d'extraction

Enceinte 2 : Obtention du jet moléculaire et sa modulation

$$W = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0} \quad (1.26)$$

où U et $V \cos \omega t$ représentent respectivement les composantes continue et alternative de W , x et y les coordonnées de l'ion subissant le champ dans le plan x o y et r_0 le rayon d'ouverture du quadripole.

La résolution du filtre dépend du rapport U/V . Elle est d'autant plus grande que ce rapport est élevé. En maintenant ce rapport constant et en faisant varier les deux amplitudes U et V de zéro à leur valeur maximale, les ions sont transmis dans l'ordre croissant du rapport m/e avec une même résolution.

- *le détecteur* : c'est un multiplicateur d'électrons à 21 dynodes. Il transforme le courant ionique en courant électronique qu'il amplifie par émission secondaire. Le gain de ce détecteur (10^5 à 10^6) dépend de la tension stabilisée appliquée à ces bornes. Cette tension peut être comprise entre -1 et -3 kV.

3.3.2 - Traitement du signal.

Dans le but d'améliorer la détectivité du système un préamplificateur est placé juste après le détecteur. Ce préamplificateur est un électromètre programmable de type EP11 MOS possédant 7 décades d'amplification.

Le signal obtenu est ensuite traité à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone admettant des signaux compris entre $1\mu V$ et 5 V. Il permet de réaliser une discrimination entre les molécules résiduelles et celles appartenant au faisceau moléculaire modulé. Le principe de cet amplificateur est schématisé sur la figure 6. Le signal d'entrée avec le bruit est d'abord amplifié puis filtré avant d'être appliqué au détecteur. La première étape du canal de référence est un déclencheur qui génère un signal carré très précis, en phase avec le signal de référence. Il est suivi par un déphaseur qui compense les déphasages qui peuvent être provoqués par l'expérience entre le signal et la référence.

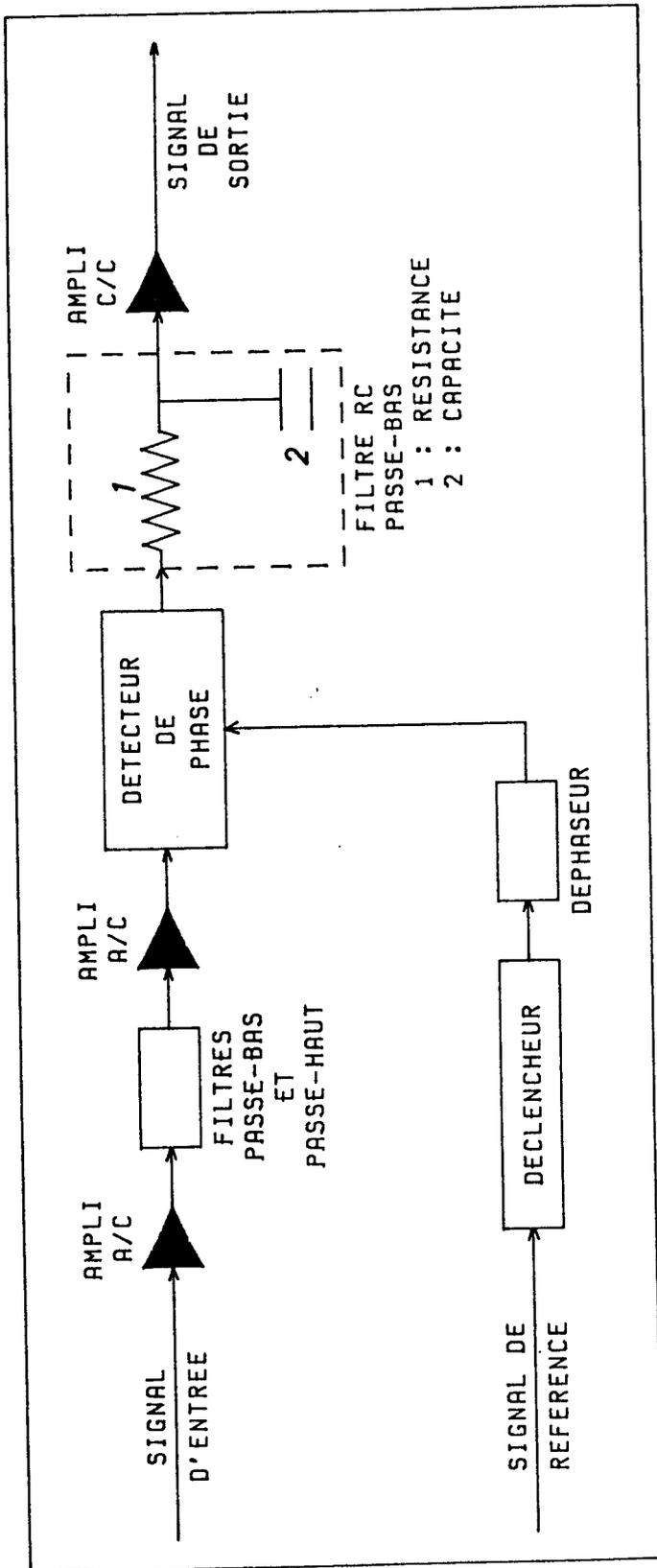


Fig. 6 : Schéma de principe d'un détecteur synchrone

Le détecteur de phase, suivi d'un filtre passe-bas, donne un courant continu proportionnel à la valeur efficace du courant alternatif. La figure 7 donne trois exemples de fonctionnement du détecteur :

- signal et référence en phase (décalage de phase nul) : le signal est redressé et le niveau de sortie du courant continu est positif (a),
- signal et référence déphasés de 90 degrés : la valeur moyenne du signal redressé est nulle. Le système ne fournit donc aucune réponse continue (b),
- signal et référence en opposition de phase (décalage de phase de 180 degrés) : le signal est redressé, mais le niveau de sortie du courant continu est négatif (c).

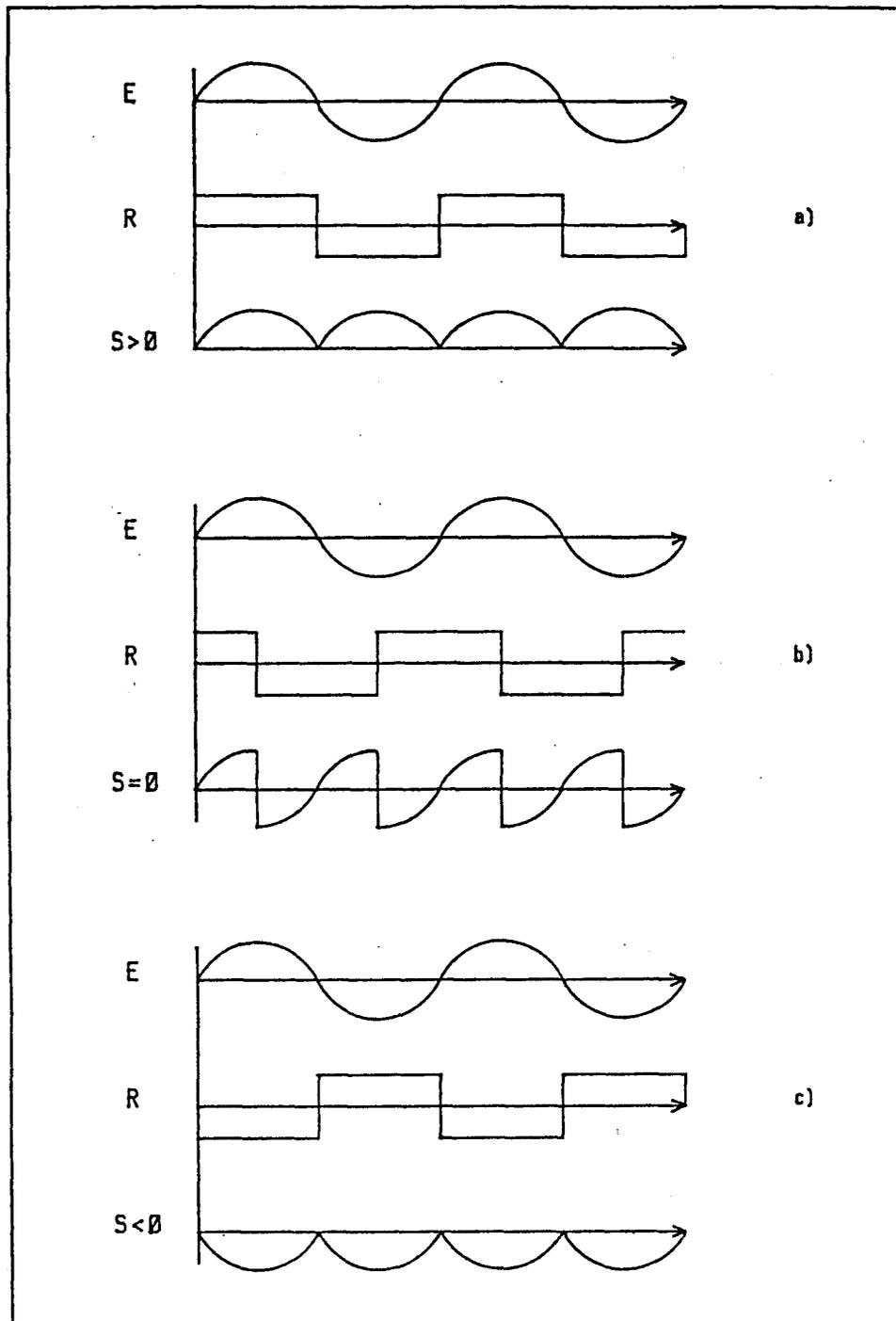


Fig. 7 : Exemples de fonctionnement du détecteur de phase :

- a) signaux d'entrée et de référence en phase
 - b) signaux d'entrée et de référence déphasés de 90 degrés
 - c) signaux d'entrée et de référence en opposition de phase
- (E : signal d'entrée - R : signal de référence -
S : signal de sortie)

CHAPITRE II

oOo

METHODES DE CALIBRAGE DES ATOMES

Cl. et H.

INTRODUCTION.

L'étude cinétique des réactions élémentaires, mettant en jeu à la fois des espèces moléculaires et des espèces atomiques ou radicalaires, impose généralement de connaître leur concentration respective.

La concentration de chaque substance stable est déterminée par calibrage direct, c'est à dire calculée à partir de son débit, de la pression moyenne et de la température régnant dans le réacteur.

Dans le cas d'une espèce atomique X· issue d'un gaz diatomique X₂, deux méthodes indirectes de calibrage sont possibles :

- par détermination du taux de dissociation de la molécule précurseur,
- par calibrage chimique in situ.

1 - METHODE DU TAUX DE DISSOCIATION.

Dans cette méthode, on mesure le signal de l'espèce moléculaire X₂ avant et après la production des atomes X· (S_{X₂}^o et S_{X₂} respectivement) et on détermine la fraction (f) de X₂ dissociée :

$$f = \frac{S_{X_2}^o - S_{X_2}}{S_{X_2}^o} \quad (2.1)$$

Connaissant la concentration initiale de X₂, déterminée par calibrage direct, on calcule celle des atomes au moyen de la relation :

$$[X] = 2.f[X_2]_o \quad (2.2)$$

Cette méthode est la plus simple à utiliser en spectrométrie de masse, mais elle suppose négligeables les recombinaisons hétérogènes des atomes le long du réacteur.

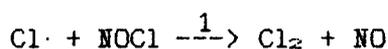
2 - METHODES DE CALIBRAGE CHIMIQUE IN SITU.

Ces méthodes consistent à "piéger" l'espèce atomique par une réaction rapide avec une molécule stable et à déterminer sa concentration par l'intermédiaire du (ou des) produit (s) de cette réaction. Dans notre travail, cette méthode a été appliquée aux atomes d'hydrogène et de chlore. On notera à nouveau l'intérêt de la spectrométrie de masse comme technique de détection universelle pour ce type de méthodes.

2.1 - Cas du chlore atomique

2.1.1 - Calibrage de $Cl\cdot$ par $NOCl$

De nombreux auteurs (16-22) ont utilisé la réaction des atomes de chlore avec le chlorure de nitrosyle :



comme réaction de calibrage in situ des atomes de chlore. Il s'agit d'une réaction rapide, puisqu'à température ambiante sa constante de vitesse est estimée à $7.2 \cdot 10^{-11}$ cc/molec.s (17).

Il a été montré (16) que la stoechiométrie de cette réaction est égale à l'unité. Les différentes possibilités d'utilisation de cette réaction comme moyen de calibrage des atomes de chlore ont été exposées par Clyne et Coll. (23) dans le cas d'une technique utilisant simultanément la spectrométrie de masse et l'absorption de résonance comme moyens de détection. Il convient de noter qu'en spectrométrie de masse, à partir du moment où $NOCl$ est en excès par rapport à $Cl\cdot$, le signal de NO ($m/e = 30$) ne représente plus le NO formé par la réaction (1), car ce signal comprend aussi la contribution de $NOCl$ excédentaire par son pic fragmentaire (NO^+).

La détermination de la concentration des atomes de chlore peut être réalisée de deux façons différentes, en introduisant dans le réacteur :

- un excès de NOCl, la concentration du chlore atomique pouvant être estimée soit, à partir du Cl₂ formé (suivi à la masse 70 à 70 ev), compte tenu de la quantité de Cl₂ non dissocié par la décharge micro-onde, soit à partir de NO formé. Dans ce dernier cas, comme le montre la figure 8, l'intensité de l'ion NO⁺ continue à croître en fonction de l'addition de NOCl, car il correspond également à un ion fragmentaire de NOCl à 70 ev. Pour rendre négligeable sa contribution, il est impératif d'opérer à une énergie des électrons comprise entre le potentiel d'apparition de cet ion à partir de NOCl (E_a = 12ev) et le potentiel d'ionisation de NO (E_i = 9,3 ev).

Cette méthode a l'inconvénient majeur d'abaisser considérablement la sensibilité du spectromètre de masse

- une quantité de NOCl juste suffisante pour consommer complètement tous les atomes de chlore. Dans ce cas idéal, la contribution de NOCl au pic .30 à 70 ev demeure négligeable, et la concentration des atomes de chlore est déduite directement de celle de NO formé à partir de la stoechiométrie de la réaction de dosage.

En pratique, comme il est difficile d'ajouter NOCl dans des proportions correspondant exactement à la stoechiométrie de la réaction, il est préférable d'opérer avec un fort excès de NOCl de façon à assurer la consommation complète des atomes de chlore.

Si la connaissance de la concentration absolue des atomes de chlore n'est pas nécessaire dans le cas d'une étude cinétique basée sur la mesure directe de leur consommation en fonction du temps (dégénérescence d'ordre par rapport à l'autre espèce), par contre elle s'avère indispensable dans le cas où les atomes de chlore constituent l'espèce excédentaire du système étudié. La détermination de cette grandeur constitue la source la plus importante d'erreur sur la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire.

2.1.2 - Calibrage de Cl· par C₂H₃Br

Plus récemment, une autre méthode de calibrage a été proposée par GUTMAN et coll. (24). Elle est basée sur la réaction des atomes de chlore avec le bromure de vinyle :

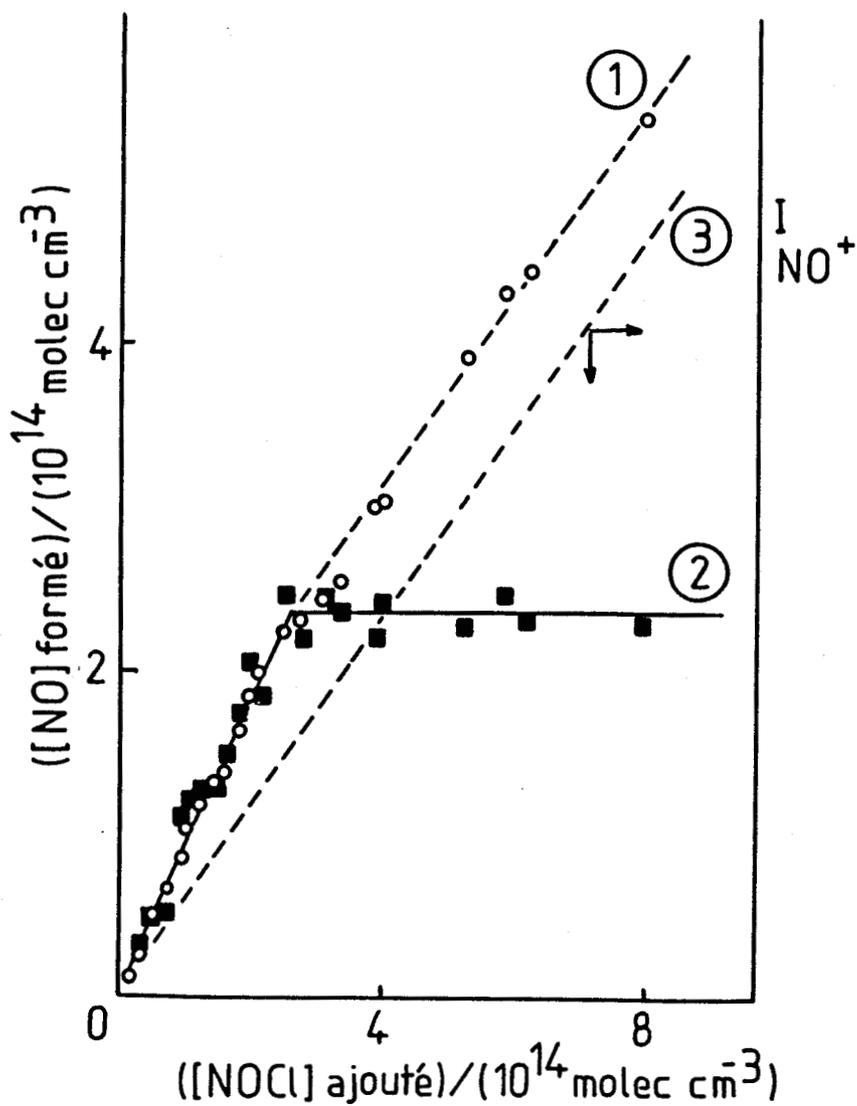
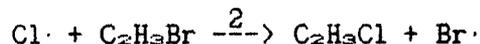


Fig. 8 : Courbes de calibration des atomes de chlore par NOCl d'après (23)

Courbes 1 et 2 : en présence de Cl^* , par spectrométrie de masse (o) et par absorption de résonance de NO (■)

Courbe 3 : en absence de Cl^* , par spectrométrie de masse



admettant à 298 K une constante de vitesse égale à $(1,43 \pm 0,29) \cdot 10^{-10}$ cc/molec.s.

Cette réaction, plus rapide que la précédente, offre l'avantage supplémentaire de former un produit de réaction ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) identifiable sans ambiguïté en spectrométrie de masse.

Dans le cas de l'utilisation d'un spectromètre de masse à photo-ionisation, cette méthode de calibrage chimique permettrait de détecter des concentrations de $\text{Cl}\cdot$ aussi basses que $5 \cdot 10^{10}$ molécules/cc (24).

Comme pour la méthode de calibrage utilisant NOCl , il est préférable d'opérer avec un gros excès de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ de façon à réduire l'intervention de réactions secondaires et à rendre complète la réaction de calibrage.

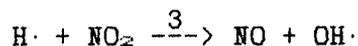
A titre indicatif, nous présentons un exemple d'évolution de la concentration de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ formé (Fig. 9). Dans cet exemple le $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ est en léger excès par rapport à $\text{Cl}\cdot$ afin de vérifier que la stoechiométrie de la réaction est bien égale à 1, comme le montre la partie supérieure de cette figure.

Cette méthode, plus commode que la précédente, est envisagée comme méthode de calibrage des atomes de chlore dans les prochaines études entreprises au laboratoire.

2.2 - Cas de l'hydrogène atomique.

