

50376
1992
53

61563

50376
1992
53

n° d'ordre : 884

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par



GOMRI ABDELLATIF

**CONSTANTES DE VITESSE DES REACTIONS AVEC O₂, NO ET NO₂ DE
RADICAUX DE TYPE BENZYLE : MESURES PAR FLUORESCENCE
INDUITE PAR LASER EN TUBE A ECOULEMENT.**

1992

Soutenue le 28 février devant la commission d'examen

Président : M. BRIDOUX

Université de Lille I

Rapporteurs : P. CARLIER

Université de Paris VII

J. P. SAWERYSYN

Université de Lille I

Membres : R. LESCLAUX

Université de Bordeaux I

L. LECLERCQ

Université de Lille I

P. DEVOLDER

Université de Lille I



030 036008 1

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, dans le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) dirigé par Monsieur L. R. SOCHET, directeur de recherche au CNRS ; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur P. DEVOLDER, chargé de recherche au CNRS, de m'avoir initié à la recherche et d'avoir soutenu continuellement ce travail avec beaucoup de dévouement et une grande compétence.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur M. BRIDOUX, professeur à l'Université de Lille I qui était mon professeur en DEA et qui m'a présenté à Monsieur L. R. SOCHET. Je le remercie pour ce qu'il a fait pour moi et pour avoir bien voulu présider le jury.

Que Monsieur P. CARLIER, directeur de recherche au CNRS et Monsieur J. P. SAWERYSYN, professeur à l'Université de Lille I trouvent ici mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur R. LESCLAUX, directeur de recherche au CNRS et à Monsieur L. LECLERCQ, professeur à l'Université de Lille I de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury.

Mes profondes amitiés à J. F. PAUWELS, M. CARLIER, R. MINETTI et P. DESGROUX pour leurs conseils et pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir tant sur le plan scientifique que sur d'autres plans.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle V. BERTHE, Madame SAINLEGER, MM P. BARTIER, G. MAILLE et R. MOREAU, H. TRULLARD, M. NAVREZ et B. LHOYER pour avoir assuré avec patience et gentillesse respectivement, la dactylographie, l'impression, diverses tâches, la verrerie, les pièces mécaniques, les installations électriques, l'électronique sans oublier mademoiselle M. LEMENU pour sa disponibilité.

De même, je remercie L. ELMAIMOUNI et K. ENAJAR de m'avoir aidé dans les dernières manipulations ; je leur souhaite bonne chance.

J'exprime ma profonde sympathie à tous les membres du laboratoire (enseignants, techniciens et thésards) de la bonne ambiance qui a régné et de la sympathie qu'ils m'ont témoignée durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie mon frère MOSTAFA, sa femme NADIA et MES AMIS pour l'aide et le soutien que j'ai eu de leur part, surtout dans les moments difficiles.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p. 1
---------------------------------	------

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : OXYDATION TROPOSPHERIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES EN CHAMBRE DE SIMULATION : PRODUITS FINALS ET MECANISMES REACTIONNELS

A INTRODUCTION	p. 5
B. OXYDATION TROPOSPHERIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES	p. 5
B. I INTRODUCTION.	p. 5
B. II PRODUITS INTERMEDIAIRES D'OXYDATION.	p. 11
<i>B. II. 2 Voie d'abstraction.</i>	p. 11
<i>B. II. 2 Voie d'addition.</i>	p. 11
<i>B. II. 2. a Produits à caractère aromatique..</i>	p. 13
<i>B. II. 2. b Produits issus de l'ouverture du cycle.</i>	p. 13
B. III MECANISMES REACTIONNELS PROPOSES.	p. 15
C. CONCLUSION : POSITION ACTUELLE DU PROBLEME.	p. 15
REFERENCES.	p. 20

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I INTRODUCTION	p. 24
II THEORIE DE L'ECOULEMENT DANS UN TUBE A ECOULEMENT RAPIDE	p. 24
<i>II. 1 Nombre de Knudsen.</i>	<i>p. 25</i>
<i>II. 2 Nombre de Reynolds.</i>	<i>p. 26</i>
<i>II. 3 Profil radial de la vitesse d'écoulement et loi de Poiseuille</i>	<i>p. 27</i>
<i>II. 4 Zone d'établissement du régime laminaire</i>	<i>p. 28</i>
<i>II. 5 Equation de continuité d'un écoulement en présence d'une réaction chimique</i>	<i>p. 28</i>
<i>II. 5. a Contribution de l'ensemble réaction-recombinaison</i>	<i>p. 28</i>
<i>II. 5. b Contribution de la diffusion.</i>	<i>p. 29</i>
III PRINCIPE DU PROTOCOLE EXPERIMENTALE	p. 31
<i>III. 1 Introduction</i>	<i>p. 31</i>
<i>III. 2 Calcul de la pression corrigée. P_c</i>	<i>p. 32</i>
<i>III. 3 Calcul de la vitesse corrigée v_c.</i>	<i>p. 34</i>
<i>III. 4 Principe de mesure absolue des débits.</i>	<i>p. 36</i>
<i>III. 5 Calcul des concentrations des réactifs stables.</i>	<i>p. 38</i>
<i>III. 6 Etapes du protocole expérimental.</i>	<i>p. 38</i>
IV DISPOSITIF EXPERIMENTAL.	p. 39
<i>IV. 1 Tube à Ecoulement Rapide et système d'injection.</i>	<i>p.39</i>
<i>IV. 1. a TER..</i>	<i>p. 39</i>
<i>IV. 1. b Système d'injection.</i>	<i>p. 40</i>
<i>IV. 2 Alimentation en gaz et produits chimiques.</i>	<i>p. 43</i>
V. DISPOSITIFS D'EXCITATION ET DE DETECTION.	p. 44

V. A Fluorescence Induite par Laser (FIL).	p. 44
V. A 1 Source d'excitation	p. 44
V. A. 2 Système de détection.	p. 46
V. A. 2. a Boxcar.	p. 46
V. A. 2. b L'oscilloscope.	p. 46
V. B Fluorescence de Résonance (FR).	p. 47
V. B. 1 Principe.	p. 47
V. B. 2 Lampe de fluorescence.	p. 47
V. B. 3 Système de détection.	p. 47
REFERENCES.	p. 49

CHAPITRE III

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SOMMAIRES SUR LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE DU RADICAL BENZYLE ET DE QUELQUES UNS DE SES DERIVES MONOSUBSTITUES. MESURE DE DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE

I INTRODUCTION.	p. 51
II ABSORPTION ET DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE DES RADICAUX DE TYPE BENZYLE ET BENZYLE : étude bibliographique.	p. 51
II. 1 Absorption des radicaux benzyle et de type benzyle dans l'u.v.	p. 51
II. 2 Absorption des radicaux benzyle et de type benzyle dans le visible	p. 53
II. 3 Durée de vie de fluorescence.	p. 53
III DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE BENZYLE : résultats expérimentaux de ce travail.	p. 56
III. 1 Introduction.	p. 56

<i>III. 2 Mode opératoire</i>	p. 56
<i>III. 3 Résultats et conclusion.</i>	p. 59
REFERENCES.	p. 64

CHAPITRE IV

RESULTATS CINETIQUES : CONSTANTES DE VITESSE DE REACTION DU RADICAL BENZYLE ET DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE BENZYLE AVEC O₂, NO, NO₂

A INTRODUCTION.	p. 66
B CONDITIONS EXPERIMENTALES PARTICULIERES.	p. 67
C RESULTATS CINETIQUES DETAILLES.	p. 68
<i>C. I Réaction avec NO.</i>	p. 68
<i>C. II Réaction avec O₂.</i>	p. 74
<i>C. III Réaction avec NO₂.</i>	p. 81
D CONCLUSIONS ET DISCUSSION.	p. 81
<i>D. 1 Incertitude sur les constantes de vitesse mesurées.</i>	p.81
<i>D. 2 Variation avec la pression des constantes de vitesse avec O₂</i>	
.	p. 81
<i>D. 3 Constante de vitesse avec NO</i>	p. 88
<i>D. 4 Constante de vitesse avec NO₂</i>	p. 88
<i>D. 5 Réactions compétitives potentielles.</i>	p. 89
REFERENCES.	p. 92

CHAPITRE V

RAPPORT DE BRANCHEMENT ENTRE LA VOIE D'ADDITION ET LA VOIE D'ABSTRACTION DANS LA REACTION DU RADICAL OH AVEC QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE

I INTRODUCTION ET DEFINITION DU RAPPORT DE BRANCHEMENT r .	p. 94
II TECHNIQUE EXPERIMENTALE UTILISEE : Principe et rapport de branchement observé r' .	p. 96
III RELATION EXACTE ENTRE r ET r' .	p. 99
<i>III. 1 Calcul de la concentration des radicaux R formés par attaque du radical OH.</i>	p. 100
<i>III. 2 Calcul de la concentration des radicaux R formés par attaque des atomes Cl.</i>	p. 101
IV CONSEQUENCES : Réalisation pratique.	p. 105
V RESULTATS ET DISCUSSION.	p. 105
REFERENCES.	p. 112
CONCLUSION GENERALE.	p. 114

ANNEXE A

**PRINCIPE ET ETALONNAGE DU DISPOSITIF DE MESURE DES DEBITS
PAR LA METHODE ABSOLUE. p.117**

ANNEXE B

EFFET RAMAN STIMULE. p. 120

ANNEXE C

**INFLUENCE DE LA CORRECTION DE POISEUILLE CHOISIE SUR LA
DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE. p. 129**

INTRODUCTION GENERALE

Dans la dernière décennie, on a pris conscience de l'existence de possibles perturbations des divers équilibres qui conditionnent la stabilité de notre biosphère ; en ont témoigné les quelques éléments suivants :

- la mise en évidence d'un "trou d'ozone", qui apparaît au début du printemps austral au dessus de l'antarctique et dont l'origine anthropogénique est indiscutée.

- l'existence des pluies acides, localisées à certaines régions, pour lesquelles il semble qu'une synergie complexe de facteurs humains et naturels soit nécessaire.

- l'augmentation inexorable de divers composés à effet de serre, parmi lesquels le dioxyde de carbone et l'ozone troposphérique, directement corrélés à l'apparition de l'ère industrielle.

L'ensemble de ces éléments, largement repris par les médias et les organisations responsables, tant nationales qu'internationales, a suscité un développement considérable de l'activité scientifique liée au domaine de l'environnement. Parmi les domaines scientifiques concernés, la cinétique chimique occupe une place de premier plan puisque l'atmosphère terrestre est aussi un vaste réacteur chimique soumis à la photolyse solaire.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à une classe de composés, propres aux atmosphères urbaines, les hydrocarbures aromatiques monocycliques, plus particulièrement le toluène et ses dérivés substitués. Ils sont émis pour l'essentiel par les moteurs à combustion interne ; en outre, l'évolution actuelle voit croître leur teneur dans les essences puisqu'ils augmentent l'indice d'octane, rôle joué auparavant par les additifs à base de plomb.

La connaissance du mécanisme réactionnel de dégradation et d'oxydation des hydrocarbures aromatiques au sein de la troposphère s'avère donc nécessaire pour évaluer leur impact sur la pollution urbaine ; l'objet plus spécifique de ce mémoire concerne l'une des deux voies possibles par lesquelles s'opère cette oxydation, celle qui passe par la formation initiale de radicaux de type benzyle.

