

n° d'ordre :444

50376  
1989  
249

50376  
1989  
249

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR en SPECTROCHIMIE**

par

**Noureddine BOURMADA**



**CONSTANTES DE VITESSE DES REACTIONS  
DU RADICAL OH AVEC  $C_2H_6$ ,  $C_6H_{12}$  ET  $C_6H_6$   
PAR FLUORESCENCE DE RESONANCE EN  
TUBE A ECOULEMENT RAPIDE**



Soutenu le 15 Decembre 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM. **JP.BONNELLE**

Président du Jury

**J.PEETERS  
LR.SOCHET  
P.DEVOLDER**

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur

A mes parents,

A ma femme,

A mes amis: ADEL, KAMEL, LAMRI, ABDESLEM,

A tous ceux qui me sont chers,

En témoignage d'affection  
et de reconnaissance.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de cinétique et chimie de la combustion (URA CNRS 876) de l'université des sciences et technique de LILLE (Flandres Artois) que dirige monsieur LR. SOCHET, directeur de recherche au CNRS, je tiens à lui exprimer, mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'accepté d'être rapporteur.

Monsieur JP.BONNELLE, directeur de recherche au CNRS à l'université de LILLE, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Monsieur le professeur J.PEETERS de l'université LEUVEN a bien voulu nous honorer de sa présence nous le prions d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance et le remercions d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Monsieur P.DEVOLDER chargé de recherche au CNRS à l'université de LILLE qui, en dirigeant ce travail, nous a constamment encouragé, son aide et sa disponibilité nous ont été très particulièrement précieuses pendant les expériences et lors de la rédaction de ce mémoire, qu'il trouve ici témoignage de notre respectueuse reconnaissance.

Nous n'oublions pas non plus l'aide que nous avons reçu, ni les précieux conseils prodigués par nos collègues du laboratoire.

Enfin, notre travail a été considérablement facilité grâce à l'assistance technique efficace fournie par Madame SAINLEGER et M. BARTIER pour le tirage de cette thèse, M. LHOYEZ pour les dessins, M. MAILLE pour la réalisation quotidienne des pièces délicates en verre, M. TRULARD pour la réalisation des pièces mécanique, nous les remercions tous bien sincèrement.

SOMMAIRE

---

INTRODUCTION .....	p. 4
CHAPITRE I : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES.	
1. PRINCIPE : REACTEUR A ECOULEMENT RAPIDE. (RER)	p.8
a) Système à double injecteur.....	p.9
b) Système à simple injecteur.....	p.13
2. MISE EN OEUVRE PRATIQUE.	
a) Detemination du diamètre interne du reacteur.....	p.14
b) Correction de Poiseuille.....	p.14
c) Determination de la vitesse corrigée.....	p.15
d) Calcul des concentrations des espèces stables dans le RER.....	p.15
e) Calcul de la constante de vitesse corrigée de la diffusion.....	p.16
f) Protocole experimental.....	p.16
3. ETALONNAGE DES DERITMETRES ET JAUGES DE PRESSION	
a) Debit d'hélium.....	p.17
b) Debit de réactant.....	p.18
4. DISPOSITIF DE DETECTION PAR FLUORESCENCE	
a) Système optique de fluorescence de resonance.	p.19
b) Système optique de fluorescence induite par laser.....	p.22
5. INFLUENCE DES TRAITEMENTS.....	p.24

6. ALIMENTATION EN FLUIDES

- a) Réactifs utilisés..... p.25
- b) Système d'alimentation du réacteur..... p.27

REFERENCES..... p.28

CHAPITRE II : CONSTANTES DE VITESSE DU RADICAL OH AVEC L'ETHANE  
DE 296 A 573 K ET AVEC CYCLOHEXANE A (296 +/- 2)K.

- 1. INTRODUCTION : OBJECTIFS DE CES MESURES p.31
- 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
  - a) Ethane..... p.32
  - b) Cyclohexane..... p.34
- 3. RESULTATS
  - a) réaction OH + ethane de 299 à 573 K..... p.36
  - b) réaction OH + cyclohexane à (296+/-2) K..... p.40
- 4. CONCLUSION..... p.45
- REFERENCES..... p.47

CHAPITRE III : CONSTANTES DE VITESSE DU RADICAL OH AVEC LE BENZENE  
DANS LE DOMAINE DE PRESSION DE 0-10 TORR ET DANS  
LE DOMAINE DE TEMPERATURE DE 297-383 K.

- 1. INTRODUCTION: OBJECTIFS DE CETTE ETUDE ..... p.51
- 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
  - a) Réaction: OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>--->produits à P > 10 torr  
et T = 296 K..... p.56

b) Réaction: $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$ produits a température variable .....	P.56
c) Les mesures de $k_1$ dans la zone du fall-off (pression inférieur à 10 torr ).....	p.61
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	
a) Conditions experimentales particulières.....	p.63
b) Réaction $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ à $T < 373 \text{ K}$ .....	p.65
c) Mesures de la constante de vitesse de la..... réaction $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$ produits à $T > 373 \text{ K}$ ..	P.65
d) Mesure de la constante de vitesse de la..... réaction $\text{OH} + \text{C}_6\text{D}_6$ .....	P.70
4. DISCUSSION.....	
a) Thermochimie de la réaction $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ .....	p.71
b) Comparaison avec des travaux antérieurs.....	p.73
c) Calcul des paramètres de Troe à 297 et 353 K..	p.75
5. CONCLUSION.....	p.81
REFERENCES.....	p.83
CONCLUSION GENERALE.....	p.87
ANNEXES.....	p.90

## INTRODUCTION GENERALE

---

Dans la période récente, plus particulièrement dans les deux dernières décennies, on a assisté à un développement considérable des mesures de constantes de vitesse de réactions élémentaires. Cet essor est en partie lié à l'émergence croissante des techniques laser mais trouve fondamentalement son origine dans une demande présente de valeurs fiables de vitesse de réaction dans de larges gammes de température et de pression. Plusieurs secteurs d'activité concourent à l'impulsion de cette demande pressante, les études des processus de combustion, les problèmes liés à la chimie atmosphérique, les calculs "a priori" de chemins réactionnels et de constante de vitesse.

S'agissant des phénomènes de combustion au sens large (flammes, moteurs, etc...), les modélisations numériques y jouent un rôle croissant ; ces simulations numériques font appel, entre autre, à des bases de données cinétiques qui deviennent grâce aux expérimentateurs de plus en plus étendues. Par ailleurs, les études concernant la physico-chimie atmosphérique (aux niveaux stratosphérique ou troposphérique) continuent à impulser la mesure de nombreuses constantes de vitesse de réactions élémentaires. Bien que le domaine paramétrique d'étude (température, pression) y soit très différent de celui de la combustion, des mêmes techniques expérimentales se révèlent également précises dans chacun de ces deux secteurs. Dans le domaine de la chimie atmosphérique, les problèmes liés à la pollution ou au "trou d'ozone" illustrent l'impact de ce champ de recherche.

Ce travail se place dans le cadre de la chimie troposphérique. Il vise à établir les potentialités de la technique du Tube à Ecoulement Rapide pour l'étude des vitesses de réaction du radical OH avec les hydrocarbures

aromatiques en suivant la concentration de radicaux OH par fluorescence de résonance. Dans une première étape, nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction  $\text{OH} + \text{benzène} \rightarrow \text{produits}$ .

Notre thèse comprend trois chapitres :

\* Le premier chapitre présente une description du dispositif expérimental et du protocole de mesure d'une constante de vitesse.

\* Le second chapitre présente une étude de mesure de la constante de vitesse du radical OH avec l'éthane dans le domaine de température de 297 à 573 K et avec le cyclohexane à la température ambiante.

\* Le troisième chapitre présente une étude du radical OH avec le benzène dans la gamme de pression de (0 - 10 Torr) et dans le domaine de température de 297 - 373 K. Quelques mesures à haute température sont présentées.



CHAPITRE I

---

## CHAPITRE I

---

- 1 PRINCIPE : RACTEUR A ECOULEMENT RAPIDE (RER)
  - a) Système à double injecteur.
  - b) Système à simple injecteur.
  
- 2 MISE EN OEUVRE PRATIQUE
  - a) Détermination du diamètre interne moyen du réacteur
  - b) Correction de Poiseuille: calcul de la pression moyenne (pression corrigée )
  - c) Détermination de la vitesse corrigée d'écoulement
  - d) calcul des concentrations des espèces stables dans le RER
  - e) calcul de la constante de vitesse corrigée de la diffusion
  - f) Protocole experimental standard
  
- 3 ETALONNAGE DES DEBITMETRES ET JAUGES DE PRESSION
  - a) Débit d'Hélium
  - b) Débit de réactant (par manomètre différentiel ou absolu)
  
- 4 DISPOSITIF DE DETECTION PAR FLUORESCENCE
  - a) système optique de fluorescence de resonance
  - b) système optique de fluorescence induite par laser (LIF)
  
- 5 INFLUENCE DES TRAITEMENTS DE PAROIS DU REACTEUR
  
- 6 ALIMENTATION EN FLUIDES
  - a) réactifs utilisés
  - b) système d'alimentation du réacteur

REFERENCES

## 1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DU REACTEUR A ECOULEMENT RAPIDE (RER)

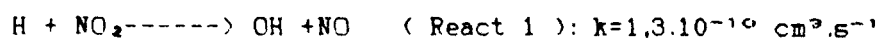
---

Soit à mesurer la constante de vitesse  $k$  de la réaction entre le radical OH et une espèce quelconque A :  $\text{OH} + \text{A} \rightarrow \text{Produits}$

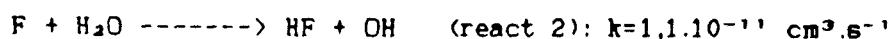
Le principe de la méthode du réacteur à écoulement rapide et décharge microonde peut se décrire très qualitativement comme une méthode compétitive entre un phénomène physique ( l'écoulement des substances dans un tube ) et la réaction chimique que l'on veut étudier. Pour ce faire, l'espèce A et le radical OH sont mis en présence en une zone de l'écoulement ( zone de mélange ), puis pompés à grande vitesse dans un Réacteur à Ecoulement Rapide ( RER ); on mesure alors la concentration résiduelle de radicaux OH après une distance variable d'écoulement  $z$  correspondant à un certain temps de réaction:  $t = z / v$  ( approximation de l'écoulement piston ). Il existe deux variantes d'utilisation du RER ( fig 1 )

- Réacteur à écoulement avec des points d'injection fixe.
- Réacteur à écoulement avec un injecteur mobile

Dans notre travail on a utilisé la technique du réacteur à écoulement rapide ( RER ) avec un système d'injection mobile. Pour générer les radicaux OH on a utilisé deux méthodes: Soit la réaction des atomes d'hydrogène avec le dioxyde d'azote: (1)



les atomes d'hydrogène étant formés par décharge microonde dans  $\text{H}_2$ . Les radicaux OH peuvent être formés par la réaction des atomes de fluor F avec  $\text{H}_2\text{O}$  (1), F étant formé par passage de  $\text{CF}_4$  à travers une décharge microonde:



Afin de varier largement les conditions expérimentales, nous avons utilisé

deux versions de la technique du RER à injecteur mobile; dans les deux cas le réacteur est un tube en pyrex de 20 mm de diamètre intérieur. Ce réacteur est entouré d'un manchon en laiton, lui-même placé dans un four électrique qui permet de faire varier la température de 297 à 900K. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel placé contre la surface externe au milieu du RER.

a) Système avec double injecteur ( fig 1 )

-----  
Les atomes d'hydrogène sont produits en amont du réacteur par passage à travers une décharge microonde ( 2450MHz, 200 W maximum ) d'un courant d'hydrogène fortement dilué dans l'hélium ( 1 à 2% ).

Le système expérimental est complété par un double injecteur mobile en pyrex qui permet l'introduction successive de  $\text{NO}_2$  et du réactant A.

Avec  $\text{NO}_2$  en large excès par apport aux atomes d'hydrogène (H)  $\# 10^{12}$  et ( $\text{NO}_2$ )  $\# 10^{13}$  molec/cm<sup>3</sup> et pour une vitesse d'écoulement typique de 20 m/s, la réaction 1 est complète à 95% au bout de 10 cm d'écoulement.

Le réactant A est introduit en large excès par rapport à OH :

( A )  $> 10^{13}$  molec/cm<sup>3</sup> et ( OH )  $\# 6.10^{11}$  molec/cm<sup>3</sup>, de manière à se placer dans les conditions classiques de pseudo-premier ordre.

La distance z entre le point de mesure des radicaux OH ( au centre de la cellule de fluorescence ) et le point d'introduction de A est rendue variable par coulissage du double injecteur à l'intérieur du réacteur. L'ensemble des espèces est pompé à débit nominal de 60 m<sup>3</sup>/h.

Au cours de l'écoulement, les espèces réactives disparaissent à la fois par recombinaison à la paroi ( H, OH, F ) et par réaction avec A ( pour OH ).

Définissons les constantes de recombinaison hétérogène des diverses espèces radicalaires mise en jeu:

\*\* Radical OH:

$K^{OH,w_i}$ : la constante de recombinaison hétérogène du radical OH sur la paroi du réacteur. ( w<sub>i</sub> pour wall, internal )

\*\* Atomes d'Hydrogène: ( ou atomes de fluor par analogie ):

$K^{H,w}$ : la constante de recombinaison des atomes d'Hydrogène sur l'ensemble injecteur  $K^{H,w_i}$  et réacteur  $K^{H,w_r}$  .

$$k^{H,w} = k^{H,w_i} + k^{H,w_r}$$

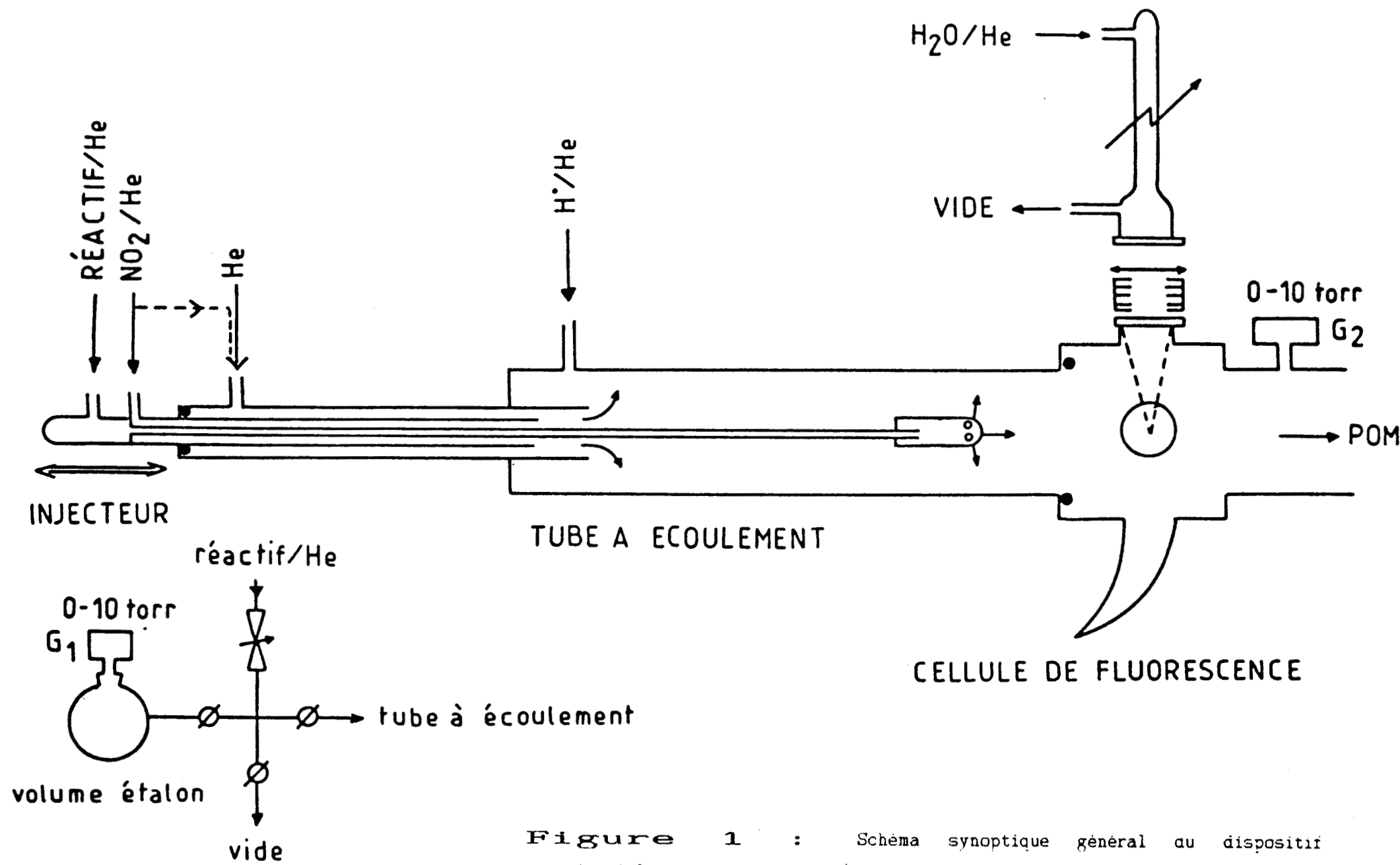
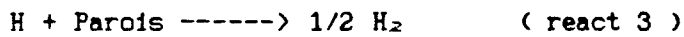


Figure 1 : Schéma synoptique général du dispositif expérimental.

Pour déterminer l'évolution de la concentration de OH en fonction du temps, on distingue trois zones pour un RER de longueur 1 ( fig 2 ).

zone A : elle correspond à la consommation d'atomes d'Hydrogène par  
 ----- recombinaison sur les parois ( longueur: 1-z )



ce qui donne:  $-d(H)/dt = k^H_w.(H)$  ( eq 1 )

soit  $\ln(H) = \ln(H)_0 - k^H_w.(1-z)/v$  ( eq 2 )

$(H)_0$ : concentration d'atomes d'hydrogène formé avant d'être en contact avec l'injecteur et le réacteur ( z = 1 ).

$(H)$  : concentration d'atomes d'hydrogène qui reste au point de mélange après recombinaison sur l'injecteur et le réacteur.

v : représente la vitesse d'écoulement des gaz dans le RER.

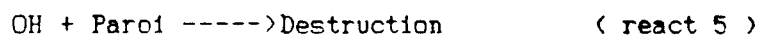
zone B : elle correspond à une formation de radicaux OH par la réaction 1

----- (OH) formé = (H) restant ( eq 3 )

ce qui donne d'après ( eq 2 ):

$$\ln(OH)_0 = \ln(H)_0 - k^H_w.(1-z)/v \quad (\text{eq 4})$$

zone C : ici on observe simultanément une consommation des radicaux OH par  
 ----- recombinaison hétérogène sur la paroi interne du RER et par  
 réaction homogène avec A:



ce qui donne:

$$-d(OH)/dt = ( k^{OH}_w + k.(A) ).(OH) \quad (\text{eq 5})$$

k étant la constante de vitesse de la réaction 4.

La résolution de l'équation différentielle ( eq 5 ) donne:

$$\ln(OH)/(OH)_0 = -( k^{OH}_w + k.(A) ).z/v \quad (\text{eq 6})$$

Soit encore :

$$\ln(OH) = \ln(H)_0 - k^H_w.l/v + ( k^H_w - k^{OH}_w - k.(A) ).z/v \quad (\text{eq 7})$$

L'équation (eq 7) montre qu'en portant  $\ln(OH)$  en fonction du déplacement z de l'injecteur on doit obtenir une droite de pente p:

$$p.v = k^H_w - k^{OH}_w - k.(A) ;$$

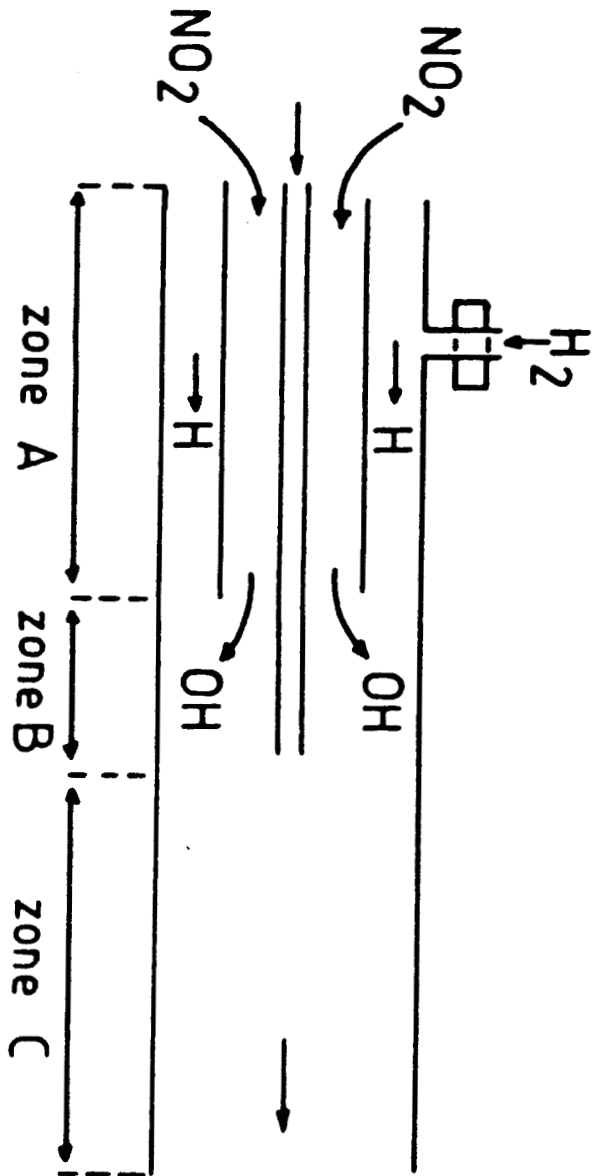


Figure 2 : Les trois zones du Réacteur à écoulement réparti à double injecteur.

En répétant cette procédure pour diverses valeurs de (A), on obtient la constante de vitesse recherchée comme pente de la droite  $-pv = f(A)$ ; l'ordonnée à l'origine de cette droite représente la constante de recombinaison globale:  $k_w = k^{OH}_{w_1} - k^{H_2}$

on note  $k_w$ : la constante de recombinaison en présence du reactif A et  $k_w^0$  la constante de recombinaison en absence du reactif.

b) Système à un seul injecteur:

-----  
Dans ce cas, les radicaux OH sont formés en un point fixe en amont du réacteur; seule l'espèce A est introduite par un injecteur central unique; les radicaux OH ainsi formés se recombinaient à la fois sur la paroi interne du réacteur avec une constante de recombinaison interne  $k^{OH}_{w_1}$  et sur la paroi externe de l'injecteur central avec une constante de recombinaison externe  $k^{OH}_{w_2}$ ;

donc on a:

$$- \ln(OH)/(OH)_0 = k.(A).t + k^{OH}_{w_1}.t_1 + k^{OH}_{w_2}.t_2 \quad (\text{eq 9})$$

on a alors la variation de la concentration en radicaux OH qui devient:

$$\ln(OH)/(OH)_0 = - (k.(A) - k_{w_1}).z/v - (k^{OH}_{w_2} + k^{OH}_{w_1})l/v \quad (\text{eq 10})$$

ceci montre que la variation de  $\ln(OH)$  en fonction de  $z$  doit être une droite de pente  $p$ :

$$p = - (k.(A) - k_{w_1})/v \quad (\text{eq 11})$$

En traçant  $-pv$  en fonction de (A), on a dans ce cas une droite d'ordonnée à l'origine  $-k_{w_1}$ , de pente  $k$  la constante de vitesse recherchée.

Il est nécessaire d'utiliser les deux systèmes d'injection car il nous permettent d'avoir des indications à la fois sur les constantes de recombinaison des atomes d'hydrogènes et du radical OH sur les parois (2)



## 2 MISE EN OEUVRE PRATIQUE

---

D'après ce qui précède, on en déduit que pour déterminer une constante de vitesse il suffit de connaître les paramètres suivants:

v: vitesse d'écoulement des gaz

(i): concentration des espèces stables ( en particulier, concentration du réactant).