2.2.1 - Calibrage de $\text{H}\cdot$ par NO_2 ou NOCl

Plusieurs réactions rapides sont utilisables pour le calibrage des atomes d'hydrogène. On peut citer, par exemple, celle de NO_2 avec $\text{H}\cdot$ où l'on détermine la concentration de $\text{H}\cdot$ à partir de celle de NO formé selon la réaction :



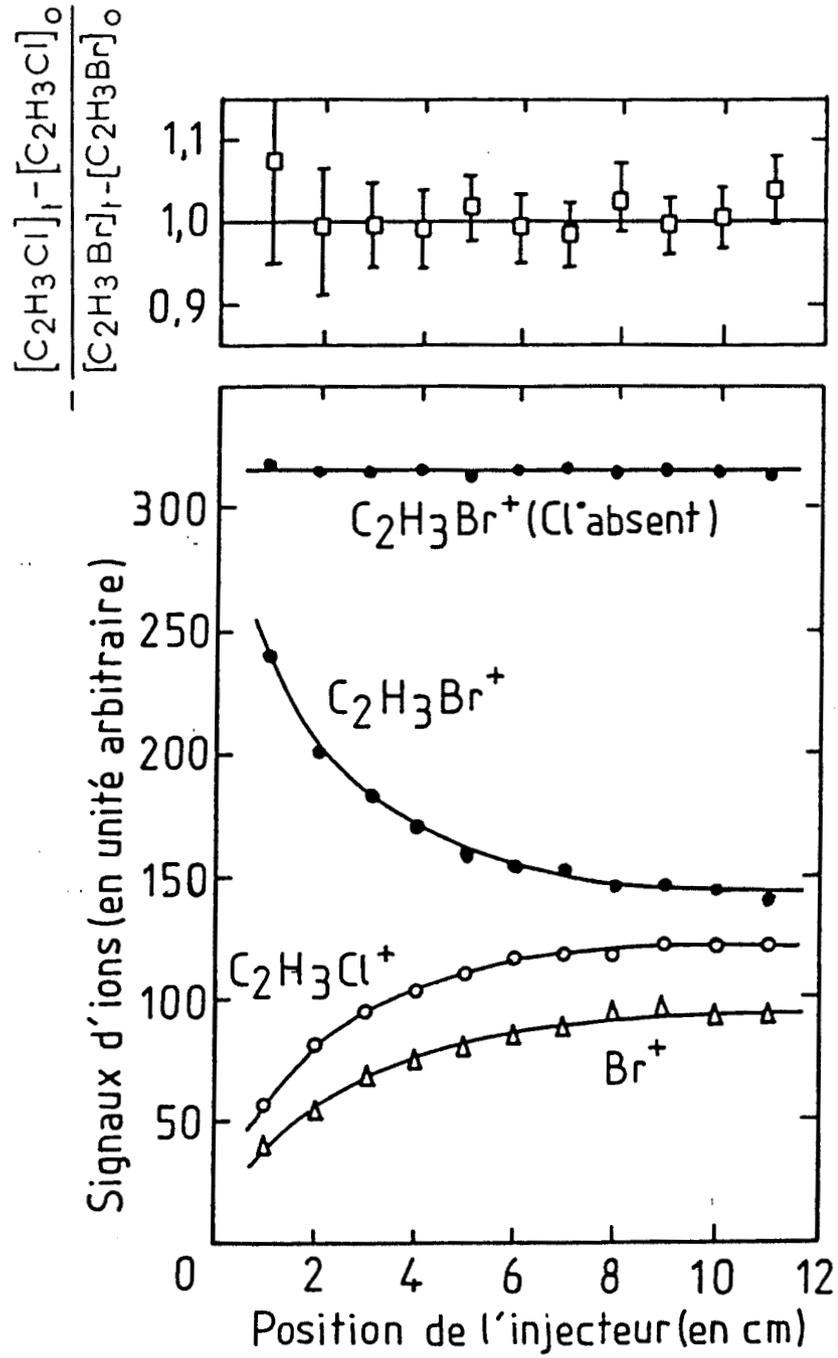
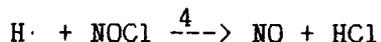


Fig. 9 : Courbes de calibration des atomes de chlore par C_2H_3Br d'après (24)

ou la réaction du chlorure de nitrosyle avec H· :



où l'on détermine la concentration de H· à partir de celle de HCl de préférence à celle de NO, en raison de la contribution de NOCl au pic de masse 30.

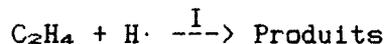
Ces deux réactions sont très rapides à température ambiante mais elles posent le problème d'ambiguïté sur le signal des produits (NO en particulier) qui est liée d'un côté à la fragmentation des réactifs utilisés (NO₂ ou NOCl) et d'un autre côté à une éventuelle présence de NO comme impureté. D'après (25) et (17), les valeurs respectives de leur constante de vitesse sont :

$$k_3 = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molec.s.}$$

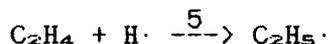
$$k_4 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molec.s.}$$

2.2.2 - Calibrage de H· par C₂H₄

Pour les différentes raisons évoquées ci-dessus, nous avons adopté une autre méthode qui a l'avantage de faire intervenir des composés stables et ne pose pas de problème majeur sur la détection des différentes espèces mises en jeu. Il s'agit d'une réaction globale relativement plus lente que les deux réactions précédentes (3 et 4), mais suffisamment rapide pour être complète dans nos conditions expérimentales. C'est la réaction de l'éthylène avec l'hydrogène atomique :



dont les principaux produits finaux sont le méthane et l'éthane. La vitesse globale de cette réaction est essentiellement déterminée par la vitesse de l'acte primaire conduisant, par l'addition d'un atome d'hydrogène sur la molécule d'éthylène à la formation du radical éthyle:



car toutes les autres étapes élémentaires sont beaucoup plus rapides que cette première étape, du fait qu'elles sont toutes du type "atome + radical" ou "radical + radical".

La valeur de la constante de vitesse de cette première étape (réaction 5), déterminante de la vitesse de notre réaction globale (I), est donnée par Michael et Coll. (26) à 298 K :

$$k_5 = 3,65 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molec.s.}$$

Les auteurs qui ont proposé cette réaction pour le calibrage des atomes d'hydrogène (27) donnent la relation suivante entre la concentration de H· et celle de tous les produits saturés formés par la réaction (I)

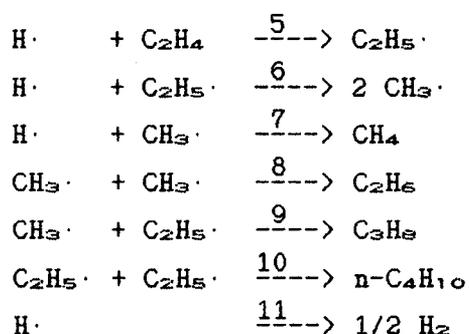
$$[H] = 2 \times (\Sigma [\text{hydrocarbures saturés}]) \quad (2.3)$$

Ces hydrocarbures saturés sont essentiellement ($\approx 95\%$) le méthane et l'éthane. Les deux autres sont le propane ($\approx 5\%$) et le butane ($< 1\%$).

En négligeant ce dernier la relation (2.3) s'écrit ainsi :

$$[H] = 2([CH_4] + [C_2H_6] + [C_3H_8]) \quad (2.4)$$

Le mécanisme proposé par ces auteurs pour expliquer l'obtention des différents produits est le suivant :



Dans nos conditions expérimentales, on ne détecte que du méthane et de l'éthane, ce qui montre que les étapes 9 et 10 de formation du propane et du butane jouent un rôle négligeable. Quant à la réaction de recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène (réaction 11), pour laquelle on a déterminé une valeur de la constante de vitesse de l'ordre de $10s^{-1}$, elle est rendue

négligeable en travaillant avec un grand excès d'éthylène par rapport à l'hydrogène atomique. En retenant donc les étapes 5 à 8, et en supposant l'état quasi-stationnaire pour les deux radicaux méthyle et éthyle, on peut écrire :

$$-\frac{d[H]}{dt} = k_5[H\cdot][C_2H_4] + k_6[H\cdot][C_2H_5\cdot] + k_7[H\cdot][CH_3\cdot] \quad (2.5)$$

$$-\frac{d[C_2H_5\cdot]}{dt} = k_5[H\cdot][C_2H_4] - k_6[H\cdot][C_2H_5\cdot] = 0 \Rightarrow$$

$$k_5[H\cdot][C_2H_4] = k_6[H\cdot][C_2H_5\cdot] \quad (2.6)$$

d'après l'égalité (2.6) et par substitution dans (2.5) on a :

$$-\frac{d[H]}{dt} = 2k_5[H\cdot][C_2H_4] + k_7[H\cdot][CH_3\cdot] \quad (2.7)$$

$$\text{or } k_5[H\cdot][C_2H_4] = -\frac{d[C_2H_4]}{dt} \quad \text{et} \quad k_7[H\cdot][CH_3\cdot] = -\frac{d[CH_4]}{dt}$$

donc par substitution dans (2.7) on obtient :

$$-\frac{d[H]}{dt} = -2\frac{d[C_2H_4]}{dt} + \frac{d[CH_4]}{dt} \Rightarrow$$

$$d[H] = 2d[C_2H_4] - d[CH_4] \quad (2.8)$$

d'une façon analogue on peut trouver que :

$$-d[C_2H_4] = d[C_2H_5] + 1/2 d[CH_4] \quad (2.9)$$

et par substitution dans (2.8) on a donc :

$$d[H] = -2(d[C_2H_5] + 1/2 d[CH_4]) - d[CH_4]$$

$$-d[H] = 2(d[C_2H_5] + d[CH_4]) \quad (2.10)$$

$$d'où : [H]_0 = 2([C_2H_5] + [CH_4]) \quad (2.11)$$

Cette dernière relation (2.11) confirme bien la relation (2.3), dans le

cas où les hydrocarbures saturés sont seulement le méthane et l'éthane.

Afin de déterminer la stoechiométrie (S) de la réaction globale (I), c'est à dire le nombre d'atomes d'hydrogène qui réagissent avec une molécule d'éthylène, on fait le rapport des équations (2.10) et (2.9) :

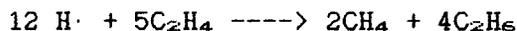
$$S = \frac{d[H]}{d[C_2H_4]} = \frac{2(d[C_2H_6] + [CH_4])}{d[C_2H_6] + 1/2 d[CH_4]}$$

en posant $\frac{d[C_2H_6]}{d[CH_4]} = R$ on a :

$$S = \frac{d[H]}{d[C_2H_4]} = 4 \left(\frac{1 + R}{1 + 2R} \right) \quad (2.12)$$

On trouve dans nos conditions expérimentales que le rapport R, représentant la concentration de C₂H₆ formé sur celle de CH₄ formé, est égal à deux (Fig. 10), ce qui donne une stoechiométrie S égale à 2,4.

La réaction globale peut alors s'écrire :



La figure 10 donne, à titre d'exemple, l'évolution des concentrations de CH₄ et C₂H₆ et celle des atomes d'hydrogène calculée à partir de la relation (2.11)

2.3 - Application : détermination de la constante de vitesse de recombinaison hétérogène.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le calibrage chimique permet de suivre l'évolution de l'espèce labile le long du réacteur. Cette évolution représente, en cas d'absence de tout autre réactif, la disparition de l'espèce calibrée par recombinaison hétérogène. Ces recombinaisons hétérogènes peuvent être plus ou moins importantes selon l'état et la nature du réacteur utilisé. Il est donc nécessaire de déterminer leur vitesse pour savoir si elles peuvent être négligées ou pas devant la vitesse de la réaction "homogène" étudiée.

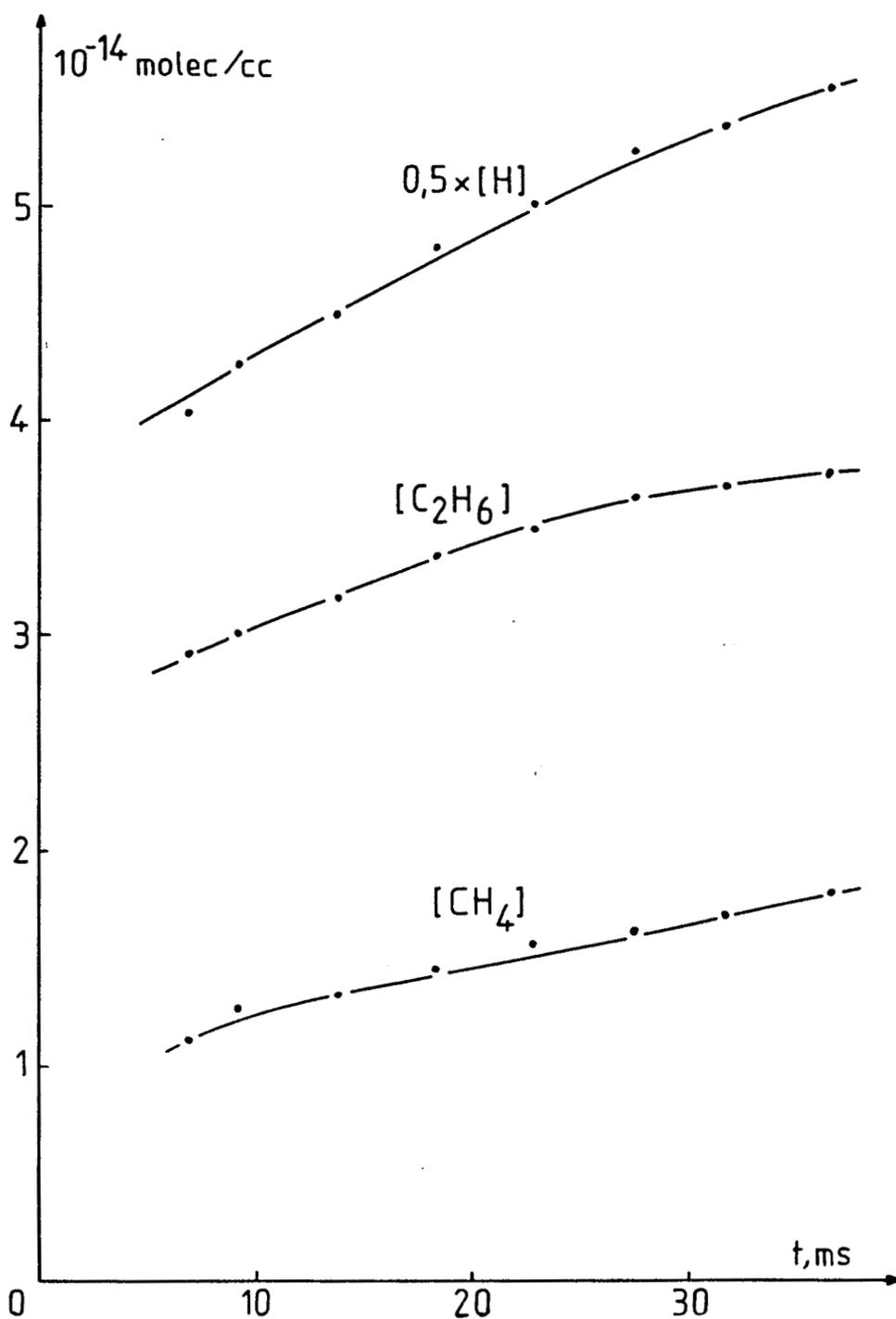


Fig. 10 : Courbes de calibration des atomes d'hydrogène par C_2H_4
 $\bar{P} = 1,87$ mbar ; $T = 295$ K

Le calibrage chimique nous permet d'accéder directement à la valeur de la constante de vitesse de recombinaison hétérogène (k_w) en traçant l'évolution logarithmique de la concentration de l'espèce labile (en absence de tout autre réactif) en fonction du temps de réaction. La courbe obtenue est une droite de pente égale à k_w (Fig. 11).

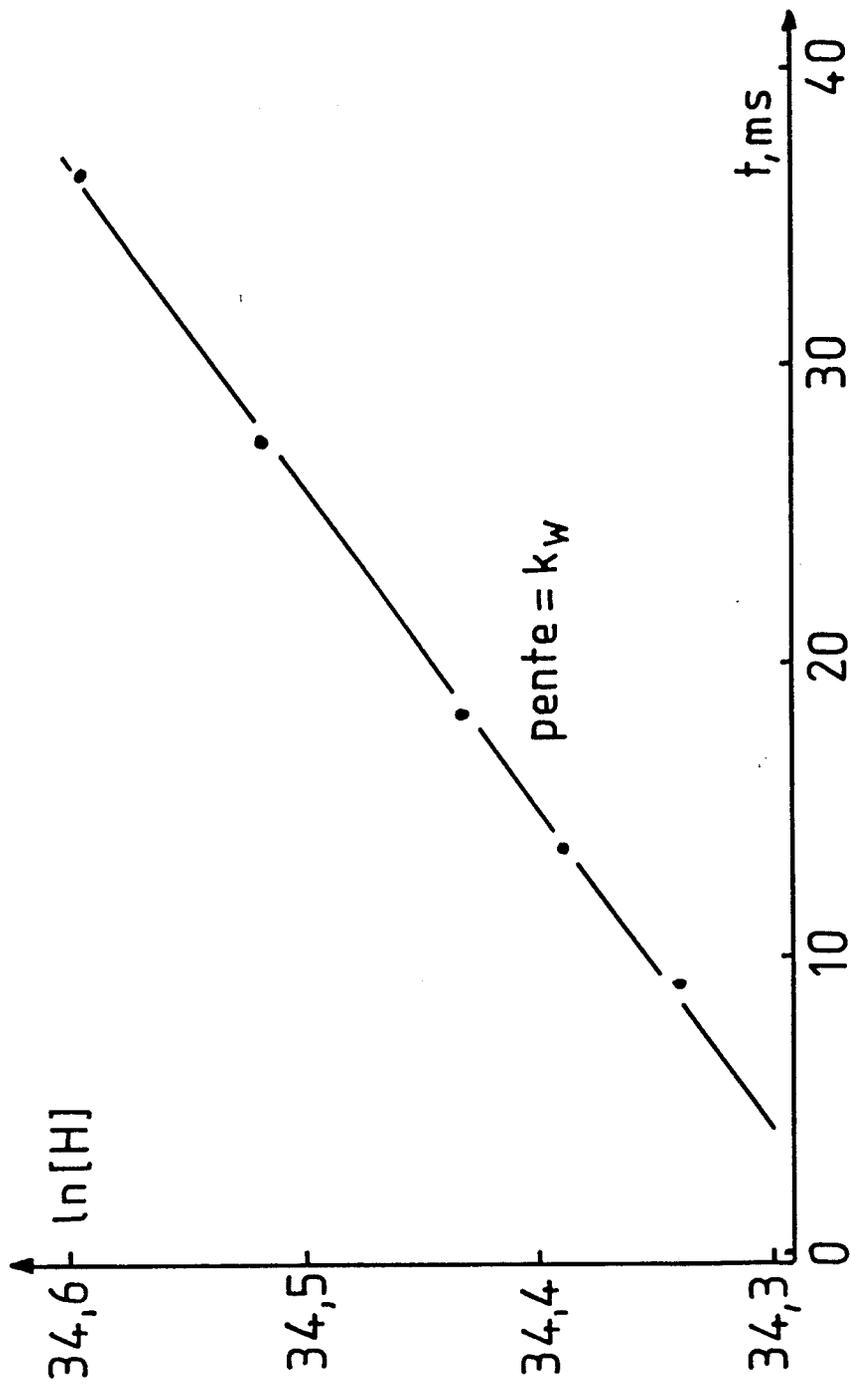
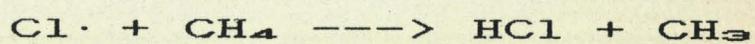


Fig. 11 : Détermination de la constante de vitesse de recombinaison hétérogène (k_w) par calibrage chimique in situ

CHAPITRE III

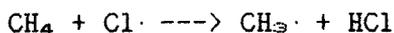
oOo

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION :



1 - INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude entreprise sur la réaction des atomes de chlore avec l'éthanol envisagée comme source potentielle de radicaux α -hydroxy qui - dans les conditions atmosphériques - peuvent jouer un rôle important dans le mécanisme troposphérique des alcènes, nous avons été conduit à choisir une réaction de référence mettant en jeu le chlore atomique pour tester notre méthode. Notre choix s'est porté sur la réaction des atomes de chlore avec le méthane



pour deux raisons essentielles :

- jouant un rôle important dans la chimie de l'atmosphère (inhibition du cycle catalytique Cl/ClO de destruction stratosphérique de l'ozone), cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux (20, 28-36) conduisant à une valeur de constante de vitesse qui semble bien établie à température ambiante.

- la valeur de la constante de vitesse recommandée à température ambiante par le groupe CODATA (37), n'étant basée que sur celles déterminées par spectroscopie de fluorescence, il pouvait être intéressant de confronter les résultats obtenus au moyen d'un autre type de technique.

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude de la réaction des atomes de chlore avec le méthane est réalisée dans le réacteur en pyrex ($L = 60$ cm, $\phi_{\text{int}} = 2,4$ cm) à température ambiante. Les gaz utilisés pour cette réaction sont l'hélium comme diluant, le chlore moléculaire comme source d'atomes de chlore, le méthane et le chlorure de nitrosyle pour le calibrage chimique des atomes de chlore. La source de chlore moléculaire est un mélange commercial à 2% de Cl_2 dans l'hélium utilisé directement, ou bien dilué dix fois par l'hélium dans le cas des expériences

conduites avec un gros excès de méthane.

Le méthane (pureté > 99,95%) a pour impureté essentielle l'éthane dont la teneur, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, s'élève à 430 ppm.

Les atomes de chlore sont créés par décharge micro-onde (2450 Mhz) dans du chlore moléculaire fortement dilué par l'hélium avec une puissance de 15 W dans le cas d'excès de méthane, ou de 50 W dans le cas où le chlore atomique est majoritaire. Ils sont directement introduits dans le réacteur et sont détectés par le spectromètre de masse avec une énergie des électrons de 15 eV.

Le méthane est introduit dans le réacteur au moyen de l'injecteur mobile.

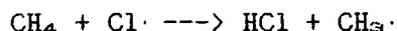
La pression moyenne dans le réacteur est comprise entre 1,33 et 2,66 mbar.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La détermination de la constante de vitesse a été effectuée dans des conditions de dégénérescence d'ordre avec un réactif largement excédentaire par rapport à l'autre, l'étude cinétique étant basée sur le suivi du réactif minoritaire. Utilisant le spectromètre de masse comme moyen de détection, notre technique permet aussi bien le suivi du méthane que du chlore atomique. Pour cette raison, on s'est proposé de déterminer la constante de vitesse k_1 dans les deux cas de dégénérescence d'ordre.