Dans ce mémoire le premier chapitre comprend une étude bibliographique des travaux effectués dans le domaine de l'oxydation troposphérique des hydrocarbures aromatiques et situe la position actuelle du problème.

Le deuxième décrit la technique expérimentale utilisée : à savoir celle du Tube à Ecoulement Rapide associé à une détection par Fluorescence Induite par Laser.

Le chapitre III est consacré à une brève étude bibliographique de la spectroscopie du radical benzyle et de ses dérivés monosubstitués ; il est suivi de la

présentation de quelques mesures de durées de vie de fluorescence de radicaux de type benzyle.

Dans le chapitre IV nous présentons les résultats des études cinétiques des constantes de vitesse de réaction de quelques radicaux de type benzyle avec l'oxygène, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote.

Enfin dans le dernier chapitre, on présente des mesures de rendement en radicaux benzyle (rapport de branchement) lors de la réaction du radical OH avec certains hydrocarbures aromatiques monocycliques.

Le mémoire est complété par trois annexes, la première décrit le principe de mesure des débits de réactif par une méthode absolue ; la deuxième l'effet Raman stimulé et la troisième expose la procédure choisie pour estimer une pression moyenne dans notre réacteur ainsi que son influence sur la constante de vitesse mesurée.

CHAPITRE I

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :
OXYDATION DES HYDROCARBURES
AROMATIQUES MONOCYCLIQUES EN
CHAMBRE DE SIMULATION : PRODUITS
FINALS ET MECANISMES REACTIONNELS**

A. INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (H.A.M.), autrement dit les hydrocarbures benzéniques, représentent une part significative de l'ensemble des composés organiques volatils (méthane mis à part) présents dans les atmosphères urbaines (Nelson 1984, Grosjean 1984). Dans certaines villes (par exemple Los Angeles), les H.A.M. peuvent constituer à eux seuls jusqu'à environ 25% des polluants organiques non méthaniques ; parmi ces 25%, le toluène en représente environ un tiers et les xylènes un autre tiers (Lonneman 1974).

Pour l'essentiel, ces H.A.M. proviennent de divers processus de combustion parmi lesquels on peut mentionner : les rejets automobiles (Lonneman 1986, Zweidinger 1988), les incendies de forêt et la combustion de la biomasse (Becker 1990). Ils peuvent aussi provenir des émissions industrielles : évaporation des produits pétroliers (raffineries et postes de distribution) ou des solvants organiques utilisés dans l'industrie (Becker 1990).

La connaissance de la teneur moyenne de l'atmosphère en hydrocarbures (aliphatiques ou aromatiques) est un paramètre indispensable pour rendre compte, par modélisation, de toutes les transformations physico-chimiques qui se produisent au sein de notre environnement. De très nombreux auteurs ont effectué de telles mesures de concentrations des espèces existantes dans l'atmosphère, que ce soit les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (Altshuller 1971, Seila 1988) ; bien entendu ces mesures ne peuvent être prises comme données universelles, puisqu'elles dépendent beaucoup de divers paramètres, notamment météorologiques. Elles ne sont donc valables que pour l'instant et le site où elles ont été établies. Dans le tableau I, on présente la teneur moyenne et la teneur maximale des 25 hydrocarbures non méthaniques les plus abondants rencontrés dans 39 villes américaines. On remarque que les H.A.M. les plus abondants sont dans l'ordre décroissant : le toluène, le méta et para-xylène, le benzène, les triméthylbenzènes, l'ortho-xylène puis l'éthylbenzène, etc ...

Ces H.A.M. sont transformés plus ou moins rapidement dans l'atmosphère et au cours de leur dégradation oxydante, ils donnent lieu à la formation de produits dits polluants secondaires tels que : le nitrate de peroxyacétyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (connu sous l'abréviation de P.A.N.), le formaldéhyde, les aldéhydes aromatiques etc ... lesquels sont fortement impliqués dans le processus du brouillard photochimique.

Les effets des H.A.M. sur la santé humaine sont peu connus, à l'exception de ceux du benzène qui est reconnu comme agent cancérogène (Wathne 1983). En outre, certains produits issus de leurs dégradation tels que les aldéhydes aromatiques, le PAN et le formaldéhyde provoquent l'irritation des yeux, du nez et de la langue (Stutpfel 1976).

B. OXYDATION TROPOSPHERIQUE DES H.A.M. : RESULTATS DES ETUDES EN CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE

B.1 INTRODUCTION

TABLEAU I

Concentrations moyennes et maximales des 25 hydrocarbures les plus abondants dans les 39 villes nord-américaines (les hydrocarbures aromatiques sont marqués par un point)

Produit	Formule chimique	Concentration (ppbc)	
		moyenne	maximale
Isopentane	C ₅ H ₁₂	45,3	3393
n-Butane	C ₄ H ₁₀	40,3	5448
• Toluène	C ₇ H ₈	33,8	1299
Propane	C ₃ H ₈	23,5	393
Ethane	C ₂ H ₆	23,3	475
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	22,0	1450
Ethylène	C ₂ H ₄	21,4	1001
• m-p-Xylène	C ₈ H ₁₀	18,1	338
2-Méthylpentane	C ₆ H ₁₄	14,9	647
Isobutane	C ₆ H ₁₀	14,8	1433
Acétylène	C ₂ H ₂	12,9	114
• Benzène	C ₆ H ₆	12,6	273
n-Hexane, 2-Ethyl-1-Butène	C ₆ H ₁₄ , C ₆ H ₁₂	11,0	601
3-Méthylpentane	C ₆ H ₁₄	10,7	351
• 1,2,4-Triméthylbenzène	C ₉ H ₁₂	10,6	81
Propylène	C ₃ H ₆	7,7	455
2-Méthylhexane	C ₇ H ₁₆	7,3	173
• o-Xylène	C ₈ H ₁₀	7,2	79
2,2,4-Triméthylpentane	C ₈ H ₁₈	6,8	106
Méthylcyclopentane	C ₇ H ₁₂	6,4	293
3-Méthylhexane	C ₇ H ₁₆	5,9	168
2-Méthylpropène, 1-butène	C ₇ H ₈	5,9	365
• Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	5,9	159
• m-ethyltoluène	C ₉ H ₁₂	5,3	83
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	4,7	233
TOTAL		378,3	19411

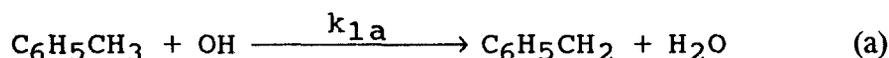
D'après : Scientific Assessment of Stratospheric Ozone (1989)

En raison de l'absorption quasi-nulle par les H.A.M. des radiations lumineuses situées au dessus de ~ 300 nm, leur dégradation atmosphérique ne résulte pas de leur photolyse par la lumière solaire ; seules interviennent leurs réactions avec les agresseurs atmosphériques classiques tel que les radicaux libres (OH, NO₃) ou l'ozone.

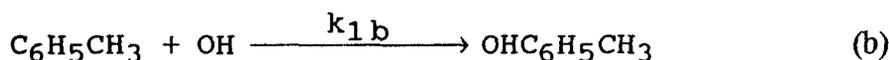
Beaucoup d'études ont déjà été faites pour déterminer leurs constantes de vitesse avec les radicaux oxydants (OH, NO₃) et l'ozone par des techniques absolues (essentiellement la photolyse par éclair) ou relatives (en chambre de simulation atmosphérique). Dans les tableaux II et III sont regroupées quelques constantes de vitesse de différents H.A.M. avec le radical OH, le radical NO₃ et l'ozone. L'examen de ces tableaux montre que les H.A.M. réagissent lentement avec le radical NO₃ et l'ozone (constante de vitesse $< 10^{-16} \text{molec}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) ; par contre leurs réactions avec le radical OH sont très rapides ($> 10^{-12} \text{molec}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). Donc on peut conclure que l'étape initiale d'oxydation des H.A.M. résulte uniquement de l'attaque par les radicaux libres hydroxyles (Atkinson 1975, 1984a). Si on tient compte de leurs constantes de vitesse avec le radical OH, qui conditionnent directement leur durée de vie atmosphérique, on note qu'ils se placent juste après les alcènes (éthène, propène, butène, isopentène, ...) (voir tableau II).

En prenant l'exemple du toluène, on constate que l'attaque des OH peut s'opérer selon les trois voies suivantes :

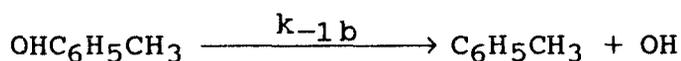
a/ - **Arrachement** sur le groupement méthyle pour donner le radical **benzyle**



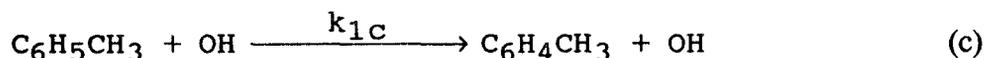
b/ - **Addition** sur le cycle pour former un radical **adduit** :



Le radical adduit peut aussi régénérer les réactifs de départ par décomposition unimoléculaire (Perry 1977) :



c/ - **Attaque** sur le cycle benzénique pour former un radical de type **phényle** :



D'après Tully et al (1981) l'abstraction d'un atome d'hydrogène du cycle benzénique (voie c), quand celui-ci comporte une chaîne latérale, est négligeable devant les

TABLEAU II
Contributions relatives des hydrocarbures présents en zone urbaine à la consommation en radicaux OH (les hydrocarbures aromatiques sont notés par une étoile)

Composés	Constante de vitesse $k \times 10^{+12}$ à 25° C $\text{cm}^3/\text{molec s}$	Concentration moyenne en 10^{10} molec/cm^3	$k \times []$ $\times 10^{+2}$ Seconde^{-1}	% X
Méthane	0,0077	5748,0	44,3	3,0
Isopentane	3,9	22,7	88,8	5,9
n-Butane	2,7	25,2	68,0	4,5
* Toluène	6,4	12,1	77,3	5,2
Propane	1,1	19,6	21,5	1,4
Ethane	0,3	29,1	8,7	0,6
n-Pentane	4,1	11,0	45,1	3,0
Ethylène	8,8	26,8	235,4	15,7
* m-Xylène	(20,6)			
* p-Xylène	(13,0) M 16,8	5,7	95,0	6,4
2-Méthylpentane	5,5	6,2	34,1	2,3
Isobutane	2,2	9,3	20,4	1,4
Acétylène	0,9	16,1	14,5	1,0
* Benzène	1,0	5,3	05,43	
n-Hexane	(5,3)			
2-Ethyl-1-Butène	(60,1) M 32,7	4,6	149,9	10,0
3-Méthylpentane	5,5	4,5	24,5	1,6
* 1,2,4- Triméthylbenzène	40,0	2,9	117,8	7,9
Propylène	24,6	6,4	157,9	10,5
2-Méthylhexane	5,5	2,6	14,3	1,0
* o-Xylène	14,2	2,3	32,0	2,1
2,2,4-Triméthylpentane	3,6	2,1	7,7	0,5
Méthylcyclopentane	5,2	2,3	11,9	0,8
3-Méthylcyclopentane	7,1	2,1	15,0	1,0
2-Méthylpropène	(52,3)			
1-butène	(31,9) M 42,1	3,7	155,2	10,4
* Ethylbenzène	8,0	1,8	14,8	1,0
* m-ethyltoluène	17,1	1,5	25,2	1,7
n-Heptane	7,4	1,7	12,4	0,8
Total			1496,3	100,0