Pour ce faire, il faut aussi connaître le diamètre intérieur du RER et le débit volumique total des gaz s'écoulant dans ce réacteur. Par convention, tous les débits gazeux sont ramenés dans les conditions standard

(  $P_0 = 760$  torr,  $T_0 = 273$  K ) et notés débits STP ( standard à la température  $T_0$  et la pression  $P_0$  )

a) Détermination du diamètre interne moyen du réacteur:

---

Pour déterminer le diamètre interne du tube à écoulement rapide on mesure le diamètre externe en plusieurs endroits, connaissant la masse volumique du pyrex, la masse du tube utilisé et sa longueur, on en déduit un diamètre intérieur moyen.

b) Correction de Poiseuille: Calcul de la pression moyenne

---

La pression étant mesurée à environ  $z = 30$ cm en aval de la zone moyenne de réaction, une correction de pression est nécessaire; pour ce faire, on applique la loi de Poiseuille (3) qui exprime le gradient de pression le long du RER:

$$dP/dz = 5,9.10^{-3} \cdot \mu \cdot v / r^2 \quad (\text{ torr.cm}^{-1} ) \quad (\text{ eq 12 } )$$

avec  $\mu$  : viscosité d'hélium en (  $\text{g.cm}^{-1}$  )

$v$  : vitesse d'écoulement (  $\text{cm.s}^{-1}$  )

$r$  : rayon du réacteur à écoulement rapide

La pression corrigée s'exprime ensuite par:  $P_c = P + (dP/dz).dz$

Dans toute la suite des calculs, on adopte comme valeur de la pression cette pression corrigée  $P_c$ .

c) Détermination de la vitesse corrigée d'écoulement:

-----  
Si  $Q$  est le débit volumique total des gaz dans le RER ( donc à la pression  $P$  et à la température  $T$  qui règnent au sein du RER )

on a:  $v = Q/s$  (  $s$ : section du tube )

Soit  $D$  la valeur de ce débit volumique ramené à la pression  $P_0$  et la température  $T_0$  ( débit STP ) alors

$$Q = D.(P_0/P).(T/T_0)$$

ce qui donne pour la vitesse d'écoulement ( en  $cm.s^{-1}$  )

$$v = 1/s.D.(P_0/P).(T/T_0).1/60 \quad ( cm.s^{-1} ) \quad ( eq 13 )$$

$D$ : représente la somme des débits ( Hélium, Hydrogène,  $NO_2$ , réactant, ... )  
 $D = D(H_*) + D(H_2) + D(NO_2) + D(A)$

un exemple de valeurs typiques de ces débits est le suivant:

$$D(H_*) = 1000 \text{ cm}^3/\text{mn STP}; D(H_2) = 5-10 \text{ cm}^3/\text{mn STP};$$

$$D(NO_2) = 5-20 \text{ cm}^3/\text{mn STP}; D(A) = 1-10 \text{ cm}^3/\text{mn STP}.$$

Ce qui montre que  $D(H_*) \gg D(H_2) + D(NO_2) + D(A)$ . En pratique, on utilise donc la valeur du débit STP d'hélium comme débit total. La vitesse d'écoulement corrigée est alors donnée par:

$$v_c = D.(P_0/P_c).(T/T_0).(1/60).1/s \quad ( eq 14 )$$

d) Calcul des concentrations des espèces stables dans le RER:

-----  
Pour exprimer la concentration d'une espèce, on utilise la loi des gaz parfaits, ce qui donne pour l'espèce majoritaire hélium:

$$( H_* ) = P_c / RT$$

$R$ : étant la constante des gaz parfaits (  $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$  );  
en exprimant le volume en  $cm^3$  et la pression en torr, on trouve:

$$( H_* ) = 9,66.10^{16}.P_c/T \quad ( \text{molec/cm}^3 )$$

on a alors la concentration de l'espèce quelconque i donnée par la relation suivante:  $(i) = D_i/D.(H_2)$

ou  $D_i$  représente le débit STP du constituant i.

e) Constante de vitesse corrigée de la diffusion:

-----  
En tenant compte des corrections précédentes, l'approximation de l'écoulement piston permet de calculer une constante de vitesse approchée:

$$k_{app} = - d/d(A).(d/dt \ln(OH))$$

on peut en fait montrer (3) que, si on tient compte du coefficient  $D_{if}$  de diffusion de OH dans l'hélium, la concentration de OH obéit rigoureusement à l'équation différentielle suivante:

$$D_{if}.d^2/dz^2.(OH) - v_c.d/dz(OH) - k.(A).(OH) = 0$$

qui a pour solution exacte la constante de vitesse recherchée:

$$k = k_{app}.(1 + k_{app}.D_{if}/v_c^2)$$

cette correction a été appliquée de manière systématique.

D'une manière générale, le terme correctif  $k_{app}.D_{if}/v_c^2$  est inférieur à 5%.

f) Protocole experimental standard:

-----  
En pratique on déplace l'injecteur en augmentant la valeur de z par paliers successifs ( 2,5 à 20 cm ). A chaque palier, on attend d'abord la stabilisation du signal puis on reporte  $\ln(OH)$  en fonction de z (cm) soit sur un papier semi-logarithmique soit sur micro-ordinateur. En répétant cette procédure pour différentes valeurs de (A), on obtient un ensemble de droites de pente p donnée par: cas du double injecteur

$$-pv_c = (k^{OH}w_1 - k^{H_2} + k.(A)) \quad (eq 8)$$

en traçant  $(-pv_c)$  en fonction de (A), la pente de la droite obtenue est alors la constante de vitesse k de l'étape élémentaire ( react 4 ); l'ordonnée à l'origine de cette droite n'est autre que la différence des constantes de recombinaison à la paroi de OH et de H:  $k_w = k^{OH}w_1 - k^{H_2}$

Par exemple, avec un RER et un injecteur ( diamètre externe # 5 mm ) recouverts de cire halocarbonée on a:  $k_w = 5 \text{ à } 10 \text{ s}^{-1}$ .

### 3 ETALONNAGE DES DEBITMETRES ET JAUGES DE PRESSION

---

a) Débitmètre d'hélium ( ASM 260, 0-2000  $\text{cm}^3.\text{mn}^{-1}$  ):

---

Les débitmètres massiques fournissent en principe un débit STP connu proportionnel à une tension de consigne comprise entre 0 et 5V. Ceci a été contrôlé périodiquement.

Le principe de mesure de ce débit consiste à évaluer l'augmentation de pression en fonction du temps dans un volume connu. Pour la mesure de la pression, on utilise une jauge absolue de pression ( BARATRON type 222B, 0-1000 torr ) dont la linéarité et l'exactitude sont périodiquement contrôlées par un manomètre absolu à mercure.

Un ballon de volume  $v$  ( déterminé par pesée d'eau ) est d'abord utilisé pour déterminer le volume  $V$  d'un grand ballon (20 l) par détente isotherme.

En envoi ensuite un débit STP d'hélium à étalonner dans le ballon  $V$  préalablement vidé. Ce débit  $D$  ( en STP ) correspond à un nombre de moles  $\Delta n$  par unité de temps:

$$P_0.D = \Delta n/dt.RT_0$$

En appliquant la loi des gaz parfaits, la variation de pression  $\Delta P$  dans un volume  $V$  correspond à une entrée d'un nombre de molécules  $\Delta n$  tel que:

$$(\Delta P/\Delta t).V = (\Delta n/\Delta t).RT \quad (\text{eq 15})$$

ce qui donne aussi :  $P_0.D/T_0 = \Delta P.V/(T.\Delta T)$

Le débit  $D$  est alors donné par:

$$D = (\Delta P.V.T_0)/(T.\Delta t.P_0) \quad (\text{eq 16})$$

$\Delta t$ : est mesuré au chronomètre.

b) Débit de réactant: Principes de mesure et d'étalonnage

-----

Le débit de réactant envoyé dans le RER est réglé par une vanne millimétrée (Hoke). Deux méthodes de mesure du débit ont été mises en oeuvre:

\* lorsque le réactant est pompé sous forme de vapeur saturante au dessus de sa phase liquide, son débit est déterminé en envoyant le courant de réactant pur dans un ballon étalon préalablement sous vide. Cette méthode implique l'interruption du courant dans le RER, ce qui peut poser problème lorsque de longues périodes de conditionnement sont nécessaires. En pratique, on ferme les robinets  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  tout en maintenant  $R_7$  et  $R_8$  ouverts ( fig 3 ). L'augmentation de pression résultante est mesurée par jauge absolue (0-10 torr )

\* lorsque le réactant a été dilué par de l'hélium et stocké sous pression dans un ballon réservoir ( 10 ou 20 litres ), on mesure le débit réactant/hélium par une jauge différentielle (Model 223 BD 0-10 torr ). En pratique ( fig 3 ), les robinets  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  sont fermés et on mesure l'augmentation de pression entre le ballon réservoir ( point fixe ) et un ballon étalon.

\* Etalonnage des dispositifs de mesure de débit:

Dans les deux cas ( jauge absolue ou jauge différentielle ) on étalonne le dispositif avec un débit connu d'air mesuré par débitmètre à bulle de savon. Soit  $Q$  (  $\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$  ) ce débit connu d'air aux conditions de la pièce (température  $T$ , pression  $P$  ), qui provoque une augmentation de pression de 1 torr en  $\Delta t$  secondes dans le volume étalon  $V_e$ ; on a donc

$$P.( Q/60 ).\Delta t = 1.V_e$$

A ce débit volumique correspond un débit  $D$  (STP) tel que:

$$D = Q.( T_0/T ).( P/P_0 )$$

on a donc  $D = V_e.( T_0/T ).( 60/P_0 ).1/\Delta t = D_0/\Delta t.( T_0/T )$

$$\text{avec } D_0 = V_e.(60/P_0)$$

La valeur de  $D_0$  est fournie par la mesure de  $\Delta t$  pour un débit étalon d'air; on mesure ensuite un débit quelconque de réactant par:

$$D = ( D_0/\Delta t ).( T_0/T )$$

#### 4 DISPOSITIF DE DETECTION PAR FLUORESCENCE

---

Notre tube à écoulement est terminé par une cellule qui permet une mesure de la concentration des radicaux OH par fluorescence. Deux techniques ont été utilisées:

- \* Détection continue par fluorescence de resonance et comptage de photons.
- \* Détection en impulsion par fluorescence induite par laser.

a) Système optique de fluorescence de resonance:

-----

Par excitation microonde d'un courant de vapeur d'eau fortement dilué dans l'hélium, on obtient une émission lumineuse constituée pour l'essentiel par le système  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$  du radical OH ( $\lambda \approx 309 \text{ nm}$ )

Ce faisceau lumineux d'excitation est focalisé vers le centre de la cellule de fluorescence après passage à travers une série de colimateurs ( fig 4 ). Après absorption de cette radiation par les radicaux OH s'écoulant dans le tube, il y a réémission d'une fluorescence de resonance ( $\lambda \approx 309 \text{ nm}$ ). Cette fluorescence a une intensité proportionnelle à la concentration des radicaux OH présents dans le RER (3). Le système de détection, placé perpendiculairement au faisceau optique de la source, est constitué des éléments suivants:

- \* Filtre interférentiel ( Oriel,  $\lambda = 309 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2} = 15 \text{ nm}$  ).
- \* Photomultiplicateur ( PMT ) ( Hamamatsu R268 ou R585 ).
- \* Electronique de comptage de photons ( Dilor 1860 ).

Le signal fluorescent S détecté se ramène donc à un nombre d'impulsions enregistrées par unité de temps. Ce signal S

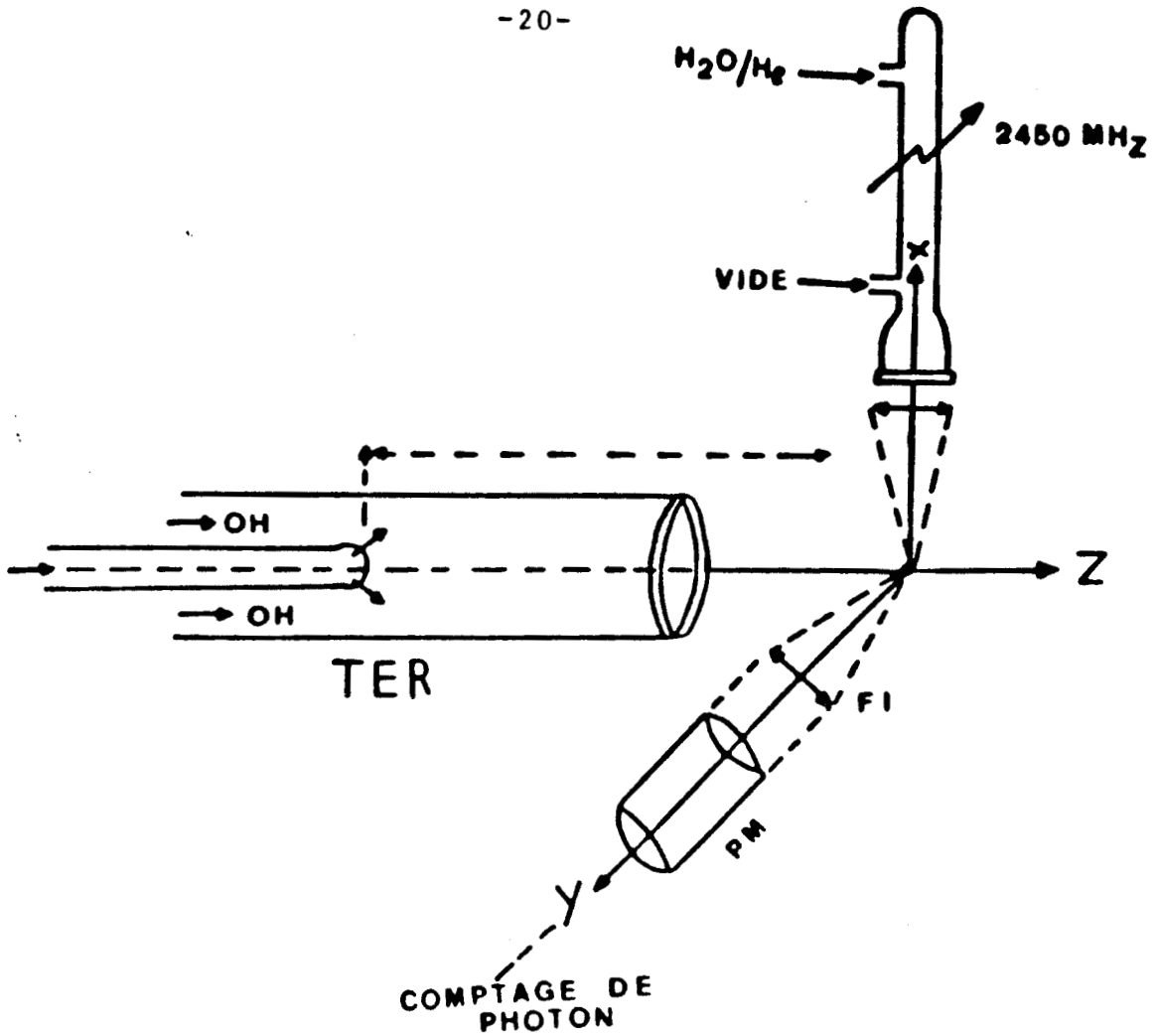


Figure 3 : Principe de la détection par Fluorescence de Résonance et comptage de photons.

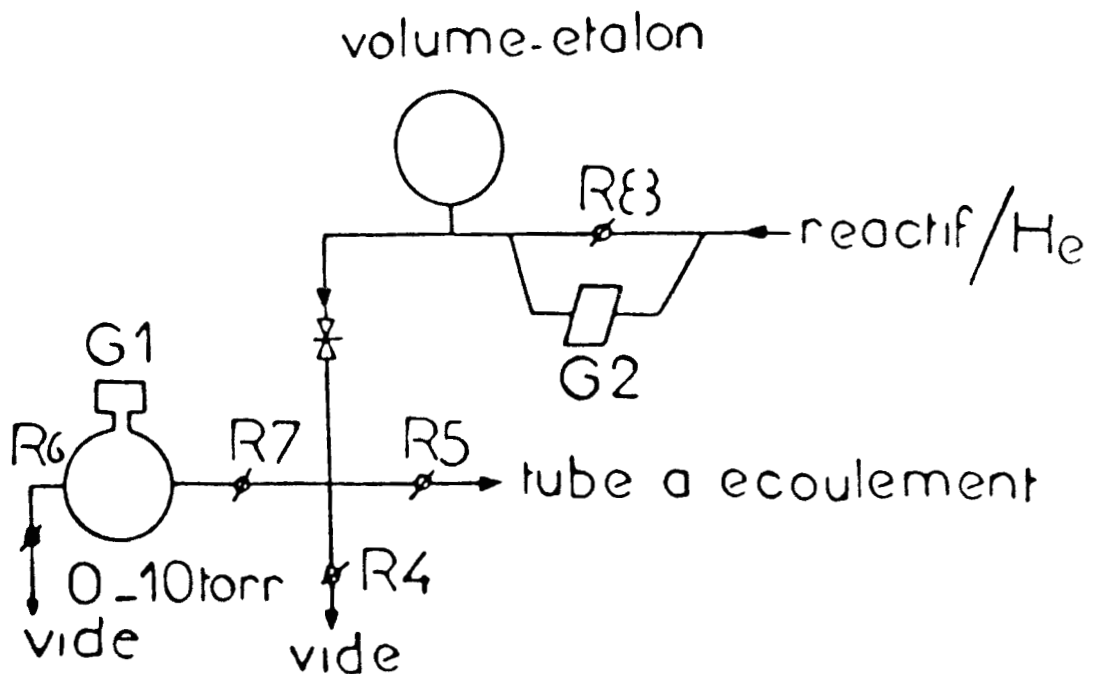


Figure 4 : Dispositif de mesure de débits.

est proportionnel à la concentration en radicaux OH dans le réacteur:

$$S = \lambda \cdot (OH) + S_0$$

$S_0$ : représente les contributions du bruit de fond propre du photomultiplicateur et de la lumière parasite due aux réflexions du faisceau d'excitation sur les parois de la cellule de fluorescence.

Un ordinateur Sinclair ZX 81 pilote le compteur de photons par l'intermédiaire d'une carte d'interface réalisé au laboratoire (4).

Pour chaque position de l'injecteur, le programme calcule la moyenne et l'intervalle de confiance pour 10 acquisitions successives d'un temps de comptage de 5 secondes.

La qualité d'un système de détection repose sur deux critères:

- \* La linéarité
- \* La sensibilité

Pour vérifier la linéarité, on utilise la réaction (react 1) déjà citée.

Pour ce faire, on envoie des concentrations croissantes de  $NO_2$  par l'injecteur central du réacteur, toutes les autres grandeurs étant fixes; en outre, l'injecteur est éloigné au maximum de la cellule de fluorescence de manière à rendre complète la réaction 1.

Un exemple de courbe du signal S en fonction du débit de  $NO_2$ , présentée en figure 5, comporte deux parties:

- \* Une partie linéaire pour les faibles débits:

Dans cette partie de la courbe on a  $(H)_{init} \gg (NO_2)_{init}$  donc on a:  $(OH) \approx (NO_2)_{init}$

On observe alors un signal fluorescent S proportionnel à  $(NO_2)$  ajouté.

- \* Un palier pour les fortes débits: Ceci s'explique comme suit:

$(NO_2)_{init} > (H)$  donc  $(OH) = (OH)_{max} = (H)_{init} = Cte$   
donc le signal fluorescent S est constant.



Il est facile de vérifier que le point d'intersection entre le palier et la droite passant par les premiers points correspond aux conditions suivantes:

$$(H)_{initial} = (OH)_{forme}$$

on a ainsi une estimation de la sensibilité du dispositif. Pour fixer les idées, une concentration de  $6 \cdot 10^{11}$  radicaux OH par  $cm^3$  qui correspond à un rapport Signal/Bruit = 8000/500. Il est souhaitable que la concentration de OH soit inférieure à  $10^{12}$  radicaux/ $cm^3$  sinon il faut alors tenir compte de la réaction bimoléculaire:  $OH + OH \rightarrow H_2O + O$ . avec  $k = 4,2 \cdot 10^{-12} cm^3 \cdot s^{-1}$  (1)

b) Système optique de fluorescence induite par laser (LIF):

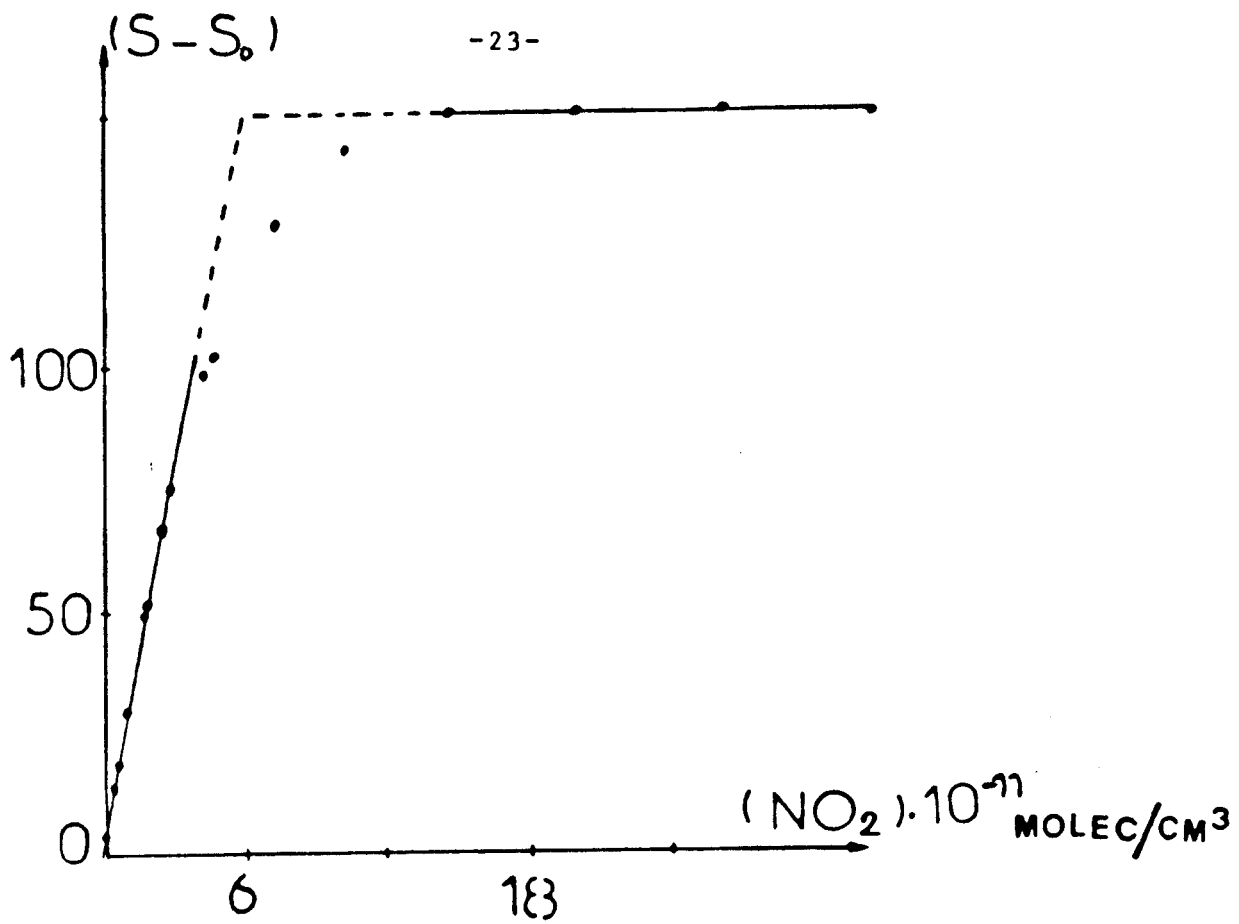
-----

\* Source laser:

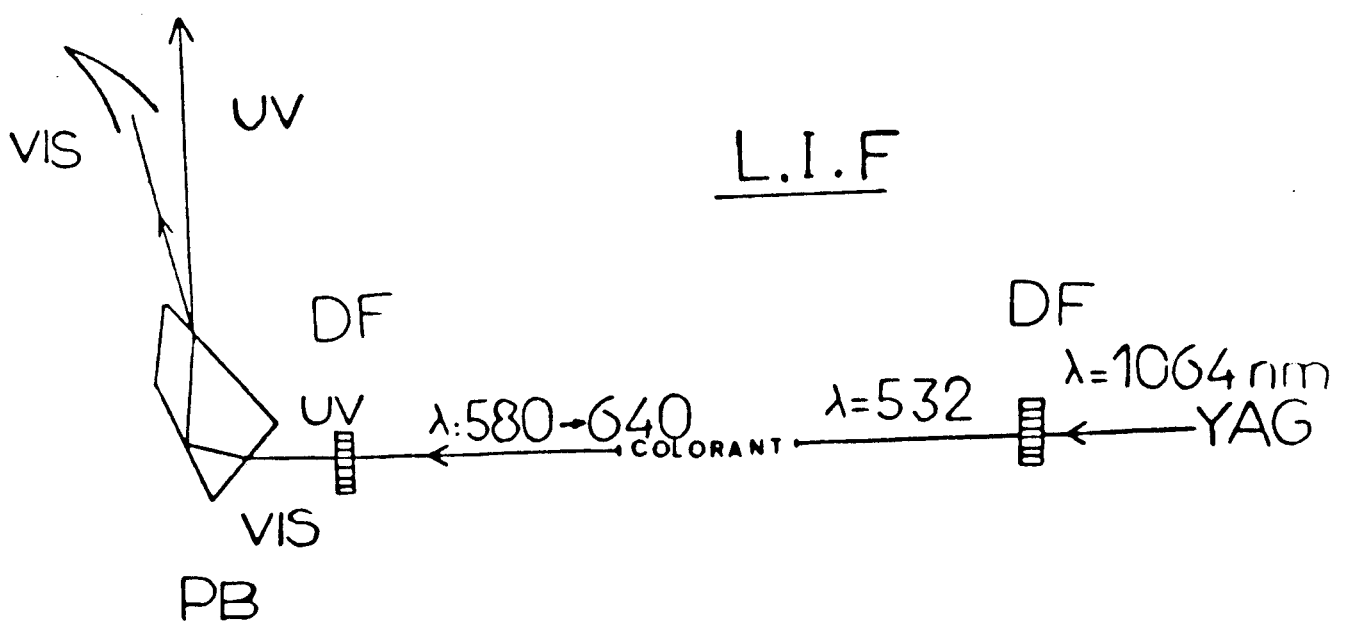
Le laser de pompe est un laser YAG (quantel type YG 481 C) pulsé à 10 Hz, qui est doublé en fréquence pour obtenir une excitatrice de longueur d'onde de 532 nm. Ce laser YAG sert à pomper un laser à colorant accordable TDL 3. On utilise la Rhodamine 640 avec une longueur d'onde moyenne égale à 616 nm; l'énergie maximale obtenue à cette longueur d'onde est de 40 mJ/pulse. Un doubleur de fréquence permet d'obtenir une excitatrice laser vers 309 nm avec une énergie maximale de 14 mJ/pulse. Grâce à un prisme de Pellin-Broca, on sépare le faisceau laser qui sort du TDL 3 en un rayon rouge 616 nm qui sera absorbé et le rayon ultraviolet ( $\lambda = 309$  nm) qu'on dirige par un prisme à réflexion totale vers la cellule de fluorescence.