3.1 - Détermination de k_1 dans des conditions où $[Cl\cdot]_0 \gg [CH_4]_0$

Si l'on opère avec un gros excès de chlore atomique par rapport au méthane, correspondant à un rapport $[Cl\cdot]_0/[CH_4]_0$ compris entre 15 et 130 environ, on peut accéder directement à l'étape initiale :



en suivant le méthane, car il ne réagit dans aucune autre réaction.

Dans nos conditions expérimentales (TABLEAU III) la chute de pression le long du réacteur est très faible (de l'ordre de $2,26 \cdot 10^{-3}$ mbar/cm) ce qui nous permet de négliger la variation du débit volumique total due à cette chute de pression et d'écrire :

$$v = - \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] = k_{\text{obs}}[\text{CH}_4]$$

en posant $k_{\text{obs}} = k_1[\text{Cl}\cdot]_0$. Après intégration on obtient :

$$\ln[\text{CH}_4] = - k_{\text{obs}} \cdot t + C^{\text{te}}$$

Expérimentalement on constate, en portant $\ln[\text{CH}_4]$ en fonction du temps réel de réaction pour différentes concentrations initiales en chlore atomique, que la réaction est bien du pseudo-premier ordre (Fig. 12). La pente de chacune des droites obtenues, égale à $-k_{\text{obs}}$, est déterminée par la méthode de régression linéaire des moindres carrés. Toutes les valeurs de k_{obs} obtenues sont rassemblées dans la dernière colonne du TABLEAU III.

Pour accéder à la valeur de la constante de vitesse du second ordre k_1 , il faut connaître la concentration initiale en chlore atomique. La méthode utilisée pour mesurer $(\text{Cl})_0$ est celle qui consiste à déterminer la fraction de Cl_2 dissociée par la décharge micro-onde et d'en déduire la valeur de $[\text{Cl}\cdot]_0$ (cf. chapitre II). On a vérifié la validité de cette méthode par un calibrage chimique des atomes de chlore par NOCl et on a constaté qu'elle est bien valable, à condition de traiter fréquemment la surface interne du réacteur avec de l'acide orthophosphorique afin de minimiser les recombinaisons hétérogènes du chlore atomique.

Afin de déterminer la valeur moyenne de k_1 , on trace la droite représentant l'évolution de k_{obs} en fonction de $[\text{Cl}\cdot]_0$, dont la pente est égale à k_1 (Fig. 13).

On obtient ainsi la valeur :

$$k_1 = (9,17 \pm 0,75) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$$

où l'incertitude représente deux écarts-types σ . Cette valeur est en très bon accord avec celles proposées dans la littérature, (TABLEAU IV).

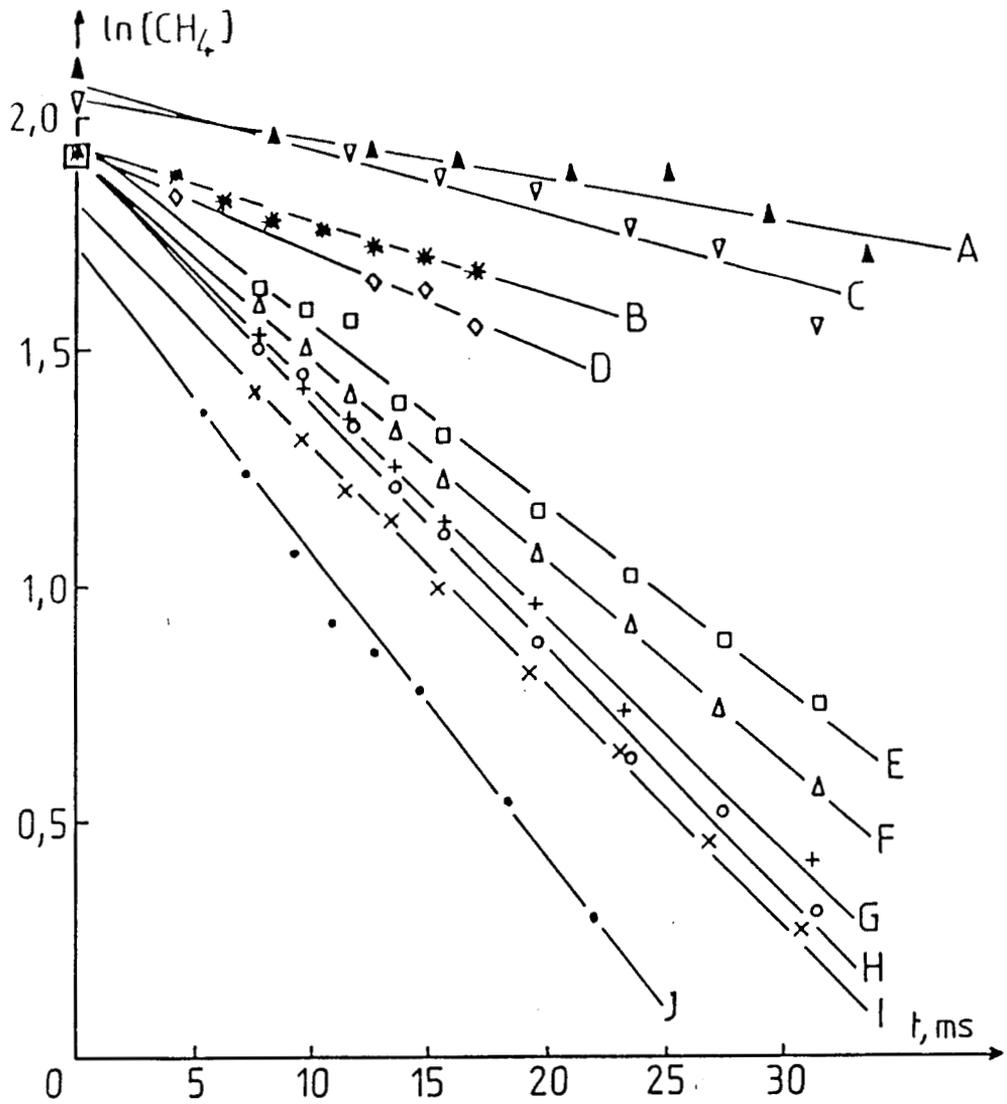


Fig. 12 : Variation expérimentale de $\ln[\text{CH}_4]$ en fonction du temps réel de réaction dans les conditions du tableau III
 $[\text{CH}_4]$ en unité arbitraire

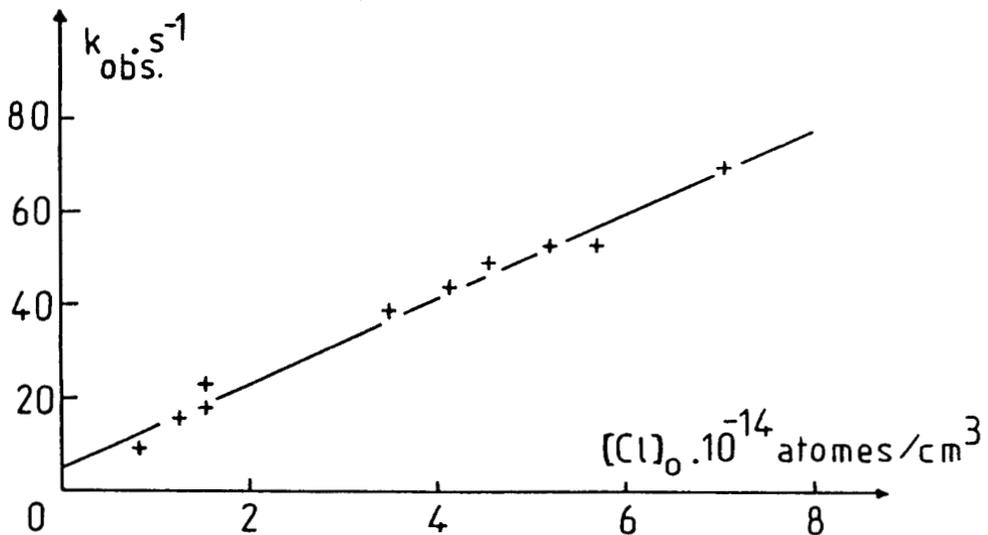


Fig. 13 : Variation de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs} en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore

TABLEAU III : Résumé des conditions expérimentales où $[Cl]_0 \gg [CH_4]_0$

$[Cl]_0$ 10^{-14} at./cm ³	$[CH_4]_0$ 10^{-12} molécules/cm ³	$[C_2H_6]_0$ 10^{-9} molécules/cm ³	\bar{P} mbar	\bar{u} cm/s	$k_{obs.} \pm 2\sigma$ s ⁻¹
A : 0,85	5,86	2,52	2,915	1182	9,2 ± 2,4
B : 1,28	4,90	2,11	1,470	2344	15,6 ± 1,7
C : 1,55	5,47	2,35	2,713	1266	17,7 ± 3,8
D : 1,56	4,95	2,13	1,470	2348	23,0 ± 2,6
E : 3,50	4,93	2,12	2,095	1256	38,5 ± 1,6
F : 4,14	4,90	2,11	2,081	1265	44,0 ± 1,1
G : 4,56	4,90	2,11	2,062	1277	48,8 ± 1,7
H : 5,20	4,90	2,11	2,175	1277	52,2 ± 2,2
I : 5,70	4,80	2,06	2,208	1303	52,6 ± 1,8
J : 7,07	4,60	1,98	2,461	1361	70,0 ± 4,8

TABLEAU IV : Comparaison de la valeur de k_1 obtenue à celles proposées dans la littérature

Méthodes	$k_1 \cdot 10^{13}$ à 294 K cm ³ /molécule.s	Références
R.E.D/S.M	1,15*	20
R.E.D/S.M	1,52*	28
R.E.D/S.M	0,90	29
R.E.D/S.M	0,86	30
R.E.D/F.R	0,92	31
R.E.D/F.R	0,92	32
P.E/F.R	1,13	33
P.E/F.R	1,03	34
P.E/F.R	0,99	35
P.E.L/F.R	0,86	36
P.E/F.R	0,97	CODATA (37)
R.E.D/S.M	0,92	ce travail

* Valeur de k_1 extrapolée à 294 K.

R.E.D : réacteur à écoulement rapide et à décharge micro-onde ;

S.M : spectromètre de masse ;

F.R : fluorescence de résonance ;

P.E : photolyse-éclair ;

P.E.L : photolyse-laser.

3.2 - Détermination de k_1 dans des conditions où $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl}]_0$

Les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus sont consignés dans le TABLEAU V. Ces conditions correspondent à une dégénérescence d'ordre par rapport au méthane pour un rapport $[\text{CH}_4]_0/[\text{Cl}]_0$ compris entre 390 et 1520 environ. Dans ce cas, l'équation de vitesse s'exprime en fonction de la concentration du chlore atomique.

Comme précédemment, en portant $\ln[\text{Cl}]$ en fonction du temps réel de réaction, on constate expérimentalement que la réaction se comporte globalement comme une réaction de pseudo-premier ordre (Fig. 14). La pente des droites obtenues, déterminée par la méthode de régression linéaire des moindres carrés, fournit la constante de vitesse globale de la réaction k'_{obs} . L'ensemble des valeurs de cette constante globale, correspondant aux différentes conditions expérimentales du TABLEAU V, est porté dans la dernière colonne de ce tableau.

En portant les différentes valeurs de k'_{obs} en fonction des concentrations initiales du méthane, on obtient une valeur apparente de k_1 égale à $(1,15 \pm 0,08) \cdot 10^{-13}$ cm³/molécule.s. (Fig. 15).

TABLEAU V : Résumé des conditions expérimentales où $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl}]_0$.

:	$[\text{CH}_4]_0$:	$[\text{Cl}]_0$:	$[\text{C}_2\text{H}_6]_0$:	\bar{P}	:	\bar{u}	:	$k'_{\text{obs}} \pm 2\sigma$:
:	10^{-14} . molécules/cm ³	:	10^{-11} . atomes/cm ³	:	10^{-11} molécules/cm ³	:	mbar	:	cm/s	:	s ⁻¹	:
:	A : 3,30	:	8,42	:	1,42	:	0,787	:	2120	:	$37,5 \pm 1,5$:
:	B : 4,75	:	7,37	:	2,04	:	0,862	:	2220	:	$53,6 \pm 1,3$:
:	C : 5,60	:	7,80	:	2,41	:	0,790	:	2272	:	$61,1 \pm 5,0$:
:	D : 6,90	:	8,04	:	2,97	:	0,800	:	2150	:	$74,9 \pm 4,0$:
:	E : 8,25	:	7,55	:	3,54	:	0,810	:	2185	:	$100,1 \pm 4,8$:
:	F : 9,20	:	7,92	:	3,95	:	0,795	:	2247	:	$107,7 \pm 3,4$:
:	G : 10,45	:	8,51	:	4,49	:	0,795	:	2247	:	$114,6 \pm 5,4$:
:	H : 11,30	:	7,60	:	4,86	:	0,777	:	2298	:	$125,4 \pm 6,4$:
:	I : 12,50	:	8,20	:	5,37	:	0,784	:	2290	:	$145,7 \pm 4,8$:

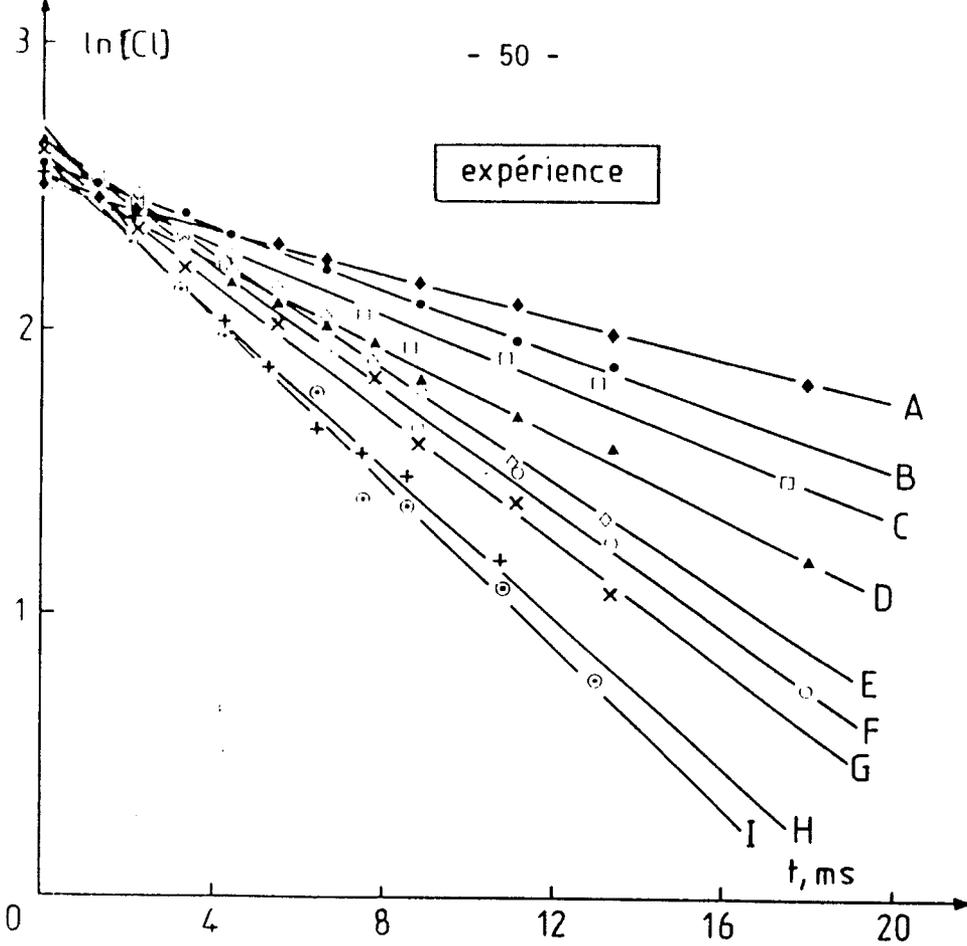


Fig. 14 : Variation expérimentale de $\ln[Cl]$ en fonction du temps réel de réaction dans les conditions du tableau V
 $[Cl\cdot]$ en unité arbitraire

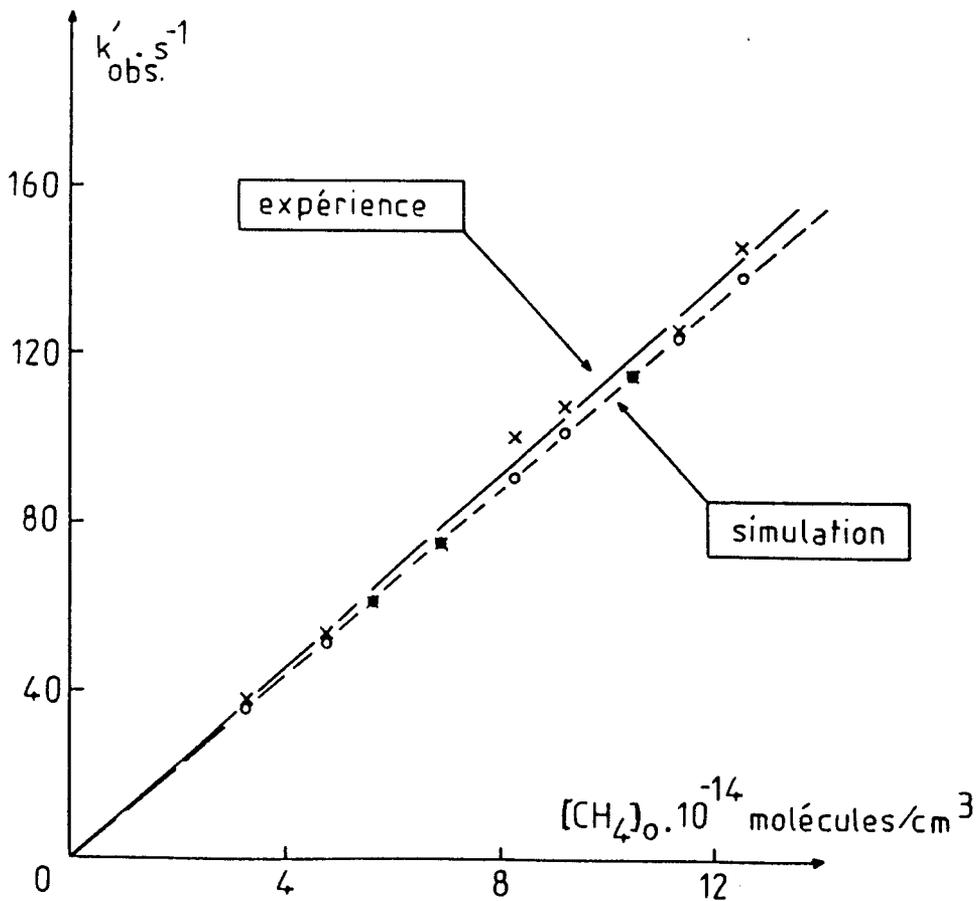


Fig. 15 : Variation de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k'_{obs} en fonction de la concentration initiale de méthane

La différence observée entre la valeur de k_1 obtenue ici et celle obtenue dans le cas d'excès du chlore sera justifiée ultérieurement (interprétation des résultats).

3.3 - Correction des valeurs des constantes de vitesse.

Il est à noter que les valeurs de k_{obs} et k'_{obs} des TABLEAUX III et V sont corrigées de la diffusion axiale et radiale de l'espèce minoritaire dans le mélange réactionnel assimilé à l'hélium d'après l'expression

$$k_{corr} = k_{obs} \left(1 + \frac{k_{obs} \cdot D}{u^2} + \frac{r^2 \cdot k_{obs}}{48 \cdot D} \right)$$

déjà citée au premier chapitre (§ 2.3).

Dans le cas d'un excès en chlore atomique, la valeur de D_{He-CH_4} est estimée à partir de la valeur de $0,68 \text{ cm}^2/\text{s}$ déterminée à 1013 mbar et 316 K par MARRERO (38) et corrigée de la pression et de la température d'après la formule de CHAPMAN (39) :

$$D_{i,j} = f(T^{3/2}/P)$$

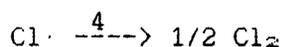
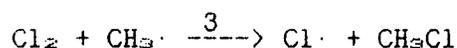
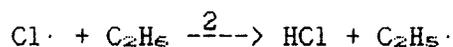
De la même façon, on a estimé le coefficient de diffusion D_{He-C_1} , dans le cas du méthane excédentaire, à partir de la valeur de $0,75 \text{ cm}^2/\text{s}$ déterminée à 1013 mbar et 298K par HWANG et Coll. (40).

Il convient aussi de noter que cette correction reste inférieure à 2 % environ.