%X : Pourcentage de cet hydrocarbure dans la consommation des radicaux OH
 $k \times []$: vitesse de consommation des radicaux OH
M : moyenne des constantes de vitesse des hydrocarbures qui n'ont pu être séparés
D'après : Scientific Assessment of Stratospheric Ozone (1989)

TABLEAU III

Comparaison des constantes de vitesse de quelques hydrocarbures benzéniques avec O_3 et NO_3 (température ambiante)

Réactions	Cte de vitesse $\text{molec}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$	Auteurs	Date
O_3 + Benzène O_3 + Toluène O_3 + Triméthylbenzène	7×10^{-23} $1,5 \times 10^{-22}$ $2,2 \times 10^{-21}$	Atkinson et al	1984 c
NO_3 + benzène	$< 2,3 \times 10^{-17}$	Atkinson et al	1984 b
NO_3 + Toluène	2×10^{-17}	Atkinson et al	1984 b
NO_3 + m-xylène	$(6,1 \pm 0,9) \times 10^{-17}$ $7,6 \times 10^{-17}$ $(25,1 \pm 7,5) \times 10^{-17}$	Carlier et al Atkinson et al Carlier et al	1990 1984 b 1990
NO_3 + p-xylène	$(42,0 \pm 8,7) \times 10^{-17}$	"	"

autres voies aux basses et moyennes températures. Par ailleurs, les travaux de Tully et al (1981), Perry et al (1977), Zetzsch et al (1990) concernant les réactions de quelques H.A.M. avec le radical OH, en fonction de la température et à des pressions allant de 100 à 760 torrs ont montré que :

i) La constante de vitesse de la voie d'abstraction k_{1a} augmente avec la température ; ainsi à des températures supérieures à 450 K, elle devient prépondérante vis à vis de la voie d'addition (voie b). Zetzsch et al (1990) ont pu déterminer une expression en fonction de la température pour le toluène (avec des valeurs de k_{1a} mesurées par d'autres auteurs). Ils trouvent l'expression suivante à des températures comprises entre 500 et 1050 K

$$k_{1a} = (1,07 \pm 0,25) T^2 10^{-17} \exp\left(-\frac{240 \pm 60}{T}\right) \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

ce qui donne par extrapolation à 298 K :

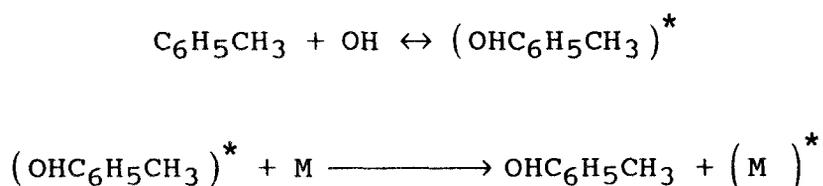
$$k_{1a} = 0,425 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ à } T = 298 \text{ K et } P \approx 100 \text{ Torr}$$

ii) Pour des températures comprises entre 213 et 298 K, Tully et al (1981) constatent que la constante de vitesse globale ($k_{1a} + k_{1b}$) dépend faiblement de la température ; ceci s'explique par deux raisons propres à cette gamme de températures : l'une est que k_{1b} dépend peu de la température dans cette région, l'autre résulte du fait que k_{1a} est négligeable devant k_{1b} .

Par exemple : pour le toluène, ces auteurs trouvent à $T = 298 \text{ K}$ et $P \sim 100 \text{ Torr}$ (Argon)

$$\begin{aligned} k_{1a} &= 0,27 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_{1a} + k_{1b} &= 6,47 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

iii) La voie d'addition (voie b) de constante de vitesse k_{1b} dépend de la pression totale, puisqu'elle est considérée comme trimoléculaire : cette dépendance en pression de k_{1b} résulte de la compétition entre la stabilisation par collision de l'adduit riche en énergie et de sa décomposition pour régénérer les produits initiaux :



La constante de vitesse de décomposition unimoléculaire de l'adduit k_{1b} dépend de la température. Dans le cas du toluène, Zetzsch et al (1990) ont déterminé des expressions de k_{1b} et k_{-1b} en fonction de la température et à une pression d'Argon de l'ordre de 100 torrs (en incluant d'autres valeurs de k_{1b} mesurées par Tully et al (1981)). Ils ont trouvé :

$$k_{1b} = (0,22 \pm 0,09) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{1000 \pm 130}{T}\right) \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1b} = (1,49 \pm 0,74) \times 10^{+12} \exp\left(-\frac{7880 \pm 200}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

soit $k_{1b} = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{-1b} = 5 \text{ s}^{-1}$ à $T = 297 \text{ K}$ et $P = 100 \text{ Torr}$ (Argon)

on constate donc que la réaction inverse est négligeable à la température $T = 297 \text{ K}$ puisque k_{-1b} est de l'ordre de grandeur des recombinaisons à la paroi du radical OH (de 10 à 20 s^{-1}).

B.II PRODUITS INTERMEDIAIRES D'OXYDATION

Diverses études en chambre de simulation (Atkinson 1983, 1990 ; Bandow 1985a ; Gery 1985) ont permis d'établir les grandes lignes du mécanisme d'oxydation. Deux types de produits intermédiaires ou finals ont été détectés : ceux qui proviennent de la voie d'abstraction et ceux qui sont issus de la voie d'addition.

B.II.1 Produits issus de la voie d'abstraction

Le radical initial formé par cette voie est le radical benzyle dans le cas de la réaction du radical OH avec le toluène ou de type benzyle dans le cas de sa réaction avec les dérivés substitués du toluène. En présence de l'oxygène et des oxydes d'azote présents dans la chambre de simulation atmosphérique, ces radicaux conduisent aux produits suivants : aldéhydes aromatiques et nitrates aromatiques (Gery 1985 ; Atkinson 1984a ; Bandow 1985a).

Le produit majoritaire issu de cette voie réactionnelle est l'aldéhyde aromatique (avec le toluène c'est le benzaldéhyde) ; son pourcentage moyen par rapport au produit initial consommé, varie de 5 % à 17 % selon les auteurs et selon la nature de l'H.A.M. étudié (voir tableau IV). Le pourcentage des nitrates détectés (< 1% du produit initial) est très faible ; ceci est certainement lié à la facilité de leur photolyse avec régénération des réactants d'origine (Atkinson 1984a, Calvert 1966).

B.III.2 : produits issus de la voie d'addition

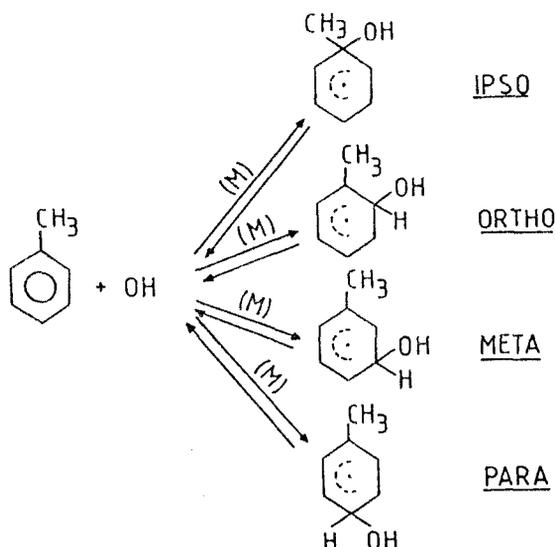
TABLEAU IV

Rendement des produits finals issus de la voie d'abstraction dans la réaction du radical OH avec quelques H. A M. en chambre de simulation atmosphérique

produits de réaction Produit initial	Aldéhyde aromatique	Nitrate aromatique	Références
O-xylène	0,073 ± 0,03 C 0,047 0,05 ± 0,01 0,172 ± 0,070 0,0453 ± 0,0059 0,02	0,009 ± 0,002 ----- ----- 0,012 (0,0135 ± 0,0051) + (5,5 ± 4,6) x 10 ⁻¹⁷ x [NO ₂]* -----	Takagi et al (1980) Shepson et al (1984) Bandow et al (1985b) Gery et al (1987) Atkinson et al (1991) Carlier et al (1990)
m-xylène	0,04 ± 0,01 0,122 ± 0,059 0,0331 ± 0,0041 0,02	----- -0,010 0,0061 ± 0,0027 -----	Bandow et al (1985b) Gery et al (1987) Atkinson et al (1991) Carlier et al (1990)
p-xylène	0,08 ± 0,01 0,1 0,0701 ± 0,0103 0,02	0,0082 ± 0,0016 -----	Bandow et al (1985b) Becker et al (1987) Atkinson et al (1991) Carlier et al (1990)
Toluène	0,104 ± 0,03 0,11 ± 0,01 0,0645 ± 0,0080 0,04	0,007 ± 0,004 ----- 0,0084 ± 0,0017 -----	Gery et al (1985) Bandow al (1985a) Atkinson et al (1989) Carlier et al (1990)

(*) : concentration de NO₂ en molec/cm³

Par exemple pour le toluène, le radical hydroxyle peu à priori s'additionner sur plusieurs positions du cycle et former ainsi une variété de radicaux adduits isomères :



Cependant, la nature des produits finals détectés permet de conclure que l'addition a lieu en ortho, avec une faible contribution de l'addition en méta et para. Aucun produit issu de l'addition en ipso n'est détecté.

On peut en outre classer en deux catégories les produits finals provenant de la voie d'addition :

- les produits qui gardent leur caractère aromatique
- les produits qui résultent de l'ouverture du cycle aromatique.

B.II.2.a Produits à caractère aromatiques

Dans le tableau V on a rassemblé les rendements en produits à caractère aromatique (pour trois H.A.M. : benzène, toluène et ortho-xylène). D'après les valeurs trouvées, on peut constater, par exemple dans le cas du toluène, que le produit majoritaire est l'ortho-crésol (rendement d'environ 20%), les méta et para-crésol contribuent pour environ 5% et le m-nitrotoluène pour environ 7%. L'abondance de l'ortho-crésol comme produit de réaction par rapport au méta et para confirme l'addition préférentielle du radical OH sur la position ortho.

B.II.2.b Produits issus de l'ouverture du cycle

Les composés issus de l'ouverture du cycle aromatique se composent essentiellement des produits α -dicarbonylés : le glyoxal (CHO)₂, le méthylglyoxal (CH₃-CO-CHO), et le biacétyl (CH₃CO)₂. Ces produits ont été détectés en chambre de simulation (Takagi 1980, Gery 1987, Bandow 1985 a) et leurs rendements varient beaucoup

TABLEAU V

Rendement des produits à caractère aromatique issus de la voie d'addition du radical OH sur quelques H.A.M. en chambre de simulation atmosphérique

Produit final	Rendement		Référence
Aromatique			
<u>Benzène</u>	Nitrobenzène	$(0,0336 \pm 0,0078) + (3,07 \pm 0,92) \cdot 10^{-16} [\text{NO}_2]^*$	Atkinson et al (1989)
	Phénol	$0,236 \pm 0,044$	
<u>Toluène</u>	o-crésol	-0,15	Spicer et al (1977)
		0,05	O'Brien et al (1979)
		0,21	Atkinson et al (1980)
		$0,131 \pm 0,072$	Atkinson et al (1983)
		0,16	Leone et al (1985)
		0,22	Gery et al (1985)
		$0,204 \pm 0,027$	Atkinson et al (1989)
	m-et p-crésol	0,05	Gery et al 1985
		$0,048 \pm 0,009$	Atkinson et al (1989)
	m-Nitrotoluène	0,07	Gery et al (1985)
		$(0,0135 \pm 0,0029) + (1,9 \pm 0,25) \cdot 10^{-16} [\text{NO}_2]^*$	Atkinson et al (1989)
<u>O-Xylène</u>	2,3 Diméthylphénol + 3,4 Diméthylphénol	$0,102 \pm 0,039$	Gery et al (1987)
		$0,012 \pm 0,006$	Takagi et al (1980)
	4-Nitro-o-xylène	$0,075 \pm 0,045$	Takagi et al (1980)
		$(0,0111 \pm 0,0029) + (9,9 \pm 2,2) \cdot 10^{-17} [\text{NO}_2]^*$	Atkinson et al 1991
3-Nitro-o-xylène	$0,005 \pm 0,002$	Takagi et al (1980)	
Nitro-o-xylène	$0,068 \pm 0,019$	Gery et al (1987)	

(*) : concentration de NO_2 en molec/cm³

d'une étude à une autre (voir tableau VI). Par exemple, dans le cas du toluène, les pourcentages du glyoxal et méthylglyoxal varient de 8 à 15%.