\* Détection:

Après sélection (même filtre interférentiel que pour la fluorescence de résonance) et détection (photomultiplicateur Hamamatsu R928), le signal de fluorescence de OH est analysé par un moyennneur boxcar (PAR 162/165). Le signal de déclenchement est fourni au boxcar par une photodiode rapide observant une réflexion parasite du laser. Le moyennneur boxcar effectue l'intégration du signal observé



**Figure 5** : Exemple de courbe de titrage des atomes d'hydrogene par  $\text{NO}_2$  : variation de la concentration en radicaux OH :  $(S - S_0)$  en fonction de la concentration en  $\text{NO}_2$  ajouté.



**Figure 6** : Principe d'excitation de la fluorescence des radicaux OH par un laser à colorant pompé par un laser Yag.

pendant l'ouverture de la porte électronique du boxcar. Le signal moyenné est lu par un voltmètre digital (Keithley model n°179 TRMS). Pour fixer les idées, voici quelques réglages typiques du boxcar: (Pour le radical OH): ouverture de la porte du boxcar: 5-50 ns; retard: 100 ns; Cte de temps du tiroir intégrateur: 10  $\mu$ s -- Oscilloscope: Le signal de fluorescence est par ailleurs visualisé et optimisé grâce à un oscilloscope numérique ( Philips PM 3320; bande passante 200 MHz; vitesse d'échantillonnage 250 MHz ).

## 5 INFLUENCE DES TRAITEMENTS DE PAROIS DU REACTEUR

---

La paroi du réacteur peut avoir une grande influence sur les réactions se produisant dans la phase gazeuse; elle peut modifier considérablement la vitesse globale de la réaction.

Pour la mesure de constantes de vitesse de réaction homogènes, il est essentiel d'avoir une paroi aussi inerte que possible vis à vis des espèces réactives utilisées:

Toute étude de cinétique en phase gazeuse commence donc par un choix du réacteur et de son recouvrement; on a employé suivant les cas divers types de réacteurs, caractérisés par une valeur moyenne de la constante de recombinaison des radicaux OH.

- a) Un réacteur en teflon jusqu'à 200°C (  $k^{OH_{w,m}} \# 20 \text{ s}^{-1}$  )
- b) Un réacteur en pyrex traité à l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à des températures inférieures à 200°C (  $k^{OH_{w,i}} \# 10 \text{ à } 20 \text{ s}^{-1}$  ).
- c) La cire halocarboné 12-00, 15-00 (6) est utilisée à des températures comprises entre 25 et 110°C ce qui a donné une constante de recombinaison entre 0-10  $\text{s}^{-1}$ ; on ne peut utiliser cette cire à des températures supérieures à 110°C car elle devient alors trop liquide.

d) A plus haute température ( jusqu'à 500°C, on a utilisé un traitement d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) ou un lavage avec l'acide fluorhydrique ( HF ) (  $k^{OH}, \# 10 \text{ à } 20 \text{ s}^{-1}$  ).

Le but d'essayer tous ces traitements c'est de chercher celui qui donne une valeur de k reproductible et exempte de réactions hétérogènes. Par exemple, dans le cas de  $OH+C_6H_6$ , un réacteur en teflon non traité donne une constante de vitesse supérieure à la constante de vitesse à une pression infinie (  $k > k_\infty$  ) ce qui montre la prédominance des réactions hétérogènes; au contraire dans le cas d'un réacteur en pyrex traité à la cire 15-00 la constante de vitesse observée est compatible avec les données connues de la littératures (6) .

## 6 ALIMENTATION EN FLUIDES

---

### a) Réactifs utilisés:

-----

Le dioxyde d'azote (Alfagaz) contient divers oxydes d'azote (  $NO$ ,  $N_2O_3$  ect... ); il est purifié en mettant en contact le  $NO_2$  liquide avec de l'oxygène moléculaire pendant environ 36 heures. Il est stocké dans des ballons en phase gazeuse à l'abri de la lumière afin d'éviter sa décomposition photochimique.

L'hélium ( air liquide, 99,995% ) est purifié par passage à travers un piège sur tamis moléculaire à 77°K; l'hydrogène ( air liquide, 99,995% ) est purifié par passage à travers un piège d'Azote liquide; le tétrafluorure de carbone (  $CF_4$  ) ( Alfagaz, 99,995% ) et le fluor ( Matheson, 99% ) et l'éthane (air liquide, 99,95%) sont utilisés tel quels.

Le cyclohexane et benzene sont de qualité spectroscopique

# ALIMENTATION EN REACTIFS

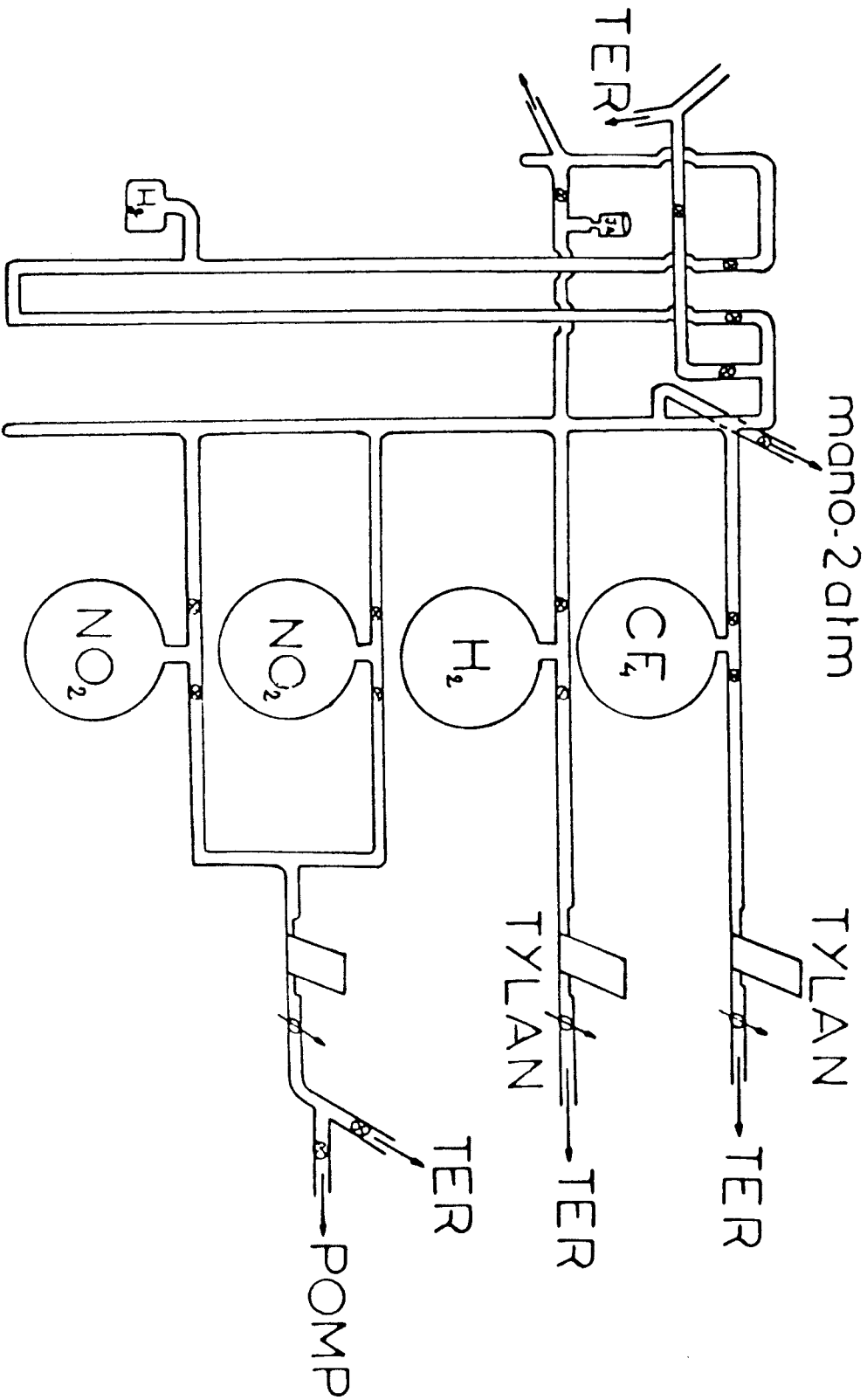


Figure 7 : Système d'alimentation en réactifs.

b) Système d'alimentation du réacteur:

-----  
Le remplissage des ballons ( de 10 ou 20 litres ) est effectué de manière manométrique en utilisant soit une jauge capacitive Baratron ( 0-1000 torr ), soit un manomètre à mercure ( 2 bars ).

REFERENCES

---

- ( 1 ) W.B. De More et al  
Chem. Kinetics and Photochemical Data for use  
in Stratospheric Modeling Evaluation number 8.  
J.P.L publication 87-41 ( 1987 ).
- ( 2 ) P. Devolder, M. Carlier, J. F. Pauwels and  
L. R. Sochet.  
Chem. Phys. Letters 136(2), (1987). 209.
- ( 3 ) C. J. Howard.  
J. of Phys. Chem, 83, n°1 ( 1979 ). 3.
- ( 4 ) P. Devolder, C. Lafage, B. Meriaux, J. P. Sawerysyn,  
L. R. Sochet.  
rapport ATP Physique de l'Atmosphère. 1983.
- ( 5 ) K. A. Sahetchian, A. Heiss et R. Rigny  
Journal de Chimie Physique. 84, n°1. (1987).
- ( 6 ) HALOCARBON Products Corporation KMZ  
Chemicals Ltd. Claire House. Bridge Street  
Leatherhead Surrey KT.22 8BZ.

CHAPITRE II

---



CHAPITRE II

---

CONSTANTE DE VITESSE DU RADICAL OH AVEC L'ETHANE DE

---

296 A 573 K ET AVEC LE CYCLOHEXANE A (296 +/- 2)K.

---

1 INTRODUCTION : OBJECTIFS DE CES MESURES.

2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

a) Ethane.

b) Cyclohexane.

3 RESULTATS

a) réaction: OH + ethane de 299 à 573 K.

b) réaction: OH + cyclohexane à ( 296 +/- 2 )K

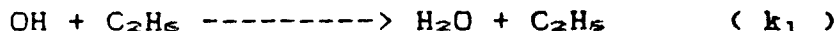
4 CONCLUSION

REFERENCES.

# 1 INTRODUCTION : OBJECTIFS DE CES MESURES.

---

La constante de vitesse  $k_1$  de la réaction:



peut être considérée comme une donnée de référence en raison de ses très nombreuses mesures (voir tableau 1). Cette réaction est l'exemple type de réaction bimoléculaire d'abstraction, les six atomes d'hydrogène étant strictement équivalents.

Pour ne citer qu'un exemple, Tully (10) a récemment proposé la formule empirique suivante, valable dans la gamme de températures de 296 à 705 K:

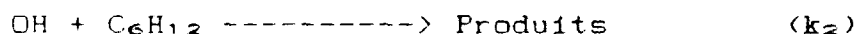
$$k_1 = (8,51 \cdot 10^{-10}) \cdot T^{2,06} \cdot \exp(-855/R.T)$$

soit  $k_1(298 \text{ K}) = (2,39 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

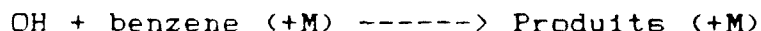
Nous avons pour notre part mesuré périodiquement la valeur de  $k_1$  à diverses températures dans le but de contrôler régulièrement la stabilité et l'exactitude de notre dispositif expérimental. Cette constante de vitesse s'est révélée à l'usage être une pierre de touche idéale pour notre appareillage, notamment en raison de son insensibilité à la nature des parois du RER. En outre, aucun auteur ne mentionne la présence de réactions secondaires gênantes. Enfin, son caractère de réaction élémentaire strictement bimoléculaire exclut tout effet de pression.

Toutes ces conditions permettent d'utiliser avec confiance la valeur de  $k_1$  comme valeur test.

C'est une tout autre motivation qui nous a conduit à mesurer la constante de vitesse de la réaction:



Avant d'aborder l'étude de la constante de vitesse de la réaction



qui dépend de la pression, nous avons jugé indispensable de tester notre dispositif expérimental sur un alcane cyclique

de propriétés physiques voisines de celles du benzène et dont la constante de vitesse de réaction avec OH soit du même ordre de grandeur que celles des réactions OH + Aromatiques étudiées.

Toutefois, il existait très peu de mesures absolues de  $k_2$  à température ambiante; en particulier aucune détermination par la technique du RER n'avait été publiée ( tableau 2 ). Comme la valeur de  $k_2$  est parfois utilisée comme référence dans des mesures relatives de constantes de vitesse, notre étude permet aussi de combler une lacune.

## 2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

---

### a) OH + Ethane -----> Produits

-----

La mesure de la constante de vitesse  $k_1$  de la réaction OH + Ethane ----> Produits a fait l'objet de très nombreuses mesures à température ambiante. Le tableau 1 rassemble les résultats de mesures récentes par diverses techniques absolues. Les études à température variable sont moins nombreuses; parmi ces dernières, les plus récentes sont les suivantes:

\* Tully et coll (7), en utilisant la technique de photolyse par éclairs et fluorescence de résonance dans la gamme 297-800 K, proposent la formule empirique suivante:

$$k_1 = 1,43 \cdot 10^{-14} \cdot T^{1,06} \cdot \exp(-911/T) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

\* Le même auteur (10) a repris cette étude dans la gamme 292,5-705 K en utilisant la technique de photolyse laser et fluorescence induite par laser, ce qui le conduit à proposer la formule suivante:

$$k_1 = 8,51 \cdot 10^{-14} \cdot T^{2,06} \cdot \exp(-430/T) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$k_1 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$						
T(K)	P(torr)	Gaz	$k_1$	Methode	Année	Reference
295	1,8-3	H <sub>2</sub>	2,31+/-0,40	DF-RF	1982	(6)
298	0,8-2,6	H <sub>2</sub>	2,60+/-0,40	DF-RF-MS	1979	(13)
296	0,7-7	H <sub>2</sub>	2,90+/-0,60	DF-LMR	1976	(12)
299	/	H <sub>2</sub>	2,82+/-0,06	FP-RF	1970	(1)
297	100	A <sub>2</sub>	2,59+/-0,21	FP-RF	1983	(7)
300	/	/	3,06+/-0,21	DF-RF	1984	(8)
295	2,25	H <sub>2</sub>	2,67+/-0,40	DF-RF	1985	(15)
297	/	/	2,20+/-0,30	LP-LIF	1985	(9)
296	/	/	2,80+/-0,30	Revue	1985	(5)
292,5	600	He	2,39+/-0,10	LP-LIF	1986	(10)
298	/	/	2,99+/-0,30	Revue	1986	(3)
296	/	/	2,75+/-0,55	Revue	1986	(4)
298	/	/	2,98+/-0,21	PR-RA	1986	(2)
296	25-50	A <sub>2</sub>	2,30+/-0,26	FP-RF	1987	(14)
297	1-2	H <sub>2</sub>	2,77+/-0,30	DF-RF	1987	Ce travail

Tableau 1 : OH + Ethane ----> Produits (k<sub>1</sub>)  
 ----- Résultats récents de mesures absolues de la constante de vitesse k<sub>1</sub> de la réaction OH + ethane----> produits à température ambiante. les techniques employées sont les suivantes ; DF: RER et décharge microonde, LIF: fluorescence induite par laser, RF: fluorescence de resonance, RA: absorption de resonance, FP: photolyse par éclairs, PR: radiolyse pulsée, LP: photolyse par laser, MS: spectrométrie de masse, LMR: resonance magnetique laser.

\* Kaufman et coll (8) ont mesuré  $k_1$  dans la gamme 248-472 K par la même technique que dans ce travail: Le Tube à Ecoulement Rapide associé à la fluorescence de résonance; il propose ainsi la formule empirique suivante:

$$k_1 = 3,90 \cdot 10^{-21} \cdot T^{3,09} \cdot \exp(169/T) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

\* Très récemment, Wallington et Kurylo (14) ont proposé la formule ci-dessous dans le domaine de température de 234 à 438 K :

$$k_1 = ( 8,4 \pm 3,1 ) \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-(1050 \pm 100)/T) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

b) OH + cyclohexane -----> Produits (  $k_2$  )

-----  
La mesure de la vitesse de réaction du radical OH avec le cyclohexane a fait l'objet de quelques mesures à température ambiante et d'un travail à température variable dans la gamme 292-491 K par Tully et coll (19):

$$k_2 = 1,09 \cdot 10^{-15} \cdot T^{1,47} \cdot \exp(249/RT) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette formule paramétrique correspond à la valeur de  $7,14 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à 293 K. L'ensemble de ces mesures est rassemblé dans le tableau 2, ainsi que les deux valeurs déduites d'expressions empiriques a priori avancées par Baulch et coll (3) et par Atkinson et coll (4).

$k_2 \cdot 10^{12} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$						
T(K)	P(torr)	Gaz	$k_2$	Methode	Année	Reference
298	/	H <sub>2</sub>	7,90	FP-RA	1970	(1)
299	/	/	5,70+/-0,09	Comparati	1982	(16)
295	/	/	7,50+/-1,10	Revue	1986	(3)
296	/	/	7,38+/-1,50	Revue	1986	(4)
296	# 760	Ar	5,24+/-0,36	PR-RA	1986	(2)
292	400	H <sub>2</sub>	7,14+/-0,31	LP-LIF	1987	(19)
297	0,9-2	H <sub>2</sub>	8,60+/-0,80	DF-RF	1987	Ce travail

**Tableau 2** : OH + cyclohexane ----> produits ( $k_2$ ).

Mesures de constantes de vitesse  $k_2$  avec diverses techniques à une température de  $(296 \pm 2\text{K})$ .

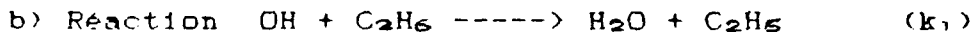
### 3 RESULTATS

---

#### a) Conditions experimentales particulières:

---

On a utilisé des concentrations de OH de (2 à  $10$ ). $10^{11}$  radicaux. $\text{cm}^{-3}$  avec un large excès de  $\text{NO}_2$ . La concentration d'ethane est dans la gamme (1 à 10). $10^{14}$  molec. $\text{cm}^{-3}$ . L'ethane est envoyé dans le RER à partir d'un ballon de 10 l contenant plusieurs centaines de torr d'ethane. Le cyclohexane est pompé directement à partir de sa phase liquide préalablement degazée. Pour les deux reactants, la stabilité du débit est contrôlée par un débitmètre massique Tylan AFC 360 (0-20  $\text{cm}^3.\text{mn}^{-1}$ ) mais la valeur réelle du débit est mesurée par une des méthodes absolues décrites au chapitre I.



La mesure de la valeur de  $k_1$  a été faite pour des RER de divers types:

- \* tube teflon massif.
- \* tube pyrex recouvert de cire halocarbonée.
- \* tube pyrex recouvert d'acide phosphorique ou borique.