4 - INTERPRETATION DES RESULTATS ET SIMULATION

Comme l'on a pu le constater, d'après les valeurs expérimentales de k_1 obtenues dans les deux cas de dégénérescence d'ordre, la valeur obtenue en suivant l'évolution de chlore atomique comme réactif minoritaire est légèrement supérieure à celle obtenue en suivant le méthane. Ceci met en évidence l'intervention de réactions secondaires mettant en jeu les atomes

de chlore. Parmi toutes les réactions secondaires possibles, celles qui nous paraissent pouvoir jouer un rôle déterminant sont les suivantes :

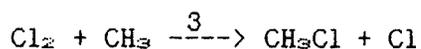
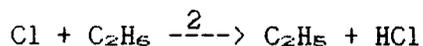
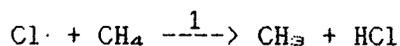


D'après l'expression d'ARRHENIUS déterminée par WATSON et coll. (41), la constante de vitesse de l'étape 2 vaut $5,73 \cdot 10^{-11}$ cm³/moléc.s à 294 K. La réaction des atomes de chlore avec l'éthane s'avère beaucoup plus rapide qu'avec le méthane. Elle ne peut pas être négligée dans le cas du suivi de la réaction par le chlore atomique (CH₄ excédentaire) car les vitesses initiales des réactions du chlore atomique avec le méthane et l'éthane présent comme impureté (430 ppm) sont du même ordre de grandeur. En effet à la date $t = 0$, on a :

$$\frac{v[\text{CH}_4]}{v[\text{C}_2\text{H}_6]} = \frac{k_1[\text{Cl}\cdot]_0[\text{CH}_4]_0}{k_2[\text{Cl}\cdot]_0[\text{C}_2\text{H}_6]_0} = \frac{k_1[\text{CH}_4]_0}{k_2[\text{C}_2\text{H}_6]_0} \quad \# 3,7$$

La dissociation du chlore moléculaire par décharge micro-onde n'étant pas totale (70 à 80 %), le chlore moléculaire restant peut réagir avec les radicaux méthyle formés par l'étape 1 et régénérer du chlore atomique selon l'étape 3.

D'après l'étude récente de GUTMAN et coll. (42), la constante de vitesse de l'étape 3 vaut $3,38 \cdot 10^{-12}$ cm³/molec.s à 294 K. Cette valeur relativement faible de k_3 indique que cette étape joue un rôle probablement mineur. Quant à la recombinaison hétérogène du chlore atomique (étape 4), on constate expérimentalement qu'elle reste négligeable ($k_4 < 5 \text{ s}^{-1}$) si l'on renouvelle fréquemment le recouvrement de la paroi interne du réacteur avec l'acide ortho-phosphorique. En définitive, dans les conditions où $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl}]_0$, l'évolution globale des atomes de chlore au cours du temps peut être interprétée par le mécanisme suivant :



En utilisant notre valeur de k_1 déterminée expérimentalement dans le cas où $[\text{Cl}\cdot]_0 \gg [\text{CH}_4]_0$ et les deux valeurs de k_2 et k_3 extraites de la littérature, nous avons vérifié si ce mécanisme simplifié pouvait rendre compte de la valeur apparente $k_1 = 1,15 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molec.s}$ observée avec $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl}\cdot]_0$. La simulation de ce mécanisme a été réalisée à l'aide d'un logiciel basé sur une méthode statistique de MONTE-CARLO. Le mécanisme a été testé pour les différentes conditions initiales définies dans le TABLEAU V. D'après la figure 16, on constate que la disparition globale des atomes de chlore régie par ce mécanisme obéit à une loi cinétique du pseudo-premier ordre. La pente de chaque droite fournit la valeur de la constante de vitesse globale k'_{obs} correspondante. A titre de comparaison, les différentes valeurs expérimentales et calculées de k'_{obs} en fonction de la concentration initiale sont portées sur la figure 15. On obtient, pour la droite correspondant à la simulation, une pente très voisine de celle obtenue expérimentalement, égale à $(1,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molec.s}$.

Le mécanisme proposé permet donc de rendre compte du fait que la valeur de k_1 déterminée dans les conditions où $[\text{CH}_4]_0 \gg [\text{Cl}\cdot]_0$ apparaît plus élevée que celle déterminée avec $[\text{Cl}\cdot]_0 \gg [\text{CH}_4]_0$.

En opérant avec un grand excès de méthane, la contribution de l'éthane à la disparition globale des atomes de chlore est prise en compte puisque la vitesse de la réaction est définie par rapport au chlore atomique, alors qu'elle n'intervient pas quand la vitesse est définie par rapport au méthane (cas où $[\text{Cl}\cdot]_0 \gg [\text{CH}_4]_0$.)

A titre d'exemple, la figure 17 représente les courbes d'évolution calculées des différentes espèces mises en jeu en fonction du temps pour les conditions initiales (I) définies au TABLEAU V. Une consommation

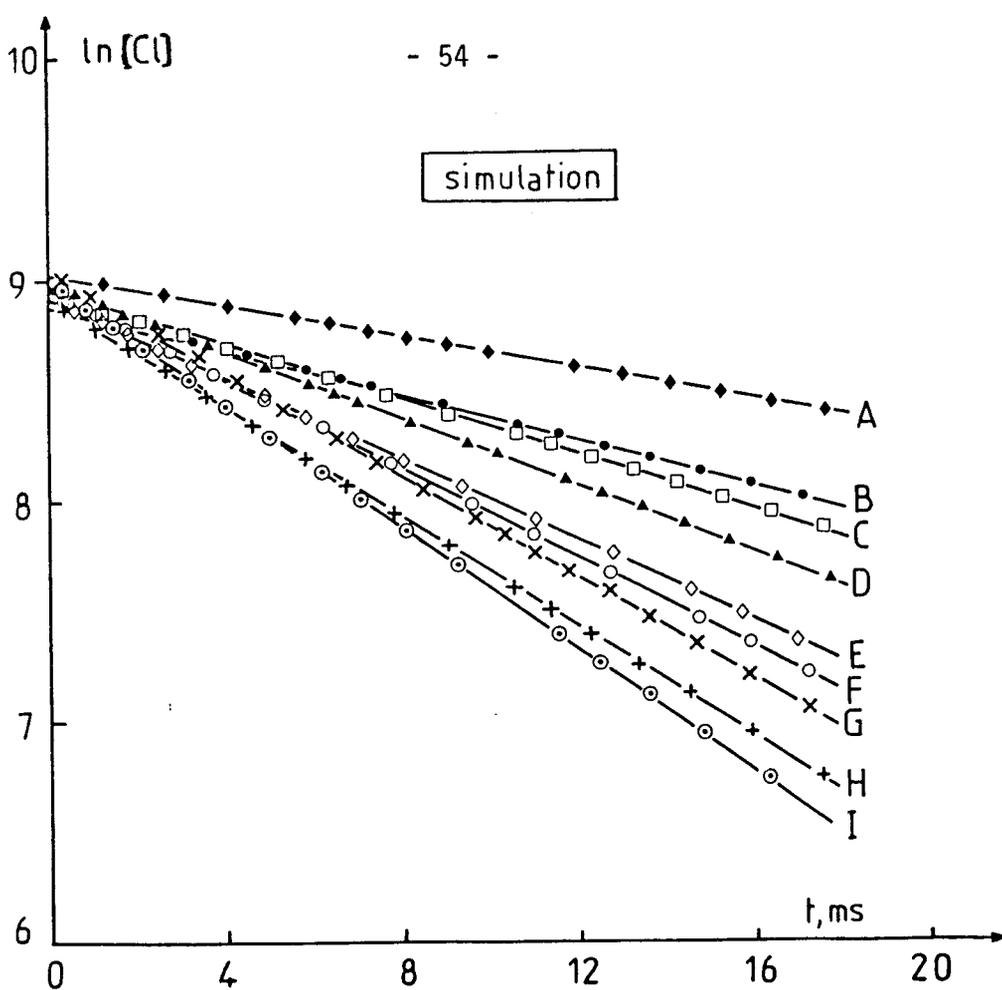


Fig. 16 : Variation calculée de $\ln(Cl)$ en fonction du temps réel de réaction dans les conditions du tableau V
 $[Cl\cdot]$ en unité arbitraire

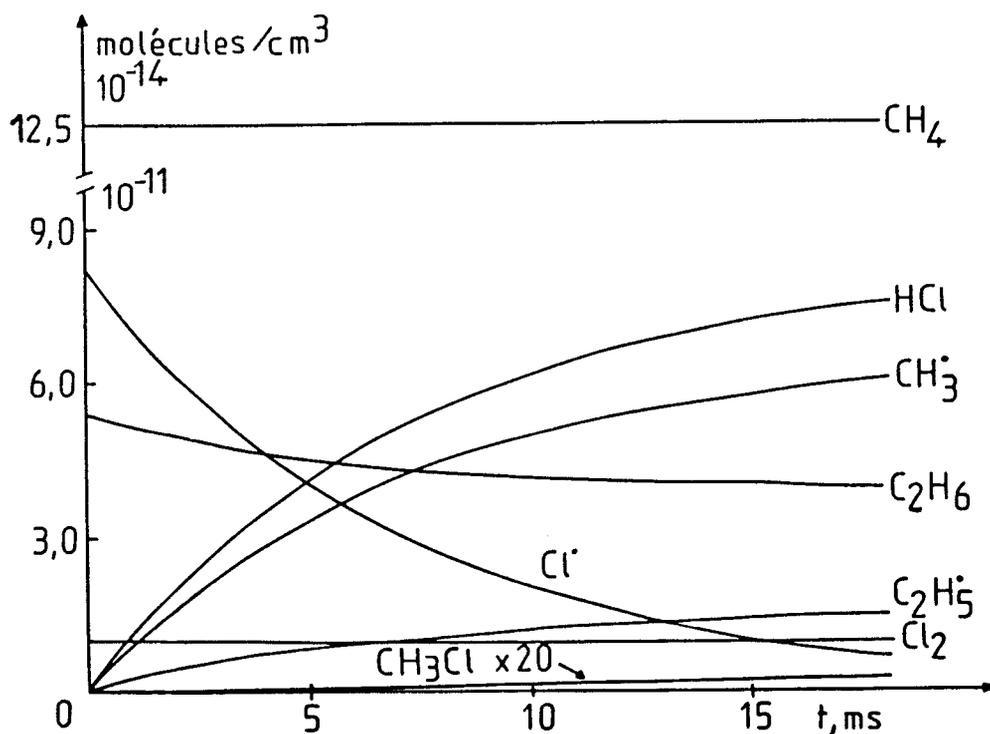


Fig. 17 : Exemple de courbes d'évolution instantanée de différentes espèces, obtenues par simulation du mécanisme avec les conditions initiales I du tableau V

notable de l'éthane peut être observée. Par contre, la régénération d'atomes de chlore par l'étape 3, équivalente à la formation du chlorure de méthyle, paraît extrêmement faible et sa contribution à l'évolution globale des atomes de chlore peut être négligée.

5 - CONCLUSION

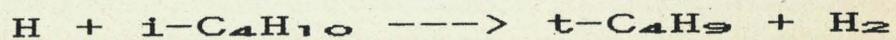
Nous confirmons la valeur de la constante de vitesse déterminée par spectrométrie de masse par LEBRAS et coll. (29) et celle recommandée par le groupe CODATA (37) qui a exclusivement basé son évaluation sur les mesures réalisées par fluorescence. On note aussi l'avantage qu'offre la spectrométrie de masse en permettant de suivre l'évolution de n'importe quel réactif minoritaire, ce qui permet d'éviter le problème des réactions secondaires liées à la grande réactivité des espèces radicalaires ou atomiques.

On peut conclure enfin que nos méthodes de mesure de la concentration du chlore atomique sont fiables et qu'on peut donc envisager l'étude de toute réaction mettant en jeu cette espèce labile.

CHAPITRE IV

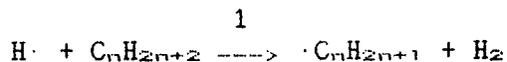
oOo

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION :



1 - INTRODUCTION.

Si la cinétique des réactions métathiques du type :



a été largement étudiée, peu de travaux ont été consacrés à la réaction des atomes d'hydrogène avec l'isobutane, bien que cet alcane ait été utilisé comme piège à radicaux (43-45) en raison de la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone tertiaire. L'examen de la littérature montre que la constante de vitesse de l'étape initiale (1) a été essentiellement déterminée par des méthodes indirectes mettant en jeu des systèmes réactionnels complexes (46-48). A notre connaissance, seuls KNOX et coll. (49-50) et LEDE (51) ont réalisé des mesures directes de vitesse de consommation d'atomes d'hydrogène en présence d'isobutane : les premiers, en exploitant l'effet thermique provoqué par la recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène sur un fil de platine, le second en utilisant une méthode de dosage des atomes d'hydrogène basée sur la réduction de l'oxyde mercurique en mercure suivie en continu par spectrophotométrie d'absorption.

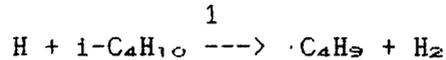
A l'occasion de la mise en place au laboratoire de la technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse, LAFAGE (14) a entrepris une étude cinétique de la réaction globale :



en opérant exclusivement avec un excès d'isobutane par rapport à l'hydrogène atomique. Dans ces conditions, il a étudié à 295 K l'influence du rapport des concentrations initiales des deux réactifs sur la valeur de la constante de vitesse k de la réaction globale. Pour des rapports $(i\text{-C}_4\text{H}_{10})_0 / (\text{H})_0$ compris entre 4 et 60 environ, il a montré - en négligeant la recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène - que la valeur de k dépendait de ce rapport et tendait vers une limite inférieure atteinte très approximativement à partir de rapports supérieurs à 40 environ. Ce comportement a été interprété par l'intervention de réactions secondaires des atomes d'hydrogène avec les produits

primaires et/ou secondaires de la réaction, qui contribueraient à la consommation globale des atomes d'hydrogène.

L'objectif de notre étude étant la détermination directe de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 régissant l'étape initiale :



nous avons complété l'étude précédente en opérant dans des conditions du pseudo-premier ordre non seulement par rapport à l'hydrogène atomique mais également par rapport à l'isobutane.

2 - CONDITIONS OPERATOIRES

L'étude cinétique de la réaction des atomes d'hydrogène avec l'isobutane a été effectuée à 295 K avec le réacteur tubulaire en "Pyrex" ($L = 60$ cm, $\varnothing_1 = 2,4$ cm) à double paroi, thermostaté à l'aide d'une circulation d'huile assurant un écart de température de ± 1 K. Toutes les parois exposées aux atomes d'hydrogène sont traitées à l'acide ortho-phosphorique afin d'en réduire la recombinaison hétérogène.

Les atomes d'hydrogène sont créés par décharge micro-onde (2450 Mhz) en dissociant l'hydrogène moléculaire fortement dilué dans l'hélium. Ils sont détectés par spectrométrie de masse avec une énergie des électrons de 15 eV. Quant à l'isobutane, utilisé sans purification préalable, sa détection par spectrométrie de masse est réalisée au pic moléculaire à 50 eV

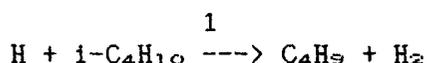
Enfin, les expériences conduites avec un excès d'atomes d'hydrogène par rapport à l'isobutane ont été entreprises sous une pression moyenne P régnant dans le réacteur de 1,86 mbar et une vitesse moyenne d'écoulement des gaz u égale à $10,9 \pm 0,1$ m/s, celles entreprises avec un excès d'isobutane sous une pression P de 1,33 mbar avec une vitesse u égale à 20 ± 1 m/s..

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 - Cas où $[H]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$.

3.1.1 - Détermination de la constante de vitesse k_w .

Quand on opère avec un gros excès d'atomes d'hydrogène par rapport à l'isobutane, l'équation de vitesse de la réaction initiale :



s'écrit :

$$-\frac{d[i-C_4H_{10}]}{dt} = k_1[H][i-C_4H_{10}] + k_2[H]_0[i-C_4H_{10}]$$

Pour déterminer k_1 expérimentalement, il suffirait donc d'établir le profil de concentration de l'isobutane en fonction du temps et connaître la concentration initiale des atomes d'hydrogène créés par décharge micro-onde. Si la recombinaison des atomes d'hydrogène sur la surface interne du réacteur demeure très faible, $[H]_0$ peut être calculé à partir du taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire analysé par spectrométrie de masse en absence d'isobutane. Par contre, si leur recombinaison hétérogène n'est pas négligeable, il est nécessaire d'établir leur cinétique de recombinaison par calibrage chimique in situ. De façon à déterminer aussi précisément que possible la concentration des atomes d'hydrogène présents à l'instant initial du mélange avec l'isobutane au bout de l'injecteur, nous avons donc réalisé le calibrage chimique des atomes selon la méthode préconisée par PURNELL et coll. (52) que nous avons décrite en détail au chapitre II.

L'application de cette méthode montre que la disparition hétérogène des atomes d'hydrogène n'est pas négligeable le long du réacteur tubulaire traité à l'acide ortho-phosphorique. D'après la figure 18, on constate qu'elle obéit à une loi cinétique d'ordre un avec une constante de vitesse k_w égale à $9,2 \pm 1,0 \text{ s}^{-1}$ à 295 K. Dans les conditions opératoires utilisées pour déterminer la constante de vitesse k_1 avec $[H]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$, cette loi se

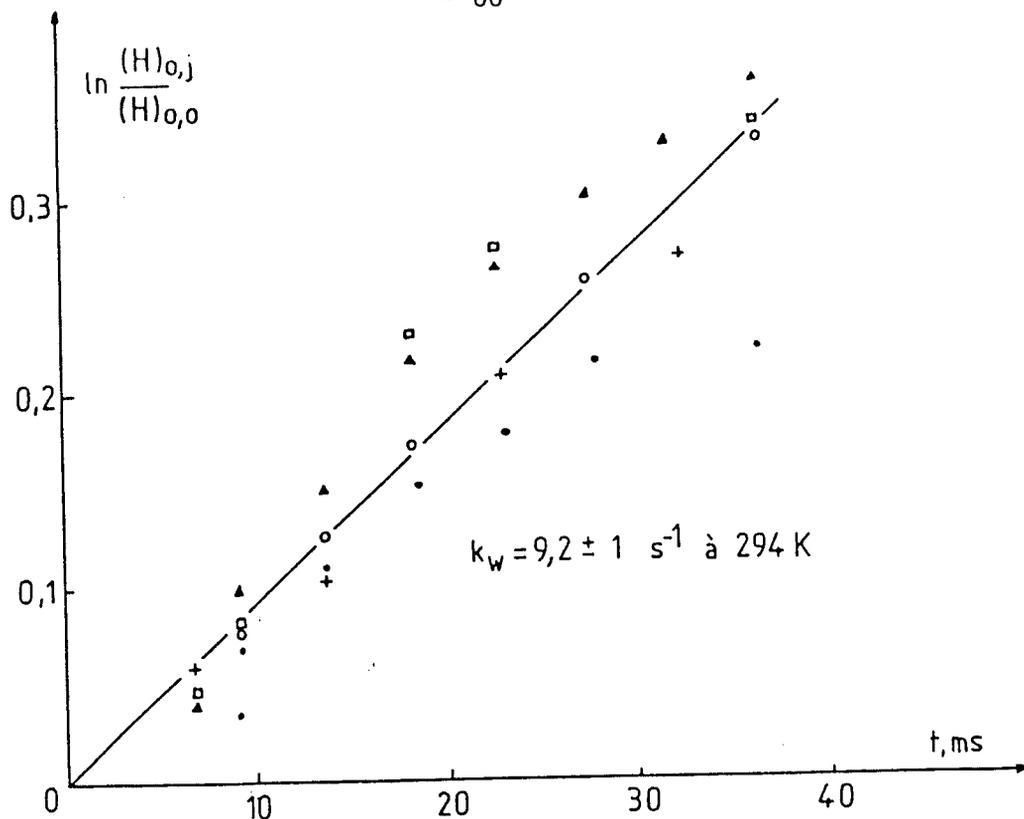


Fig. 18 : Détermination de la constante de vitesse k_w de recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène.
(Conditions : $(H)_0 \gg (i-C_4H_{10})_0$)

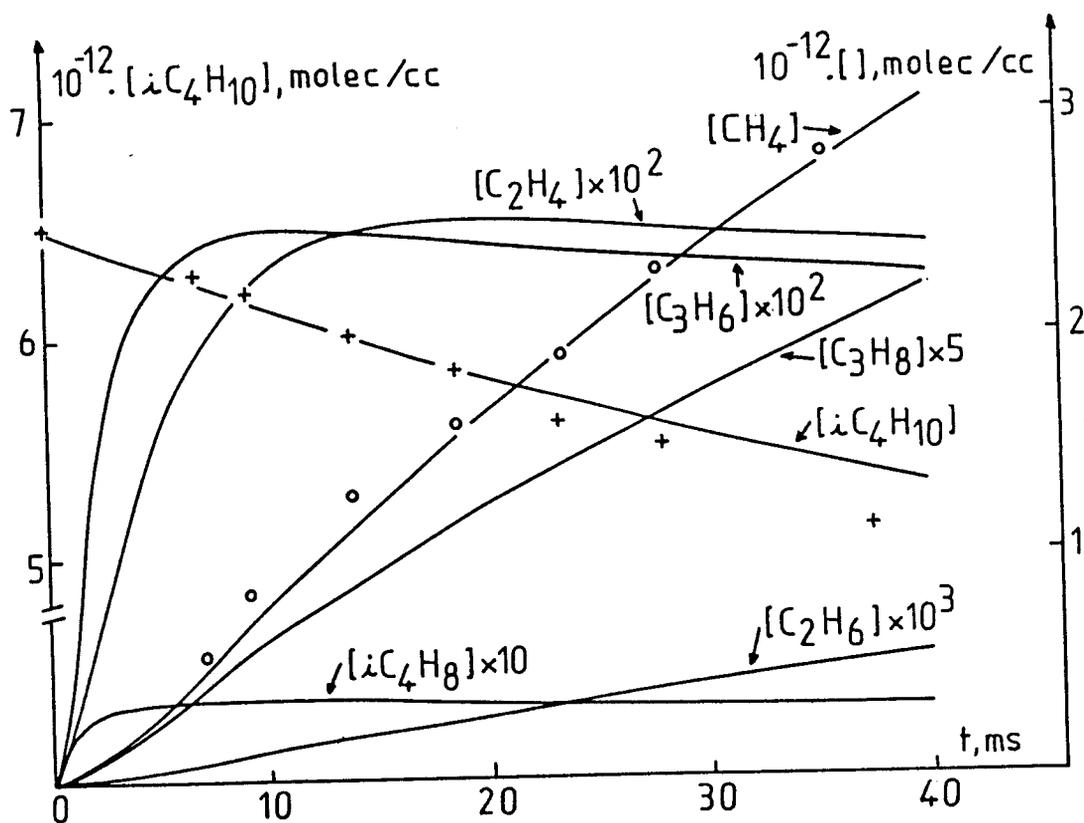


Fig. 19 : Courbes calculées d'évolution instantanée de l'isobutane et des produits hydrocarbonés.
Points expérimentaux : $\circ CH_4$; $+ i-C_4H_{10}$
Conditions initiales : $(i-C_4H_{10})_0 = 6,5 \cdot 10^{12} \text{ molec/cc}$,
 $(H)_{0,0} = 6 \cdot 10^{14} \text{ at/cc}$

traduit par une variation de la concentration excédentaire des atomes d'hydrogène pouvant atteindre 20% environ le long de la distance de réaction.