D'autres produits ont été détectés par certains auteurs mais en faibles quantités. Ces produits sont les composés γ -dicarbonylés :

Mentionnons par exemple les produits suivants :

* Le 3-hexène 2,5 dione $C_6H_8O_2$ détecté par Takagi et al (1982) et Bandow et al (1985) dans le cas de l'oxydation du p-xylène et du 1,2,4 triméthylbenzène avec le radical OH.

* Le 2-butendial ($C_4H_4O_2$) dans le cas de la réaction de l'ortho-xylène avec le radical OH (Shepson 1984).

En conclusion, le pourcentage des produits issus de la fragmentation du cycle représente 29% dans le cas du toluène, 36% dans celui du p-xylène, 41% dans celui de l'o-xylène ; 55% dans celui du m-xylène (Bandow et al 1985a, 1985b). Les produits tel que le P.A.N., le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ne sont pas considérés comme des produits qui proviennent directement de l'oxydation des H.A.M. En effet, ces produits n'apparaissant qu'en phase finale du processus d'oxydation des H.A.M. en chambre de simulation, ne peuvent provenir que de réactions secondaires. Darnall et al (1979) ont par exemple suggéré que la formation du PAN se fait par le radical acétyle (CH_3CO), ce dernier provenant de la photodécomposition du méthylglyoxal.

B.III. MECANISMES REACTIONNELS PROPOSES

Quelques mécanismes réactionnels ont été proposés par Atkinson et al (1983), Gery et al (1985), Bandow et al (1985a), Leone et al (1984) etc... pour tenter de rendre compte de la présence des produits finals identifiés en chambre de simulation. Bien que crédibles et probables, la plupart des étapes réactionnelles restent à préciser. La figure 1 reprend un mécanisme réactionnel de l'oxydation du toluène proposé par Bandow et al (1985a) ; ceux avancés par d'autres auteurs sont très similaires.

C. CONCLUSION : POSITION ACTUELLE DU PROBLEME

Malgré les nombreuses études consacrées au problème de l'oxydation troposphérique des H.A.M., le mécanisme réactionnel reste à préciser. En particulier les constantes de vitesse des diverses étapes réactionnelles sont à mesurer ; d'autres étapes restent probablement à établir puisque le bilan de matière est déficitaire : seule 30% de la masse initiale consommée se retrouve dans les produits finals (Eurotrac Annual Report (1990)).

Par ailleurs, il existe actuellement une controverse concernant la voie prédominante de réaction du radical adduit, soit avec O_2 soit avec NO_2 :

TABLEAU VI

Oxydation troposphérique de quelques H.A.M. en chambre de simulation atmosphérique : nature et rendement des produits α -dicarbonylés issus de la voie d'addition du radical OH

Produit	Glyoxal	Méthylglyoxal	Biacétyl	Références
Aromatique				
Benzène	0.207 ± 0.019	-----	-----	Tuazon et al 1986
Toluène	0.08	0.075	-----	Shepson et al 1984
	0.15 ± 0.04	0.14 ± 0.04	-----	Bandow et al 1985a
	0.105 ± 0.019	0.146 ± 0.006	-----	Tuazon et al 1986
	0.098	0.106	-----	Gery et al 1987
	0.1	0.06	-----	Carlier et al 1990
o-Xylène	-----	-----	0.18 ± 0.04	Darnall et al 1979
	-----	-----	0.260 ± 0.102	Takagi et al 1980
	-----	-----	0.137 ± 0.016	Atkinson et al 1983
	0.034	0.116	0.085	Shepson et al 1984
	0.08 ± 0.04	0.23 ± 0.03	0.10 ± 0.02	Bandow et al 1985b
	0.087 ± 0.012	0.246 ± 0.020	-----	Tuazon et al 1986
	0.09	0.14	-----	Carlier et al 1990
m-Xylène	0.13 ± 0.03	0.42 ± 0.05	-----	Bandow et al 1985b
	0.086 ± 0.011	0.319 ± 0.009	-----	Tuazon et al 1986
		0.19	-----	Carlier et al 1990
p-Xylène	0.24 ± 0.02	0.12 ± 0.02	-----	Bandow et al 1985b
	0.225 ± 0.039	0.105 ± 0.034	-----	Tuazon et al 1986
	0,15	0,15	-----	Carlier et al 1990

TABLEAU VII

Constante de vitesse (en $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) des réactions de radicaux-adduits avec NO_2 (Pression d'argon = 100 Torr) (Zetzsch 1990)

Auteurs	Benzène-OH	Toluène-OH	Phenol-OH
Zetzsch (1990)	$2,75 \pm 0,2$ (305 K)	$3,6 \pm 0,4$ (300 K)	$2,8 \pm 0,4$ (331 K)
	$2,45 \pm 0,2$ (320 K)	$3,6 \pm 0,3$ (311 K)	$3,6 \pm 0,3$ (353 K)
	$2,50 \pm 0,2$ (333 K)	$3,6 \pm 0,3$ (320 K)	-----
	$2,50 \pm 0,2$ (349 K)	$4,0 \pm 0,6$ (338 K)	-----
Goumri (1989) (*)	-----	4 (298 K)	-----

(*) résultats obtenus à P= 1 torr d'hélium

TABLEAU VIII

Constante de vitesse des réactions de radicaux-adduits avec O_2 ($\text{molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

Auteurs	Benzène-OH	Toluène-OH	Technique
Zetzsch et al (1990)	$(1,88 \pm 0,47) \times 10^{-16}$ (299 K)	$(5,4 \pm 0,6) \times 10^{-16}$ (300 K)	PE-FR
	$(3,77 \pm 0,43) \times 10^{-16}$ (353 K)	$(4,3 \pm 0,6) \times 10^{-16}$ (321 K)	
Zellner et al (1985)	$< 2 \times 10^{-16}$	-----	PL-AMP
Perry et al (1977)	-----	$< 10^{-15}$	PE-FR

PE-FR : Photolyse par Eclair/Fluorescence de Resonance

PL - AMP : Photolyse par Laser/Absorption-Multi-Passage

i) Atkinson et al (1987, 1989, 1991) ont montré que, tant avec le benzène qu'avec le toluène et les xylènes, le rendement en composé aromatique nitré, bien que variant linéairement avec la concentration de NO_2 ne tend pas vers zéro en même temps que celle-ci ; ils ont interprété l'ensemble de leurs observations faites en chambre de simulation par l'existence d'une compétition entre les réactions du radical adduit avec O_2 ou NO_2

ii) Avec la même technique expérimentale de chambre de simulation, Becker et al (1990) remarquent que, pour le toluène et le para-xylène, la constante de vitesse apparente avec OH augmente avec la concentration d'oxygène (pour atteindre un palier dès que l'oxygène est présent à l'état de traces). Au contraire, chose surprenante, les rendements en produits finals ne dépendent pas de la présence des NO_x .

iii) Les mesures directes de constantes de vitesse avec O_2 et NO_2 de quelques radicaux adduits (Zetzsch et al 1990, Goumri et al 1990) montrent, au contraire d'Atkinson, que le rapport des constantes de vitesse avec NO_2 et O_2 : ($k_{\text{NO}_2}/k_{\text{O}_2} \sim 10^3$ à 10^5) est tel que seule la réaction de l'adduit avec O_2 s'effectue en atmosphère réelle. Ces constantes de vitesse, mesurées par Photolyse par Eclairs par Zetzsch et al (1990), en T.E.R. par nous-mêmes, ou par photolyse laser par Zellner (1985) sont rassemblées dans les tableaux VII et VIII.

En conclusion, pour faire avancer le problème de l'oxydation troposphérique des H.A.M., il faut passer obligatoirement par :

-une identification qualitative et quantitative des produits finals de réaction.

- une connaissance fiable des constantes de vitesse des étapes intermédiaires du mécanisme réactionnel. **C'est l'objet des travaux de notre équipe de recherche.**

Le travail présenté dans les chapitres suivants, comprend les résultats des mesures de constantes de vitesse du radical benzyle (ou de type benzyle) avec O_2 et NO_x .

REFERENCES DU CHAPITRE I

- Altshuller A. P., Lonnemann W. A., Sutterfield F. D. and Kopczynski S. L. : *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1009 (1971)
- Atkinson R., Hansen D. A., and Pitts J. N. : *J. Phys. Chem.*, 79, 1763 (1975)
- Atkinson R., Darnall K. R., Carter W. P. L., Winer A. M. and Pitts J. N. : *Int. J. Chem. Kinetics*, 12, 779 (1980)
- Atkinson R. : *Atmos. Environ.*, 24 A, 1 (1990)
- Atkinson R., Carter W. P. L. and Winer A. M. : *J. Phys. Chem.*, 87, 1605 (1983)
- Atkinson R. and Lloyd A. C. : *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 13, 315 (1984a)
- Atkinson R., Aschmann S. M. and Carter W. P. L. : *Int. J. Chem. kinetics*, 16, 967 (1984 c)
- Atkinson R., Carter W. P. L., Plum C. N., Winer A. M. and Pitts J. N. : *Int. J. Chem. Kinetics*, 16, 887 (1984 b)
- Atkinson R., Arey J., Zielinska B. and Aschmann S. M. : *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1014 (1987)
- Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J. and Carter W. P. L. : *Int. J. Chem. Kinetics*, 21, 801 (1989)
- Atkinson R., Aschmann S. M. and Arey J. : *Int. J. Chem. Kinetics*, 23, 77 (1991)
- Bandow H., Washida N. and Akimoto H. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2531 (1985a)
- Bandow H. and Washida N. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2541 (1985 b)
- Becker K. H. and Klein Th. : *Proc 4th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Riedel Pub. Co., Dordrecht, p.320 (1987)
- Becker K. H., Barnes I., Bastian V., Bierbach A. and Wiesen E. : "Atmospheric oxidation Processes" *Air Pollution Research Report 33*, Joint Workshop COST 611/W. P. 2 and Eurotrac edited by Becker K. H., p. 96, (1990)
- Carlier P. et al : Kartoudis A., *Thèse de doctorat Université de Paris VII* (1990)