Pour générer les radicaux OH on a généralement utilisé la réaction  $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ . Cependant, quelques expériences font appel à la réaction  $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$ . On a constaté que la valeur de  $k_1$  à la température ambiante ne dépend pas du type de surface, aux incertitudes expérimentales près. Par ailleurs, la valeur moyenne à température ambiante de nos diverses mesures correspond à la Valeur (tableau 1) (un exemple de courbe est donné en figure 8 et 9).  $k_1 = (2,77 \pm 0,30)10^{-13}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$

L'ensemble des résultats expérimentaux est rassemblé dans le tableau 3. La variation de  $k_1$  en fonction de  $1/T$  (courbe

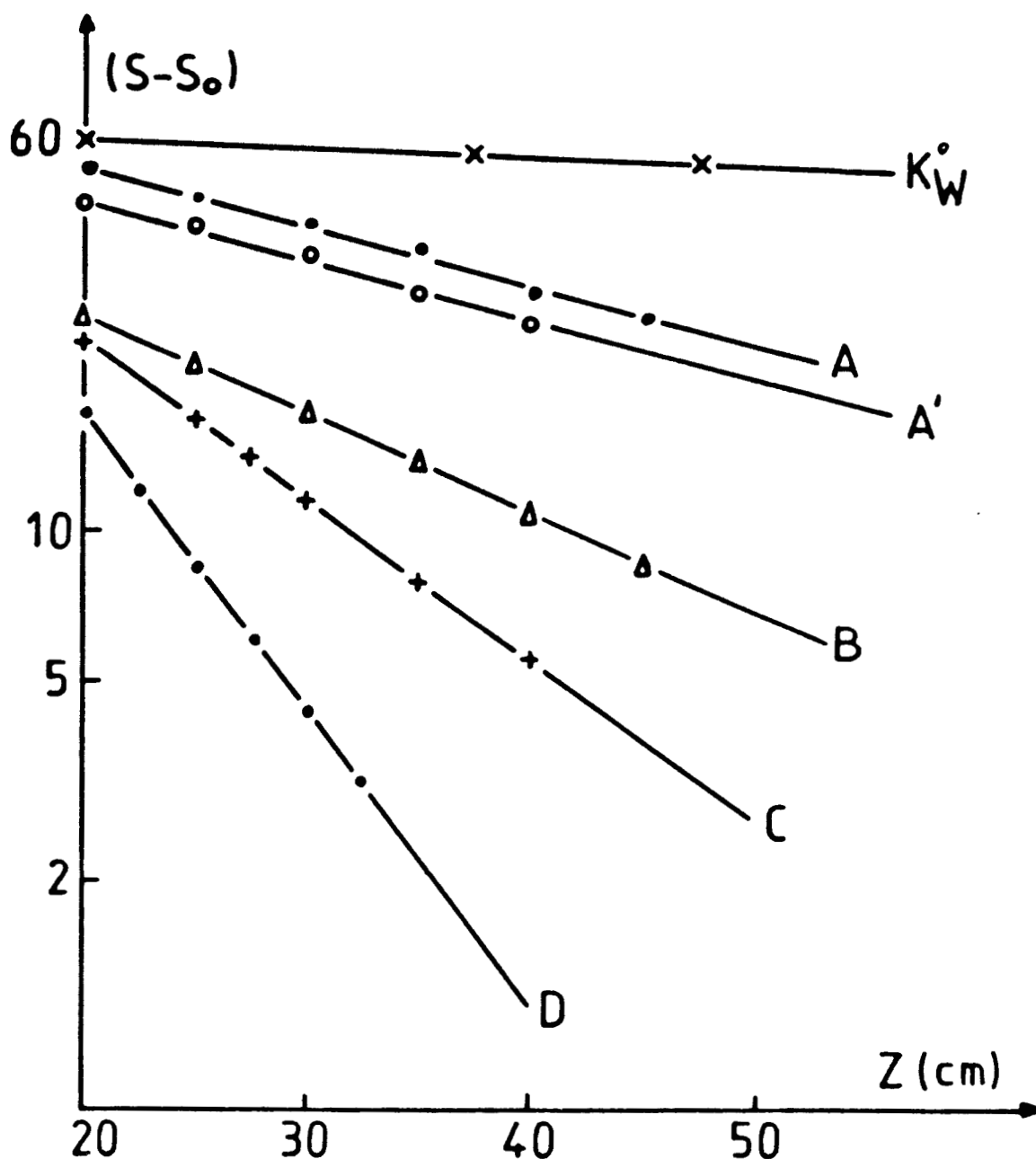
$k_1 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$									
Revetem	Inject	Generat	T	P	v	Nbre	$k^{\circ}$	$k_1$	Correlat
:	:	de OH	(K)	torr	(m/s)	pts	( $\text{s}^{-1}$ )	:	:
cire	(s)	(F)	297	1	18,9	5	-2	2,61	0,9863
cire	(s)	(H)	353	1	17,6	3	-5	5,36	0,9960
H <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	(s)	(H)	473	1	25,4	4	-5	8,22	0,9850
H <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	(s)	(H)	573	3,05	21,6	6	-1	21,97	0,9899
H <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	(s)	(H)	373	1	27,5	5	-5	6,11	0,9857
cire	(d)	(H)	296	2	21,1	6	+2	2,57	0,9980

**Tableau 3** : Résultats de nos mesures de la constante de vitesse du radical OH avec C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dans le domaine de température de 297-573 K.

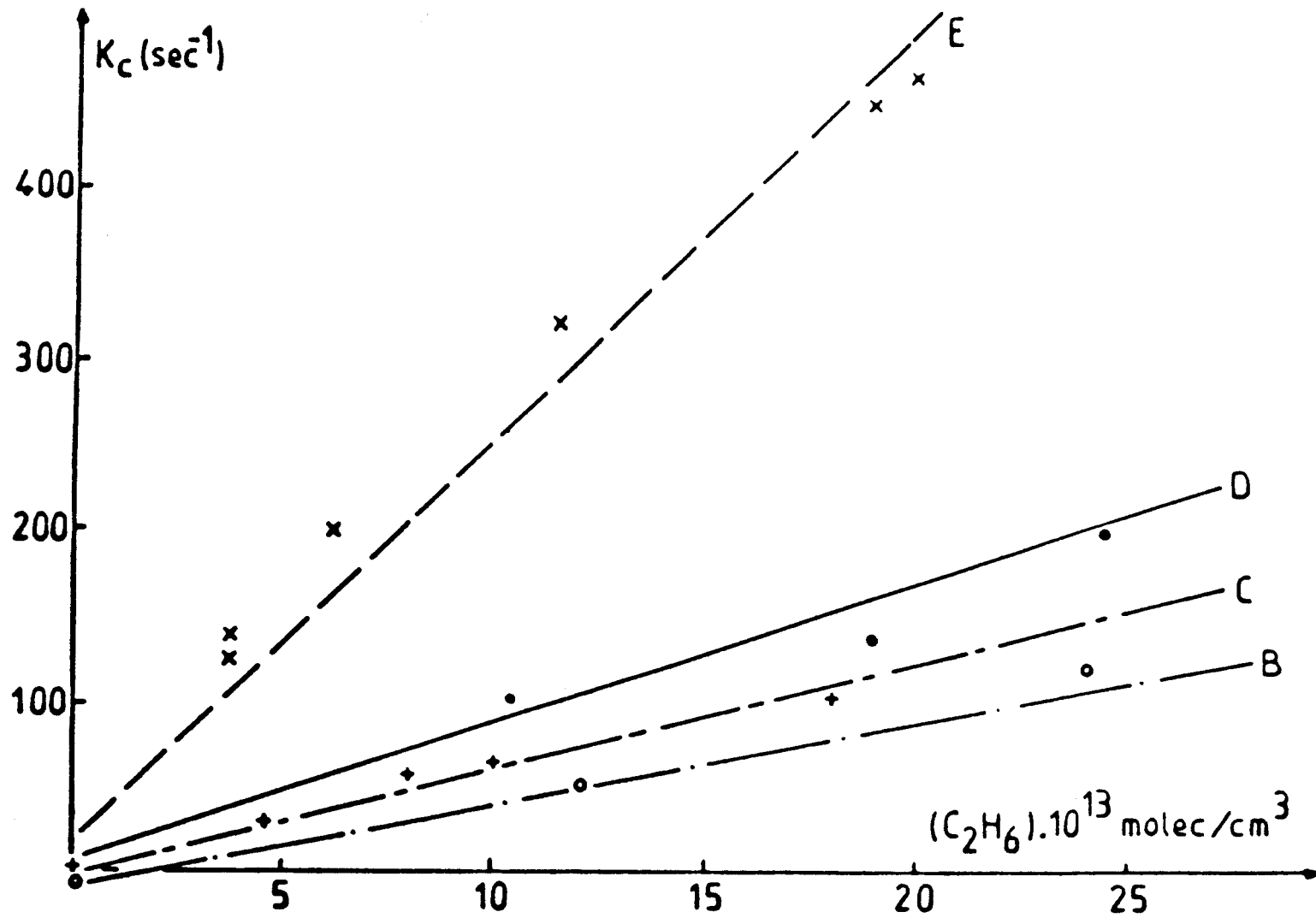
(s): simple injecteur, (d): double injecteur, cire: 15-00

génération de OH ; (H): H + NO<sub>2</sub>, (F): F + H<sub>2</sub>O . Le nombre de points correspond au nombre de valeurs différentes de la concentration d'éthane ce qui conduit à la valeur de  $k_1$  indiquée avec son coefficient de corrélation .





**Figure 8** : Réaction OH + éthane  $\rightarrow$  produits à  $T = 297$  K, variation de la concentration de OH (échelle logarithmique) en fonction de la distance de réaction.  $v_c = 38,3$  m/s,  $(He)_c = 4,04 \cdot 10^{16}$  molec./cm<sup>3</sup>, les concentrations d'éthane sont en  $10^{13}$  molec./cm<sup>3</sup>, les constantes de pseudo-premier ordre en s<sup>-1</sup> ;  
 Courbe A et A' : 23, 60 s<sup>-1</sup> ; B : 27, 76 s<sup>-1</sup> ; C : 49, 130 s<sup>-1</sup> ; D : 89, 235 s<sup>-1</sup> ;  $k_w = 5$  s<sup>-1</sup>.  
 ce qui donne pour cette expérience  $k_1 = (2,58 \pm 0,04) \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>,  $k_w = 3$  s<sup>-1</sup>, corrélation = 0,9940.



**Figure 9** : Constante de pseudo-premier ordre  $K_c$  en fonction de la concentration en éthane pour quelques températures.  $k_1$  est en  $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .  
B :  $T = 353 \text{ K}$ ,  $k_1 = 5,36$  ; C :  $T = 373 \text{ K}$ ,  $k_1 = 6,11$  ; D :  $T = 473 \text{ K}$ ,  $k_1 = 8,22$  ;  
E :  $T = 573 \text{ K}$ ,  $k_1 = 21,97$ .

d'Arrhénius) est représentée fig 12 ceci correspond à la formule suivante:

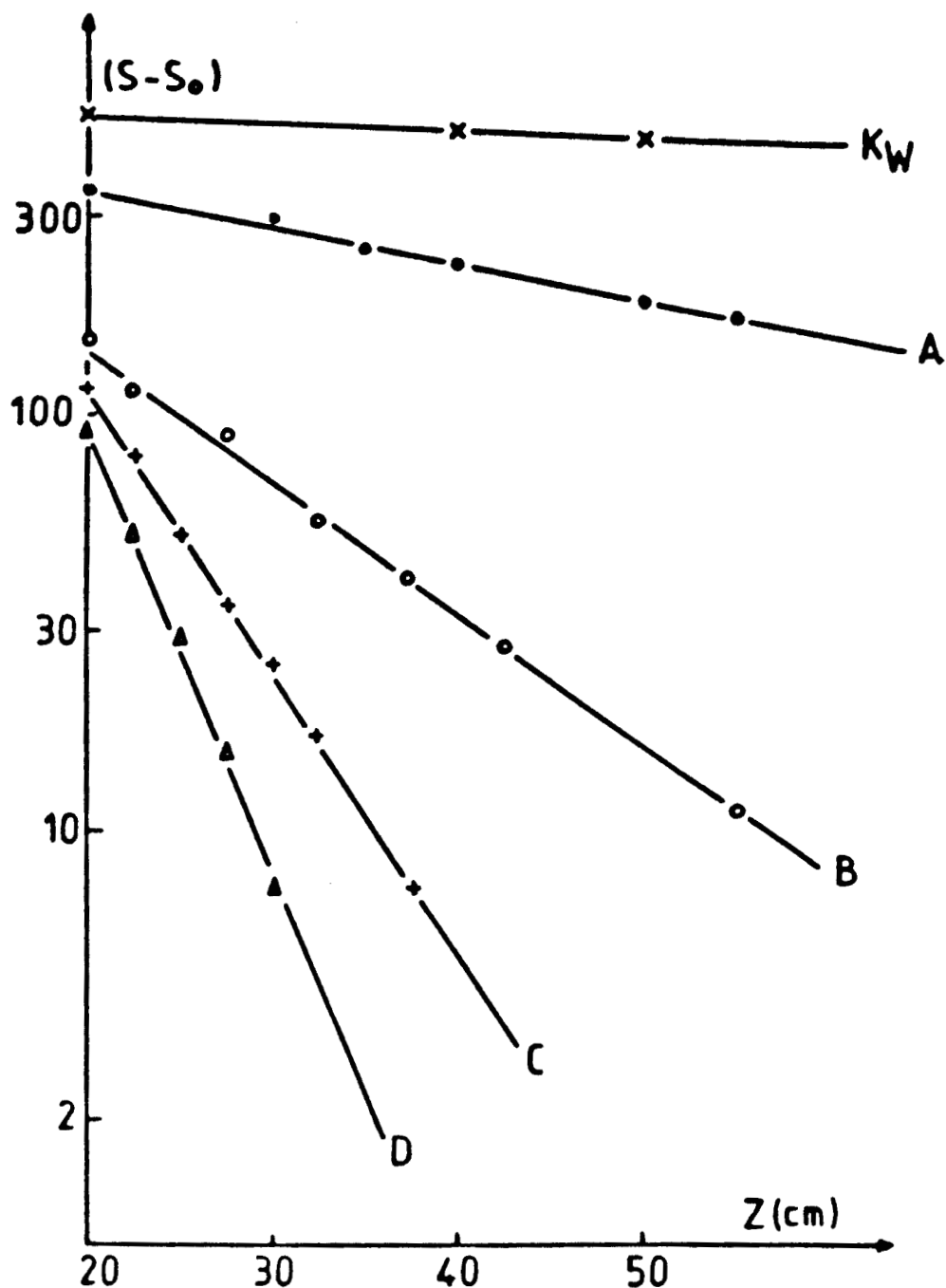
$$k_1 = 2,06 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-1296/T) \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ceci correspond à une énergie d'activation  $E_a \approx 2,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  en bon accord avec les valeurs de Tully et al (7), Greiner (1) et Wallington et al (14) (tableau 5).

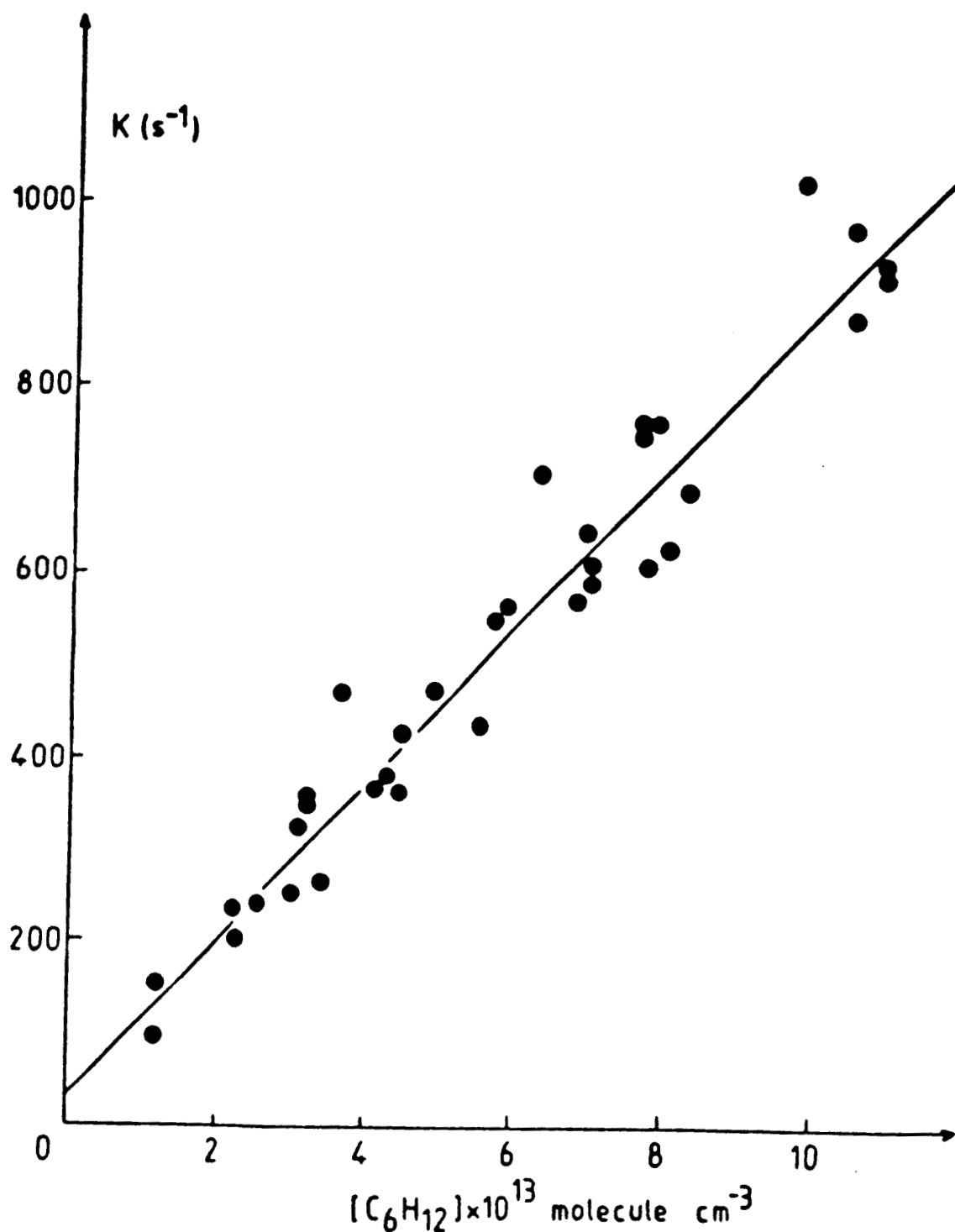


Dans le cas du cyclohexane des mesures préliminaires effectuées avec un réacteur en teflon massif ont conduit à des signaux de fluorescence instables et à des résultats parfois non reproductibles (11). Ces anomalies disparaissent en utilisant un réacteur en pyrex traité à la cire 12-00 ou 15-00. Avec ces conditions expérimentales l'ensemble de nos résultats est rassemblé dans le tableau 4; il leur correspond la valeur moyenne de  $k_2$  est de  $(8,63 \pm 0,8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Comme pour l'éthane on remarque que la constante de vitesse  $k_2$  ne dépend pas de la pression.

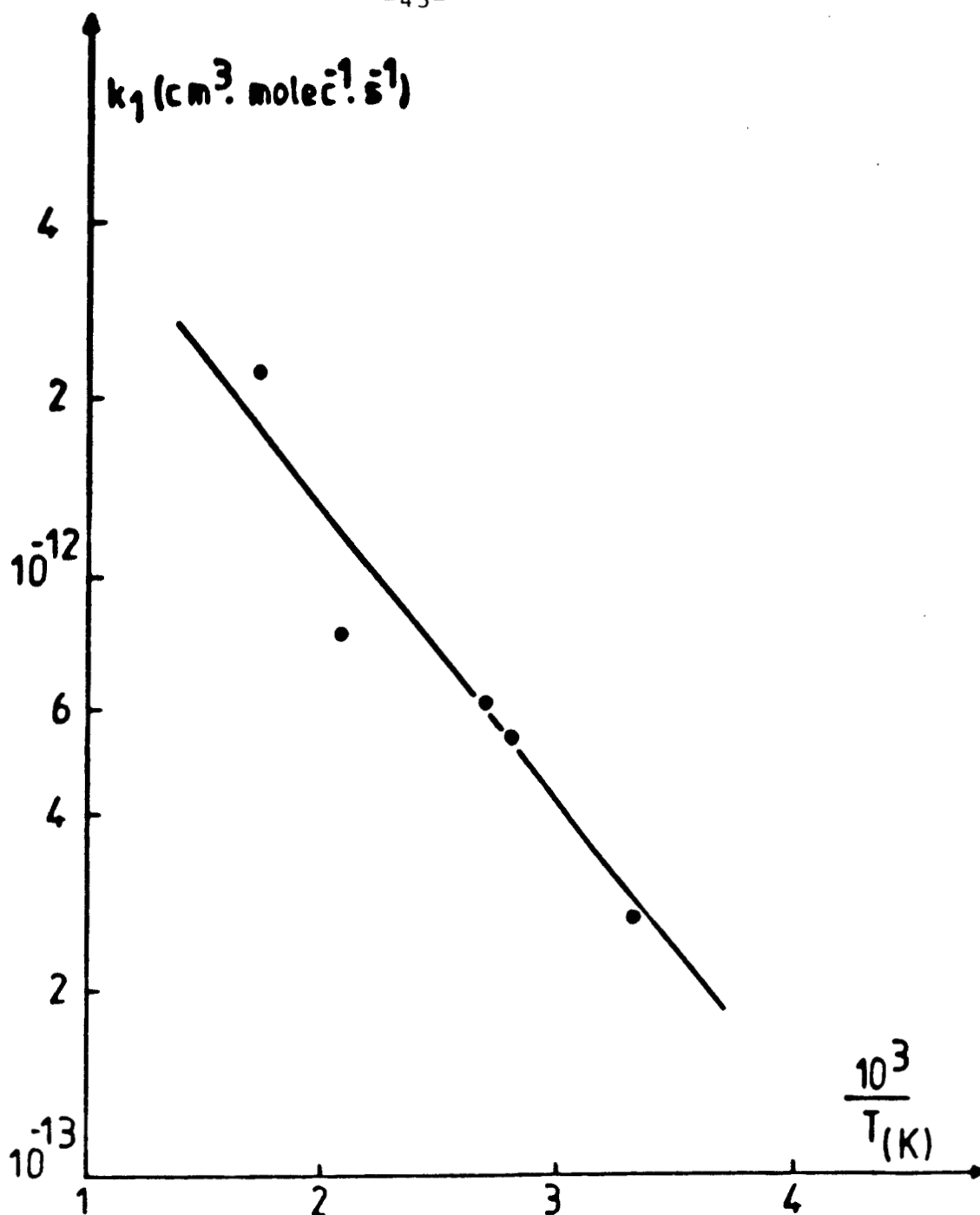
Ce résultat est en bon accord avec les quelques autres travaux par diverses techniques; il n'y a pas, à notre connaissance, d'autre mesure de la valeur de  $k_2$  par la Technique du RER. (un exemple de courbe est donné en figure 10 et 11)



**Figure 10** : idem figure 8,  $v_c = 22,20$  m/s,  $(He)_c = 6,96 \cdot 10^{16}$  molec./cm<sup>3</sup>.  
 Courbe A : 4.1, 368 s<sup>-1</sup> ; B : 8.23, 688 s<sup>-1</sup> ; C : 10.8, 931 S<sup>-1</sup>  
 D : 11.5, 998 s<sup>-1</sup> ;  $k_2 = (85 \pm 13) \cdot 10^{-19}$  cm<sup>3</sup> .s<sup>-1</sup> ;  $k_L = 5$  s<sup>-1</sup>, corr. = 0,9995



**Figure 11** : Réaction OH + cyclohexane ----> produits.  
Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en cyclohexane, la pente représente la constante de vitesse  $k_2$  :  $k_2 = (8,63 \pm 0,80) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_w = 32 \text{ s}^{-1}$  corrélation = 0,9670.



**Figure 12** :  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ .  
Courbe d'Arrhénus  $k_1$  en fonction de  $10^3/T$ ,  $E_a = 2,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$   
 $A = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

$k_2 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$								
Revetem:	Inject	P	v	(H <sub>2</sub> )	Nbre	k <sup>0</sup> <sub>w</sub>	k <sub>2</sub>	Correlat:
:	:	torr	(m/s)	10 <sup>-16</sup>	pts	(s <sup>-1</sup> )	:	:
cire	(d)	1,43	41,30	5,18	9	-3	77,24	0,9873
cire	(d)	0,96	38,90	3,67	10	-7	99,38	0,9908
cire	(d)	1,95	44,50	6,97	7	+2	88,40	0,9921
cire	(d)	0,98	41,10	3,77	3	+2	78,58	
cire	(d)	1,96	44,20	7,01	6	-7	85,81	0,9798
sans	(s)	0,97	41,40	3,74	14	-20	74,44	0,9877
cire	(d)	2,05	22,20	6,96	4	+5	83,94	0,9988

**Tableau 4** : Résultats de nos mesures de  $k_2$  à la température de  $(297 \pm 2)$  Cire : 12-00 ; sans : sans traitement. Les autres notations sont identiques à celles du tableau 3.

$10^{11} \cdot A$	$E_a$	domaine	reference
$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	cal. mol <sup>-1</sup>	T(K)	-----
2,17+/-0,57	2621	295-500	(7)
1,90+/-0,30	2450	297-493	(1)
0,84+/-0,31	2100	234-438	(14)
2,06	2592	297-573	Ce travail

**Tableau 5** : Résultats de mesures d'énergie d'activation  $E_a$  et du facteur préexponentiel A de la réaction du radical OH avec l'éthane.