3.1.2 - Analyse des produits formés.

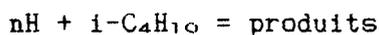
L'analyse par spectrométrie de masse des différents produits hydrocarbonés issus de la dégradation de l'isobutane montre que l'isobutène est le premier hydrocarbure détecté. Il est suivi du propane, du propylène, de l'éthane et de l'éthylène toujours à l'état de traces et du méthane. Dans les conditions où l'hydrogène atomique représente l'espèce initiale excédentaire, le méthane devient le produit final essentiel de la dégradation de l'isobutane. Sa formation rend compte de 80 à 90% environ du bilan du carbone (fig. 19). La conversion totale de l'isobutane en méthane obéirait à l'équation stoechiométrique suivante :



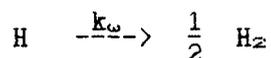
dans l'hypothèse où toutes les espèces intermédiaires labiles vérifieraient les conditions de l'état quasi-stationnaire (51).

3.1.3 - Détermination de la constante de vitesse k_1 .

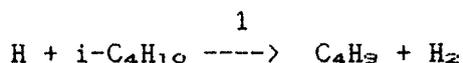
Ainsi, comme le montre l'expérience, l'emploi d'un fort excès d'atomes d'hydrogène par rapport à l'isobutane donne naissance à un mécanisme complexe de dégradation de l'isobutane dont le produit ultime est le méthane. Globalement, l'équation de conversion de l'isobutane en hydrocarbures inférieurs peut s'écrire :



où n est un coefficient stoechiométrique définissant le nombre d'atomes d'hydrogène consommés par molécule d'isobutane dans le mécanisme de conversion. Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes d'hydrogène se recombinent également sur la paroi interne du réacteur selon :



L'étape initiale :



étant la plus lente du mécanisme (cf discussion), la vitesse de disparition des atomes d'hydrogène et celle de l'isobutane s'écrivent :

$$- \frac{d[H]}{dt} = nk_1 [H] [i-C_4H_{10}] + k_w [H] \quad (4.1)$$

et

$$- \frac{d[i-C_4H_{10}]}{dt} = k_1 [H] [i-C_4H_{10}] \quad (4.2)$$

Or, l'examen de la littérature (47-51) suggère que la valeur de k_1 à 295 K serait comprise entre 10^{-15} et 10^{-14} $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$. Dans les conditions opératoires utilisées, on a :

$$[i-C_4H_{10}]_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ molécules/cm}^3 \text{ et } k_w \approx 10 \text{ s}^{-1}$$

Si l'on admet pour le coefficient stoechiométrique n une valeur au plus égale à 8, il vient :

$$8 \cdot 10^{-23} \text{ s}^{-1} \ll n k_1 [i-C_4H_{10}]_0 \ll 8 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1} \quad (4.3)$$

et, par conséquent :

$$n k_1 [i-C_4H_{10}]_0 \ll k_w \quad (4.4)$$

et

$$- \frac{d[H]}{dt} \approx k_w [H] \quad (4.5)$$

On constate donc que, dans les conditions particulières du système étudié, la consommation des atomes d'hydrogène le long du réacteur en présence d'isobutane demeure essentiellement régie par leur recombinaison hétérogène. Ainsi, bien que l'on opère dans des conditions où $[H]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$, la concentration excédentaire des atomes d'hydrogène n'est pas - en toute rigueur - constante le long de la distance de la réaction et, par conséquent, il convient d'en tenir compte.

En intégrant l'équation (4.5), on obtient :

$$\ln[H] = -k_{\omega}t + C^{*t} \quad (4.6)$$

La constante d'intégration se calcule en considérant les conditions limites définissant la date $t = 0$. Soit $[H]_{0,j}$ la concentration initiale de H correspondante à une position fixée Z_j de l'injecteur central. Il vient :

$$[H] = [H]_{0,j} e^{-k_{\omega}t} \quad (4.7)$$

En remplaçant $[H]$ dans l'équation de vitesse (4.2) par l'expression précédente, on a :

$$-\frac{d[i-C_4H_{10}]}{dt} = k_1 [H] [i-C_4H_{10}] = k_1 [H]_{0,j} e^{-k_{\omega}t} [i-C_4H_{10}] \quad (4.8)$$

A la date t_j , l'isobutane prélevé à travers le cône d'extraction a pour concentration $[i-C_4H_{10}]_j$, soit :

$$-\int_{[i-C_4H_{10}]_0}^{[i-C_4H_{10}]_j} \frac{d[i-C_4H_{10}]}{[i-C_4H_{10}]} = k_1 [H]_{0,j} \int_0^{t_j} e^{-k_{\omega}t} dt \quad (4.9)$$

Par intégration, on obtient :

$$\ln \frac{[i-C_4H_{10}]_j}{[i-C_4H_{10}]_0} = -\frac{k_1 [H]_{0,j}}{k_{\omega}} (1 - e^{-k_{\omega}t_j}) \quad (4.10)$$

Cette expression permet de calculer k_1 car pour chaque position Z_j de l'injecteur correspondant à une durée t_j de réaction, on mesure $[i-C_4H_{10}]_j$ par spectrométrie de masse, $[H]_{0,j}$ ayant été préalablement déterminé par calibrage chimique en absence d'isobutane.

A titre indicatif, nous pouvons remarquer que l'expression (4.10) se simplifie dans le cas où $k_{\omega}t_j \ll 1$. En effet, si l'on considère les premiers termes du développement limité de la fonction exponentielle, on a :

$$e^{-k_1 t_j} \approx 1 - k_1 t_j \quad (4.11)$$

ce qui donne :

$$\ln \frac{[i-C_4H_{10}]_j}{[i-C_4H_{10}]_0} = -k_1 [H]_{0,j} t_j \quad (4.12)$$

Cette expression correspond à celle d'une réaction obéissant à une loi du pseudo-premier ordre cinétique pour laquelle la concentration initiale de l'espèce majoritaire H aurait la valeur $[H]_{0,j}$ observée à chaque position Z_j fixée de l'injecteur, la consommation des atomes d'hydrogène par recombinaison hétérogène n'ayant plus d'incidence sur l'avancement de la réaction 1. L'application de cette approximation conduirait à une valeur de k_1 plus faible que celle obtenue à partir de la relation (4.10). Par contre, si l'on néglige totalement la recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène et que l'on assimile chaque valeur $[H]_{0,j}$ à la valeur $[H]_{0,0}$ obtenue directement par spectrométrie de masse à partir du taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire, la relation (4.12) devient :

$$\ln \frac{[i-C_4H_{10}]_j}{[i-C_4H_{10}]_0} = -k_1 [H]_{0,0} t_j \quad (4.13)$$

et la valeur de k_1 déduite de son application se trouve alors majorée. La figure 20 montre les différentes valeurs de k_1 obtenues en appliquant ces trois types de traitement pour une série d'expérience donnée. Le tableau VI rassemble les conditions opératoires et les différents résultats obtenus pour chaque série d'expériences.

L'application du traitement rigoureux proposé par la relation (4.10) conduit à la valeur moyenne de k_1 suivante :

$$k_1 = (8,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$$

à 295 K, avec une incertitude égale à deux écarts-types.

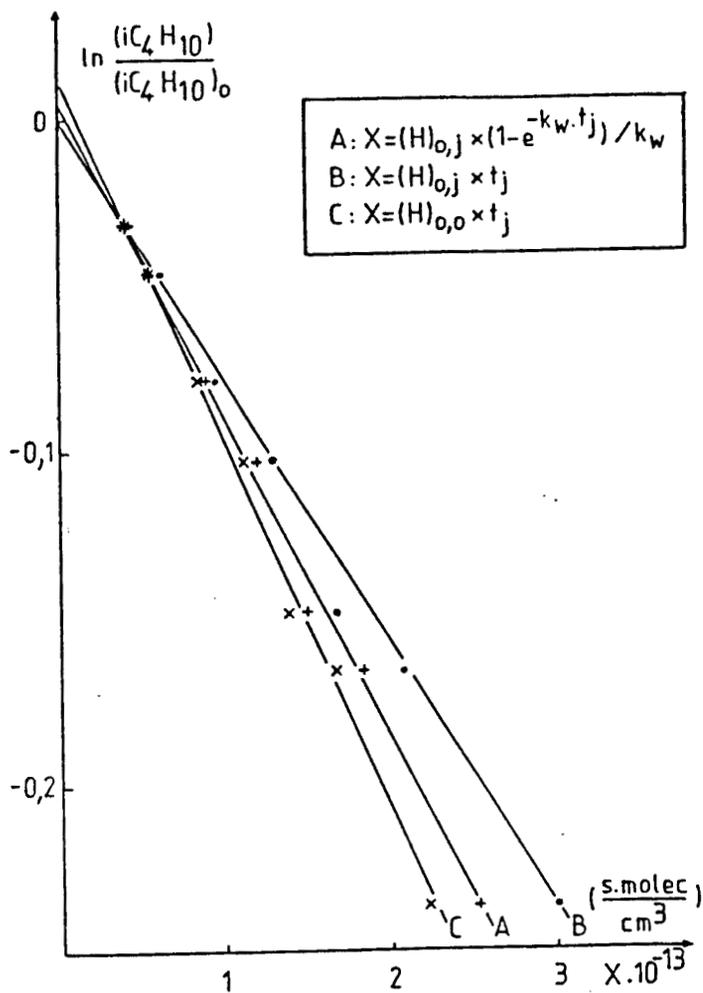


Fig. 20 : Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 selon les trois expressions : (4.10), (4.12) et (4.13).

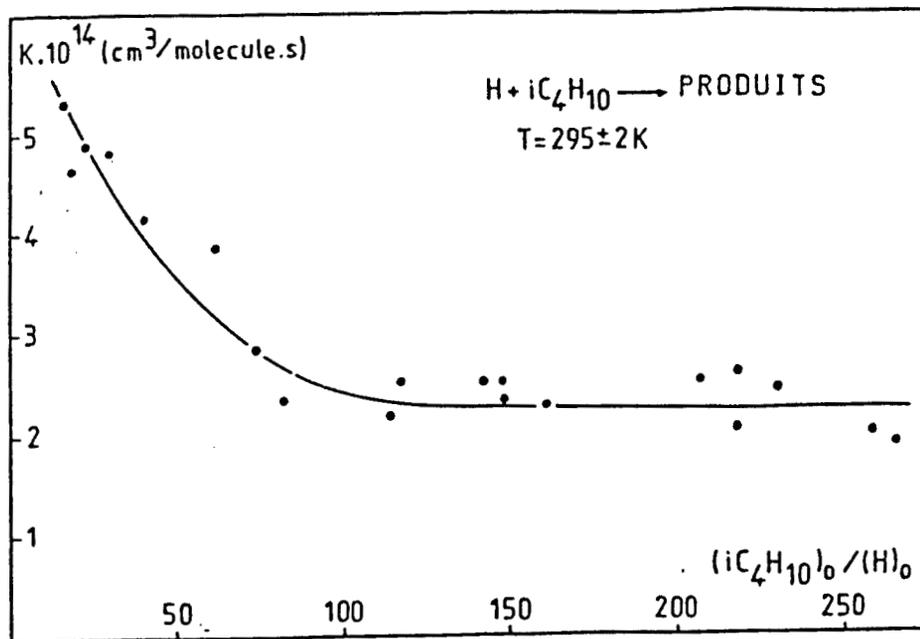


Fig. 21 : Evolution de la constante globale en fonction du rapport $(iC_4H_{10})_0 / (H)_0$.

TABLEAU VI : Conditions expérimentales et différentes valeurs de k_1 selon traitement.

$[H]_0, 0.10^{-14}$ at./cm ³ (à l'extracteur)	$[i-C_4H_{10}]_0.10^{-12}$ molécules/cm ³	$k_1.10^{15}$ cm ³ /molécule.s		
		calculée à partir des relations		
		(4.10)	(4.12)	(4.13)
6,0	6,5	9,2 ± 0,5	8,1 ± 0,5	10,2 ± 0,8
7,7	6,1	9,9 ± 2,0	8,6 ± 2,2	11,4 ± 1,9
8,9	5,3	7,0 ± 0,6	6,1 ± 0,7	8,2 ± 0,6
7,7	4,0	8,0 ± 1,7	7,0 ± 1,5	9,6 ± 1,9
7,8	5,3	8,0 ± 1,4	7,0 ± 1,4	9,1 ± 1,6
valeurs moyennes de k_1 :		8,4 ± 2,4	7,4 ± 1,8	9,7 ± 2,1

3.2 - Cas où $[i-C_4H_{10}]_0 \gg [H]_0$

3.2.1 - Influence du rapport $[i-C_4H_{10}]_0/[H]_0$ sur la constante de vitesse globale de la réaction.

Quant on opère avec une concentration initiale d'isobutane excédentaire par rapport à celles des atomes d'hydrogène, l'étude cinétique de la réaction s'effectue en suivant l'évolution temporelle de l'hydrogène atomique. LAFAGE (14) a montré que - dans ces conditions - la valeur de la constante de vitesse globale k de la réaction :

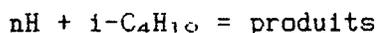


diminuait quand on augmentait le rapport $[i-C_4H_{10}]/[H]_0$ utilisé et tendait approximativement vers une limite inférieure atteinte pour une valeur du rapport $[i-C_4H_{10}]/[H]_0$ au moins égal à 40 environ. Cette évolution de k a été attribuée à l'intervention de réactions secondaires contribuant à la consommation des atomes d'hydrogène. De façon à préciser les conditions expérimentales où se trouve minimisé le rôle des réactions secondaires, nous

avons entrepris une nouvelle étude de l'influence du rapport de 15 à 270 environ. Comme le montre la figure 21, nos résultats confirment (53) l'évolution globale de k en fonction du rapport $[i-C_4H_{10}]_0/[H]_0$. Par contre, la valeur de k devient indépendante de ce rapport à 295 K pour une valeur de $[i-C_4H_{10}]_0/[H]_0$ plus élevée que celle proposée par LAFAGE : 75 au lieu de 40 environ. C'est donc pour des valeurs comprises entre 75 et 270 environ que nous avons déterminé la valeur de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs} .

3.2.2 - Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs}

Par définition, k_{obs} représente la constante de vitesse du pseudo-premier ordre du processus global :



Dans les conditions où $[i-C_4H_{10}]_0 \gg [H]_0$, on a :

$$-\frac{d[H]}{dt} = n k_1 [H] [i-C_4H_{10}]_0 + k_w [H] = k_{obs} [H] \quad (4.14)$$

avec

$$k_{obs} = n k_1 [i-C_4H_{10}]_0 + k_w \quad (4.15)$$

L'intégration de l'équation (4.14) donne :

$$-\ln[H] = k_{obs} t + C^{ste} \quad (4.16)$$

La figure 22 fournit un exemple de courbe obtenue pour déterminer k_{obs} . Dans le TABLEAU VII sont consignées les différentes valeurs de k_{obs} obtenues et les conditions initiales correspondantes. Dans ces conditions, seuls l'isobutène (Fig. 23) et l'hydrogène moléculaire ont été détectés par spectrométrie de masse de manière quantitative.

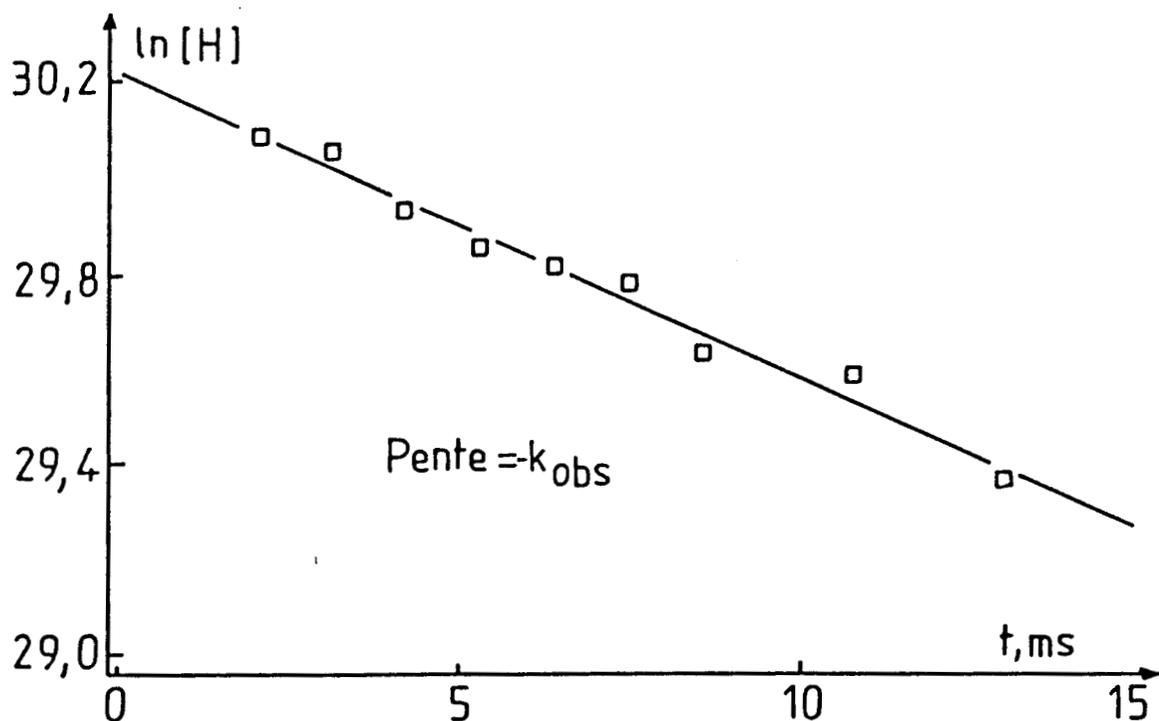


Fig. 22 : Détermination de la pseudo-constante de vitesse du premier ordre.
 Conditions initiales : $(H)_0 = 1,43 \cdot 10^{13}$ at/cc ;
 $(i-C_4H_{10})_0 = 3,28 \cdot 10^{15}$ molec/cc

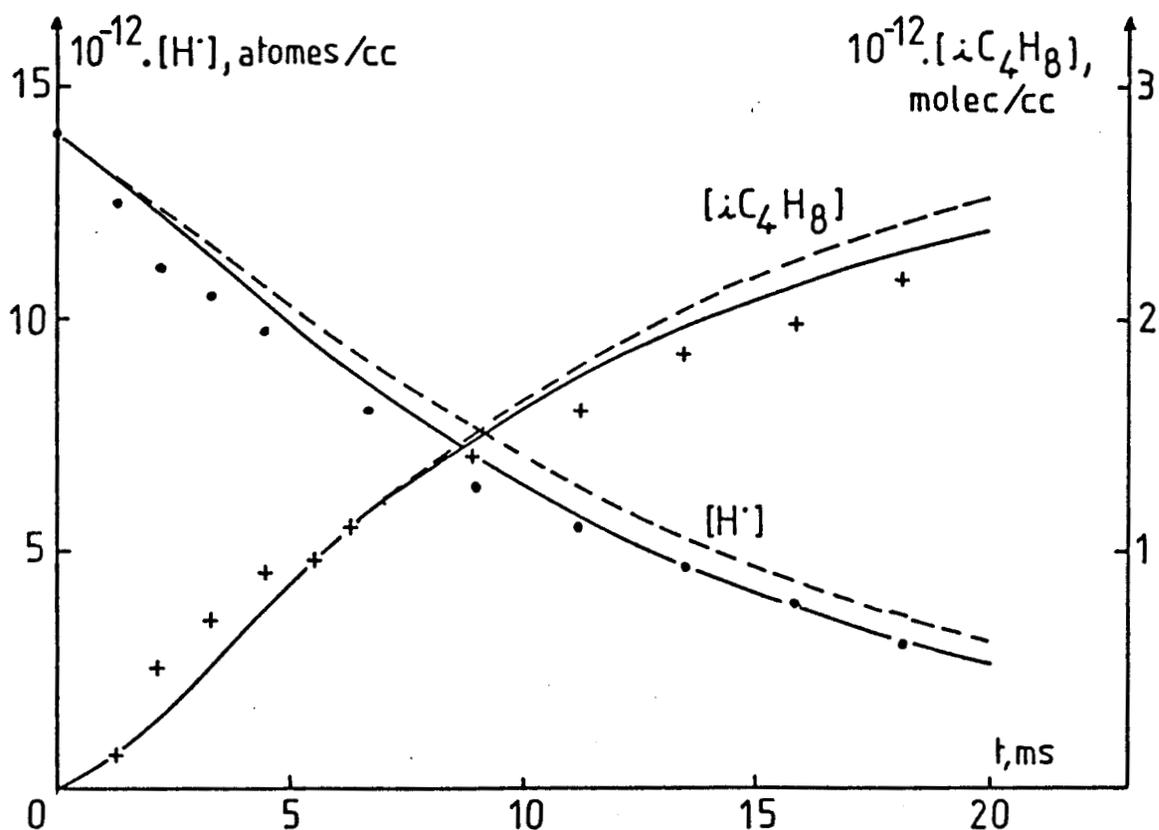


Fig. 23 : Courbes d'évolution instantanée de (H) et $(i-C_4H_8)$
 (Conditions initiales : $(H)_0 = 1,4 \cdot 10^{13}$ at/cc ;
 $(i-C_4H_{10})_0 = 3,4 \cdot 10^{15}$ molec/cc
 Points expérimentaux : \bullet H ; $+$ $i-C_4H_8$
 Courbes calculées avec un mécanisme à 23 étapes : ———
 Courbes calculées avec un mécanisme à 10 étapes : - - -

TABLEAU VII : Résumé des conditions expérimentales et des différentes valeurs de k_{obs}

$[H]_0 \cdot 10^{-13}$	$[iC_4H_{10}]_0 \cdot 10^{-15}$	k_{obs}
at/cc	molécule/cc	s^{-1}
2,52	1,93	$47,6 \pm 2,4$
2,50	2,0	$46,8 \pm 1,9$
2,50	2,85	$60,7 \pm 3,3$
2,50	3,55	$75,4 \pm 3,7$
1,80	2,1	$50,2 \pm 2,2$
1,80	2,9	$63,0 \pm 2,4$
1,80	3,9	$80,1 \pm 3,7$
1,55	1,15	$32,9 \pm 1,3$
1,55	2,3	$56,1 \pm 5,3$
1,30	3,45	$70,4 \pm 3,9$
1,43	3,28	$68,8 \pm 4,1$
1,40	3,40	$81,3 \pm 1,5$
1,36	3,50	$82,7 \pm 3,7$

3.2.3 - Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 .