- Calvert J. G. and Pitts J. N., Jr. : "Photochemistry" Wiley, New York (1966)
- Darnall K. R., Atkinson R. and Pitts J. N. : J. Phys. Chem., 83, 1943 (1979)
- Eurotrac Annual Report, Part 8 (Lactoz), p. 12 (1990)
- Gery M. W., Fox D. L., Jeffries H. E., Stockburger L. and Weathers W. S. : Int. J. Chem. Kinetics, 17, 931, (1985)
- Gery M. W., Fox D. L., Kamens R. M. and Stockburger L. : Envir. Sci. Technol., 21, 339, (1987)
- Goumri A., Sawerysyn J. P., Pauwels J. F. and Devolder P. : 5th Europ. Sympos. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Restelli G. and Angeletti G. Eds, pp. 315, Dordrecht (1990)
- Grosjean D. and Fung K. : J. Air Pollut. Control Assos., 34, 537 (1984)
- Leone J. A. and Seinfeld J. H. : Int. J. Chem. Kinetics, 16, 159 (1984)
- Lonneman W. A., Kopczynski S. L., Darley P. E. and Sutterfield F. D. : Environ. Sci. Technol., 8, 229 (1974)
- Lonneman W. A., Seila R. L. and Meeks S. A. : Environ. Sci. Technol., 20, 790 (1986)
- Nelson P. F. and Quigley S. M. : Atmos. Environ., 18, 79 (1984)
- O'Brien R. J., Green P. J. and Doty R.M. in : "Chem. Kinetics Data Needs for Modeling the Lower Troposphere" Herron J.T., Huie R.E and Hodgeson, Eds National Bureau of Standards, Washington, DC, NBS Spec Publication (U.S.) n° 557, p. 92, August (1979)
- Perry R. A., Atkinson R. and Pitts J. N. : J. Phys. Chem., 81, 296 (1977)
- Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, World Meteorological Organisation Global Ozone Research and Monitoring Project, Report NO. 20, Volume II, Appendix : AFEAS Report , p.418 and p. 420 (1989)
- Shepson P. B., Edney E. O. and Corse E. W. : J. Phys. Chem., 88, 4122, (1984)
- Seila R. L., Lonneman W. A., Paper 88-150, presented at the 81 st Annual Meeting of Air Pollution Control Asso., Dallas, TX, June 20-24 (1988)

- Spicer C. W. and Jones P. W. : J. Air pollut. Control Assoc., 27, 1122 (1977)
- Stutpfel M., Environ. Hlth Perspectives, 17, 258 (1976)
- Takagi H., Washida N., Akimoto H., Nagasawa K., Usui Y. and Okuda M. : J. Phys. Chem., 84, 478 (1980)
- Takagi H., Washida N., Akimoto H. and Okuda M. : Spectros. Lett., 15, 145 (1982)
- Tuazon E. C., Mac Leod H., Atkinson R. and Carter W. P. L. : Envir. Sci. Technol., 20, 383 (1986)
- Tully F. P., Ravishankava A. R., Thompson R. L., Nicovich J. M., Shah R. C., Kreutter N. M. and Wine P. H. : J. Phys. Chem., 85, 2262 (1981)
- Wathne B. : Atmos. Environ., 17, 9, 1713 (1983)
- Zellner R., Fritz B. and Preidel M. : Chem. Phys. Letters, 121, 412 (1985)
- Zetzsch C., Knispel R., Koch R., Nowack J. and Siese M. : "Atmospheric oxidation Processes". Air Pollution Research Report 33, Joint Workshop COST 611/W. P. 2 Eurotrac edited by K.H. Becker, p. 103, (1990)
- Zweidinger R. B., Sigsby J. E., Tejada S. B., Stump F. D.,Dropkin D. L., Ray W. D. and Duncan J. W. : Environ. Sci. Technol., 22, 956 (1988)

CHAPITRE II

<p>DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE</p>

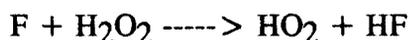
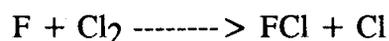
I. INTRODUCTION

Avec la technique de photolyse par éclair, la technique du Tube à Ecoulement Rapide (TER) et décharge microonde constitue l'autre méthode absolue pour mesurer les constantes de vitesse des réactions élémentaires (Howard 1979). Elle a permis, au cours des dernières décennies, la mesure d'un nombre important de constantes de vitesse de réactions élémentaires concernant par exemple la chimie atmosphérique (Kaufman 1981, 1984).

Cette technique permet d'étudier des réactions du type radical (ou atome) + molécule ou radical + radical. Les atomes (O, H, Br, Cl, etc) sont souvent générés par dissociation moléculaire dans une décharge microondes, la molécule étant fortement diluée dans un gaz inerte (He ou Ar) :



On utilise aussi, surtout pour les radicaux, des réactions dites de transfert telles que celles-ci:



Cependant, la gamme de température accessible est limitée par l'augmentation trop importante des réactions à la paroi lorsqu'on atteint des températures élevées (quelques centaines degrés K). En outre le handicap majeur de cette technique reste l'étroit domaine de pressions utilisables (environ de 0,5 à 10 torr ; 1 torr = 133 Pa). Cette limitation tient à la nécessité d'obtenir un écoulement visqueux laminaire afin de pouvoir extraire les paramètres cinétiques d'une manière simple et directe. Enfin, au delà de 10 torr, la génération des radicaux par décharge devient difficile (Finlayson 1986).

Dans le paragraphe suivant, on va présenter quelques notions de mécanique des fluides qui permettent de caractériser l'écoulement des espèces réactives au sein de notre TER.

II. THEORIE DE L'ECOULEMENT DANS UN TUBE A ECOULEMENT RAPIDE (TER)

Les lois physiques qui régissent l'écoulement des gaz dans un tube cylindrique ont fait l'objet de plusieurs travaux. On trouvera par exemple dans les articles et revues suivantes (Kaufman 1961 ; Walker 1961 ; Poirier et Carr 1971 ; Ogren 1975 ; Lédé et Villiermaux 1977) les notions de mécanique des fluides spécifiques à l'écoulement des gaz sous faible pression.

Dans la première partie de ce paragraphe, on présente quelques concepts fondamentaux de l'écoulement gazeux ainsi que leur application à nos conditions expérimentales particulières.

Puisque l'hélium est utilisé comme gaz vecteur, nous nous intéresserons dans un premier temps aux caractéristiques d'un écoulement d'hélium.

L'écoulement gazeux, dans un tube cylindrique, est défini par deux nombres sans dimensions :

- Le nombre de Knudsen : K_n
- Le nombre de Reynolds : R_e

II.1 Nombre de Knudsen

Ce nombre est exprimé par le rapport suivant :

$$K_n = \frac{\lambda}{2R} \quad (1)$$

R : rayon du tube (cm)

λ : libre parcours moyen de l'espèce en écoulement (cm). Il est fonction de la température, de la pression et de la nature de l'espèce.

Le libre parcours moyen λ , peut être calculé pour une espèce donnée par l'expression (2) (Melville 1964) :

$$\lambda = 2,331 \times 10^{-20} \frac{T}{P\sigma^2} \quad (2)$$

T : température régnant dans le TER (K)

P : pression (torr)

σ : diamètre efficace de collision de l'espèce (cm)

Pour l'hélium à la température ambiante (298 K) le diamètre efficace de collision est égal à $2,6 \cdot 10^{-8}$ cm, donc l'expression (2) peut être réduite à :

$$\lambda = \frac{1,02 \times 10^{-2}}{P} \quad (\text{cm}) \quad (3)$$

Deux cas distincts peuvent se présenter :

- Si $K_n > 10^2$ l'écoulement du gaz est dit **moléculaire**
- Si $K_n < 10^{-2}$ l'écoulement du gaz est dit **visqueux**.

Dans nos conditions expérimentales usuelles avec un tube de rayon $R = 1$ cm et $P = 1$ torr on trouve :

$$K_n = 5,1 \times 10^{-3}$$

Donc l'écoulement dans notre TER est un écoulement visqueux.

II.2 nombre de Reynolds

Reynolds a démontré, après des séries d'expériences, que la transition du régime visqueux laminaire en régime visqueux turbulent dépendait d'un paramètre sans dimension (R_e) appelé nombre de Reynolds. Il est défini par :

$$R_e = \frac{2 v R \rho}{\mu} \quad (4)$$

- v : vitesse moyenne de l'écoulement (cm s^{-1})
- R : rayon du tube (cm)
- ρ : masse volumique du fluide (g cm^{-3})
- μ : viscosité du fluide ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Suivant la valeur de R_e par rapport à une valeur critique R_c on a les cas suivants :

- Si $R_e < R_c$ l'écoulement est **visqueux laminaire**
- Si $R_e > R_c$ l'écoulement est **visqueux turbulent**

Dans notre cas où le tube a une section circulaire, R_c est approximativement égal à 2000 (valeur expérimentale). Donc pour un rayon de 1 cm et une vitesse moyenne d'écoulement typique $v = 3000 \text{ cm s}^{-1}$, à 1 torr et 298 K, on calcule :

$$R_e = 7$$

- avec : $\rho_{\text{He}} = 2,35 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$
- $\mu_{\text{He}} = 1,94 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Conclusion :

Notre TER est donc le siège d'un écoulement du type **visqueux laminaire**, ce qui revient à dire que toutes les particules passant par un même point forment une sorte de "filet fluide" et suivent des trajectoires parallèles.

II.3 Profil radial de la vitesse d'écoulement et loi de Poiseuille

Dans ce qui précède, on a admis implicitement que chaque tranche de gaz (entre deux sections droites du tube) s'écoulait en bloc de manière uniforme à une vitesse constante v : c'est ce qu'on appelle l'approximation de l'écoulement piston. En réalité l'existence des forces de viscosité présentes dans tout fluide a deux conséquences :

a/ Le profil radial de la vitesse d'écoulement est parabolique, avec une vitesse d'écoulement maximale au centre du TER ($r = 0$) et nulle à la paroi ($r = R$) ; on montre que cette vitesse radiale s'exprime par :

$$v(r) = 2v \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (5)$$

Il est facile de vérifier que la valeur moyenne de $v(r)$ est égale à v .

b/ L'existence d'un gradient de pression axial positif dont le sens inverse de l'écoulement (la pression augmente dans ce sens) ; en première approximation, ce gradient considéré comme constant, s'exprime par la loi de Poiseuille (Kaufman 1961) :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = -5,9 \times 10^{-2} \mu \frac{v}{R^2} \quad (6)$$

z : repère la direction et la position de l'écoulement gazeux

En exprimant ce gradient en torr cm^{-1} , pour un écoulement d'hélium et pour un rayon $R = 1 \text{ cm}$ on a :

$$\left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| = 1,2 \times 10^{-6} v \quad (\text{torr cm}^{-1}) \quad (7)$$

Pour fixer les idées, à une vitesse moyenne d'écoulement de l'ordre de 3000 cm s^{-1} , on assiste à une variation de pression de $0,17 \text{ torr}$ sur 50 cm . Ceci montre que

lorsqu'on travaille à faible pression (≤ 1 torr) et à grande vitesse d'écoulement, cette variation de pression axiale (ΔP) n'est pas du tout négligeable.