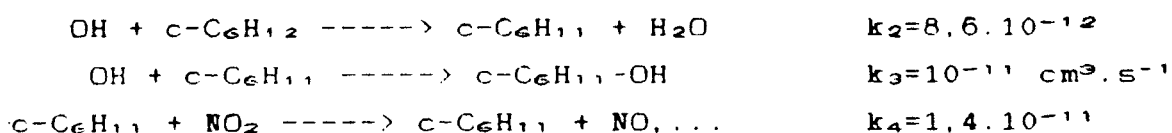
#### 4 CONCLUSION

---

Eu égard à l'incertitude généralement admise pour les mesures cinétiques ( # 20% ), nos valeurs de  $k_1$  sont en excellent accord avec les données relevées dans la littérature. Ceci permet d'exclure tout artefact grossier qui pourrait affecter l'un des nombreux capteurs de l'appareillage ( débitmètre, jauges de pression ).

Concernant le cyclohexane, notre valeur moyenne (17) est un peu supérieure aux quelques valeurs provenant d'autres mesures. Nous avons voulu vérifier, avec un mécanisme simple, que notre valeur de  $k_2$  ne pouvait pas s'expliquer par une consommation supplémentaire de radicaux OH par leur réaction avec un produit de la réaction: le radical cyclohexyle  $C_6H_{11}$ .

Nous avons retenu les trois étapes suivantes:



$k_3$  et  $k_4$  n'étant pas connues, nous les avons du recourir à des estimations. Pour  $k_4$ , nous avons adopté la valeur  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  qui est celle de la réaction  $c-C_6H_{11} + O_2$  (20) et se trouve très proche de la valeur de la constante de vitesse de la réaction  $CH_3 + NO_2$  (21). Pour  $k_3$  la valeur de  $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  représente probablement une limite supérieure puisque l'adduit énergétique  $(C_6H_{11}-OH)^*$  peut subir la redissociation.

La simulation du mécanisme réactionnel constitué par ces trois réactions ( $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ) avec la méthode de Vanderdonckt et Vendeloise (18) montre que la réaction trois n'a pas



d'effet significatif sur la valeur mesurée de  $k_2$ .  
Ceci est en particulier du aux grandes concentrations de  $\text{NO}_2$   
utilisées (  $(\text{NO}_2) > 10^{19}$  molec/cm<sup>3</sup> ).  
Remarquons pour conclure que notre valeur de  $k_2$  est en  
excellent accord avec les valeurs calculées à partir de  
formules empiriques par Baulch et coll (3):  $k_2 = 88,4 \cdot 10^{-13}$   
et par Atkinson (4):  $k_2 = 83,7 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

REFERENCES

- (1) N.R.Greiner, J.Chem.Phys.53 (1970) 1070.
- (2) D.J.Nielsen, J.Munk, P.Pagsberg and A.Sillesen  
Chem.Phys.Letters 128 (1986) 168.
- (3) D.L.Baulch, M.Bowers, D.G.Malcolin and R.T.Tuckerman  
J.Phys.Chem.Ref.Data 15 (1986) 465.
- (4) R.Atkinson. Chem.Rev. 6(1986) 69.
- (5) Chemical kinetics and photochemical data for-use in  
stratospheric modeling evaluation n° 7, Nasa  
Laboratory 85-37 (1985).
- (6) J.H.Lee and I.N.Tang. J.Chem.Phys.77 (1982) 4459.
- (7) F.P.Tully, A.R.Ravishankara and K.Carr. Intern.J.Chem  
Kinetics. 15 (1983) 1111-1118.
- (8) K.M.Jeong, K.J.Hsu, J.B.Jeffries and F.Kaufman  
J.Phys.Chem. 88 (1984) 1222.
- (9) V.Schmidt, G.Y.Zhu, K.H.Becker and E.H.Fink,  
Ber.Bunsenges. Phys.Chem 89 (1985) 321
- (10) F.P.Tully, A.T.Droege, M.L.Koszykowski and C.F.Melius  
J.Phys.Chem. 90 (1986) 691.
- (11) P.Devolder, M.Carlier, J.F.Pauwels and L.R.Sochet  
Chem.Phys.Letters . 111 n° 1,2. (1984) 94

- (12) C. J. Howard, K. M. Evenson  
Journal of Chem. Phys. 64, n°11 (1976). 4303
  
- (13) Ming-Taun Lee. J. Chem. Phys 70 (04) (1979). 1662
  
- (14) Timothy J. Wallington, Douglas M. Newman and Michael  
J. Kurylo. Int. J. Chem. Kinet 19 (1987) 725-739.
  
- (15) D. L. Baulch, I. M. Campbell and S. M. Saunders  
J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 81 (1985) 259-263.
  
- (16) R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer and  
J. N. Pitts. Inter J. Chem. Kinet 14 (1982) 781-788.
  
- (17) N. Bourmada, C. Lafage and P. Devolder.  
Chem. Phys. Letters 136(2), (1987) 209.
  
- (18) E. Vanderdonckt and Vandeloise  
J. Chim. Phys 82 (1985) 657.
  
- (19) A. T. Droege, F. P. Tully .  
J. Phys. Chem. 91 (1987) 1222.
  
- (20) D. Wu, K. D. Bayes Int. J. Chem. Kinetics 18 (1986) 547
  
- (21) F. Yamada, I. R. Slagle, D. Gutman  
Chem. Phys. Lett 83 (1981) 409

CHAPITRE III

---

### CHAPITRE III

---

#### CONSTANTES DE VITESSE DU RADICAL OH AVEC LE BENZENE DANS LE DOMAINE DE PRESSION DE 0-10 TORR ET DANS LE DOMAINE DE TEMPERATURE DE 297-383 K.

#### 1 INTRODUCTION: MOTIVATION ET OBJECTIFS DE CETTE ETUDE

#### 2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- a) Les mesures de la constante de vitesse de  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  produits ( $k_1$ ) à  $T \approx 297$  K et pression supérieure à 10 torr.
- b) Les mesures de  $k_1$  à température variable
- c) Les mesures de  $k_1$  dans la zone du fall-off (pression inférieure à 10 torr)

#### 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

- a) Conditions expérimentales particulières
- b) Réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ . Mesures de  $k_1$  à  $T < 373$  K
- c) Mesures de  $k_1$  à  $T > 373$  K.
- d) Mesure de la constante de vitesse de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{D}_6$ .

#### 4 DISCUSSION

- a) Thermochimie de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  produits
- b) Comparaison avec les travaux antérieurs
- c) Calcul des paramètres de Troe à 297 et 353 K.

#### 5 CONCLUSION

#### REFERENCES

## 1. INTRODUCTION : MOTIVATIONS ET OBJECTIFS DE CETTE ETUDE

Les hydrocarbures aromatiques sont des constituants importants des atmosphères urbaines et trouvent leur origine dans les rejets automobiles (16)(1). Ils sont impliqués dans le phénomène complexe du brouillard photochimique qui contient, outre les polluants classiques (ozone, NOx, nitrate de peroxyacétyl: PAN), divers aromatiques et leurs dérivés d'oxydation (crésols, benzaldéhyde et dérivés aromatiques nitres). Un exemple de concentration de quelques hydrocarbures aromatiques dans une atmosphère urbaine type est donné tableau. 6 (16).

L'oxydation troposphérique de ces aromatiques est amorcée par une réaction initiale avec le radical OH puisque les vitesses de réaction avec l'ozone ou le radical NO<sub>2</sub> sont négligeables (1)(2). Leur durée de vie atmosphérique est donc directement liée à la constante de vitesse de réaction avec le radical OH. On consultera à ce sujet les revues bibliographiques récentes de Carlier et Coll (1) et de Atkinson (2).

La mesure des constantes de vitesse des réactions élémentaires du radical OH avec divers hydrocarbures aromatiques a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux (2). Ceux ci seront analysés dans l'étude bibliographique qui suit. Signalons dès à présent que les quelques études à température variable indiquent l'existence de deux étapes initiales compétitives : l'addition réversible de OH sur le cycle et l'abstraction (arrachement d'un atome d'hydrogène); l'importance relative de ces deux réactions dépend de la température et de la nature de l'hydrocarbure : selon Atkinson (1), le rapport de branchement abstraction / (addition + abstraction) serait de 0.06 pour le benzène à 294 K.

A l'opposé de l'étape initiale, la nature et la répartition des produits finaux d'oxydation ont fait l'objet d'études en chambre de simulation atmosphérique (3) et d'un travail en RER

Produits	Concentration en ppb
benzene	1-9
toluene	1-17
m/p-xylene	0,6-10
o-xylene	0,3-4
ethyl-benzene	1-5
3-4 methyl,ethyl-toluene:	0,2-3
1,2,4 trimethyl-benzene:	0,4-4

**Tableau 6** : Distribution des hydrocarbures aromatiques dans une atmosphère urbaine en ppb (16).

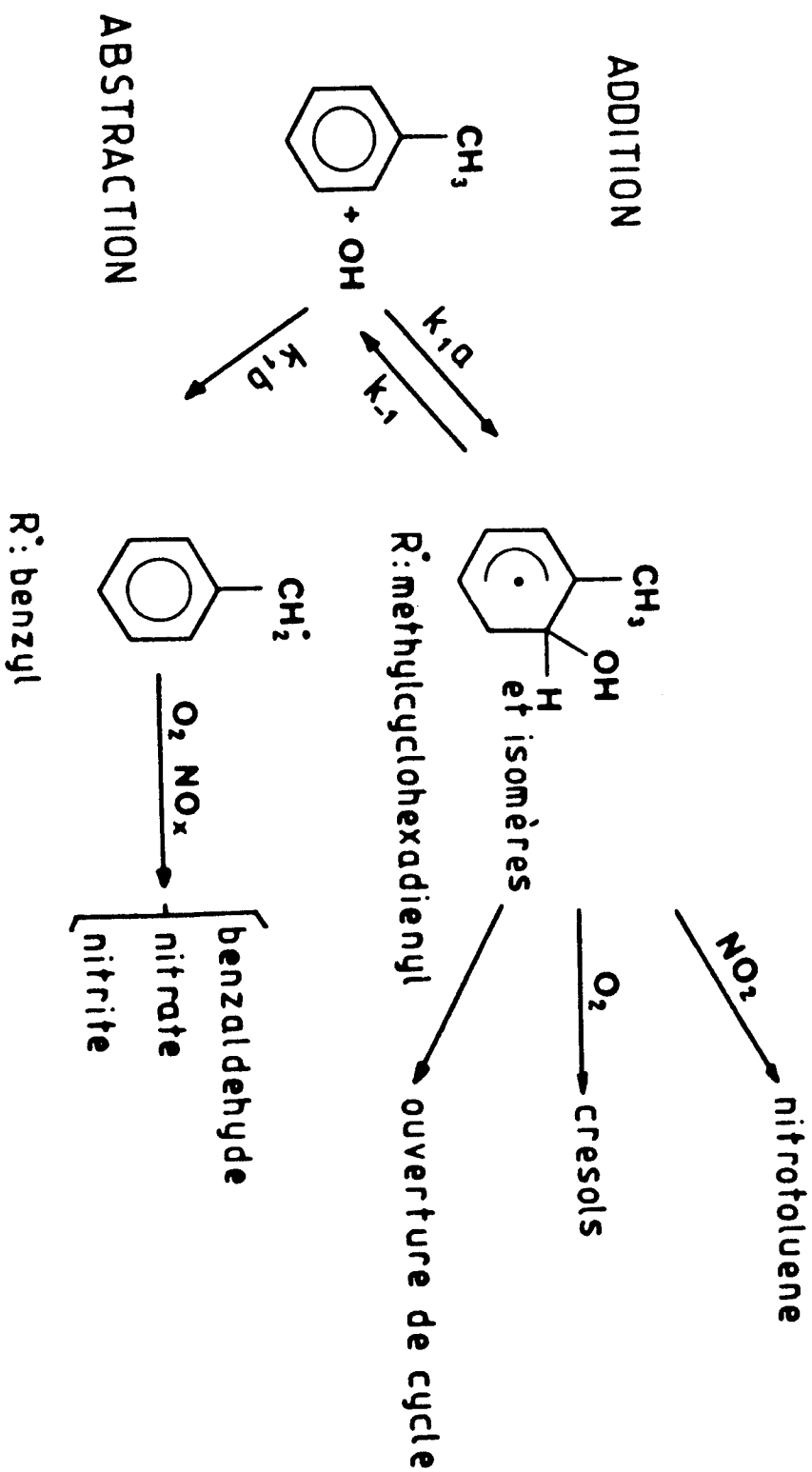
(4). D'après Atkinson (1) et Carlier (2), le mécanisme d'oxydation troposphérique comporte les premières étapes présentées dans le tableau 7 (exemple du toluène). Si la constante de vitesse  $k_1$  de l'étape initiale d'attaque du radical OH est à peu près bien caractérisée, les étapes suivantes du mécanisme sont encore très discutées, tant en ce qui concerne le mécanisme réactionnel lui-même que les constantes de vitesse afférentes.

Dans le cadre d'un sous-chapitre du programme européen EUROTRAC, nous nous sommes intéressés aux premières étapes du mécanisme d'oxydation troposphérique des hydrocarbures aromatiques. Notre travail relève du sous programme LACTOZ ( Laboratory studies of Chemistry related to Tropospheric Ozone ).

Nous avons choisi d'appliquer la technique du RER à l'étude de ces réactions avec pour objectif futur la mesure des vitesses de réaction des radicaux intermédiaires ( radical adduit ou radicaux d'abstraction ) avec divers composés atmosphériques ( $O_2$ ,  $NO_x$  ). Au préalable, il était indispensable de mesurer la constante de vitesse de l'étape initiale dans nos conditions expérimentales bien spécifiques (0.5-10 torr) puisque cette constante de vitesse dépend de la pression. Notre étude à basse pression, dans la zone du fall-off, devait aussi permettre de mesurer les paramètres de Troe  $k_0$  et  $k_\infty$  ( voir annexe 1 ) qui caractérisent totalement une telle réaction. Enfin, une étude à température distincte de la température ambiante devait permettre d'observer éventuellement le rôle de la réaction inverse (décomposition unimoléculaire de l'adduit en OH et benzène).

Nous avons donc entrepris de mesurer la constante de vitesse  $k_1$  dans la gamme de pression de 0,5 à 10 torr et pour deux températures :  $(295 \pm 2)$  K et 353 K. Pour tenter de séparer les contributions respectives de l'addition et de





**Tableau 7** : Premières étapes au mécanisme d'oxydation  
troposphérique du toluène.

l'abstraction, nous avons également fait quelques expériences. :

\* à basse température (  $T < 353 \text{ K}$  ), pour la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{D}_6$

\* à haute température ( jusqu'à  $523 \text{ K}$  ), pour la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$

Au moment du début de ces travaux, il n'y avait aucun travail comparable; depuis lors, Baulch et Coll (5) ont mesuré les vitesses de réactions de OH avec quelques hydrocarbures aromatiques, dont le benzène.

Pour clarifier l'étude bibliographique qui suit, nous avons choisi de présenter successivement :

- les travaux qui concernent l'étude à température ambiante et à moyenne pression ( de  $\approx 50 \text{ torr}$  à  $760 \text{ torr}$  )
- les travaux entrepris pour couvrir la zone dite du fall-off ( sous  $10 \text{ torr}$  )
- les travaux ayant englobé une étude à température variable.

## 2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

a) les mesures de la constante de vitesse de

-----  
OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> -> Produits (k<sub>1</sub>) à T = 297 K et pression supérieure

-----  
à 10 torr  
-----

L'ensemble des valeurs de k<sub>1</sub> mesurées par divers auteurs dans ces conditions paramétriques est rassemblé dans le tableau 8. La plupart des études utilisent la technique de photolyse par éclairs et fluorescence de résonance. Le principe de cette technique consiste à exposer à un éclair photolytique (laser ou flash) une cellule contenant l'hydrocarbure aromatique mélangé à un précurseur de radicaux OH (H<sub>2</sub>O ou HNO<sub>3</sub>); On suit ensuite la cinétique de disparition des radicaux OH en temps réel par fluorescence de résonance. A la différence de la technique du RER, on évite le phénomène parasite de recombinaison à la paroi, mais l'extention aux basses pressions est limitée par l'importance croissante de la diffusion des espèces hors de la zone réactionnelle ( tableau 9 ) (20). Il ressort de l'examen du tableau ( 8 ), que la constante de vitesse k<sub>1</sub> atteint pratiquement la valeur k<sub>∞</sub> dès 25 à 50 torr ( avec l'hélium ou l'argon comme gaz diluant ) avec comme valeur moyenne :

$$k_1 = ( 11 \pm 2 ) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

b) les mesures de k<sub>1</sub> à température variable

-----  
Quelques études à température variable ont été accomplies avec la technique de photolyse par éclairs ( tableau 10 ). On peut distinguer deux gammes de températures :

$k_1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$						
P.torr	Gas	T(K)	Methode	$k_1$	Année	Références
50,9				7,9+/-0,6		
81	A <sub>r</sub>	295	/	8,3	1983	(6)
101				8,8+/-0,4		
131				9,0+/-0,7		
.....						
101	A <sub>r</sub>	299	FP-RF	10,5+/-0,5	1986	(7)
152				11,8+/-1,7		
.....						
10,1				8,5		
32	A <sub>r</sub>	298	LP-RF	11,6	1983	(8)
85				11,4		
.....						
100	A <sub>r</sub>	296	FP-RF	12	1977	(9)
.....						
15,2	H <sub>2</sub>	298	FP-RF	13,6+/-0,9	1975	(10)
76				15,9+/-1,2		
.....						
25-50	A <sub>r</sub>	296	FP-RF	12,9+/-1,4	1987	(11)
.....						
25				11,0+/-0,5		
50	H <sub>2</sub>			11,1+/-2,4		
100				12,5+/-0,6		
		298	FP-RF		1981	(12)
50				12,0+/-0,6		
100	A <sub>r</sub>			12,1+/-0,9		
200				11,9+/-1,2		

**Tableau 8** : Etude bibliographique de la réaction OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  
 ----> produits : Résultats des mesures de la constante de vitesse à P > 10  
 Torr et T = (296 ± 2) K.

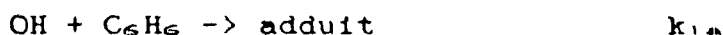
Paramètres	RER	FP
T(K)	200-1000	100- 1000
P(torr)	1-10	5- 760
Cte de vitesse (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-12</sup>
Recombinaison à la paroi	importante	negligeable
Autres limitations:	temps de mélange	diffusion

Tableau 9 : Comparaison de la technique du RER et décharge micro - onde et de la photolyse par éclairs (FP).

$k_1 \cdot 10^{12} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$						
T(K)	Gaz	P(torr)	Methode	$k_1$	Année	Références
239	Ar	101	FP-RF	10	1986	(7)
352				12,5		
336				12,6		
373				8,3		
384	Ar	89-96	LP-RF	5	1983	(8)
453				4		
523				4,3		
303				15		
322				17		
390	Ar	100	FP-RF	2,6-3,5	1977	(9)
400				3,5		
416				4,5		
236	H <sub>2</sub>	101	FP-RF	9,7	1984	(13)
253				10,1		
234				14,0		
263				13,0		
296	Ar	25-50	FP-RF	12,9	1987	(11)
393				1,93		
438				2,58		
787				20,9		
1019	Ar	760	FP-RF	26,9	1985	(14)
1409				57,2		
250				10,4		
298	H <sub>2</sub>			12,4		
542	Ar	20-200	FP-RF	5,4	1981	(12)
715	SF <sub>6</sub>			10,2		
817				15,9		
1017				22		

**Tableau 10 :** Etude bibliographique de la réaction OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ----> produits : Résultats des mesures de la constante de vitesse à température variable.

\* A basse température, jusqu'à environ 373 K,  $k_1$  est constante ou légèrement décroissante avec la température; Ceci correspond donc à un coefficient de température très faible ou négatif, caractéristique des additions radicalaires sur les systèmes insaturés (21). Les divers auteurs (7)(8)(11)(12) en concluent donc que le processus d'addition reste prédominant dans cette gamme de températures :



Cependant, en raison de l'augmentation très rapide de  $k_{-1,2}$  avec la température (7)(6), la réaction inverse de décomposition unimoléculaire de l'adduit :



devient de plus en plus importante avec la température. De ce fait, la cinétique de consommation de OH cesse d'être strictement de pseudo premier ordre. Sur le plan expérimental, ceci se traduit par une cinétique de déclin de OH qui cesse d'être purement exponentielle à partir de  $\approx 330$  K et pour les longs temps de réaction (7)(9)(12). Dans tous les cas, les auteurs se sont placés à une pression suffisamment élevée pour que  $k_{1,2}$  soit indépendante de la pression.

Signalons par ailleurs que l'existence de ce radical adduit a été directement prouvée par absorption laser par Zellner et Coll (22).

Plusieurs expressions d'Arrhénius valables pour cette gamme de température ont été proposées : (  $k_1$  en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  )

- par Zetzsch et Coll (7): ( étude de 239 à 334 K )

$$k_{1,2} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp [ (-190 \pm 60) / T ]$$

- Tully et Coll (12) ( étude de 213 à 298 K )

$$k_{1,2} = 3,1 \cdot 10^{-12} \cdot \exp [ - ( 270 \pm 220 ) / T ]$$

- Perry et Coll (9)

$$k_{1,2} = ( 5 \pm 2 ) \cdot 10^{-12} \cdot \exp [ ( -450 \pm 500 ) / T ]$$

On constate donc bien que dans tous les cas, l'énergie d'activation est très faible. Les valeurs expérimentales de Wallington et Kurylo (11), qui décroissent avec la

température, correspondent d'ailleurs à un coefficient de température négatif.