D'après la relation (4.15), en portant les différentes valeurs de k_{obs} en fonction des concentrations initiales d'isobutane, on obtient une droite de pente égale à $n k_1$ et d'ordonnée à l'origine k_w (fig. 24). Par application de la méthode de régression linéaire des moindres carrés, on obtient :

$$n k_1 = (1.88 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molécule} \cdot \text{s} \quad (4.17)$$

et $k_w = 11,5 \pm 4,4 \text{ s}^{-1}$. (4.18)

Pour accéder à la valeur de k_1 , il faut connaître celle du coefficient stoechiométrique n . Par définition, on a :

$$n = \frac{d[H]}{d[i-C_4H_{10}]} \quad (4.19)$$

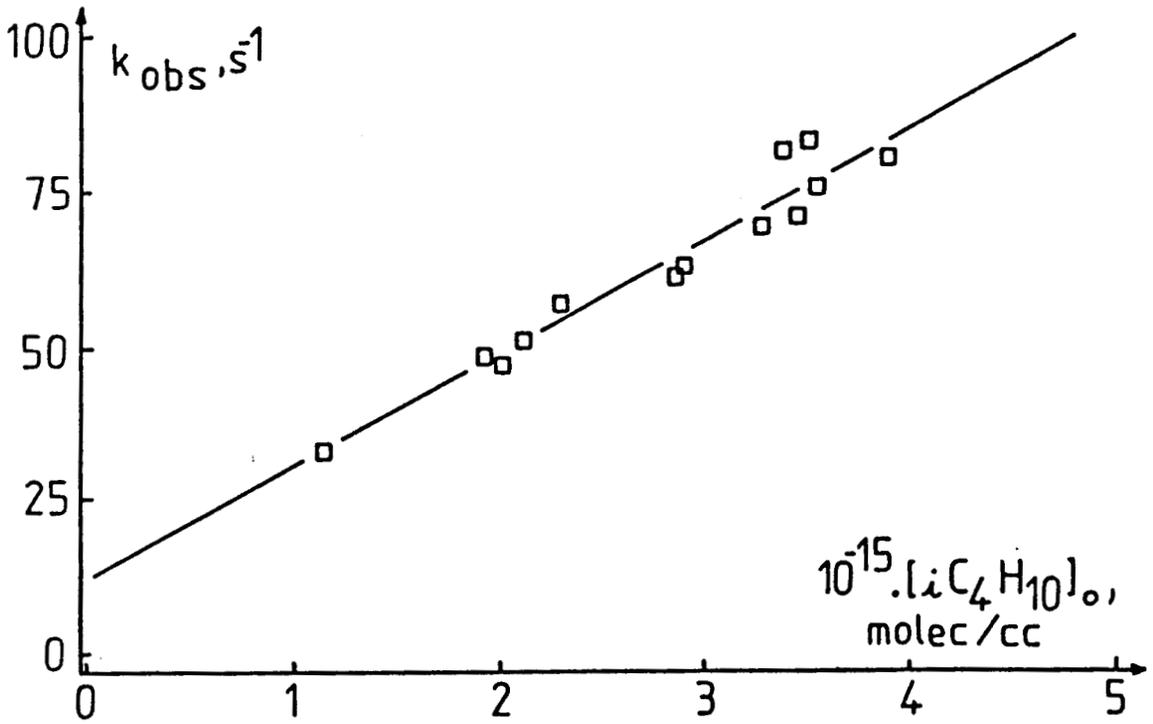


Fig. 24 : Variation de k_{obs} avec la concentration initiale d'isobutane.
(Conditions : $(i-C_4H_{10})_0 \gg (H)_0$).

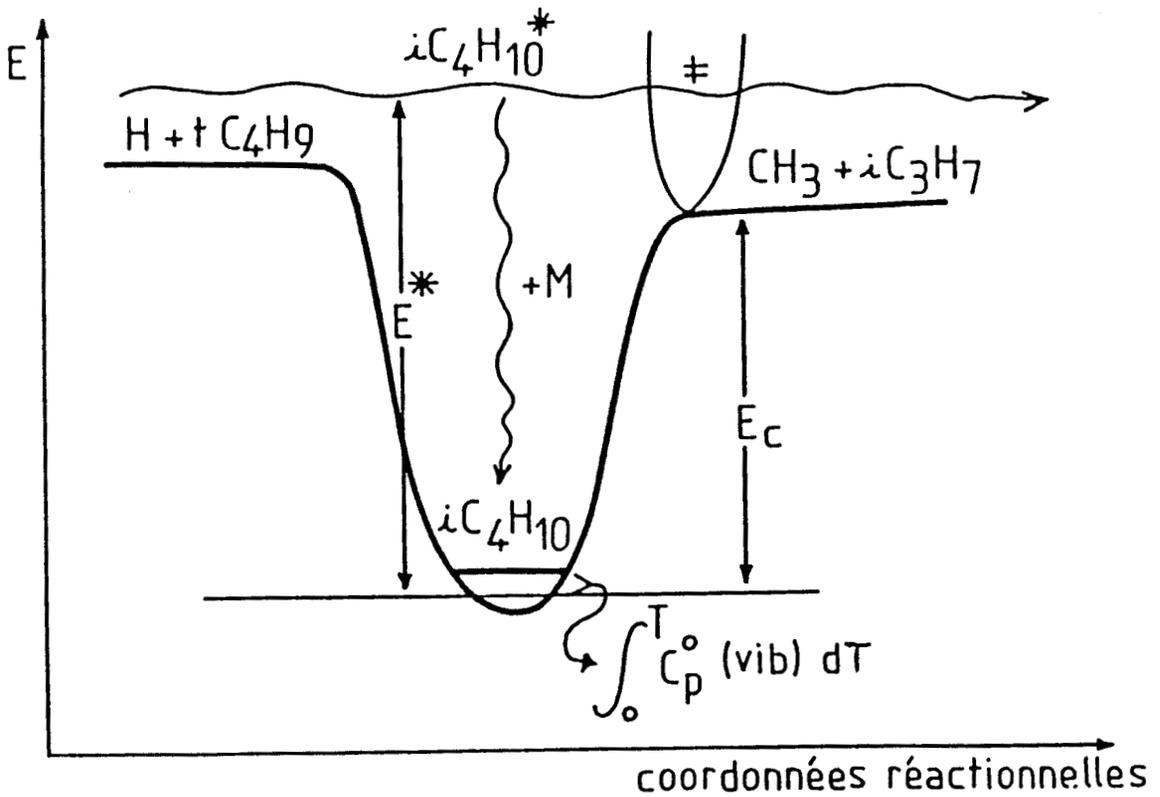


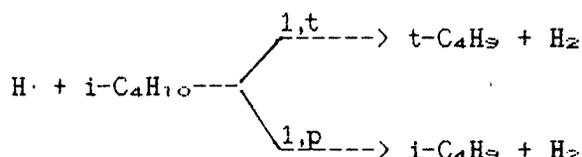
Fig. 25 : Diagramme énergétique

où la variation d[H] ne représente que celle due aux réactions de consommation des atomes d'hydrogène en phase homogène. Dans les conditions envisagées $[i-C_4H_{10}]_0 \gg [H]_0$, la variation de l'isobutane (espèce majoritaire) n'est pas mesurable expérimentalement. Aussi, pour estimer la valeur de n, il s'avère nécessaire de postuler un mécanisme rendant compte des principales réactions secondaires responsables de la disparition des atomes d'hydrogène.

4 - DISCUSSION.

4.1 - Proposition d'un mécanisme réactionnel.

L'attaque initiale des atomes d'hydrogène sur l'isobutane s'effectue par arrachement d'un atome d'hydrogène porté soit par le carbone tertiaire, soit par l'un des trois carbones primaires. Les produits obtenus sont respectivement des radicaux tertio-butyle ou isobutyle et de l'hydrogène moléculaire :



A 298 K, les enthalpies des réactions 1,t et 1,p peuvent respectivement être estimées à -45,1 et -25,9 kJ/mol. à partir des enthalpies standards de formation proposées par BENSON (54, 55).

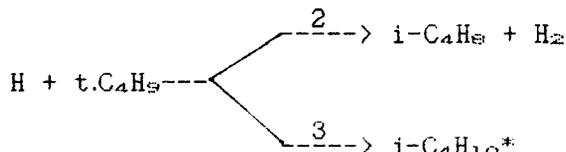
En utilisant une expression générale proposée par BALDWIN et coll. (56), il est possible d'estimer les proportions relatives des radicaux t-C₄H₉ et i-C₄H₉ formés par l'étape initiale. A 295 K. On a :

$$\frac{[t-C_4H_9]}{[i-C_4H_9]} = \frac{k_{1,t}}{k_{1,p}} = \frac{5,1 \cdot 10^{10} n_t \exp(-3030/T)}{2,2 \cdot 10^{10} n_p \exp(-4715/T)} \quad (4.20)$$

où n_t et n_p désignent respectivement le nombre de liaisons C-H tertiaires et primaires. A 295 K, la concentration en radicaux t-C₄H₉ paraît 79 fois plus élevée environ que celle des radicaux i-C₄H₉. On peut donc admettre que la plupart des radicaux butyle formés à température ambiante sont des radicaux

tertio-butyle. Nous les considérons donc comme prépondérants dans la suite de la discussion.

L'apparition des réactions secondaires est due à la très grande réactivité des radicaux tertio-butyle avec l'hydrogène atomique :



L'estimation des enthalpies standards de réaction donne pour ΔH_2 et ΔH_3 les valeurs respectives suivantes : -270,8 et -390,4 kJ/mol.

MARSHALL et coll. (57) ont déterminé expérimentalement que le rapport des constantes de vitesse k_2/k_3 est quasi-indépendant de la température entre 333 et 601 K et a pour valeur moyenne $3,55 \pm 0,24$. Une valeur de 3,73 est également proposée dans les tables de KERR (58), ce qui confirme la valeur précédente. Cette valeur de l'ordre de 3,5 peut être jugée excessive à l'examen d'autres valeurs acceptées pour le même type de réactions compétitives disproportionation/recombinaison. On peut en effet noter dans la revue de ALLARA et SHAW (59) que :

$\frac{k_{\text{disp.}}}{k_{\text{recomb.}}} = 0,1$	pour	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{----} \rightarrow$	produits
" = 0,5	pour	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \text{----} \rightarrow$	"
" = 0,1	pour	$\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 \text{----} \rightarrow$	"

Il semblerait qu'une valeur intermédiaire comprise entre 0,5 et 3,5 pourrait également convenir. Cette possibilité nous a conduit à tester différentes valeurs de ce rapport lors de la simulation afin de voir leur incidence sur les courbes obtenues.

En ce qui concerne plus particulièrement l'étape 3, il s'agit d'une réaction de recombinaison bi-radicalaire admettant une énergie d'activation

désactivation pour une série d'alcane et de radicaux alcoyle de C₁ à C₄ (TABLEAU VIII).

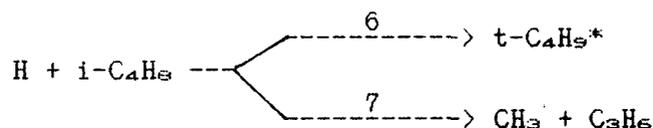
TABLEAU VIII : Constantes de vitesse de décomposition calculées par RRKM de quelques espèces moléculaires et radicalaires chimiquement activées d'après (61).

Réaction d'activation	Espèces activées	Produits de décomposition	Fréquence de collisions s ⁻¹ . 10 ⁻⁷	k _{a,∞} . s ⁻¹	k _{a,0} . s ⁻¹
H + CH ₃	CH ₄ *	H + CH ₃	1,4	1,2 . 10 ¹⁰	0,6 . 10 ¹⁰
H + C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ *	CH ₃ + CH ₃	1,7	3,2 . 10 ⁹	2,8 . 10 ⁹
H + n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₈ *	CH ₃ + C ₂ H ₅	2,0	1,6 . 10 ⁸	1,3 . 10 ⁸
H + i-C ₃ H ₇	C ₃ H ₈ *	CH ₃ + C ₂ H ₅	2,0	2,7 . 10 ⁷	1,8 . 10 ⁷
H + C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ *	H + C ₂ H ₄	1,5	4,2 . 10 ⁷	1,3 . 10 ⁷
H + C ₃ H ₆	n-C ₃ H ₇ *	H + C ₃ H ₆	2,0	6,0 . 10 ⁵	2,5 . 10 ⁵
H + C ₃ H ₆	n-C ₃ H ₇ *	CH ₃ + C ₂ H ₄	2,0	7,8 . 10 ⁷	5,7 . 10 ⁷
H + C ₃ H ₆	i-C ₃ H ₇ *	H + C ₃ H ₆	2,0	3,2 . 10 ⁵	4,2 . 10 ⁴
H + 1-C ₄ H ₈	s-C ₄ H ₉ *	CH ₃ + C ₃ H ₆	2,1	2,4 . 10 ⁷	1,7 . 10 ⁷
H + 1-C ₄ H ₈	t-C ₄ H ₉ *	CH ₃ + C ₃ H ₆	2,1	5,0 . 10 ⁶	3,0 . 10 ⁶

Comme ces auteurs n'ont pas examiné le cas de l'isobutane, nous avons cherché à évaluer l'importance relative des étapes 4 et 5 dans nos conditions opératoires en estimant la constante de décomposition k₄ par la méthode RRK quantique. Dans cette approche statistique, la totalité des 3N-6 oscillateurs est prise en compte. A partir des 36 fréquences de vibration répertoriées par SVERDLOV et coll. (62), des valeurs estimées de l'énergie interne E* contenue dans l'espèce excitée et de l'énergie critique E_c pour obtenir la décomposition de iC₄H₁₀ selon l'étape 4 (cf. ANNEXE I), nous évaluons la constante de vitesse k₄ à 2,9 . 10⁴ s⁻¹ à 300 K. Comparée aux valeurs déterminées par la méthode RRKM pour les alcanes en C₂ et C₃ (61), notre valeur peut paraître faible. D'après la théorie des collisions (hypothèse des sphères rigides), la fréquence de collisions entre une molécule d'isobutane et l'hélium à 295 K et sous 1,33 mbar peut être estimée à 2,1 . 10⁷ s⁻¹. Ainsi, même en se plaçant dans l'hypothèse défavorable où

l'efficacité collisionnelle serait de l'ordre de 0,1, le processus de désactivation semblerait prépondérant. Cependant, comme le confirme la simulation du mécanisme global retenu en utilisant la valeur de k_4 estimée par RRK quantique, la prépondérance de l'étape de désactivation conduirait à une régénération d'isobutane atténuant la consommation globale de l'isobutane observée expérimentalement dans le cas où $[H]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$, il est nécessaire d'ajuster la valeur de k_4 à une valeur de l'ordre de $2.10^{10} s^{-1}$ rendant négligeable la vitesse de désactivation de l'isobutane excitée dans les conditions opératoires de pression et d'écoulement utilisées. Une étude approfondie de l'influence de la pression et de la vitesse du diluant serait nécessaire pour éclaircir ce comportement.

En tant que premier produit secondaire en C_4 , l'isobutène joue un rôle déterminant dans la suite du mécanisme. Comme il présente une très grande réactivité avec les atomes d'hydrogène (49, 50, 57, 63, 64), il nous paraît donc nécessaire d'envisager les réactions secondaires suivantes :



avec des enthalpies standards de réaction respectivement estimées à - 164,7 kJ/mol. et - 38,9 kJ/mol.

MARSHALL et CANOSA (57) ont déterminé l'évolution du rapport k_7/k_6 entre 293 et 601 K. Ils proposent :

$$\frac{k_7}{k_6} = 10^{0,47 \pm 0,33} \exp(-2005 \pm 314/T)$$

A 295 K, il vient :

$$\frac{k_7}{k_6} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

ce qui nous conduit à penser que l'étape 7 jouerait un rôle négligeable. En ce qui concerne la réaction d'addition 6, les tables de KERR indiquent les paramètres d'ARRHENIUS suivants :

$$k_8 = 10^{10,49} \exp(-750/T) \text{ en l/mol.s}$$

d'où l'on tire à 295 K :

$$k_8 = 2,4.10^9 \text{ l/mol.s soit } 4,0.10^{-12} \text{ cc/molec.s}$$

Plus récemment, CANOSA et coll. (64) ont déterminé k_8 entre 298 et 563 K par la méthode du réacteur à écoulement rapide couplé à un spectromètre de masse et trouvent l'expression suivante :

$$k_8 = 10^{13,59} \exp(-895 \pm 95/T) \text{ en cc/mol.s}$$

ce qui donne à 295 K :

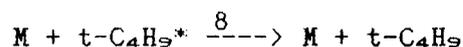
$$1,3.10^{-12} \text{ cc/molec.s} \leq k_8 \leq 5,1.10^{-12} \text{ cc/molec.s}$$

soit la valeur moyenne suivante :

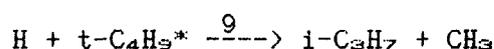
$$k_8 \approx 3,2.10^{-12} \text{ cc/molec.s}$$

C'est cette valeur que nous avons retenue pour la simulation. Par ailleurs, comme dans le cas de l'étape 3, l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'isobutène est suffisamment énergétique pour conduire à la formation d'un radical tertio-butyle vibrationnellement excité (50, 57). Cependant, cette énergie paraît insuffisante pour rompre une liaison C-C dont l'énergie de dissociation est estimée à 359,5 kJ/mol.

Cette espèce chimiquement activée peut donc soit être désactivée par collisions selon l'étape 8 suivante :



ou bien, rencontrer un nouvel atome d'hydrogène pour acquérir l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison C-C et se dissocier en radicaux iso-propyle et méthyle :



Dans l'étude réalisée sur la réaction $H + i-C_4H_9$, PURNELL et coll. (63) estiment que le rapport k_9/k_8 est égal à $4,58 \pm 1,00$ à 290 ± 3 K. Si nous acceptons pour k_8 la valeur proposée par MARSHALL et coll. (65) pour la désactivation de C_3H_6 et $i-C_3H_7$ dans les conditions de température et de pression très voisines, k_9 pourrait alors avoir une valeur de l'ordre de 3.10^{-11} cc/molec.s.