II.4 Zone d'établissement du régime laminaire

Pour que le régime laminaire soit parfaitement établi (profil parabolique de vitesse radiale) et que le mélange soit homogène il faut une certaine distance L_e , après l'introduction du gaz dans le TER. L_e est donné par Padet (1991) :

$$L_e = R R_e \times 0,12 \quad (\text{cm}) \quad (8)$$

Une autre expression de L_e voisine de l'expression (8) est donnée par Langhaar (1942) :

$$L_e = 0,227 R R_e \quad (\text{cm}) \quad (9)$$

Dans les deux cas, pour notre TER et pour nos conditions expérimentales ($v \sim 30 \text{ m s}^{-1}$), cette distance L_e vaut environ 1 cm et correspond à un temps de réaction inférieur à une milliseconde.

II.5 Equation de continuité d'un écoulement en présence d'une réaction chimique

Considérons à présent un système chimique réactif constitué de deux espèces A et B diluées au sein d'un écoulement d'hélium. Soit A l'espèce labile réactive susceptible de réagir avec l'espèce B ou de se recombiner à la paroi :



L'équation dite de continuité exprime la variation de la concentration locale de l'espèce labile A en tenant compte à la fois de l'effet combiné de sa **diffusion** (liée aux gradients de concentration) et de sa **consommation** soit par réaction homogène (a) et soit par recombinaison à la paroi (b) (Howard 1979).

Dans tout ce qui suit, on passera couramment de l'approche Lagrangienne à l'approche Eulerienne en utilisant la valeur $v(r, z)$ de la vitesse moyenne d'écoulement du fluide à l'ordonnée z et la distance radiale r :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \times v(r, z)$$

II.5.a Contribution de l'ensemble réaction-recombinaison

Soit k_w° la constante de recombinaison de l'espèce A à la paroi (s^{-1}), et k la constante de vitesse de la réaction homogène (a) on a :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K + k_w^\circ)[A] \quad (10)$$

Avec $K = k[B]$ appelée constante de pseudo-premier ordre et exprimée en $(\text{seconde})^{-1}$

II.5.b Contribution de la diffusion

La contribution de la diffusion est donnée par l'équation (11) :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \nabla^2 [A] \quad (11)$$

(D : coefficient de diffusion de l'espèce A dans l'hélium)

L'addition des expressions (10) et (11), c'est à dire les deux contributions, conduit à l'équation dite de continuité, donnant la variation réelle de la concentration de l'espèce A au cours du temps.

(on pose $c = [A]$ pour alléger les expressions)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - (K + k_w^\circ) c \quad (12)$$

En posant $K^I = K + k_w^\circ$ et en prenant en considération la distribution parabolique du profil radical de vitesse (équation (5)), l'équation (12) s'écrit (Howard 1979) :

$$\left[2v \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \right] \frac{\partial c}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - K^I c \quad (13)$$

En première approximation, on admet que la diffusion radiale de l'espèce labile A est suffisamment rapide dans l'hélium à basse pression afin de pouvoir négliger les

variations radiales de concentration devant les variations axiales $\left(\frac{\partial c}{\partial r} \ll \frac{\partial c}{\partial z} \right)$. On arrive alors, en prenant la valeur moyenne du premier terme entre crochets de l'équation (13) à :

$$v \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - K^I c \quad (14)$$

Ce qui revient à ajouter à l'équation (10) le terme correctif dû à la diffusion :

$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$. La solution physiquement acceptable de l'équation (14), qui respecte les conditions aux limites ($c \rightarrow 0$ quand $z \rightarrow +\infty$) est une exponentielle décroissante en :

$$\exp \left[- \frac{K^I}{v} \left(1 - \frac{K^I_D}{v^2} \right) z \right]$$

il lui correspond une constante de vitesse observée K^I_{obs} définie par :

$$K^I_{obs} = -v \frac{d(\ln c)}{dz} \quad (15)$$

$$\text{Soit } K^I_{obs} = K^I \left(1 - \frac{K^I_D}{v^2} \right)$$

Le terme correctif $\left(\frac{K^I_D}{v^2} \right)$ étant faible devant 1, la constante de vitesse K^I

s'exprime donc en fonction de la valeur observée K^I_{obs} par :

$$K^I \approx K^I_{obs} \left(1 + \frac{K^I_{obs}}{v^2} \right) \quad (16)$$

Le terme correctif $\left(\frac{K_{\text{obs}}^{\text{I}} D}{v^2} \right)$ peut devenir important pour les espèces à grand coefficient de diffusion, tel que l'atome d'hydrogène, et à faible vitesse d'écoulement. Pour prendre l'exemple du radical OH dans les conditions suivantes : $P = 1$ torr, $T = 297$ K, $v = 1500$ cm s⁻¹, $K_{\text{obs}}^{\text{I}} = 100$ s⁻¹ et avec $D_{\text{OH-He}} \approx 730$ cm² s⁻¹

(Keyser (1984)), le terme correctif $\left(\frac{K_{\text{obs}}^{\text{I}} D}{v^2} \right)$ vaut 0,03.

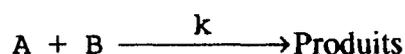
Pour le radical benzyle, le coefficient de diffusion a été assimilé à celui du toluène ; pour le toluène, ce coefficient de diffusion dans l'air à 25° C et à pression atmosphérique vaut 0,0849 cm² s⁻¹ (Lugg 1968). Ramené à $P = 1$ torr cette valeur devient $D_{\text{toluène-air}} = 64,5$ cm² s⁻¹. Comme la valeur du coefficient de diffusion d'une espèce donnée dans l'hélium est estimée trois fois plus grande que celle dans l'air ou l'argon (Howard et Evensen 1974), le coefficient de diffusion du toluène dans l'hélium dans les mêmes conditions vaut : $D_{\text{toluène-He}} = 193,5$ cm² s⁻¹. Dans nos conditions expérimentales les plus défavorables ($K_{\text{obs}}^{\text{I}} = 1000$ s⁻¹ et $v = 3000$ cm s⁻¹), le terme

correctif dû à la diffusion : $\left(\frac{K_{\text{obs}}^{\text{I}} D}{v^2} \right)$ ne vaut que 0,02 ; ceci explique le fait qu'on a négligé systématiquement cette correction mineure pour les mesures concernant les radicaux de type benzyle.

III. PRINCIPE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

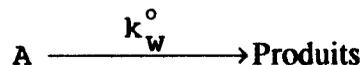
III.1 Introduction

Soit à mesurer la constante de vitesse de réaction k d'une espèce labile A (radical ou atome) avec une espèce stable B :



A priori, on se place dans les conditions expérimentales de pseudo-premier ordre en présence d'un grand excès d'hélium : $[A] \ll [B] \ll [He]$.

Dans ces conditions, la consommation de A résulte à la fois de la réaction chimique (de constante de pseudo-premier ordre $K = k[B]$) et d'une réaction à la paroi du TER de constante de vitesse $k_w^{\circ} (s^{-1})$



Cette consommation se traduit par :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K + k_w^{\circ})[A]$$

Le principe de la mesure de k consiste à suivre la variation de la concentration de l'espèce A en faisant varier séparément deux paramètres :

- i) le temps de réaction
- ii) la concentration de l'espèce B

Toutefois, le temps de réaction a, en principe, deux limites physiques :

a) Une limite inférieure liée au temps nécessaire pour que les espèces A et B soient mélangées de manière homogène dans l'écoulement laminaire d'hélium ; en outre, à la largeur spatiale de la zone d'observation au niveau de la cellule de fluorescence correspond une incertitude temporelle de l'ordre de deux millisecondes.

b) Une limite supérieure imposée par deux contraintes : la première est liée à la course, nécessairement limitée, du déplacement de l'injecteur (45 cm dans notre cas) ; l'autre est liée à la sensibilité du dispositif : en dessous d'une certaine valeur de la concentration de A, propre à chaque radical, le signal de cette espèce (signal de fluorescence, spectre de masse, etc...) n'émerge plus du bruit de fond.

Tout ceci limite en pratique la plage de valeur utilisables du temps de réaction à une gamme allant environ de 2 à 20-50 ms. La plupart des mesures se sont ainsi opérées pour des distances de réaction comprises entre 5 cm et 50 cm. On a donc choisi de déterminer l'ensemble des paramètres nécessaires à la mesure de k en les calculant **au milieu de cette zone utile de travail** ; en pratique pour des distances de réaction de 20 à 30 cm (suivant la vitesse d'écoulement sélectionnée dans l'expérience en cours). Il s'agit donc de calculer les valeurs de la pression et la vitesse d'écoulement au centre de cette zone "utile de travail", valeurs qu'on appelle valeurs corrigées.

III.2 Calcul de la pression corrigée : P_c

Comme la pression dans le TER est mesurée au niveau de la cellule de fluorescence : P_{mes} (voir fig. 1), on calcule la pression **au niveau du milieu de la zone utile de travail** à partir de la loi de Poiseuille, on obtient ainsi la pression dite corrigée P_c

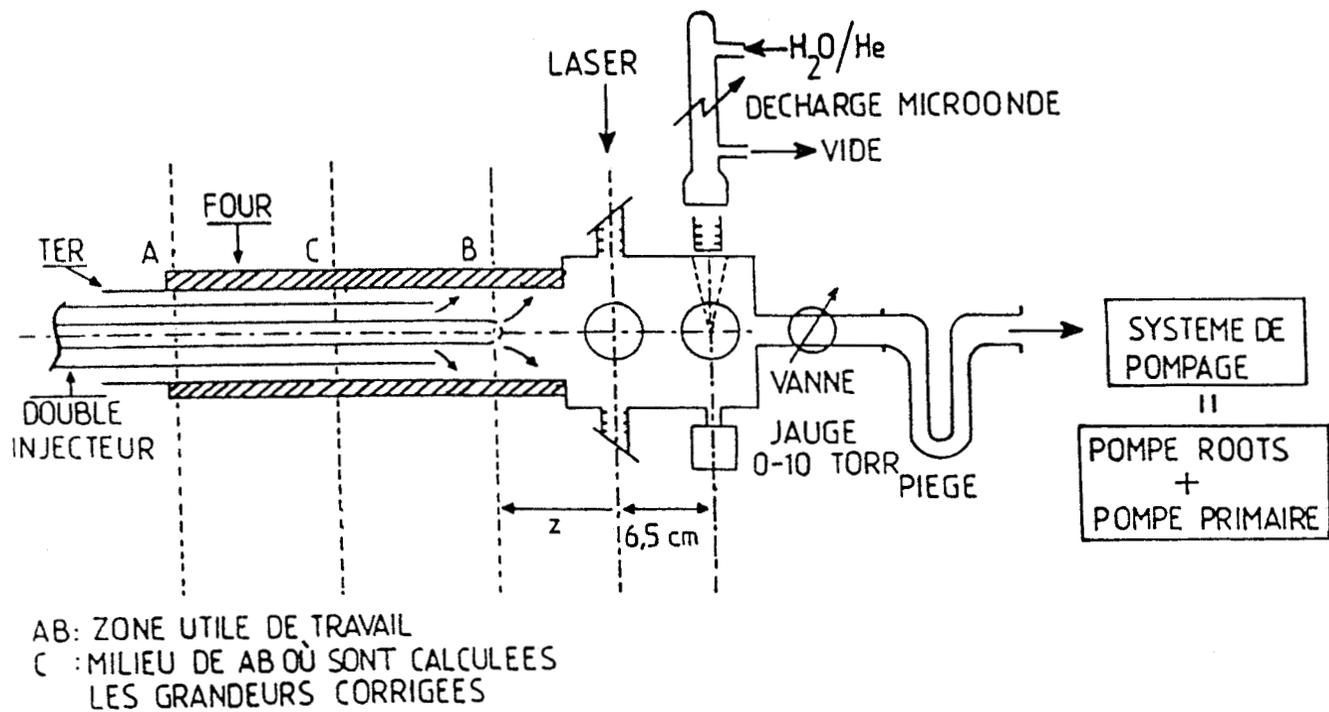


Figure 1 : Schéma synoptique du dispositif expérimental : le Tube à Ecoulement Rapide ; la lampe de fluorescence est située dans le plan vertical.

$$P_c = P_{mes} + \left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| \Delta z \quad (17)$$

avec $\left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| = 1,2 \times 10^{-6} \text{ v}$ déduite de l'expression théorique de la loi de Poiseuille et Δz allant de 20 à 30 cm (selon l'expérience).