\* aux températures plus élevées ( à partir de 373 K ), en raison de l'établissement très rapide de l'équilibre précité, la réaction d'addition ne contribue plus à la consommation de OH. Seule la réaction d'abstraction est alors observée.

$$k_1 \approx k_{1B}$$

Tully et Coll (12) proposent la formule suivante, valable dans la gamme 500 - 1250 K : (  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  )

$$k_{1B} = ( 2,4 \pm 0,9 ) \cdot 10^{-11} \cdot \exp [ -(2,26 \pm 0,3) \cdot 10^3 / T ]$$

Madronich et Felder (14) arrivent à une expression très voisine à partir de leur étude dans la gamme 787 à 1409 K :

$$k_{1B} = 3,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp ( -2300 / T ) \quad \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$

Extrapolées à basse température, ces deux expressions conduisent respectivement aux valeurs suivantes de  $k_{1B}$  :

$$300 \text{ K} : (12) : k_{1B} = 0,13 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

$$(14) : k_{1B} = 0,16 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

$$353 \text{ K} : (12) : k_{1B} = 0,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

$$(14) : k_{1B} = 0,52 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

Comparées aux valeurs de  $k_1$  de l'ordre de  $10 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  à ces températures, ceci montre que la contribution de l'abstraction reste négligeable ( $k_{1B} / k_1 < 5\%$ ).

c) Les mesures de  $k_1$  dans la zone du fall-off ( pression

-----  
inférieure à 10 torr )  
-----

Dans cette gamme de pression, trois études ont été faites à température ambiante. Les résultats sont rassemblés sur la figure 13



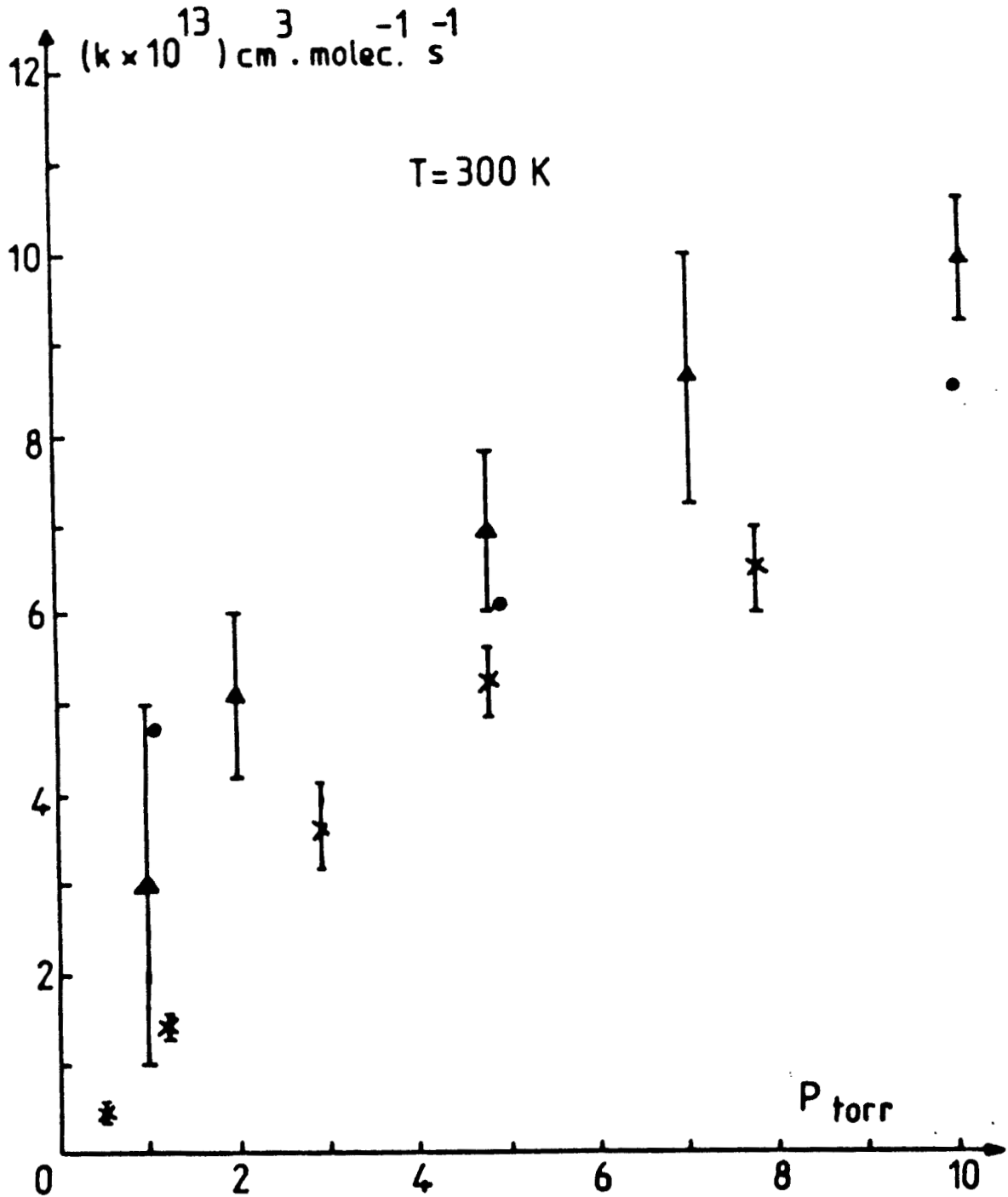


Figure 13 : Variation avec la pression de la constante de vitesse de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{produits}$  (étude bibliographique) ;  $T = 300 \text{ K}$  ; (●) : Zellner et col. (8), (x) : Baulch et col. (5) ; (▲) Zetzsch et col. (7).

- Avec la technique de photolyse par éclair, les études de Zellner et Coll (8) et de Zetzsch et Coll (6)(7) utilisent l'argon comme gaz diluant.

- Avec la technique du RER et fluorescence de résonance, Baulch et Coll (17) utilisent des conditions expérimentales voisines de celles de ce travail, avec de l'hélium comme gaz diluant.

La figure 13 montre que, même en tenant compte des barres d'erreur, le désaccord entre ces trois études est patent, surtout aux plus faibles pressions ( sous 6 torr ).

### 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### a) Conditions expérimentales particulières

-----

Avant d'entreprendre des mesures systématiques, nous avons essayé divers types de revêtements pour la surface du RER. Les études par spectrométrie de masse ou par RPE (17) des réactions du benzène avec les atomes d'oxygène ou d'hydrogène révèlent clairement l'existence de phénomènes hétérogènes. Concernant la mesure de  $k_1$ , nous avons pour notre part fait les observations suivantes :

#### \* Essais préliminaires avec un réacteur à écoulement rapide en téflon

Des essais préliminaires effectués avec un tube en téflon massif utilisé auparavant (23) conduisent à une valeur élevée de  $k_1$ , supérieure à celle observée à 760 torr par d'autres techniques. En outre, l'étude de la variation de  $k_1$  dans la gamme 20°C - 190°C se traduit par un très fort coefficient négatif de température. Ces observations, tout à fait similaires à celles mentionnées par le Bras et Coll dans leur étude de la réaction OH + Thiophène (24), ainsi que dans notre étude OH + Toluène (25) nous ont conduits à rejeter le téflon.

\* Expériences A T < 373 K : Réacteur recouvert de cires halocarbonées

Au contraire, l'utilisation de revêtements en cires halocarbonées 12-00 ou 15-00 ( chapitre I ) a permis d'obtenir des résultats reproductibles et cohérents avec les valeurs connues de  $k_1$  à 760 torr et température ambiante. En outre, l'arrêt de l'envoi du benzène provoque un retour relativement rapide du signal de fluorescence de OH à sa valeur initiale, exempt des dérives permanentes mentionnés par certains auteurs (17). L'ensemble des expériences effectuées à basse température ( T < 373 K ) a donc été entrepris en recouvrant à la fois le RER et l'injecteur avec l'une ou l'autre de ces cires halocarbonées. Des essais systématiques ont montré que la valeur de  $k_1$  ne dépendait pas du type particulier de cire choisie (12-00 ou 15-00)

\* Expériences à haute température

Pour les expériences à plus haute température, dans la gamme 150-300°C, nous avons adopté un revêtement d'acide phosphorique ( jusqu'à 200°C ) ou d'acide borique ( au delà de 200°C ), revêtements censés être relativement inertes vis à vis de la recombinaison des radicaux OH (26)(27).

\* Débit de Benzène

Le débit de benzène envoyé dans le RER est indifféremment obtenu :

- soit par pompage direct du liquide préalablement dégazé,
- soit par détente de mélanges benzène/hélium ( à 5 ou 20 % ) préalablement pressurisés dans des ballons de 20 litres.

\* Concentration des espèces

L'ensemble des expériences est réalisé en présence d'un très large excès de  $\text{NO}_2$  :  $(\text{NO}_2) \approx 10^{13}$  molec.cm<sup>-3</sup>. Les autres espèces ont des concentrations typiques suivantes :

- $\langle H_2 \rangle \approx 1 \text{ à } 5 \cdot 10^{12} \text{ molec. cm}^{-3}$
- $\langle OH \rangle \approx 5 \text{ à } 30 \cdot 10^{11} \text{ radicaux cm}^{-3}$
- $\langle C_6H_6 \rangle \approx 0,5 \text{ à } 8 \cdot 10^{14} \text{ molec. cm}^{-3}$
- $\langle He \rangle \approx 2 \text{ à } 25 \cdot 10^{16} \text{ atomes cm}^{-3}$

La raison du choix d'un large excès de  $NO_2$  sera clarifié dans la discussion.

b) Réaction  $OH + C_6H_6$  à  $T < 373 \text{ K}$

-----

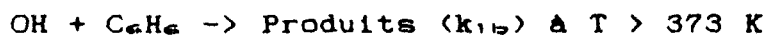
La valeur de  $k_1$  a été systématiquement mesurée à deux températures : la température ambiante et  $353 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) et aux cinq pressions suivantes ( torr ) : 0.5, 1, 3, 5 et  $\approx 9$ . Quelques mesures à des températures intermédiaires ou à  $383 \text{ K}$  et à des pressions intermédiaires ont permis de confirmer les tendances établies par les mesures systématiques. Les résultats de ces diverses mesures sont rassemblés dans le tableau 11. Deux conclusions qualitatives se dégagent immédiatement d'un examen préalable des résultats concernant la variation de  $k_1$  en fonction de la pression et de la température (5)(7)(8) : (voir figure 14, 15, 16).

- En accord avec les quelques travaux à basse pression, la constante de vitesse  $k_1$  montre une dépendance claire avec la pression ( voir figure 13 ). L'allure de la courbe  $k_1$  en fonction de la pression est typique de la zone dite du fall-off ( voir annexe 1 ).

- Toute cette zone est caractérisée par un coefficient de température faiblement négatif :  $k_1$  varie en  $\exp(380/T)$  à 5 et 9 torr, ce qui correspond à une énergie d'activation négative de  $\approx 0,8 \text{ kcal/mole}$ .

c) Mesure de la constante de vitesse de la réaction

-----



Afin de déterminer la contribution de l'abstraction  $k_{1b}$  dans la valeur de  $k_1$  à  $T < 353 \text{ K}$ , nous avons effectué quelques

$k_1 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$								
Revet	Inject	v (m/s)	T (K)	P (torr)	Nombre points	$k_w$ (s <sup>-1</sup> )	$k_1$	Correlat
12-00	(d)	27,5	353	0,46	9	+3	1,08+/-0,41	0,9900
12-00	(s)	22,8	353	1	9	-17	1,84+/-0,39	0,9623
12-00	(s)	15,9	313	1	9	-4	1,94+/-0,23	0,9879
12-00	(s)	/	313	2	5	-4	2,86+/-1,05	0,9928
12-00	(s)	23,4	303	1	13	-6	1,71+/-0,25	0,9706
15-00	(d)	13,7	353	3	13	-7	1,74+/-0,25	0,9752
15-00	(d)	13,7	353	3	10	-2	1,57+/-0,23	0,9813
15-00	(d)	14,3	353	1	11	-11	0,95+/-0,15	0,9744
15-00	(d)	17,3	303	1	11	0	2,82+/-0,26	0,9903
15-00	(d)	19,1	303	0,50	7	-5	1,77+/-0,29	0,9900
15-00	(d)	37,1	300	1	12	-1	2,93+/-0,70	0,8545
15-00	(d)	9,1	300	3	8	+2	4,01+/-0,72	0,9840
15-00	(d)	/	300	5	7	+4	4,13+/-0,05	0,9940
15-00	(d)	25,3	353	3	10	+4	2,25+/-0,35	0,9799
15-00	(s)	16,9	353	0,50	8	-4	0,63+/-0,20	0,9583
15-00	(s)	/	353	1	8	-14	2,19+/-0,62	0,9267
15-00	(s)	/	353	5	8	-14	3,84+/-1,41	0,9387
15-00	(s)	10,3	353	5	7	-15	3,03+/-1,03	0,9100
15-00	(s)	9,1	297	9,6	14	+31	5,26	0,9556
12-00	(d)	/	353	9	/	+3	4,65+/-1,00	/
12-00	(d)	/	297	9	/	+5	5,61	/

Tableau 11 : Résultats des expériences de mesure de  $k_1$  (ce travail).

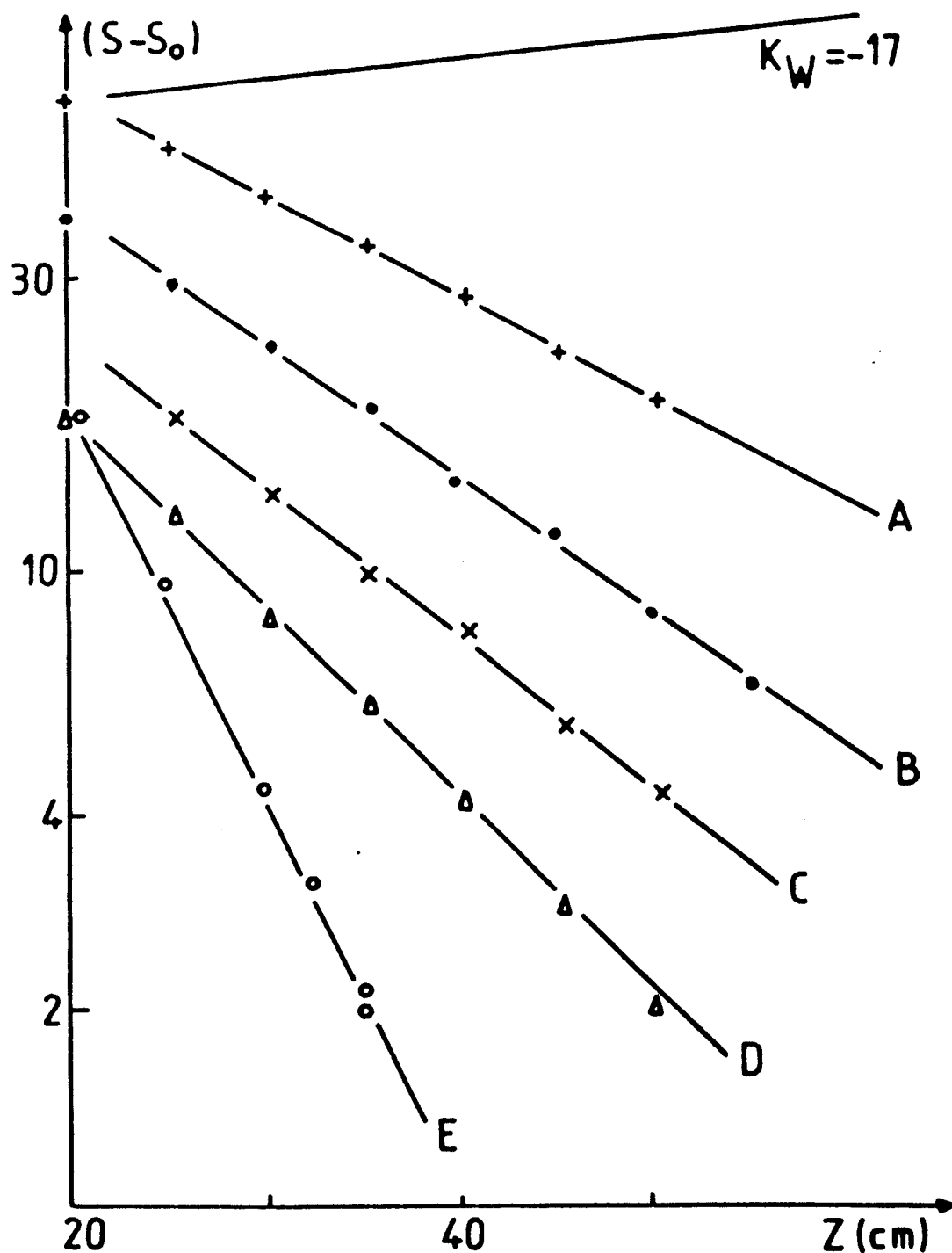


Figure 14 : Réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{produits}$ . Variation de la concentration de OH :  $(S - S_0)$  en fonction de la distance de réaction  $z$  ;  $T = 353 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ Torr}$  ; les courbes A, B, C, D, E correspondent à des concentrations croissantes de  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

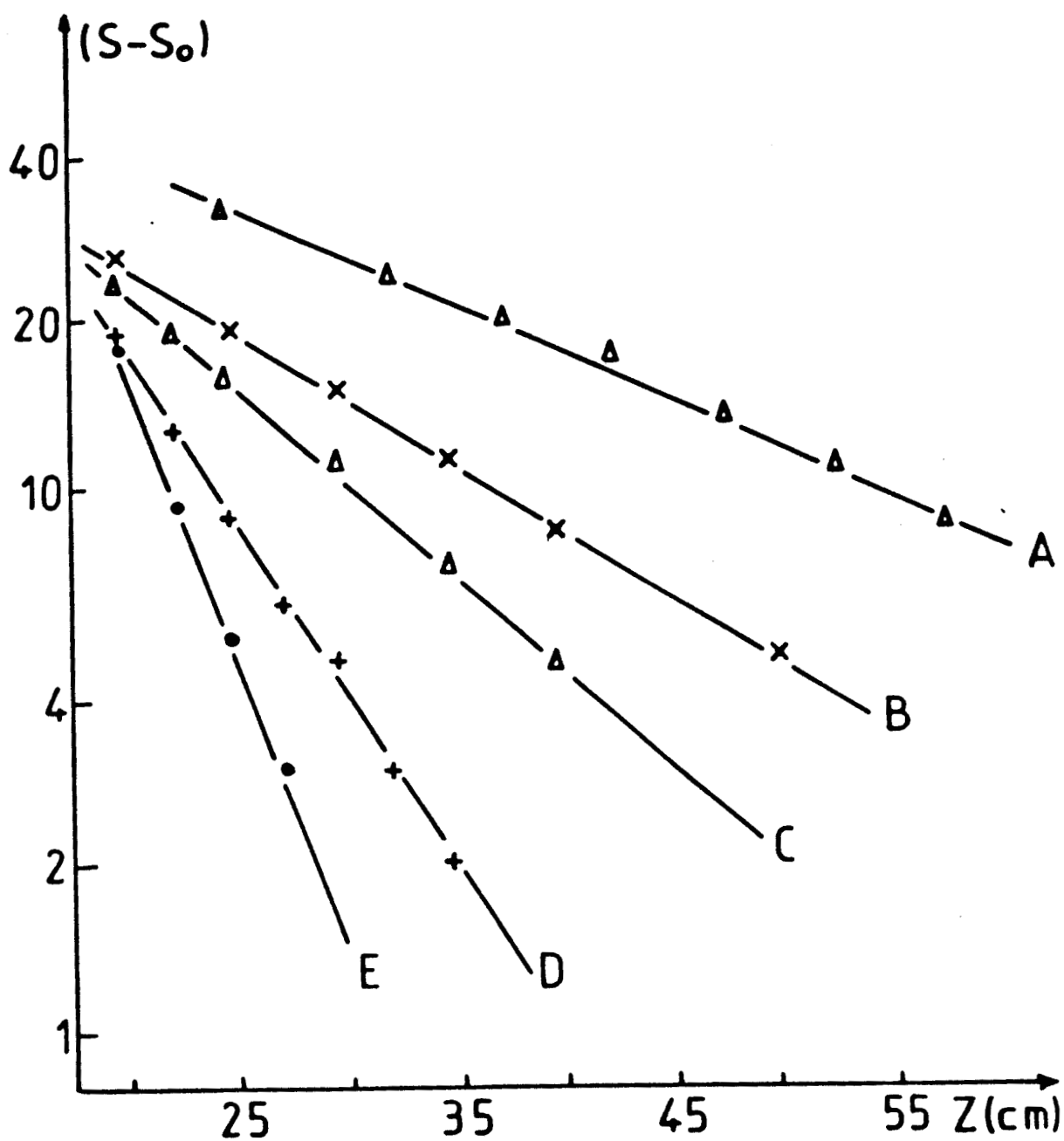


Figure 15 : Idem figure 14 sauf  $T = 297$  K et  $P = 9,6$  Torr.

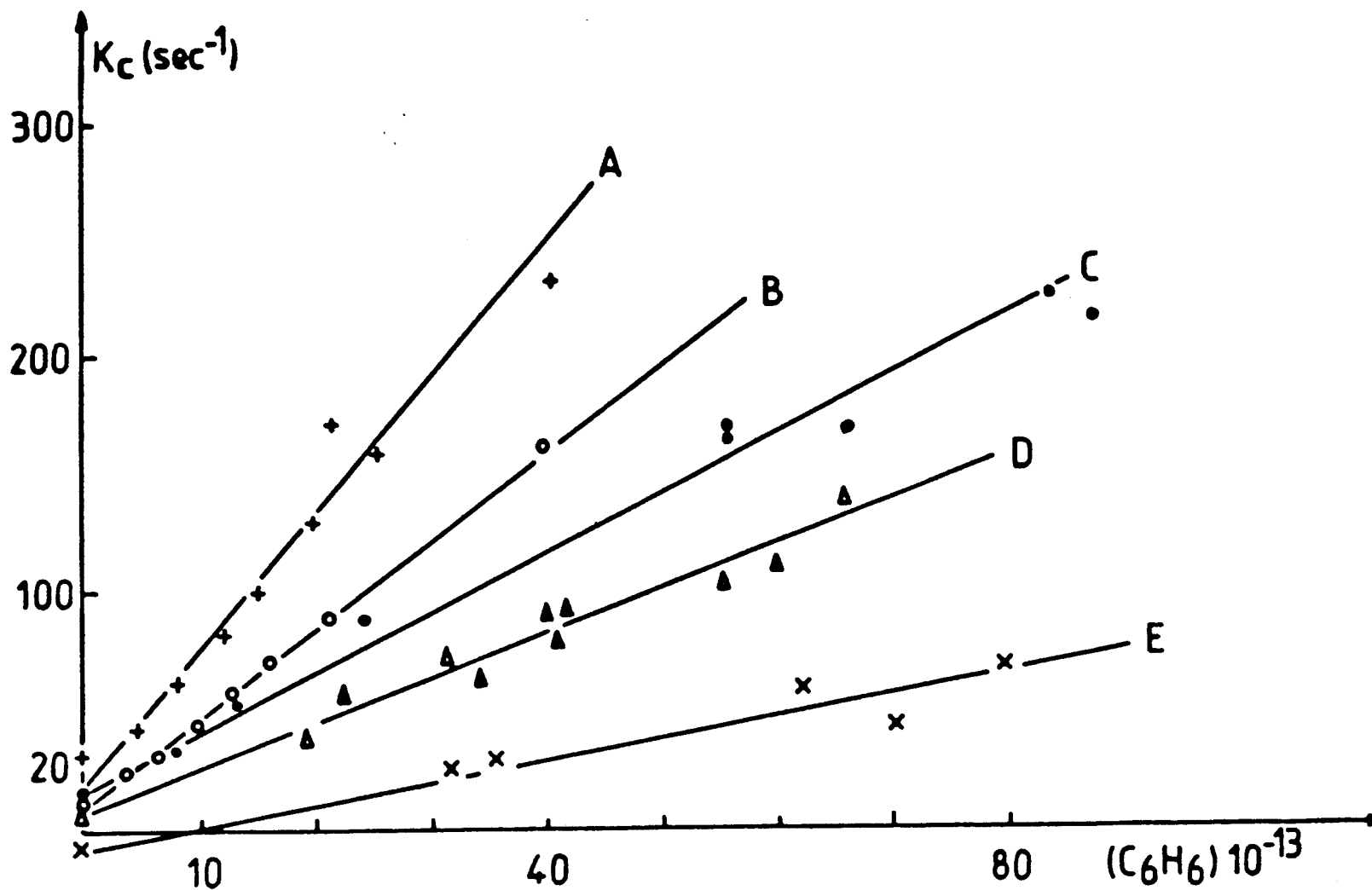


Figure 16 : Réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{produits}$ . Courbes de la constante de pseudo- premier ordre  $K_c$  en fonction de la concentration de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . La constante de vitesse est en  $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

A : 297 K ; 9,6 Torr ;  $k_1 = 5,26$

B : 353 K ; 4 Torr ;  $k_1 = 3,6$

C : 328 K ; 2 Torr ;  $k_1 = 2,47$

D : 353 K ; 1 Torr ;  $k_1 = 1,7$

E : 353 K ; 0,5 Torr ;  $k_1 = 0,65$



mesures de  $k_1$  à plus haute température avec l'intention d'extrapoler ensuite les valeurs mesurées vers les basses températures.

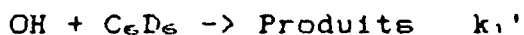
En effet, les formules établies pour  $k_{1,0}$  par Tully et Coll (12) et par Madronich et Coll (14) sont basées sur des mesures effectuées à  $T > 500$  K ou  $T > 790$  K.

Malheureusement, les résultats de nos mesures ( avec un revêtement d'acide phosphorique ou borique ) sont non reproductibles et incohérents. En particulier, la valeur de  $k_1$  mesurée à 373 K avec un revêtement d'acide phosphorique est très supérieure à celle obtenue avec un traitement de cire halocarbonée, ce qui indique la présence d'une recombinaison hétérogène très importante (voir tableau 13).

d) Mesure de la constante de vitesse de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{D}_6$

-----

Quelques expériences ont été réalisées pour mesurer la constante de vitesse de la réaction :



avec les conditions expérimentales suivantes : 1 torr, 353 K.