Les radicaux $i-C_3H_7$ produits par les étapes 4 et 9 ainsi que C_3H_6 formé par l'étape 7 peuvent eux-mêmes réagir avec les atomes d'hydrogène pour donner naissance soit à des espèces stables (C_3H_8 et CH_4), soit à des espèces intermédiaires (C_3H_5 , C_2H_4 , C_2H_5 , CH_3) capables à nouveau de réagir avec les atomes d'hydrogène pour conduire à la formation ultime de méthane. On conçoit aisément que la conversion final de l'isobutane en méthane exige une concentration largement excédentaire des atomes d'hydrogène par rapport à celle de l'alcane.

Pour rendre compte de la réactivité de toutes les espèces en C_3 , C_2 et C_1 susceptibles d'intervenir dans le processus de dégradation de l'isobutane, nous avons repris le mécanisme et les constantes de vitesse proposés en 1984 par MARSHALL et coll. (65) pour la réaction $H + C_3H_8$. A ce mécanisme, nous avons joint la réaction de recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène à laquelle nous avons attribué une valeur de constante du premier ordre de 10 s $^{-1}$, conformément à l'expérience.

En définitive, pour interpréter l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous postulons le mécanisme suivant :

Etapes élémentaires	Constantes de vitesse à 295 K
$H + i-C_4H_{10} \xrightarrow{-1} t-C_4H_9 + H_2$	$8,4 \cdot 10^{-15} \text{ cc/molec.s}$
$H + t-C_4H_9 \xrightarrow{-2} i-C_4H_9 + H_2$	$4,3 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$H + t-C_4H_9 \xrightarrow{-3} i-C_4H_{10}^*$	$1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$i-C_4H_{10}^* \xrightarrow{-4} i-C_3H_7 + CH_3$	$2,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
$M + i-C_4H_{10}^* \xrightarrow{-5} M + i-C_4H_{10}$	$6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$H + i-C_4H_9 \xrightarrow{-6} t-C_4H_9^*$	$3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$H + i-C_4H_9 \xrightarrow{-7} C_3H_6 + CH_3$	$1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cc/molec.s}$
$M + t-C_4H_9^* \xrightarrow{-8} M + t-C_4H_9$	$6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$H + t-C_4H_9^* \xrightarrow{-9} i-C_3H_7 + CH_3$	$3,0 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$H + i-C_3H_7 \xrightarrow{-10} C_3H_6 + H_2$	$4,4 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$H + i-C_3H_7 \xrightarrow{-11} C_3H_6^*$	$6,1 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$H + C_3H_6 \xrightarrow{-12} i-C_3H_7^*$	$9,8 \cdot 10^{-13} \text{ cc/molec.s}$
$H + C_3H_6 \xrightarrow{-13} C_2H_4 + CH_3$	$6,0 \cdot 10^{-14} \text{ cc/molec.s}$
$H + i-C_3H_7^* \xrightarrow{-14} C_2H_5 + CH_3$	$3,3 \cdot 10^{-10} \text{ cc/molec.s}$
$M + i-C_3H_7^* \xrightarrow{-15} M + i-C_3H_7$	$6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$C_3H_6^* \xrightarrow{-16} C_2H_5 + CH_3$	$1,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$M + C_3H_6^* \xrightarrow{-17} M + C_3H_6$	$6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$C_3H_6^* \xrightarrow{-18} C_2H_4 + CH_4$	$1,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_4 \xrightarrow{-19} C_2H_5$	$3,5 \cdot 10^{-13} \text{ cc/molec.s}$
$H + C_2H_5 \xrightarrow{-20} CH_3 + CH_3$	$6,1 \cdot 10^{-11} \text{ cc/molec.s}$
$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{-21} C_2H_6$	$6,6 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$H + CH_3 \xrightarrow{-22} CH_4$	$2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cc/molec.s}$
$H \xrightarrow{-23} 0,5 H_2$	10 s^{-1}

4.2 - Confrontation des résultats obtenus par simulation avec l'expérience.

Le mécanisme proposé a été simulé à l'aide d'un logiciel basé sur la méthode d'intégration de GEAR. Ce logiciel permet de simuler l'évolution d'un système comprenant jusqu'à 100 étapes et 60 espèces chimiques. Les résultats obtenus par simulation avec différentes conditions initiales sont exposés et comparés aux résultats expérimentaux ci-après.

4.2.1 - Cas où $[i-C_4H_{10}]_0 \gg [H]_0$.

Dans les conditions opératoires utilisées, seules les évolutions temporelles de l'hydrogène atomique et de l'isobutane ont pu être suivies expérimentalement. Pour l'hydrogène atomique, un très bon accord est observé entre la courbe calculée et les points expérimentaux au-delà de 10 ms (Fig. 23). Avant cette date, la consommation calculée est légèrement moins accentuée qu'elle ne l'est expérimentalement. Quant à l'isobutène, on observe une différence de 10 % environ entre son évolution expérimentale et celle prévue par le mécanisme. Comme l'isobutène est le seul produit moléculaire décelable expérimentalement, les étapes du mécanisme conduisant aux produits secondaires en C_3 , C_2 et C_1 jouent probablement un rôle mineur. Nous avons testé cette hypothèse en réduisant le mécanisme aux seules étapes qui mettent en jeu les espèces en C_4 (étapes 1 à 9) et à l'étape 23 de recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène. On peut alors constater sur la figure 23 que les courbes calculées de H et $i-C_4H_8$ diffèrent assez peu des précédentes (7 % au maximum), confirmant la prépondérance des étapes retenues dans le mécanisme simplifié.

Nous avons représenté sur la figure 26 les courbes calculées avec le mécanisme complet (à 23 étapes) des différents produits hydrocarbonés issus de la dégradation de l'isobutane. L'isobutène mis à part, leur concentration demeure inférieure à $4 \cdot 10^{-11}$ molec./cc pour le temps de réaction étudié, justifiant bien le fait qu'on ne puisse pas les détecter expérimentalement.

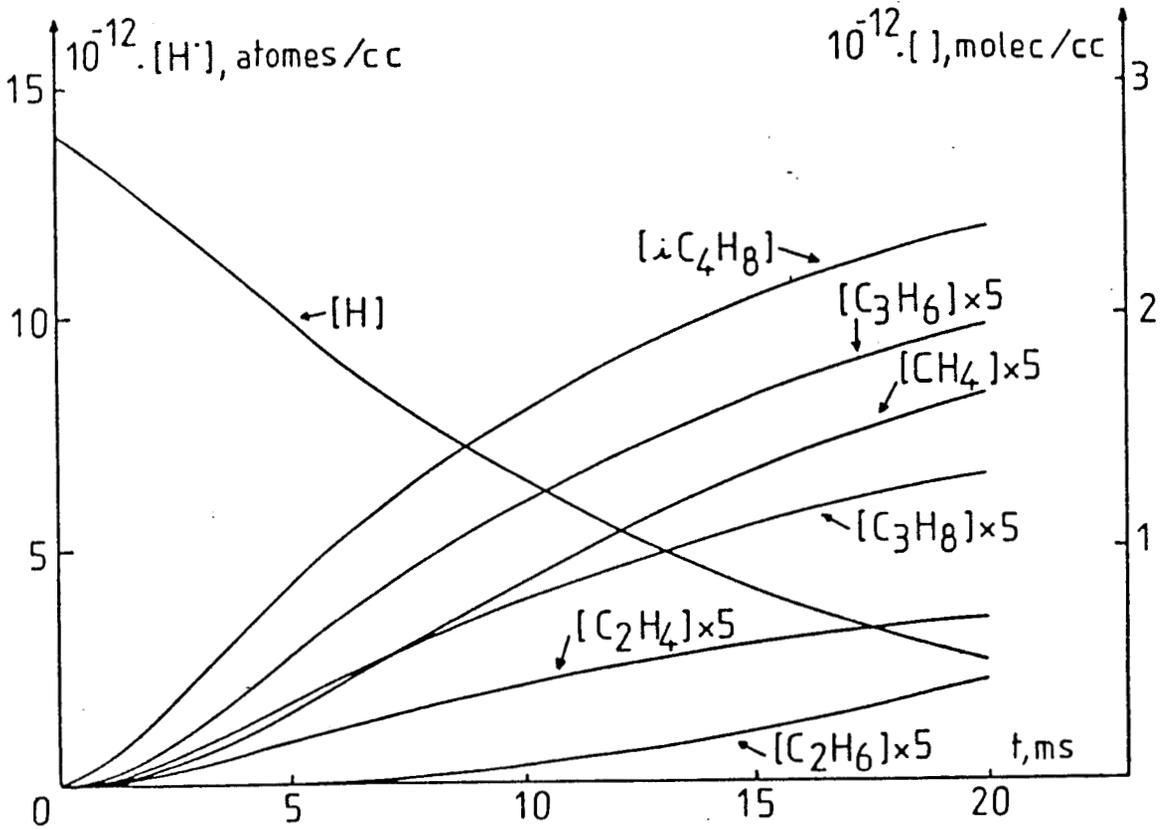


Fig. 26 : Courbes calculées d'évolution instantanée de H et des produits hydrocarbonés (mécanisme à 23 étapes).
 Conditions initiales : $[H]_0 = 1,4 \cdot 10^{13}$ at/cc ;
 $[i-C_4H_{10}]_0 = 3,4 \cdot 10^{15}$ molec/cc

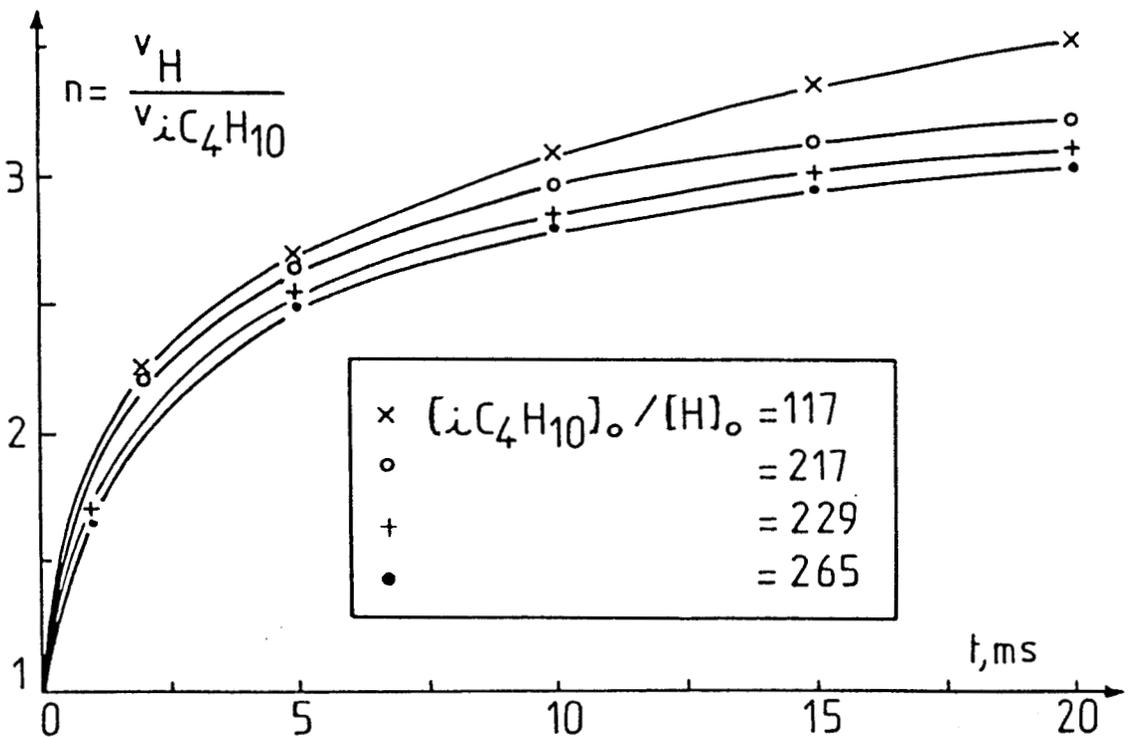


Fig. 27 : Evolution du coefficient stoechiométrique n avec le temps pour différentes valeurs du rapport : $[i-C_4H_{10}]_0/[H]_0$.

4.2.2 - Cas où $[H\cdot]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$.

Dans ces conditions, comme on le constate expérimentalement, le méthane devient le produit final essentiel de la dégradation de l'isobutane (Fig. 19). Ceci est confirmé par la simulation qui donne le méthane comme produit majoritaire de la réaction. L'isobutène, le propylène et l'éthylène atteignent rapidement des concentrations stationnaires cent fois, environ, plus faibles que celle du méthane (Fig. 19). La concentration calculée du propane, que nous n'avons pas détectée expérimentalement, est de l'ordre de 10^{11} molec./cc et correspond à la limite de détection de notre technique. On note que la simulation du mécanisme proposé rend bien compte des évolutions temporelles de la concentration de l'isobutane et du méthane observées expérimentalement.

4.3 - Détermination du coefficient stoechiométrique n.

Dans les conditions d'excès d'isobutane, la détermination de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 exige la connaissance du coefficient stoechiométrique n. Celui-ci étant défini comme le rapport des vitesses de disparition des deux réactifs $H\cdot$ et $i-C_4H_{10}$ (4.19), nous avons calculé sa valeur à partir des concentrations obtenues par simulation pour les différentes espèces intervenant dans ces deux vitesses. Les valeurs de n ainsi calculées augmentent en fonction du temps de réaction et tendent vers une valeur asymptotique voisine de 3. Cette valeur asymptotique dépend du rapport $[i-C_4H_{10}]_0/[H\cdot]_0$ (Fig. 27). Les temps de réaction utilisés étant compris entre 2 et 18 ms environ, on admet une valeur moyenne de n égale à $(2,5 \pm 0,5)$. A partir de l'expression (4.17) on obtient la valeur suivante de k_1 :

$$k_1 = (8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-15} \text{ cc/molec.s}$$

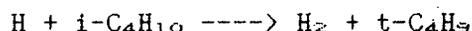
Cette valeur, légèrement inférieure à celle obtenue dans le cas où $[H\cdot]_0 \gg [i-C_4H_{10}]_0$, demeure comprise dans l'intervalle d'incertitude. Par contre, elle s'avère supérieure à celles déterminées dans la littérature par des méthodes indirectes.

En appliquant à 295 K l'expression d'ARRHENIUS établie par YANG (47) entre 300 et 800 K, on trouve pour k_1 une valeur voisine de $3,5 \cdot 10^{-15}$ cc/molec.s. De même, si l'on extrapole à 295 K l'expression générale proposée par BALDWIN et coll. (56) à partir de résultats obtenus à 753 K, on aboutit également à une valeur proche de $3 \cdot 10^{-15}$ cc/molec.s.

Une étude de l'influence de la température sur k_1 par méthode directe s'avèrerait nécessaire pour élucider cette différence.

5 - CONCLUSION.

La constante de vitesse bimoléculaire k_1 de la réaction élémentaire



a été déterminée dans des conditions du pseudo-premier ordre par rapport à l'isobutane et par rapport à l'hydrogène atomique.

Quand on opère avec un fort excès des atomes d'hydrogène par rapport à l'isobutane, l'étude cinétique de la réaction, réalisée en suivant la consommation de l'isobutane, nécessite un traitement approprié pour tenir compte de la variation de la concentration excédentaire des atomes d'hydrogène le long du réacteur en raison de leur recombinaison hétérogène. A 295 K, on obtient :

$$k_1 = (8,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-15} \text{ cc/molec.s}$$

L'analyse des produits de réaction montre que l'isobutane est converti en méthane avec un rendement de 80 % environ.

Si l'on opère avec un fort excès d'isobutane, l'avancement de la réaction est déterminé en étudiant la consommation des atomes d'hydrogène en fonction du temps. Or, l'évolution temporelle des atomes d'hydrogène résulte en phase gazeuse non seulement de leur réaction avec l'isobutane selon l'étape 1 mais également de nombreuses réactions secondaires dues à la très grande réactivité des produits primaires et secondaires formés

(t-C₄H₈, i-C₄H₈, etc...). Globalement, on a l'équation de bilan suivante :



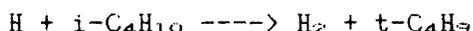
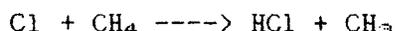
où n est le coefficient stoechiométrique définissant le nombre d'atomes d'hydrogène consommés par molécule d'isobutane. Cette étude conduit à une valeur de nk_1 égale à $(1,88 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$ cc/molec.s à 295 K.

Pour rendre compte des faits expérimentaux, on propose un mécanisme réactionnel comportant vingt-trois étapes. Le traitement de ce mécanisme, à l'aide d'un logiciel basé sur la méthode d'intégration de GEAR, permet d'obtenir un bon accord entre les courbes expérimentales et calculées de $\langle H \rangle$, $\langle i-C_4H_{10} \rangle$, $\langle C_4H_8 \rangle$ et $\langle CH_4 \rangle$ en fonction du temps.

Par ailleurs, il permet de prévoir l'évolution quantitative du coefficient stoechiométrique n en fonction de l'avancement de la réaction pour différents rapports $\langle i-C_4H_{10} \rangle_0 / \langle H \rangle_0$. Pour $\langle i-C_4H_{10} \rangle_0 \gg \langle H \rangle_0$, on peut admettre une valeur moyenne de n égale à $2,5 \pm 0,5$ conduisant alors à une valeur de k_1 en bon accord avec celle déterminée quand on opère avec un fort excès des atomes d'hydrogène. Comparée avec les valeurs extrapolées à 295 K à partir des expressions proposées dans la littérature par méthodes indirectes, notre valeur expérimentale de k_1 paraît plus élevée. Une étude de l'influence de la température sur k_1 , s'avèrerait nécessaire pour élucider cette différence.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est la détermination directe des constantes de vitesse régissant les deux réactions élémentaires suivantes :



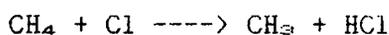
La méthode employée est celle du réacteur tubulaire à écoulement rapide et décharge micro-onde couplé à une technique de prélèvement et d'analyse par spectrométrie de masse.

Le principe et la description expérimentale de l'appareillage utilisé sont exposés en détail dans le chapitre I. Nous examinons les conditions de fonctionnement du réacteur et rappelons la méthode de détermination d'une constante de vitesse obtenue dans des conditions de dégénérescence d'ordre et corrigée de la diffusion axiale et radiale de l'espèce minoritaire choisie. Dans nos conditions opératoires, les corrections dues à la diffusion n'excèdent pas 2 %.

Le chapitre II rappelle les principales méthodes de calibrage des atomes de chlore et d'hydrogène proposées dans la littérature et employées dans ce travail. Lorsque les recombinaisons hétérogènes des atomes sont négligeables, la méthode la plus simple utilisable en spectrométrie de masse est basée sur la mesure du taux de dissociation de l'espèce moléculaire précurseur. Cette méthode, extrêmement commode, doit être préalablement confrontée avec une méthode de calibrage in situ des espèces atomiques analysées. Dans le cas des atomes de chlore, la méthode du taux de dissociation de Cl_2 a été utilisée en routine, le calibrage de Cl par NOCl le long du réacteur ne mettant en évidence qu'un effet de paroi négligeable à température ambiante avec un traitement à l'acide ortho-phosphorique. Par contre, avec le même type de recouvrement, le calibrage in situ des atomes H par C_2H_4 révèle une recombinaison hétérogène non négligeable de ces

atomes selon une loi cinétique régie par une constante de vitesse de l'ordre de 10 s^{-1} .

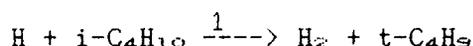
L'étude cinétique de la réaction des atomes de chlore avec le méthane est présentée dans le chapitre III. En opérant avec un grand excès de chlore atomique, la constante de vitesse de l'étape initiale :



est déterminée directement en suivant la consommation du méthane. La valeur obtenue $k_1 = (9,17 \pm 0,75) 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$ à $294 \pm 1\text{K}$ est en bon accord avec les valeurs les plus récentes déterminées par spectrométrie de masse et celle recommandée par le groupe CODATA qui a exclusivement basé son évaluation sur les mesures réalisées par fluorescence de résonance.

Lorsque le méthane est le réactif excédentaire, on obtient une valeur de k_1 apparemment plus élevée que la précédente, essentiellement en raison de la réaction des atomes de chlore avec l'éthane présent comme impureté. Un mécanisme simplifié est proposé pour rendre compte de l'écart entre les deux valeurs de k_1 .

Le chapitre IV est consacré à la détermination expérimentale de la constante de vitesse de la réaction élémentaire :



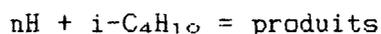
réalisée dans des conditions du pseudo-premier ordre par rapport à l'isobutane et par rapport à l'hydrogène atomique.

Quand on opère avec un fort excès d'atomes d'hydrogène par rapport à l'isobutane, la concentration excédentaire de H varie sensiblement le long de la distance de réaction en raison de leur recombinaison hétérogène. Dans ces conditions, l'étude cinétique de la réaction, réalisée en suivant la consommation de l'isobutane, a nécessité un traitement approprié pour tenir compte de la variation de la concentration initiale des atomes d'hydrogène relevée à chaque position de l'injecteur.