Récemment, nous avons directement mesuré P_c dans nos conditions spécifiques en utilisant la méthode suivante : on a connecté une deuxième jauge de pression à l'extrémité d'un injecteur mobile, ce qui permet alors de déduire le gradient de pression à l'intérieur du TER par déplacement de cet injecteur. Le gradient de pression mesuré dans ces conditions (pour un TER de rayon $R = 1 \text{ cm}$) vaut :

$$\left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| = 0,87 \times 10^{-6} \text{ v} \quad (18)$$

Le même coefficient : $0,87 \times 10^{-6}$ a été mesuré pour toute une série de valeurs de P_{mes} dans la gamme 0,7-3 torr. Il est inférieur à celui calculé par l'expression théorique précédente. L'origine de ce désaccord n'a pu être expliqué. Toutefois l'ensemble des résultats présentés dans ce travail ont été obtenus en utilisant la formule théorique de Poiseuille, c'est à dire avec le coefficient $1,2 \times 10^{-6}$.

III.3 Calcul de la vitesse moyenne d'écoulement corrigée v_c

Dans le cadre de l'approximation de l'écoulement piston, on admet que la vitesse moyenne d'écoulement corrigée est une constante qui se calcule directement à partir du débit total et de la pression corrigée. Ceci revient à calculer l'ensemble des grandeurs nécessaires au calcul de k (pression totale, vitesse moyenne d'écoulement) en un point fixe, situé au milieu de la zone utile de travail. On a adopté les unités suivantes : débits en $\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$, vitesse d'écoulement en cm s^{-1} .

Soit Q le débit volumique total des espèces gazeuses (hélium et réactifs) dans le TER à la pression corrigée P_c et à la température T ; la vitesse d'écoulement corrigée v_c est donc donnée par :

$$v_c = \frac{Q}{S} \quad (19)$$

S : section droite du TER (cm^2)

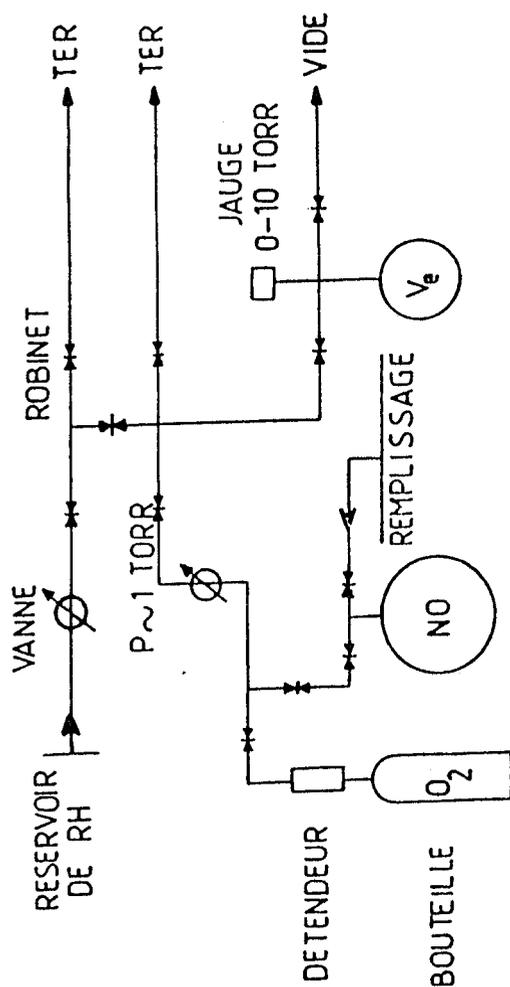


Figure 2 : Dispositif d'alimentation en hydrocarbure aromatique (RH) et en réactif (O₂ ou NO) ; circuit de mesure de leur débit par la méthode absolue ($\Delta P, \Delta t$) : V_e est le volume étalon.

Soit D_t la valeur correspondante de ce débit volumique ramené à la pression et la température standards : ($P_0 = 760$ torr, $T_0 = 273$ K), qu'on appellera débit STP. On a :

$$D_t = D_{\text{He}} + \sum_i D_i$$

D_{He} : débit d'hélium ($\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP)

D_i : débit de l'espèce i ($\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP)

On a alors :

$$Q = D_t \frac{P_0}{P_c} \frac{T}{T_0} \quad (20)$$

Soit :

$$v_c = D_t \frac{P_0}{P_c} \frac{T}{T_0} \frac{1}{S} \quad (\text{cm mn}^{-1}) \quad (21)$$

Comme on exprime la vitesse d'écoulement en cm s^{-1} l'expression (21) devient :

$$v_c = D_t \frac{P_0}{P_c} \frac{T}{T_0} \frac{1}{S} \frac{1}{60} \quad (\text{cm s}^{-1}) \quad (22)$$

III.4 Principe de mesure absolue des débits

Dans tous les cas, la mesure des débits des divers réactants (O_2 , hydrocarbures aromatiques, NO et NO_2) est effectuée par la méthode absolue de détente dans un volume connu V_e ; lorsqu'il s'agit, en outre, des espèces qui sont gazeuses dans les conditions normales (O_2 , NO, NO_2 , Cl_2 , F_2), un débitmètre massique est parfois intercalé dans le circuit pour contrôler la stabilité et l'ordre de grandeur du débit délivré (Fig. 3).

La méthode absolue consiste à mesurer au chronomètre le temps nécessaire pour que la pression augmente de $\Delta P = 1$ torr (valeur de ΔP choisie par convention) dans le volume étalon V_e . Plus précisément, le réactant de débit variable peut être envoyé soit dans le TER, soit dans le volume étalon V_e muni d'une jauge de pression absolue de gamme 0-10 torr (voir fig. 2). Pour ne pas modifier la pression en aval de la vanne (Hoke millimite) de réglage du débit lorsque le réactant est débité dans le TER et ainsi mesurer le débit réellement envoyé, la variation de pression ($\Delta P = 1$ torr) dans V_e est mesurée autour d'une même pression que celle régnant dans le TER.

Dans l'annexe (A), on montre que la mesure du débit en STP d'un réactant par cette méthode peut se ramener à la mesure d'un temps :

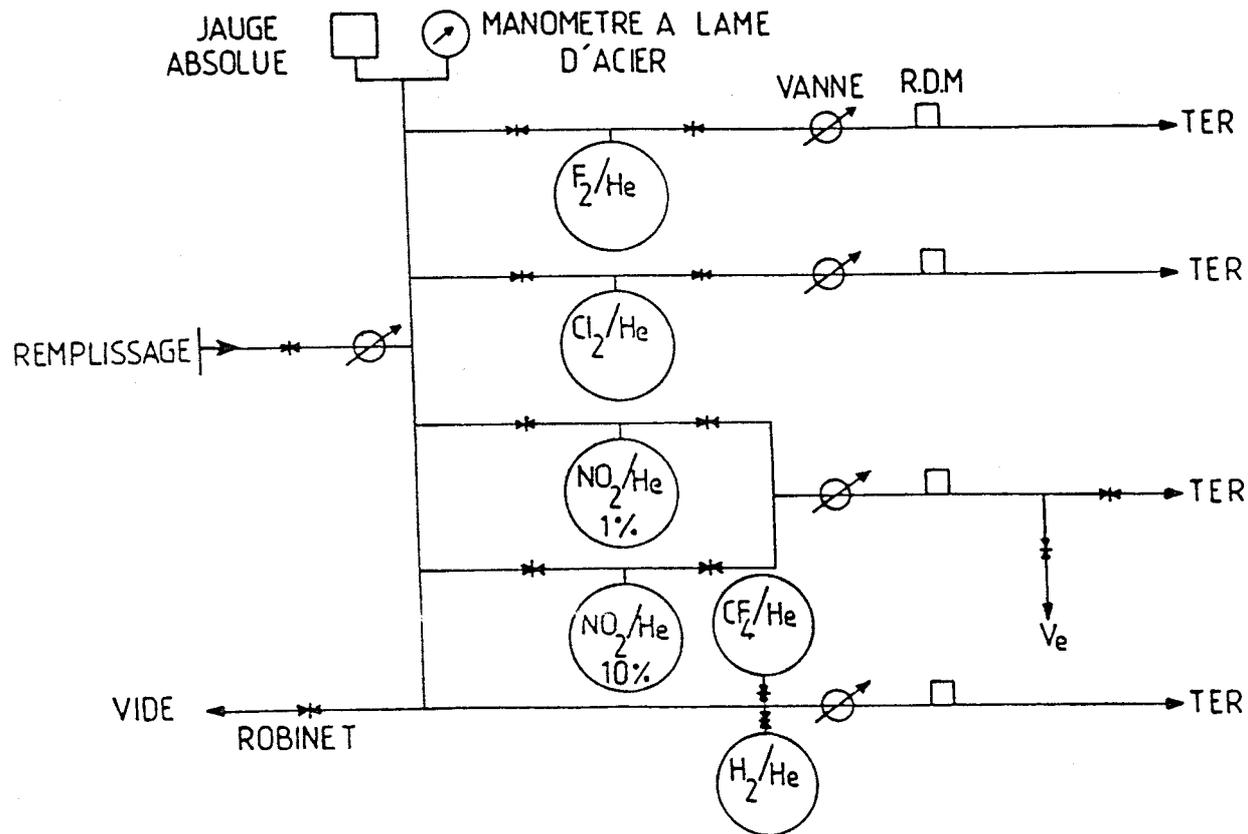


Figure 3 : Schéma du dispositif d'alimentation du Tube à Ecoulement Rapide en réactif ;
 RDM = Régulateur de Débit Massique ; v_e = Volume étalon utilisé pour la
 mesure absolue des débits. Plusieurs jauges absolues, (de gamme 0-10
 torr, 0-100 torr ou 0-1000 torr) peuvent être placées au choix selon la
 pression à établir ou à contrôler dans le ballon considéré.

$$D_x = \frac{D_o}{\Delta t'} \frac{T_o}{T} \quad (23)$$

D_o : constante caractéristique du dispositif expérimental (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mn}^{-1}$), déterminée par un étalonnage préalable (pour plus de détails voir annexe A)

$\Delta t'$: temps nécessaire pour une variation de pression $\Delta P = 1$ torr (en seconde)

T : désigne la température à l'intérieur de V_e (c-à-d à la température de la pièce)

III.5 Calcul des concentrations des réactifs stables

Les concentrations des espèces sont calculées à partir de leur fraction molaire et de la concentration totale à la pression corrigée P_c . Comme l'hélium est toujours très majoritaire dans le mélange (presque toujours supérieur à 99%), on peut confondre la concentration totale et la concentration d'hélium. D'après la loi des gaz parfaits on a :

$$[\text{He}] \approx \frac{P_c}{RT}$$

T : température du TER

R : constante des gaz parfaits

En pratique $[\text{He}] \approx 9,66 \times 10^{18} \frac{P_c}{T}$ (molec cm^{-3}). Avec P_c en torr et T en Kelvin

La concentration de l'espèce i est aussi liée à son débit D_i et au débit total D_t par :

$$[i] = \gamma \frac{D_i}{D_t} [\text{He}] \quad (24)$$

où γ représente le facteur de dilution de l'espèce i (toutes les espèces sont diluées dans l'hélium quand c'est nécessaire).