Un protocole expérimental particulier a été employé : on y met à profit le fait que les pressions de vapeur de  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_6\text{D}_6$  sont très voisines (28) pour mesurer  $k_1$  et  $k_1'$  dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques. Pour ce faire, on établit d'abord un débit connu de  $\text{C}_6\text{H}_6$  et on suit la décroissance linéaire de  $\text{Ln}(\text{OH})$  en fonction de la distance de réaction  $z$  ( voir chapitre I ). Ensuite, tous autres paramètres expérimentaux inchangés, on substitue un réservoir de  $\text{C}_6\text{D}_6$  au réservoir de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . On suit alors dans les mêmes conditions la cinétique de décroissance de  $\text{Ln}(\text{OH})$  en fonction de  $z$ . Le rapport des constantes de pseudo premier ordre fournit alors le rapport  $k_1 / k_1'$ .

Aux incertitudes expérimentales près, on trouve :

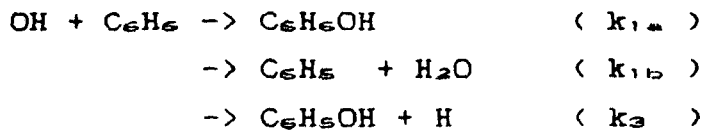
$$k_1 / k_1' = 1 \pm 0,1 \quad ( 353 \text{ K, } 1 \text{ torr} )$$

#### 4. DISCUSSION

##### a) Thermochimie de la réaction $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{Produits}$

-----

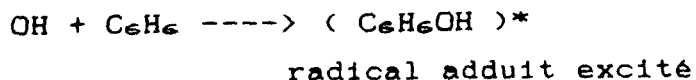
Considérons l'aspect thermodynamique des divers chemins réactionnels possibles de la réaction du radical OH avec le benzène en présence d'un gaz diluant M. A priori, trois états finaux sont possibles :



Les données thermochimiques sont rassemblées dans le diagramme énergétique de la figure 19.

1) Le premier chemin réactionnel doit comporter les étapes intermédiaires suivantes :

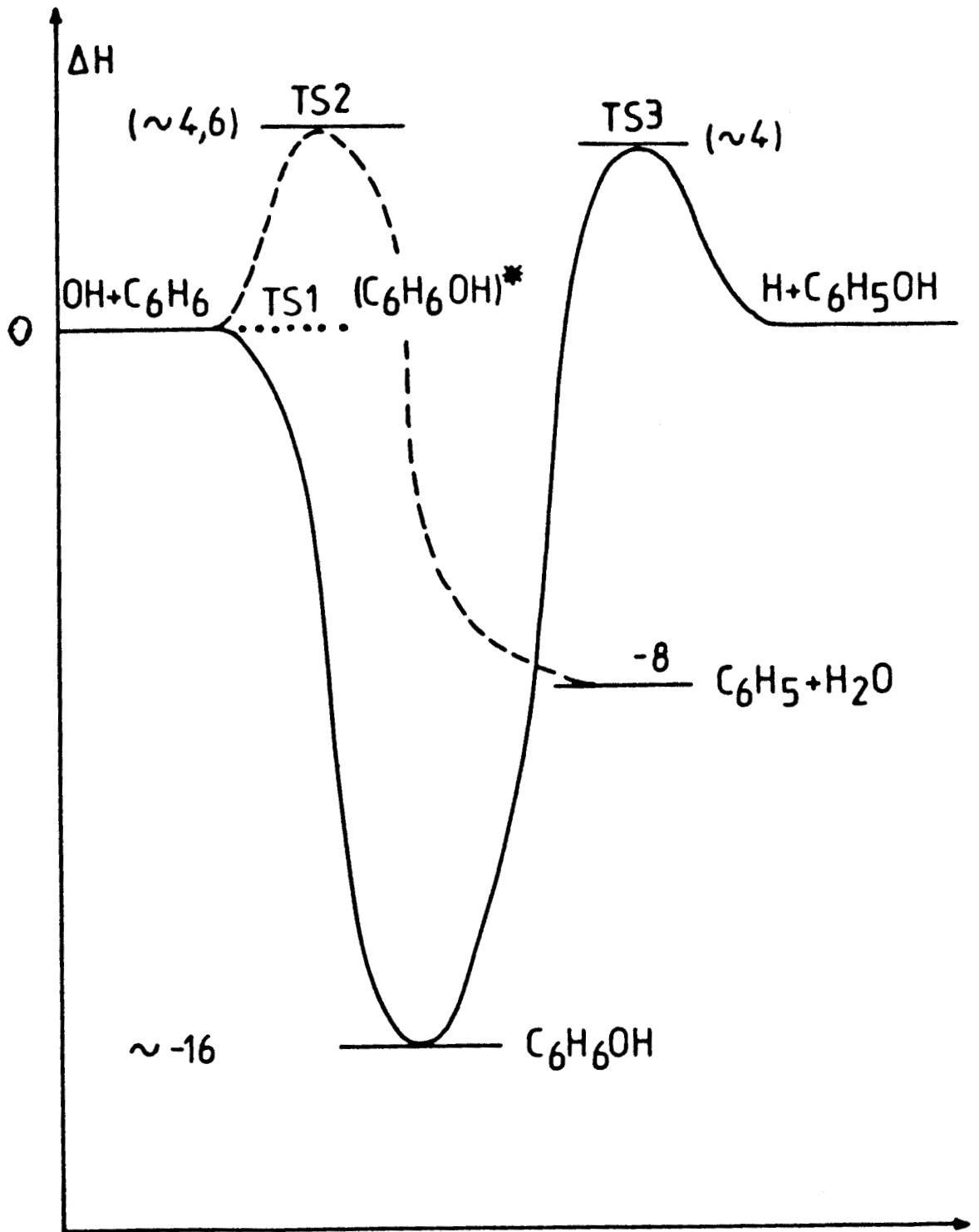
\* Formation du radical adduit excité :



\* Cet adduit ( radical hydroxycyclohexadienyle ) peut être stabilisé par collisions en présence d'un gaz diluant :



Diverses études (1)(8), ainsi que ce travail, montrent que l'étape initiale d'addition de OH sur une liaison insaturée a une très faible énergie d'activation. Par ailleurs, l'enthalpie globale de la réaction 1a a été directement mesurée par Zetzsch et Coll (7) :  $\Delta H^{\circ}_r = -16 \text{ kcal mole}^{-1}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur estimée par Benson ( (21) p 167 ) :  $\Delta H^{\circ}_r \approx -21 \text{ kcal mole}^{-1}$ .



**Figure 19** : Diagramme énergétique correspondant aux différents chemins possibles de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{produits}$ . En abscisse : coordonnée réactionnelle ; en ordonnée :  $\Delta H_r$  en kcal/mole.

2) Le deuxième chemin réactionnel est celui de la réaction d'abstraction :



Les deux études de cette réaction à haute température (12)(14) fournissent une énergie d'activation voisine :

$$E_a \text{ (réaction 1b) } \approx 4,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

3) La troisième voie de réaction ( phénol ) correspond à une enthalpie de réaction pratiquement nulle (8)(21) :



Par ailleurs, il est bien établi (29)(30)(21) que l'énergie d'activation de la réaction inverse ( addition de H sur un cycle aromatique ) est de l'ordre de 4 kcal.mole<sup>-1</sup>. Ceci explique bien qu'en l'absence d'oxygène, il n'y ait aucune formation de phénol par attaque du benzène par les radicaux OH jusqu'à 500°C (31). Ajoutons que très récemment, Louw et Coll (31b) ont mesuré directement l'énergie d'activation de la réaction -3:

$$E_a \text{ ( réaction -3 ) } = 5,4 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

De toutes ces données thermochimiques, telles qu'elles sont rassemblées sur la figure 19 il ressort qu'à basse température on doit s'attendre à une contribution dominante de la voie d'addition ( formation de l'adduit ). Nous verrons dans la suite que ceci est bien en accord avec la majeure partie des données expérimentales connues.

$$k_1 = k_{1a} + k_{1b} \text{ avec } k_{1a} \gg k_{1b}$$

#### b) Comparaison avec des travaux antérieurs

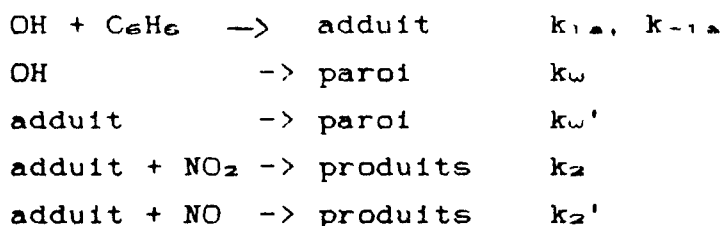
La comparaison de nos résultats expérimentaux à température ambiante avec les travaux antérieurs ( paragraphe 2a du chapitre III ) appelle les remarques suivantes :

- à basse pression (  $P < 3$  torr ), nos valeurs sont nettement supérieures à celles de Baulch et Coll (5) et un peu inférieures à celles mesurées par photolyse par éclairs, notamment par Zetzsch et Coll (7).

- Au dessus de 3 torr, notre accord est correct avec les résultats de Baulch (5), tandis que les valeurs mesurées par photolyse par éclairs restent supérieures.

Comme signalé auparavant ( paragraphe II ) dans ce chapitre, les mesures faites par photolyse par éclairs à basse pression deviennent incertaines en raison de l'importance croissante de la diffusion ( en  $1 / \text{Pression}$  ). Plus significative est la comparaison avec les résultats de Baulch et Coll (5), qui utilise la même technique que dans ce travail.

Considérons plus en détail le mécanisme de la réaction 1; les diverses réactions possibles dans nos conditions expérimentales sont les suivantes :



Zetzsch et al ( 7 ) ont mesuré très récemment les constantes de vitesse des réactions de l'adduit avec deux composés présents dans nos conditions expérimentales :

$$\begin{array}{l} k_2 \text{ ( réaction avec } \text{NO}_2 \text{ )} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_2' \text{ ( réaction avec } \text{NO} \text{ )} \approx 0 \text{ ( } < 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ )} \end{array}$$

Ceci nous a permis de simuler le mécanisme réactionnel précédent avec soit les valeurs mesurées dans ce travail (  $k_1$ ,  $k_w$  ) soit les valeurs mesurées directement par Zetzsch (  $k_{-1}$  ) ou très voisines des valeurs exactes connues à ce jour (  $k_2 = 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ). Les simulations montrent qu'il est nécessaire d'opérer en très grand excès de  $\text{NO}_2$  (  $\text{NO}_2$  )  $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ) pour mesurer la valeur exacte de  $k_1$  : dans ces

conditions, la réaction -1a n'intervient pas puisque la concentration d'adduit est maintenue très faible en raison de la valeur élevée de  $k_2$ . Au contraire, en présence d'un excès de la concentration initiale d'atomes d'hydrogène par rapport à celle de  $\text{NO}_2$ , la valeur mesurée de  $k_1$  reste toujours inférieure à la valeur exacte en raison de la régénération de OH (réaction -1a) aux longs temps de réaction.

Comme les expériences de Baulch et Coll (5) sont faites en excès d'hydrogène (D. Baulch, communication privée), ceci pourrait expliquer leurs valeurs de  $k_1$  inférieures aux nôtres. (voir figure 21)

### C) Calcul des paramètres de Troe à 297 et 353 K

-----  
Avant de calculer les paramètres de Troe (annexe 1) à partir de nos données expérimentales, il est nécessaire d'estimer la contribution de l'abstraction ( $k_{1B}$ ). Rappelons que dans la somme  $k_1 = k_{1A} + k_{1B}$  on doit s'attendre à une variation faible ou nulle de  $k_{1A}$  avec la température et à une augmentation de  $k_{1B}$  liée à une énergie d'activation:  $E_a(k_{1B}) = 4,6$  kcal/mole. Voici les éléments de discussion:

#### \* Résultats expérimentaux:

-- les quelques expériences de mesures de  $k_1$  au dessus de 353 K (avec revêtement de cire halocarbonée) (tableau 13) montrent que  $k_1$  continue de diminuer jusqu'à 383 K.

-- à 353 K, la même constante de vitesse est observée pour les réactions  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{OH} + \text{C}_6\text{D}_6$ . Ceci est caractéristique d'une réaction d'addition: c'est par exemple aussi le cas pour les réactions  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$  (32),  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{D}_6$  (33),  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{D}_2$  (32),  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$  (29), dans la gamme des températures modérées (tableau 14).

k. 10 <sup>13</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>									
Substance	Injecteur	Traitement	P	T	v	k <sub>w</sub>	k	Corr	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	(s)	15-00	1	353	19,40	-3	1,40	0,9786	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	(s)	15-00	1	353	20,00	+7	1,23	0,9701	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(s)	15-00	1	373		-6	1,45	0,9492	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(s)	15-00	1	383	20,92	-2	1,23	0,9492	

**Tableau 13** : Résultats des expériences de mesure comparée des vitesses de réaction de OH avec C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (P : en Torr, v : en m/s, k<sub>w</sub> : en s<sup>-1</sup>).

k <sub>1</sub> . 10 <sup>13</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>									
Traitement	Injecteur	v (m/s)	T (K)	P (torr)	Nbre de points	k <sub>w</sub> (s <sup>-1</sup> )	k	Corr	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(s)	28,10	423	1	10	-7	3,57	0,9957	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(s)	31,00	473	1	11	-10	5,31	0,9632	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(s)	36,40	473	1	7	-3	6,86	0,9926	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(s)	33,90	523	1	9	-10	5,86	0,9901	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(s)	39,70	523	1	7	-9	9 +/- 2	0,9975	

**Tableau 14** : Résultats des expériences de mesure de la constante de vitesse de la réaction OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ----> produits dans le domaine de température de 423 à 523 K.

• Données bibliographiques:

Les extrapolations issues des deux études à très haute températures (12)(14) laissent prévoir une contribution négligeable de  $k_{1b}$ , même à 353 K (voir paragraphe). Ceci est également vrai pour les systèmes OH + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou OH + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (32).

Au vu de tous ces éléments, en particulier l'ampleur des extrapolations qui seraient nécessaires, nous avons choisi de négliger  $k_{1b}$  dans le calcul des paramètres de Troe, ce qui revient à admettre  $k_1 = k_{1a}$  à 353 K et a fortiori, à 297 K. A partir des données du tableau 12, on peut alors calculer:

$$297 \text{ K: } k_0 = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}; \quad k_{\infty} = (10 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$353 \text{ K: } k_0 = (1 \pm 0,2) \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}; \quad k_{\infty} = (10 \pm 1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces paramètres permettent de calculer la valeur de  $k_1$  (760 torr, 297 K):  $k_1 = (9,3 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Les courbes expérimentales et simulées de Troe sont données en figure 17 et 18.

Il est intéressant de comparer nos valeurs de  $k_0$  et  $k_{\infty}$  à température ambiante avec celles d'autres auteurs. En utilisant la valeur standard  $F_c = 0,6$  (annexe 1), Zetzsch et coll. (7) trouvent (à température ambiante, dans l'argon);

$$k_0 = 3,02 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \quad k_{\infty} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

En adoptant la même valeur fixée de  $k_{\infty}$  que ci-dessus, Baulch et coll. (5) arrivent aux valeurs suivantes, par ajustement non linéaire :

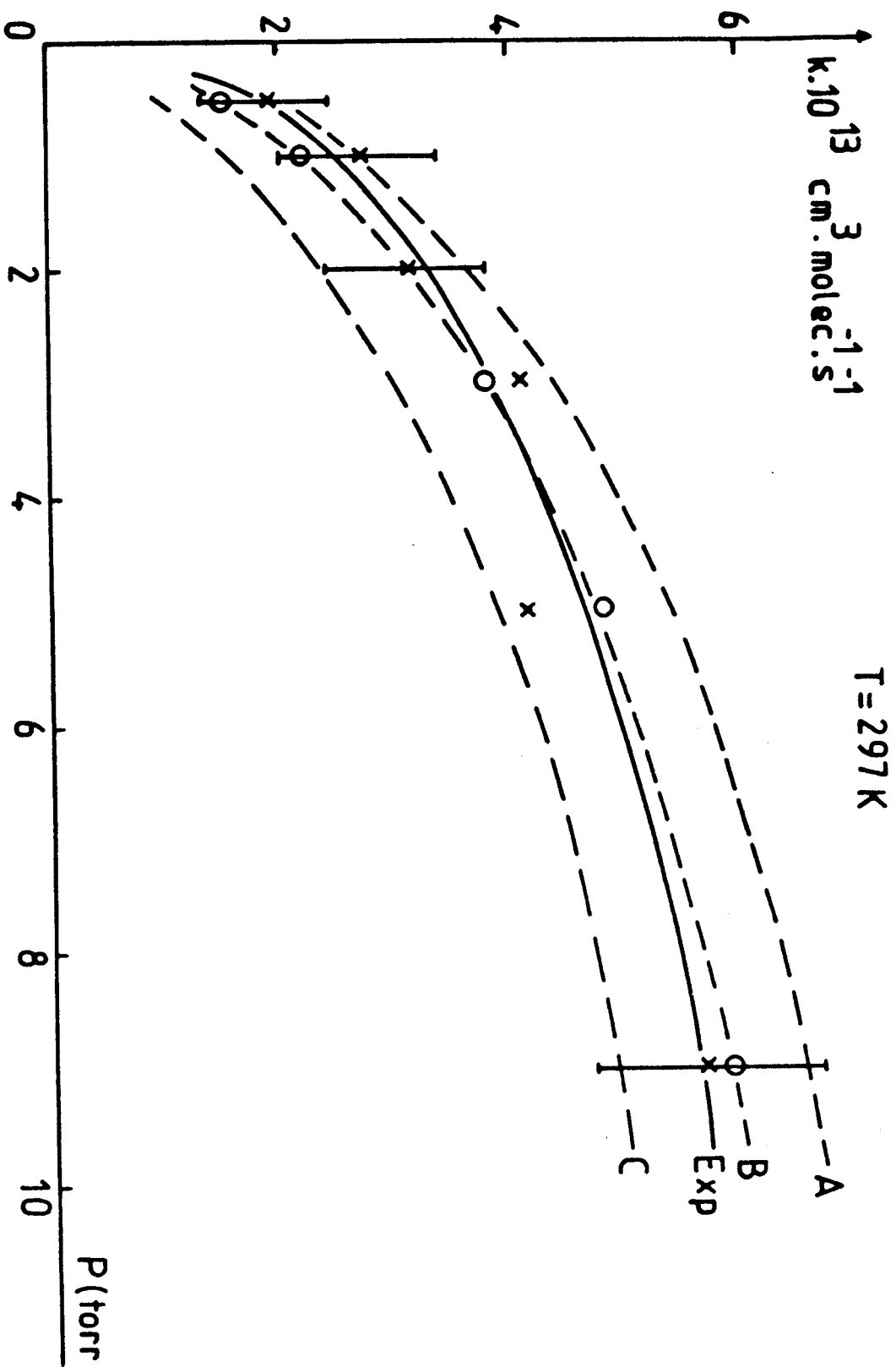
$$F_c = 1,1; \quad k_0 = 4,4 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

puisque cette valeur de  $F_c$  est improbable pour ce type de réaction (5), ces auteurs ont aussi calculé la meilleure valeur de  $k_0$  en adoptant la valeur standard  $F_c = 0,6$ , ce qui donne  $k_0 = 1,36 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ . Quelles que soient les valeurs de  $k_0$  et de  $F_c$  adoptées, Baulch (5) mentionne que l'accord avec l'expérience est mauvais aux basses pressions, la comparaison entre nos valeurs expérimentales et les



P :		T = 353 K			T = (297 +/- 2) K		
	12-00	15-00	Moyenne	12-00	15-00	Moyenne	
0,5	1,08 +/- 0,4	0,63 +/- 0,2	1,25 +/- 0,8	2,14	1,77 +/- 0,3	1,93 +/- 0,6	
	1,92 +/- 0,4	1,43 +/- 0,2					
		0,95 +/- 0,1					
	1,84 +/- 0,4	2,19 +/- 0,6	1,67 +/- 0,7	1,71 +/- 0,2	2,93 +/- 0,7		
1	1,52 +/- 0,5	1,65 +/- 0,2		1,94 +/- 0,2	2,82 +/- 0,2	2,71 +/- 0,7	
		1,9					
	2,86 +/- 1,0			3,8			
2	# 1,7		2,4	2,77		3,15 +/- 0,7	
		1,74 +/- 0,2			4,01 +/- 0,7		
3	3,46 +/- 0,7	1,57 +/- 0,2	2,25 +/- 1,0		4,2	4,1	
		2,25 +/- 0,3					
4		3,61 +/- 0,3	3,61				
		3,03 +/- 1,1			4,13		
5	4,88 +/- 0,5	3,84 +/- 1,4	3,92 +/- 1		4,20	4,1	
		4,65 +/- 1,0			5,26		
9			4,65 +/- 1,0	5,79 +/- 0,6	5,61	5,70 +/- 1,0	

Tableau 12 : Réaction OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ----> produits. Tableau récapitulatif de nos mesures de k<sub>i</sub> dans la zone du "fall - off" (0,5 - 10 Torr) et à 2 températures : T 297 et 353 K.



**FIGURE 17** : Réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  produits ;  $T = 297 \text{ K}$  ;  
 Courbes expérimentales (X) et simulées (---) de Troe ;  $k_\infty = 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ;  
 A :  $k_0 = 2,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  ; B = (0) ;  $k_0 = 1,7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  ; C :  $k_0 = 10^{-23} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ .

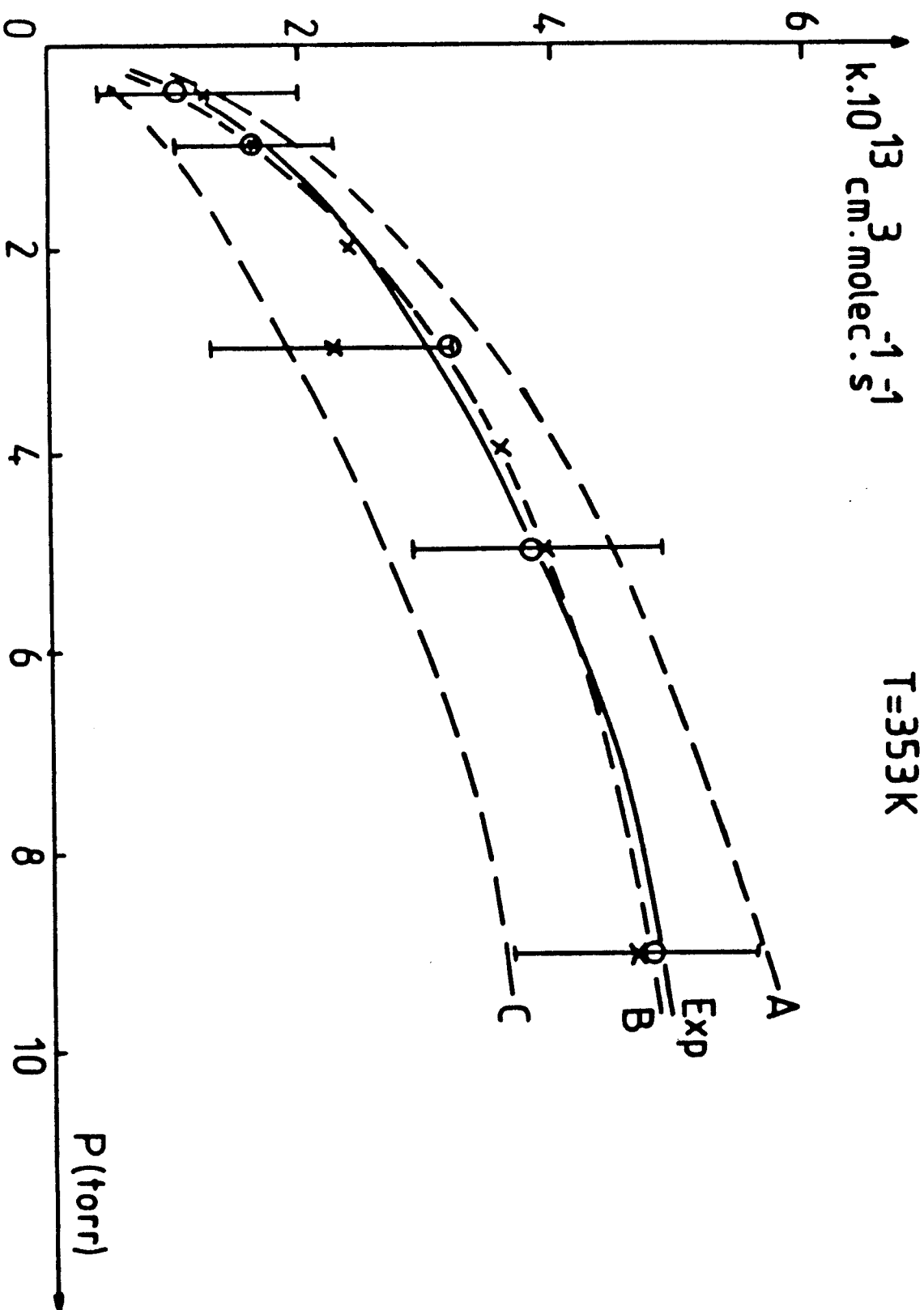


FIGURE 18 : Idem figure 17 sauf  $T = 353 K$ .  $k_0 = 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ; A :  $k_0 = 1,5 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ; B : (O) :  $k_0 = 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ; C :  $k_0 = 0,5 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

valeurs de Baulch et coll. (5) avec les courbes simulées est donnée en figure 21.