A 295 K, on obtient : $k_1 = (8,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-15} \text{ cc/molec.s}$.

L'analyse des produits formés montre que, dans ces conditions de dégénérescence d'ordre, l'isobutane est converti en méthane avec un rendement de 80 % environ.

Par contre, si l'on opère avec un fort excès d'isobutane par rapport aux atomes d'hydrogène, l'étude de la consommation des atomes d'hydrogène ne permet pas d'accéder directement à la valeur de k_1 . En effet, l'évolution temporelle de H en phase gazeuse résulte non seulement de leur réaction avec l'isobutane selon l'étape 1 mais également de nombreuses réactions secondaires dues à la très grande réactivité des produits primaires et secondaires formés (t-C₄H₉, i-C₄H₉, etc...). La valeur de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre déterminée expérimentalement dépend à la fois de la concentration initiale d'isobutane et d'un coefficient stoechiométrique n défini par l'équation de bilan



En ce qui concerne l'analyse des produits de la réaction, l'isobutène s'avère le produit majoritaire.

Pour rendre compte des faits expérimentaux observés quelles que soient les conditions de dégénérescence d'ordre, un mécanisme réactionnel comportant vingt-trois étapes est proposé et discuté. La simulation sur ordinateur permet, en utilisant notre valeur expérimentale de k_1 , d'obtenir un bon accord entre les courbes expérimentales et calculées de [H], [i-C₄H₁₀], [i-C₄H₈] et [CH₄] en fonction du temps. Elle permet également de prévoir l'évolution quantitative du coefficient stoechiométrique n en fonction de l'avancement de la réaction pour différents rapports [i-C₄H₁₀]₀/[H]₀. Pour [i-C₄H₁₀]₀ >> [H]₀, on constate que n augmente de 2 à 3,0 environ quand le temps de réaction passe de 2 à 20 ms. La valeur moyenne obtenue conduit à une valeur de k_1 confirmant celle déterminée dans le cas d'un excès des atomes d'hydrogène. Comparée aux valeurs actuellement proposées dans la littérature, à partir de méthodes indirectes, notre valeur de k_1 paraît plus élevée. Une étude de l'influence de la température devrait être entreprise pour conforter nos résultats.

ANNEXE I

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE k_4 PAR RRK QUANTIQUE

Dans cette approche statistique, la totalité des $3N-6$ oscillateurs, est prise en compte. Pour simplifier, on considère que les S oscillateurs possèdent tous la même fréquence égale soit à la moyenne arithmétique soit à la moyenne géométrique. A cette fréquence moyenne correspond un quantum d'énergie moyenne $h\hat{\nu}$ souvent exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}) et représenté par $\tilde{h}\hat{\omega}$ où \tilde{h} est égal à hc . L'énergie critique E_c au-delà de laquelle la molécule possède, une énergie suffisante pour se décomposer correspond à m quanta, l'énergie E^* contenue dans la molécule activée à n quanta. La constante de vitesse de décomposition de l'espèce activée chimiquement serait alors proportionnelle à la probabilité qu'a un oscillateur particulier de contenir au moins m quanta d'énergie moyenne $\tilde{h}\hat{\omega}$, le facteur de proportionnalité étant identifiable au facteur de fréquence \mathcal{A}_∞ de la loi d'ARRHENIUS classique observé à pression infinie. Son expression s'écrit :

$$k(E) = \mathcal{A}_\infty \cdot \frac{n! (n - m + s - 1)!}{(n - m)! (n + s - 1)!} \quad (\text{A.1})$$

La relation A.1 peut également s'exprimer de manière plus commode en fonction des densités d'états quantiques :

$$k(E) = \mathcal{A}_\infty \frac{\rho(E^* - E_c)}{\rho(E^*)} \quad (\text{A.2})$$

où $\rho(E^*)$ représente le nombre d'états quantiques par unité d'énergie susceptible d'accueillir l'excédent d'énergie critique $(E^* - E_c)$. En pratique, $\rho(E^*)$ peut se calculer au moyen de l'expression de THIELE et coll. (66) :

$$\rho(E^*) = (\tilde{h} \hat{\omega}_A)^{-1} \cdot (\hat{\omega}_A / \hat{\omega}_B)^s \cdot \frac{(n + s - 1)!}{n! (s - 1)!} \quad (\text{A.3})$$

équivalente à :

$$\rho(E^*) = \frac{(\hat{\omega}_A/\hat{\omega}_G)^s \cdot \prod_{i=1}^{s-1} (n+i)}{E(\hat{\omega}_A) \cdot (s-1)!} \quad (\text{A.4})$$

pour $s \geq 2$ et $n = E^*/h \hat{\omega}_A$.

$\hat{\omega}_A$ et $\hat{\omega}_G$ définissent respectivement la moyenne arithmétique et géométrique des nombres d'onde caractérisant tous les modes vibrationnels de la molécule examinée :

$$\hat{\omega}_A = \left(\sum_{i=1}^s \omega_i \right) / s \quad \text{et} \quad \hat{\omega}_G = \left(\prod_{i=1}^s \omega_i \right)^{1/s} \quad (\text{A.5})$$

L'énergie interne E^* de l'espèce activée peut être évaluée par la méthode proposée par BENSON (54) en considérant qu'elle résulte de la somme des contributions suivantes :

- énergies de translation E_T et de rotation E_R des radicaux précurseurs,
- énergie vibrationnelle E_V de l'espèce créée, à la température T ,
- enfin, énergie libérée ΔH par la formation de la liaison C-H

soit,

$$E^* = E_T + E_R + E_V + \Delta H_{C-H} \quad (\text{A.6})$$

Pour une espèce quelconque, on a :

$$E_T = \frac{3}{2} RT \quad (\text{A.7})$$

Pour une espèce polyatomique non-linéaire, on a également :

$$E_R = \frac{3}{2} RT \quad (\text{A.8})$$

Pour un mode de vibration harmonique de nombre d'onde ω , la contribution à la capacité calorifique est donnée par la relation suivante :

$$C_p^{\circ} (\text{vib.}) = \frac{R \cdot x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{avec } x = \frac{\tilde{h}\omega}{k_B T} \quad (\text{A.9})$$

Par conséquent, l'énergie E_v résultant de la contribution de tous les modes de vibration à 300 K s'écrit :

$$E_v = \int_0^{300} [\sum_{j=1}^{3N-6} C_{p,j}^{\circ} (\text{vib.})] \cdot dt$$

Finalement, appliqué à l'isobutane, on obtient :

$$E_T = 2 \cdot \frac{3}{2} RT \quad \text{soit } 7,5 \text{ kJ/mol. à } 300 \text{ K}$$

$$E_R = \frac{3}{2} RT \quad \text{soit } 3,7 \text{ kJ/mol.}$$

$$E_v = 3,9 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{intégration graphique})$$

$$\Delta H_{C-H} = \Delta H_S = - 390,4 \text{ kJ/mol.}$$

d'où il vient à 300 K :

$$E^* = 405,5 \text{ kJ/mol.}$$

Quant à l'énergie critique E_c , elle est égale à l'énergie de la liaison C-C qui se rompt lors de la décomposition, d'où

$$E_c \approx |\Delta H_{C-C}| = 359,9 \text{ kJ/mol.}$$

d'après (67)

Exprimés en cm^{-1} , ces énergies deviennent :

$$E^* \approx 33917 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et } E_c = 30069 \text{ cm}^{-1}$$

d'où

$$E^* - E_c \approx 3848 \text{ cm}^{-1}$$

Dans le cas de l'isobutane, ces 36 fréquences de vibration ont été répertoriées par SVERDLOV et coll. (62). En utilisant ces valeurs (cf. ANNEXE II), on obtient :

$$\hat{\omega}_A \approx 1546,7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et } \hat{\omega}_B \approx 1209 \text{ cm}^{-1}$$

Enfin, l'application de la relation A.4 fournit :

$$\rho(E^*) \approx 1,5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \rho(E^* - E_c) \approx 1,1 \cdot 10^4 / \text{cm}^{-1}$$

En adoptant la valeur à pression infinie du facteur de fréquence de $4 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ recommandée par WARNATZ (68) pour la réaction de décomposition de l'isobutane en radicaux méthyle et isopropyle (étape 4), on trouve en définitive :

$$k_4 \approx 2,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad \text{à} \quad 300 \text{ K.}$$

ANNEXE I I

INTERPRETATION DES DIFFERENTS MODES DE
VIBRATION DE $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (D'APRES 62)

n° du mode	Symétrie	Coordonnées	ω (cm^{-1})
1	A ₁	\bar{q}_{CH_3} (C-H)	2958
13	E(2)	\bar{q}_{CH_3} (C-H)	2958
14	E(2)	\bar{q}_{CH_3} (C-H)	2958
9	A ₂	\bar{q}_{CH_3} (C-H)	2962
2	A ₁	$^+q_{\text{CH}_3}$ (C-H)	2907
15	E(2)	$^+q_{\text{CH}_3}$ (C-H)	2889
3	A ₁	q_{CH} (C-H)	2880
4	A ₁	$\bar{\alpha}_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1468
16	E(2)	$\bar{\alpha}_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1468
17	E(2)	$\bar{\alpha}_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1450
10	A ₂	$\bar{\alpha}_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1475
5	A ₁	$^+\alpha_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1373
18	E(2)	$^+\alpha_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1373
19	E(2)	β_{CH} (CCH), β_{CH_3} , Q(C-C),	1327
6	A ₁	β_{CH_3} (CCH),	1184
20	E(2)	β_{CH_3} (CCH), β_{CH} , Q(C-C),	1169
21	E(2)	β_{CH_3} (CCH), β_{CH} , Q(C-C),	966
11	A ₂	β_{CH_3} (CCH)	966
22	E(2)	β_{CH_3} (CCH), Q(C-C), β_{CH}	917
7	A ₁	Q(C-C), β_{CH_3}	799
8	A ₁	γ (CCC)	433
23	E(2)	γ (CCC)	367
12	A ₂	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \chi_{\text{C-C}} \end{matrix}$	198
24	E(2)	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \chi_{\text{C-C}} \end{matrix}$	

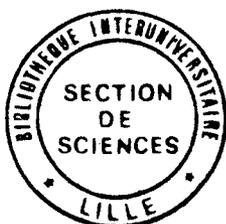
BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.L. LANGHAAR
Amer. Soc. Mech. Trans. 1942, 64, A55
- 2 - G. TAYLOR
Proc.R. Soc. London, Ser. A, 1953, 219, 186
- 3 - J.O. KIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD
"Molecular theory fo gases and liquids", John Wiley & Sons Inc, 1954
- 4 - "HANDBOOK OF HEAT TRANSFER"
Ed. W.M. Rohsenow et J.M. Hartnett, 1973, 2-109 à 2-127
- 5 - J-P. SAWERYSYN, C. LAFAGE, B. MERIAUX et A. TIGHEZZA
J. Chim. Phys., 1987, 84(10), 1187
- 6 - M.F.R. MULCAHY
"Gas Kinetics", Nelson London 1973, p.61
- 7 - F. KAUFMAN
Prog. React. Kinet., 1961, 1, 1
- 8 - F. KAUFMAN
J. Phys. Chem., 1984, 88, 4909
- 9 - L.J. HOWARD
J. Phys. chem., 1982, 83, 3
- 10- L.F. KEYSER
J. Phys. Chem., 1984, 88, 4750
- 11- G. TAYLOR
Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1954, 225, 473
- 12- I.C. PLUMB, K.R. RYAN, N.G. BARTON
Inter. J. Chem. Kinet., 1983, 15, 1081
- 13- J-P. SAWERYSYN
Rapport de stage I.F.P. 1976 "Technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse"
- 14- C. LAFAGE
Thèse 3ème cycle, Lille 1985
- 15- A. KANTROWITZ and J. GREY
Rev. Sc. Inst., 1951, 22, 328.
- 16- M.A.A. CLYNE, H.W. CRUSE
J. Chem. Soc. faraday trans. II, 1972, 68, 1281.

- 17- D. KITA, D.H. STEDMAN
J. Chem. Soc. faraday trans. II, 1982, 78(8), 1249.
- 18- L.W. BADER, E.A. OGRYZLO
J. Chem. Phys., 1964, 41, 2926.
- 19- G. POULET, J. BARASSIN, G. LEBRAS et J. COMBOURIEU
Bull. Soc. Chem. de France, 1973, 1, 1.
- 20- M.A.A. CLYNE, R.F. WALKER
J. Chem. Soc. faraday trans. I, 1973, 69(9), 1547.
- 21- M.T. LEU, W.B. DEMORE
Chem. Phys. Letters, 1976, 41(1), 121.
- 22- E. HUTTON, M. WRIGHT
Trans. faraday Soc., 1965, 61, 78.
- 23- M.A.A. CLYNE, H.W. CRUSE, R.T. WATSON
J. Chem. Soc. faraday trans. II, 1972, 68, 153
- 24- J.Y. PARK, I.R. SLAGLE, D. GUTMAN
J. Phys. Chem., 1983, 87, 1812.
- 25- G.W. RAY, L.F. KEYSER, R.T. WATSON
J. Phys. Chem., 1980, 84, 1674.
- 26- J.V. MICHAEL, D.T. OSBORNE, G.N. SUESS
J. Chem. Phys., 1973, 58, 2800.
- 27- M.P. HALSTEAD, D.A. LEATHARD, R.M. MARSHALL et J.H. PURNELL
Proc. Roy. Soc. London, 1970, A316, 575.
- 28- G. POULET, G. LEBRAS et J. COMBOURIEU,
J. Chem. Phys., 1974, 71, 101
- 29- G. POULET, G. LEBRAS et J. COMBOURIEU,
WMO Meeting (Toronto) WMO, 1978, 82, 1772
- 30- C.L. LIN, M.T. LEU et W.B. DEMORE,
J. Phys. Chem., 1978, 82, 1772
- 31- M.S. ZAHNISER, B.M. BERQUIST et F. KAUFMAN,
Inter. J. Chem. Kinet., 1978, 10, 15
- 32- L.F. KEYSER,
J. Chem. Phys., 1978, 69, 214
- 33- R. WATSON, G. MACHADO, S. FISCHER et D.D. DAVIS,
J. Chem. Phys., 1976, 65, 2126
- 34- R.G. MANNING et M.J. KURYLO,
J. Phys. Chem., 1977, 81, 291

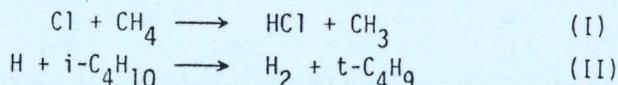
- 35- D.A. WHYTOCK, J.H. LEE, J.V. MICHAEL, W.A. PAYNE et P.J. STIEF,
J. Chem. Phys., 1977, 66, 2690
- 36- A.R. RAVISHANKARA et P.H. WINE,
J. Chem. Phys., 1980, 72, 25
- 37- Codata. - Task group on chemical kinetics,
D.L. BAULCH, R.A. COX, P.J. CUTZEN, R.F. HAMPSON, J.A. KERR,
J. TROE et R. WATSON,
Phys. Chem. Réf. Data, 1982, 11(2), 459
- 38- T.R. MARRERRO et E.A. MASON,
J. Phys. and Chem. Réf. Data, 1972, 1, 79
- 39- S. CHAPMAN et F.G. COWLING,
The mathematical theory of non-uniform gases,
Cambridge University, London, 1953
- 40- C.J. HWANG, R.C. JIANG et T.M. SU,
J. Chem. Phys., 1986, 84(9), 5095
- 41- R.S. LEWIS, S.P. SANDER, S. WAGNER et R.T. WATSON,
J. Phys. Chem., 1980, 84, 2009
- 42- R.S. TIMONEN, D. GUTMAN,
J. Phys. Chem., 1986, 90, 2987
- 43- A.F. TROTMAN-DICKENSON
J. Chem. Soc. 1960, 3210
- 44- L. BATT, R.T. MILNE
Int. J. Chem. Kinet. 1977, 10, 549
- 45- C.A. MORGAN, M.J. PILLING, J.M. TULLOCH
J. Chem. Soc. Far. Trans. 1982, 78, 1323
- 46- N.I. GORBAN, A.B. NALBANDYAN
Zh. Fiz. Khim. 1962, 36, 1757
- 47- K. YANG
J. Phys. Chem. 1963, 67, 562
- 48- R.R. BAKER, R.R. BALDWIN, R.W. WALKER
Trans. Far. Soc. 1970, 66, 2812
- 49- D.G. DALGLEISH and J.H. KNOX
Chem. Comm. 1966, 917
- 50- J.H. KNOX and D.G. DALGLEISH
Int. J. Chem. Kinet. 1969, 10, 69
- 51- J. LEDE
Thèse d'Etat CNRS AO 12125 Nancy, 1975

- 52- M.P. HALSTEAD, D.A. LEATHARD, R.M. MARSHALL, J.P. PURNELL
Proc. Roy. Soc. London 1970, A 316, 574
- 53- J.P. SAWERYSYN, C. LAFAGE, B. MERIAUX, A. TIGHEZZA
9th Int. Symposium on Gas Kinetics, E 32, Bordeaux, 1986
- 54- S.W. BENSON
"Thermochemical Kinetics". 2nd Ed. Wiley. New York, 1976
- 55- T.S.A. ISLAM, S.W. BENSON
Int. J. Chem. Kinet. 1984, 16, 995
- 56- R.R. BALDWIN, R.W. WALKER
J. Chem. Soc. 1979, 15, 140
- 57- R.M. MARSHALL, C.E. CANOSA
J. Chem. Soc. Far., 1980, 76, 846
- 58- "HANDBOOK OF BIMOLECULAR AND TERMOLECULAR GAS REACTIONS"
J.A. KERR. Ed. S.J Mass. vol.II. 1981, p.76
- 59- D.L. ALLARA and R. SHAW
J. Phys. Chem. Réf. data, 1980, 9(3), 523
- 60- G. SCACCHI
Communication privée
- 61- B.S. RABINOVITCH and D.W. SETSER
Advances in Photochemistry. Interscience Publishers N.Y. 1964, vol.3, p.1
- 62- L.M. SVERDLOV, M.A. KOVNER and E.P. KRAINOU
Vibrational spectra of polyatomic molecules. John Wiley. N.Y. 1974, p.206
- 63- M.J. LEXTON, R.M. MARSHALL and J.H. PURNELL
Proc. R. SOC. London, 1971, A 324, 447
- 64- C.E. CANOSA, R.M. MARSHALL and A. SHEPPARD
Int. J. Chem. Kinet., 1981, 13, 195
- 65- R.M. MARSHALL, M. PURNELL and A. SHEPPARD
J. Chem. Soc. Far. Trans, 1984, 80, 2999
- 66- E. THIELE, J. STONE and M. GOODMAN
Chem. Phys. Lett. 1980, 76(3), 579
- 67- D.F. Mc MILLEN and D.M. GOLDEN
Ann. Rev. Phys. Chem. 1982, 33, 493
- 68- J. WARNATZ
Combustion chemistry. Springer-Verlag 1984, p.197



RESUME :

L'objectif de cette étude est la détermination directe des constantes de vitesse régissant les deux réactions élémentaires suivantes :



La méthode employée est celle du réacteur tubulaire à écoulement rapide et à décharge micro-onde couplé à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse. L'intérêt de la spectrométrie de masse comme méthode de détection est de permettre l'étude cinétique des réactions I et II dans des conditions du pseudo-premier ordre en opérant aussi bien avec un fort excès du réactif moléculaire que radicalaire, l'avancement de la réaction étant suivi par l'analyse de l'espèce minoritaire.

L'étude de la réaction I conduit à une valeur de la constante de vitesse k_I égale à $(9,17 \pm 0,75) \cdot 10^{-14}$ cm³/molécule.s à 295 K en bon accord avec la valeur la plus récente déterminée par spectrométrie de masse et celle recommandée par le groupe d'évaluation CODATA.

La réaction II représente l'étape initiale d'un processus complexe comportant de nombreuses réactions secondaires dues à la réactivité des atomes d'hydrogène (recombinaison hétérogène, réactions avec les produits primaires et secondaires : t-C₄H₉, i-C₄H₈, etc...). La détermination directe de k_{II} n'est donc possible que dans le cas où $[\text{H}]_0 \gg [\text{i-C}_4\text{H}_{10}]_0$. Dans ces conditions, on obtient $k_{II} = (8,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-15}$ cm³/molécule.s à 295 K. A cette température, la recombinaison hétérogène des atomes d'hydrogène, suivie par calibrage chimique in situ, est régie par une constante de vitesse k_w de l'ordre de 10s⁻¹ à 295 K. Pour rendre compte de l'ensemble des faits expérimentaux, un mécanisme à 23 étapes est proposé et discuté. En utilisant nos valeurs expérimentales de k_{II} et k_w , la simulation de ce mécanisme permet de rendre compte des profils temporels observés pour les espèces H, i-C₄H₁₀, i-C₄H₈ et CH₄.

MOTS CLEFS :

- | | |
|--|---------------------------------------|
| - CINETIQUE DES REACTIONS ELEMENTAIRES | - REACTEUR A ECOULEMENT ET A DECHARGE |
| - FAISCEAU MOLECULAIRE | - SPECTROMETRE DE MASSE |
| - ATOMES DE CHLORE | - METHANE |
| - ATOMES D'HYDROGENE | - ISOBUTANE |