En conséquence, Baulch (5) propose, en l'absence d'autres données expérimentales, une estimation grossière de  $k_0$  :

$$k_0 = (2,75 \pm 2,2) \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

## 5 CONCLUSION

La mesure de la constante de vitesse  $k_1$  de la réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  produits a été effectuée en fonction de la pression d'hélium dans la zone de fall-off à deux températures: la température ambiante et 353 K. Ces mesures permettent de calculer les paramètres de Troe qui caractérisent totalement la variation de  $k_1$ . La variation avec la température montre un faible coefficient négatif de température, en accord qualitatif avec les énergies d'activation faibles ou nulles observées avec la technique de la photolyse par éclairs. En outre, il apparaît que la valeur de  $k_1$  à la pression atmosphérique est très proche de  $k_{\infty}$ , ce qui montre l'applicabilité de la technique de Reacteur à Ecoulement Rapide pour la détermination de paramètres d'importance atmosphérique.

Ce travail constitue le passage préalable et obligé pour l'étude actuellement en cours des réactions du radical adduit avec les molécules atmosphériques telles que  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ . Cette dernière question (les vitesses de réaction de l'adduit) revêt toujours une grande importance pour déterminer le chemin réactionnel dominant d'oxydation troposphérique des hydrocarbures aromatiques. A cet égard, un article très récent de R. Atkinson (34) concernant les adduits OH-benzène et OH-toluène montre que leurs réactions avec  $\text{O}_2$  sont insuffisantes pour rendre compte d'une bonne partie des produits finaux d'oxydation.

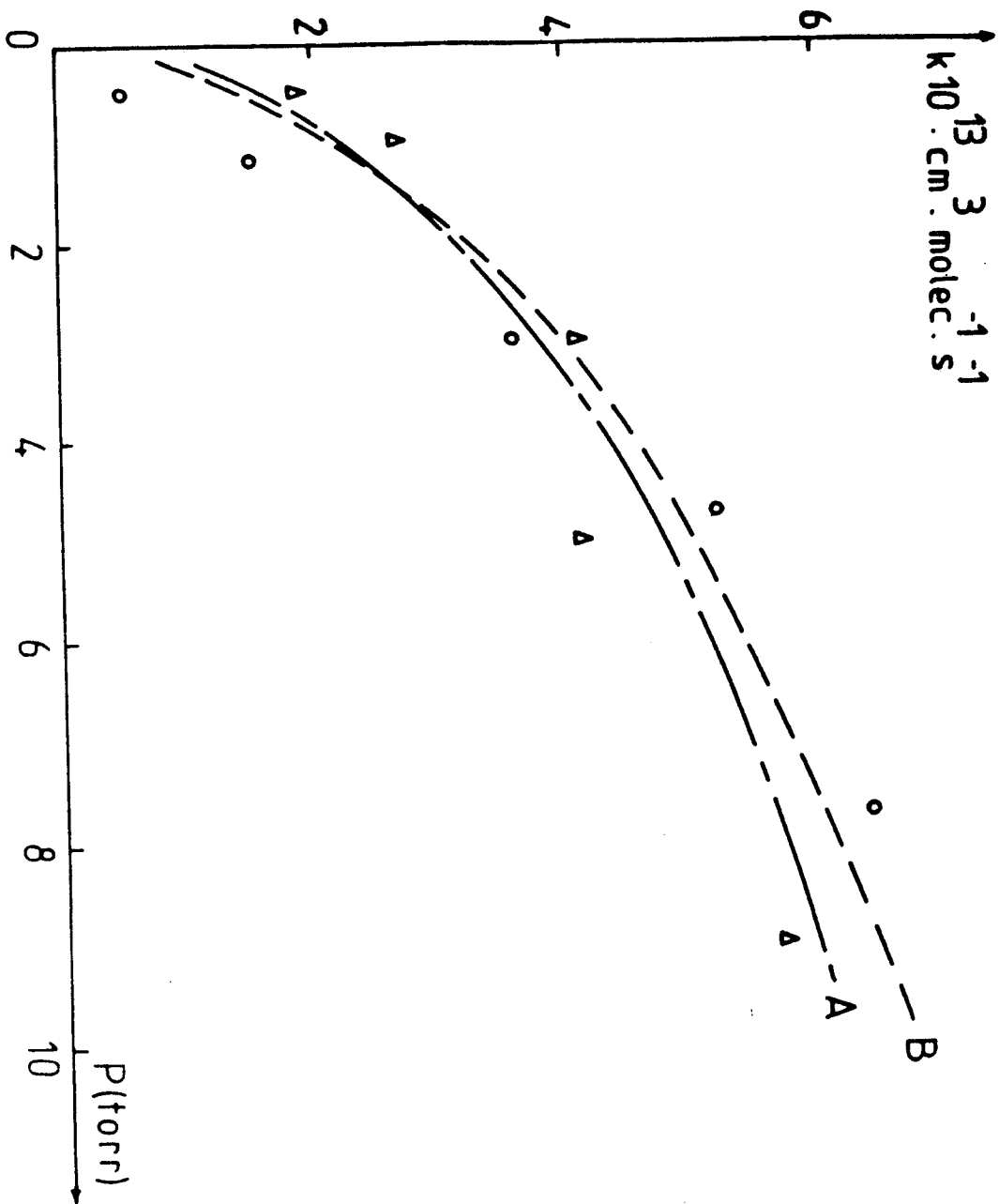


FIGURE 21 : Réaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$  -----> produits A T = 297K ; points expérimentaux et courbes simulées (---) de Troe ;

(o) : Bauich et coll. ; B :  $k_0 = 1,36 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $k_\infty = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

( $\Delta$ ) : ce travail ; A :  $k_0 = 1,7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $k_\infty = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) R. Atkinson. Chem. Review. 86 (1986) 69
- (2) P. Carlier, H. Hannachi, G. Mouvier. Atmosph. Environment 20 n°10 (1986) 2079
- (3a) H. Bandow, N. Washida, H. Akimoto Bull. Chem. Soc. Japan 58 (1985) 2531
- (3b) E.C. Tuazon, R. Atkinson, H. Macleod, H.W. Biermann, A.M. Winer, W.P.L. Carter, J.N. Pitts Envir. Sci. Techn. 18 (1984) 981
- (4) R.A. Kenley, J.E. Davenport, D.G. Hendry J. Phys. Chem. 85 (1981) 2740
- (5) D.L. Baulch, I.M. Campbell and S.M. Saunders J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, 84 (4) (1988) 377-384
- (6) A. Wahner and C. Zetzsch J. Phys. Chem 87 (1983) 4945
- (7) F. Witte, E. Urbanik and C. Zetzsch J. Phys. Chem. 90 (1986) 3251
- (8) K. Lorenz and R. Zellner Ber. Bunsenges. Phys. Chem 87 (1983) 629-636
- (9) R.A. Perry, R. Atkinson and J.N. Pitts Journal Phys. Chem. Vol 81, n°4, (1977) 296
- (10) D.D. Davis, W. Bollinger, S. Fischer J. Phys. Chem, vol 79, n°3, (1975) 293

- (11) T M wallington, D M Neuman and M J Kurylo Int. J. Chem. Kin, vol 19 (1987) 725-739
- (12) F.P. Tully, A.R. Ravishankara, R.L. Thompson, J.M. Nicovich, R.C. Shah, N.M. Kreutter and P.H. Wine J. Phys. Chem, 85, (1981), 2262-2269
- (13) Monika Rinke and Cornelius Zetzsch Ber. Bunsenges Phys. Chem 88, (1984), 55-62
- (14) S. Madronich and W. Felder J. Phys. Chem, 89, (1985), 3556
- (15) Carleton J. Howard J. Phys. Chem, vol 83, n°1, (1979)
- (16) Hanwant B. Singh, Louis J. Salas, Bruce K. Cantrell and M. Redmond Atmospheric Environment, vol 19, n°11, (1985), 1911-1919
- (17a) R.A. Bonanno P. Kim, J.H. Lee, R.B. Timmons J. Chem. Phys. 57, n°4, (1972), 1377
- (17b) P. Kim, J.H. Lee, R.J. Bonanno, R.B. Timmons J. Chem. Phys 59, (1973), 4593
- (17c) R. Knutti, R.E. Buhler Chem. Phys. 7 (1975) 229
- (18) J.A. Leone, J.H. Seinfeld Int. J. Chem. Kinetics 16, (1984), 159
- (19) R. Atkinson, A. Lloyd Kinetics data for modeling of photochemical smog J. Phys. Chem. Ref. Data, 13 (1984) 2
- (20) F. Kaufman J. Phys. Chem. 83 (1979) 1

- (21) S.W. Benson Thermochemical kinetics, 2<sup>e</sup> edition. John Wiley Sons (New York) 1976
- (22) R. Zellner, B. Fritz et M. Preidel Chem. Phys. Lett, 121, n°4,5, (1985), 412
- (23) C. Lafage, J.F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 83, (1987), 731-739
- (24a) D. Martin. J.L. Jourdain, G. Lebras Int. J. Chem. Kinetics 17 (1985) 1247
- (24b) H. McLeod, J.L. Jourdain, G. Lebras, Chem. Phys. Lett, 98 (1983) 381
- (25) N. Bourmada, M. Carlier, J.F. Pauwels, P. Devolder J. Chimie Physique 85, n°9, (1988) 881
- (26) M.T. Leu, R.M. Smith J. Phys. Chem. 86 (1982) 73
- (27) A.A. Westenberg and N. de Haas, J. Chem. Phys., 59(1973)6685
- (28) Handbook Chemistry and Physics, 47<sup>th</sup> edition, 1966-1967
- (29) A.R. Ravishankara, J.M. Nicovich J. Phys. Chem. 88 (1984) 2534
- (30) K. Hoyermann, A W. Preuss, H G. Wagner Ber. Bunsenges Phys. Chem 79 n° 2 (1975) 156
- (31a) P. Mulder, R. Louw Int. J. Chem. Kinetics 20 (1988) 577
- (31b) J.A. Manion, R. Louw J. Phys. Chem. 93 (1989) 3563



(32) A.Liu, W.A.Muler, C.D.Jonah J.Phys. Chem. 92 (1988)  
3828.

(33) F.P.Tully, J.E.M.Goldsmith Chem. Phys. Lett 116 n°4  
(1985) 345.

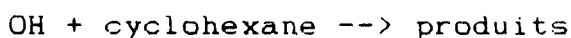
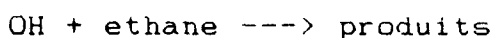
(34) R.Atkinson. Int. J.Chem.Kinetics 21 (1989)801.

## CONCLUSION GENERALE

---

Ce travail fait partie d'un programme d'étude de l'oxydation troposphérique des hydrocarbures aromatiques. Il vise à établir l'applicabilité de la technique du Reacteur à Ecoulement Rapide associé à la fluorescence de résonance pour l'étude des vitesses de réactions OH + aromatiques.

Au préalable nous avons appliqué la technique à deux réactions test:



dont les constantes de vitesse sont indépendantes de la pression. Concernant l'éthane, nos résultats sont en bon accord avec les données de la littérature, tant en ce qui concerne la valeur de la constante de vitesse à 298 K ( $2,77 \pm 0,30 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que l'énergie d'activation ( $E_a = 2,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Pour le cyclohexane, notre valeur de la constante de vitesse  $k_2 = (8,63 \pm 0,8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  est un peu supérieure aux quelques autres mesures connues. Cependant, elle est en excellent accord avec les deux valeurs calculées à partir de formules empiriques par Atkinson (réf (4), chapitre II) :  $k = (7,38 \pm 1,50) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et par Baulch (réf (3), chapitre II) :  $k = (7,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'étude de la constante de vitesse de la réaction  
 $\text{OH} + \text{benzene} \rightarrow \text{produits}$   
à température et pression variables est parallèle à l'étude menée simultanément avec le toluène et déjà publiée par ailleurs (25)

Les mesures à température ambiante permettent de calculer les paramètres  $k_0$  et  $k_\infty$  de Troe de l'étape initiale d'addition du radical OH sur le cycle benzenique:

$$k_0 = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{à température ambiante})$$
$$k_\infty = (10 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce qui correspond à la valeur  $k(760 \text{ torr d'hélium}) = (9,3 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , en accord raisonnable avec les valeurs

à même pression d'argon, ou les mesures relatives en  
chambres de simulation (dans l'air)

Associées aux mesures directes de la décomposition  
unimoléculaire de l'adduit: par Zetzsh et coll (7)



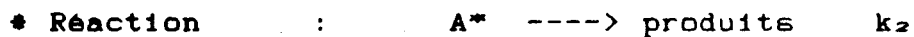
Ces résultats permettent d'aborder à présent les mesures de  
vitesse de réaction avec les molécules d'importance  
atmosphérique telles que O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>.

ANNEXES

ANNEXE 1: FORMALISME DE TROE ET REACTION UNIMOLECULAIRE

-----

Le mecanisme reactionnel classique propose par Lindeman-Hinshelwood (1) pour rendre compte de la variation avec la pression des reactions unimoleculaires est le suivant:



Ceci correspond a une vitesse de reaction unimoleculaire globale suivante:

$$k_{un1} = -1/A. (dA/dt) = k_1.k_2.(M)/(k_{-1}.(M) + k_2) \quad (1)$$

Il lui correspond deux regimes de fonctionnement a basse et haute ( $k_{\infty}$ ) pression.

\* a basse pression, la constante de vitesse devient proportionnelle a la pression:  $k_{un1} = k_1.(M)$

\* a haute pression, la decomposition unimoleculaire tend vers une reaction du 1<sup>er</sup> ordre:

$$k_{un1} \text{ ----} \rightarrow k_{\infty} = k_1.k_2/k_{-1}$$

La zone intermediaire de transition est connue sous le nom de zone du fall-off. On adopte generalement la notation suivante:  $k_0 = k_1$  et  $k_{\infty} = k_1.k_2/k_{-1}$

On a alors

$$k_{un1} = k_0.(M)/(1 + k_0.(M)/k_{\infty}) \quad \text{ou}$$

$$k_{un1}/k_{\infty} = k_0.(M)/k_{\infty} / (1 + k_0.(M)/k_{\infty})$$

Il est d'usage de représenter la variation de  $k_{un1}$  en fonction de (M) (c'est a dire de la pression) avec les variables reduites:

abscisse  $x = (M)/(M_c)$  avec  $M_c$  tel que  $k_0.(M_c) = k_{\infty}$

ordonnee :  $k_{un1}/k_{\infty}$

on a alors

$$k_{un1}/k_{\infty} = (M)/(M_c) / (1 + (M)/(M_c)) = x/(1+x) = F_{LH}(x) \quad (2)$$

La fonction  $F_{LH}(x)$  de Lindemann-Hinshelwood (voir figure 20) caractérise totalement la valeur de la constante de vitesse à partir de deux constantes:  $k_0$  et  $k_{\infty}$ .

Ce modèle simplifié ne rend compte de la réalité que très imparfaitement. On constate que la courbe expérimentale  $k_{uni}/k_{\infty}$  est toujours plus " tendue " que ne le prédit la fonction  $F_{LH}(x)$ .

Pour rendre compte de manière globale de la dépendance en énergie des valeurs de  $k_0$  et  $k_2$  du modèle de Lindeman, Troe (2) a proposé d'ajouter un terme correctif à l'expression 2

$$k_{uni}/k_{\infty} = F_{LH}(x) \cdot F(x)$$

avec  $\text{Log } F(x) = 1/(1 + (\text{Log}(k_0 \cdot (M)/k_{\infty}))^2) \cdot \text{Log } 0,6$

Cette expression a été adoptée par la plupart des banques de données cinétiques.

La justification et les diverses variantes de ce formalisme de Troe sont développées dans toute une série d'articles de Troe (2).

#### REFERENCES

- 
- (1) Y. Simon, Thèse, Nancy, (1986) et références incluses.
  - (2) J. Troe, J. Phys. Chem. 83 (1979) 114.  
et références incluses.

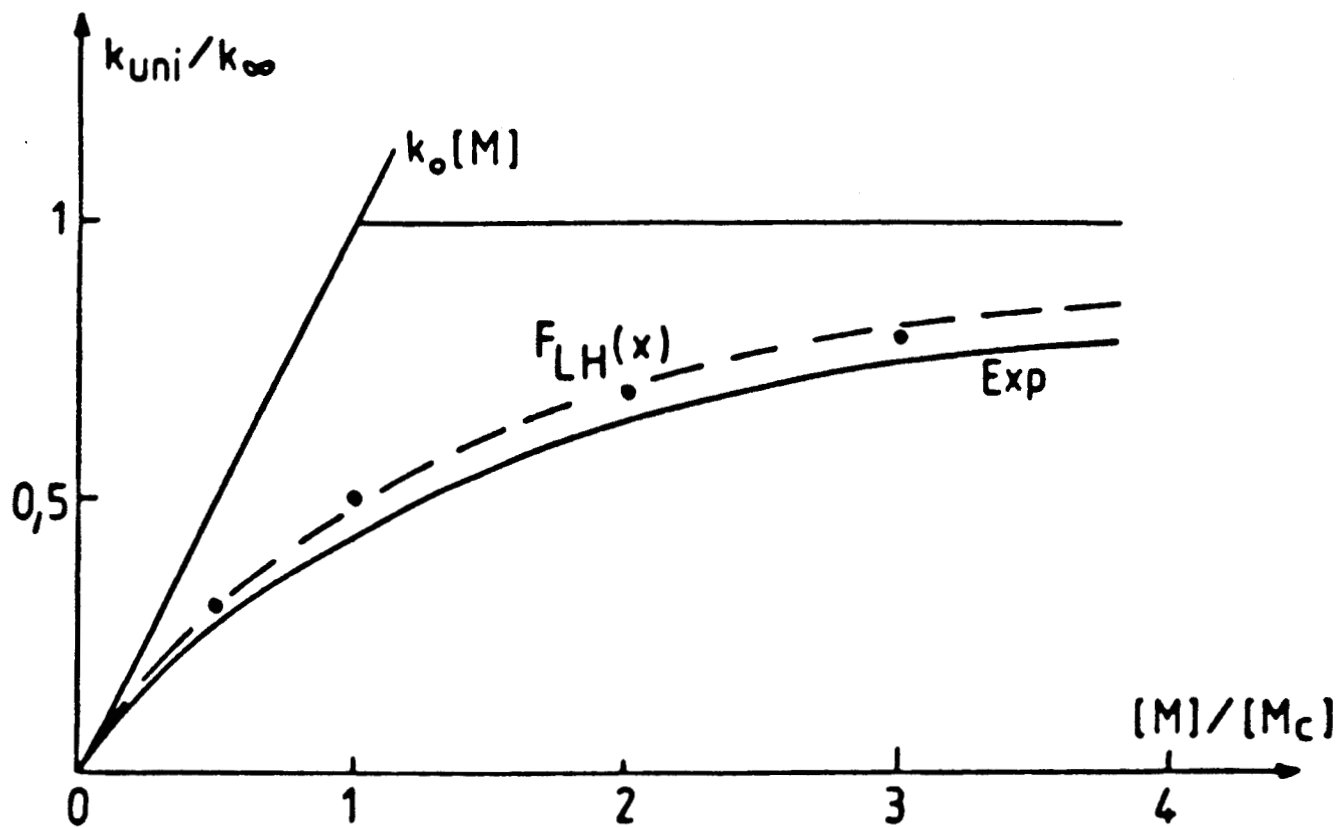


Figure 20 : Courbe théorique de Lindemann - Hinshelwood  $F_{LH}(x)$  représentant  $k_{uni}/k$  en fonction de  $(M)/(M_c)$

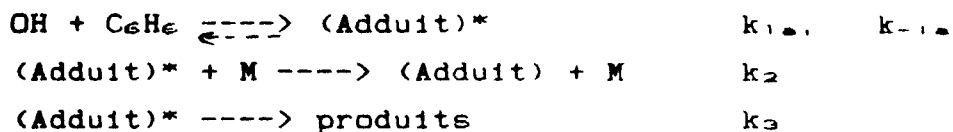
ANNEXE 2 : DEPENDANCE EN PRESSION DES REACTIONS D'ADDITION

-----

Le mecanisme reactionnel complet de la reaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$   
 $\text{---->}$  produits, inclut les reactions suivantes:

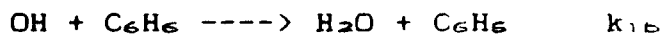
Addition:

-----



Abstraction:

-----



Dans une première approximation, on se place à une température suffisamment basse pour que la réaction inverse de la réaction 2 (excitation thermique de l'adduit) puisse être négligée.

En appliquant alors le principe de l'état stationnaire à l'adduit excité  $A^*$ , on arrive à une valeur globale de la constante de vitesse:

$$K = -1/(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot d/dt(\log(\text{OH})) = k_{1b} + (k_3 + k_2(M)) \cdot k_1 / (k_3 + k_{-1} + k_2(M)) \quad (1)$$

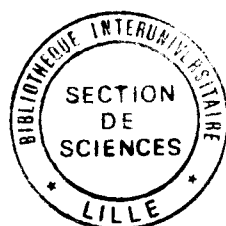
On a donc, en toute rigueur, à basse pression:

$K \text{ ---->} k_{1b} + k_1 \cdot k_3 / (k_3 + k_{-1})$  donc indépendant de la pression, en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Cette contradiction peut être levée si on prend en considération la valeur négligeable de  $k_3$  (absence de phénol) et la valeur faible de  $k_{1b}$ , au moins aux basses températures ( $T < 373\text{K}$ ). Dans ce cas l'expression 1° permet de prévoir

\* à basse pression, une constante de vitesse qui dépend linéairement de la pression:

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot (M) / (k_3 + k_{-1}) \quad (2)$$





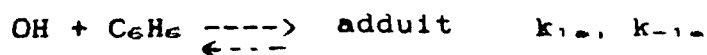
\* A haute pression, la reaction devient du 1<sup>er</sup> ordre:  $K \rightarrow k_1$ .

Ce comportement est tout à fait parallèle à celui des reactions unimoléculaires traitées dans l'annexe 1.

On peut donc lui appliquer le formalisme de Troe caractérisé par les deux paramètres:  $k_0$  et  $k_{\infty}$ .

L'étape initiale peut donc se schématiser par le mécanisme simplifié suivant (cas du benzène):

addition réversible:



(radical adduit : hydroxy-cyclohexadiényle)

Abstraction:



(radical phényle)

Dans l'atmosphère, les radicaux " primaires " ainsi formés sont susceptibles de réagir ultérieurement avec des composés tels que  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  etc ....

A haute température, en raison de l'augmentation rapide de  $k_{-1,2}$  (réf (29), chapitre III), l'addition devient totalement réversible et n'intervient plus pour la consommation de radicaux OH (en absence de consommation du radical adduit) : c'est alors la réaction d'abstraction seule qui rendrait compte de la cinétique.