III.6 Etapes du protocole expérimental

Le protocole expérimental standard d'une expérience comprend les étapes suivantes :

i) On envoie dans le TER un débit d'hélium (D_{He}) connu à une pression mesurée, ce qui nous permet de calculer v_c au centre de la zone utile de travail.

ii) En l'absence du réactant B la variation Logarithmique de l'intensité relative de fluorescence de l'espèce labile A en fonction de la distance de réaction, permet d'abord le calcul de k_w° (s^{-1}), valeur de sa recombinaison à paroi :

$$k_w^{\circ} = -v_c \left(\frac{d(\text{Ln}[A])}{dz} \right)_{[B]=0} \quad (25)$$

iii) On envoie ensuite un débit connu donc une concentration connue de réactant B. Comme précédemment, le déplacement de l'injecteur permet le calcul de la pente de la droite $\text{Ln}[A] = f(z)$; on a ainsi :

$$(K + k_w^{\circ}) = -v_c \left(\frac{d(\text{Ln}[A])}{dz} \right)_{[B] \neq 0}$$

iiii) L'étape précédente est répétée pour toute une série de concentrations de B. La pente de la droite $(K + k_w^{\circ}) = f([B])$ fournit enfin la valeur de la constante de vitesse k recherchée par une procédure linéaire des moindres carrés :

$$k = \frac{d(K + k_w^{\circ})}{d[B]} \quad (26)$$

Ce calcul est effectué par le logiciel "GRAPHPAD". L'ordonnée à l'origine de cette même droite (k_w) donne la valeur de la constante de recombinaison à la paroi de l'espèce A en présence du réactant B. Généralement, on observe que $k_w^{\circ} < k_w$, ce qui est souvent l'indice de l'augmentation des réactions à la paroi en présence du réactant.

IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV.1 Tube à écoulement rapide et système d'injection

IV.1.a TER (fig. 1)

Le TER utilisé durant nos expériences est un tube en pyrex de 2 cm de diamètre intérieur : il est placé dans un four électrique de forme cylindrique (de 55 cm de longueur) qui permet d'atteindre une température de -900 K. Le profil de température est contrôlé à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel placé à l'intérieur du tube central du système de double injecteur qui sert aussi à asservir le circuit d'alimentation du four.

IV.1.b Système d'injection

Les atomes de fluor sont produits dans une canalisation latérale située en amont du TER, par passage d'un courant de F₂ ou CF₄, dilué dans l'hélium (à 5%) à travers une décharge microonde (2450 MHz, 0-200 W). Le tube de la décharge en pyrex contient un tube intérieur en Al₂O₃ pour limiter l'attaque du pyrex par les atomes de fluor au voisinage de la décharge (Hoffbauer 1985). Pour générer le chlore atomique, on utilise la réaction de transfert suivante (Clyne et al (1975)) :



Pour ce faire, on ajoute un léger excès de chlore moléculaire par rapport aux atomes de fluor, Cl₂ étant envoyé au début du TER pour les études cinétiques (fig. 3). Par l'intermédiaire d'un système de double injection, on introduit successivement l'hydrocarbure puis le réactant (O₂, NO, NO₂). Le radical de type benzyle (ou benzyle) est ainsi créé par la réaction d'arrachement :



puis consommé par le réactant (O₂, NO, NO₂). Avec le toluène (R' = C₆H₅, et R = C₆H₅CH₂) cette réaction de formation est très rapide : k = 6 x 10⁻¹¹ molec⁻¹cm³s⁻¹ (Bartels et al (1988)), ce qui nécessite une distance de -6 cm à v_c = 3000 cm s⁻¹ pour qu'elle soit totale.

La distance de réaction z est rendue variable grâce à un coulisage du double injecteur à l'intérieur du TER. L'ensemble des espèces est pompé par un système de deux pompes Leybold : une pompe de débit nominal 60 m³/h servant à faire le vide primaire dans une pompe Roots (150 m³/h). La pression du TER est réglée par une vanne et les produits sont piégés dans un piège à azote liquide avant d'atteindre le système de pompage (Fig. 1).

Pour suivre l'évolution de la concentration du radical R en fonction de la distance de réaction z, on distingue trois zones d'écoulement pour un TER de longueur l (fig. 4).

i) Zone A

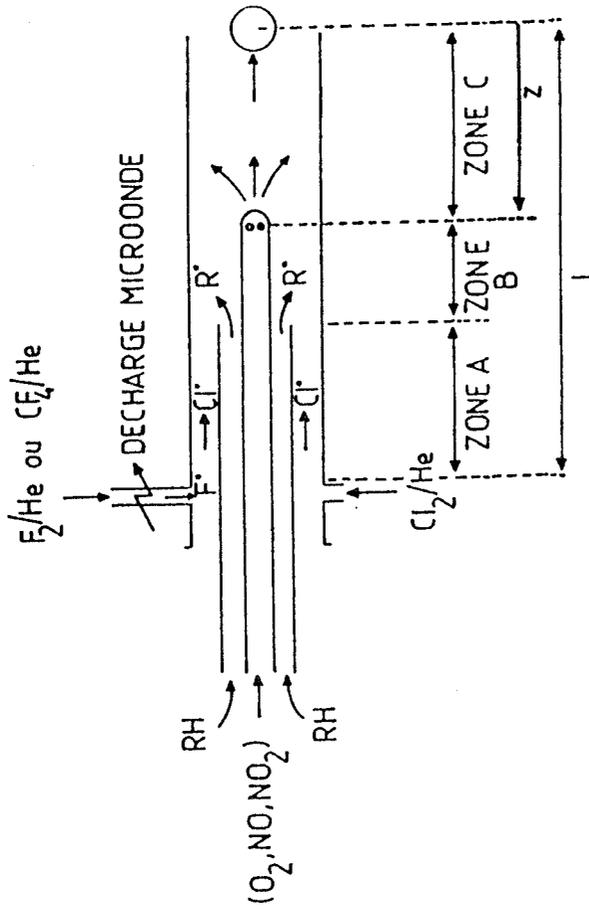
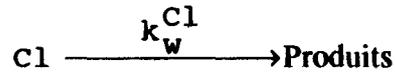


Figure 4 : Introduction et réactions des diverses espèces réactives dans le T.E.R ; la zone C, de longueur variable z , est celle de la réaction (radical + réactif) ; la zone B, de longueur environ 6 cm, est celle de la formation du radical ; la zone A, de longueur $\sim(l-z-6)$ est celle de l'écoulement des atomes Cl (ou F).

Cette zone de longueur $(1-z-6)$ correspond à l'écoulement des atomes de chlore en amont de la zone de mélange et au cours de laquelle ils subissent leur réaction de recombinaison à la paroi :



La constante de vitesse de recombinaison k_w^{Cl} est la somme de la constante de recombinaison sur la paroi interne du TER et la paroi externe du double injecteur.

La concentration initiale de chlore atomique est égale à celle du fluor arrivant au TER $[\text{Cl}]_0 = [\text{F}]_0$ donc on a :

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Cl}]_0} \right) = -k_w^{\text{Cl}} \left(\frac{1 - z - 6}{v_c} \right) \quad (27)$$

ii) Zone B

Dans cette zone (de longueur ~ 6 cm) le radical de type benzyle est formé par la réaction (b). Sa concentration est égale à celle du chlore atomique restant après sa recombinaison à la paroi sur une distance d'écoulement $(1-z-6)$.

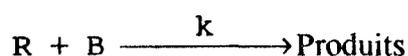
$$[\text{R}]_0 = [\text{Cl}]$$

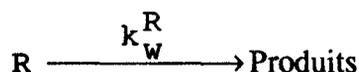
soit :
$$\text{Ln}[\text{R}]_0 = \text{Ln}[\text{Cl}]_0 - k_w^{\text{Cl}} \left(\frac{1 - z - 6}{v_c} \right) \quad (28)$$

ou encore :
$$\text{Ln}[\text{R}]_0 = \text{Ln}[\text{F}]_0 - k_w^{\text{Cl}} \left(\frac{1 - z - 6}{v_c} \right)$$

iii) Zone C

Cette zone de longueur z , est le siège de la consommation des radicaux R par recombinaison à la paroi interne du TER (k_w^{R}) et par réaction chimique avec le réactant B = (O₂, NO ou NO₂)





$$\text{Donc : } \frac{d[R]}{dt} = -(k[B] + k_w^R)[R] \quad (29)$$

en remplaçant $\ln[R]_0$ par son expression (28) on a :

$$\ln[R] = \ln[C1]_0 - k_w^{cl} \left(\frac{1 - \theta}{v_c} \right) - (k_w^R - k_w^{cl} + k[B]) \frac{z}{v_c} \quad (30)$$

Cette équation montre qu'en portant $\ln[R]$ en fonction de la distance de réaction z , on obtiendra une droite de pente :

$$K = - \left(\frac{k_w^R - k_w^{cl} + k[B]}{v_c} \right)$$

IV.2 Alimentation en gaz et produits chimiques

- NO_2 : Il est fourni par "l'air liquide" (98%) ; on oxyde les traces d'autres oxydes d'azote qu'il contient (NO , N_2O_3) avec la méthode classique suivante (Lee et al 1982) : NO_2 est extrait de la bouteille par condensation dans un réservoir à 77 K ; après réchauffement à $T = 200$ K (mélange acétone/azote liquide), on ajoute dans le réservoir de l'oxygène ultra pur sous une pression de quelques centaines de torr. Ce réservoir est ensuite laissé à température ambiante pendant environ 24 heures pour oxyder les traces de NO et N_2O_3 . Après dégazage de l'oxygène excédentaire à 77 K on constate la disparition de la couleur bleue caractéristique de N_2O_3 (à 77 K).

Pour les études cinétiques, le NO_2 est stocké dans 2 ballons de dix litres à l'abri de la lumière (pour éviter sa photolyse) ; habituellement deux concentrations suffisent : l'une à 10% dans l'hélium et l'autre à 1% (Fig. 3).

- NO : fourni par Alphagaz (N_2O) (99%) ; on élimine les traces de NO_2 qu'il contient par passage à travers un tube rempli de ($\text{Fe SO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$) suivi d'un autre rempli avec du charbon actif puis par un piège refroidi à -70°C (mélange d'acétone/azote liquide) (Cazier et al 1990). Il est stocké dans un ballon de dix litres.

- He : Il provient de "l'air liquide" (99,999%) et est envoyé, après détente, directement dans le TER à travers un régulateur de débit massique de gamme $0\text{-}2000 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP (ASM). On élimine les éventuelles traces d'impuretés (par exemple H_2O) par

passage dans un piège de tamis moléculaire à 77 K en amont du débitmètre (c-à-d sous une pression de quelques bar), puis un piège à 77 K en aval du débitmètre (sous basse pression).

- Le fluor (F_2) et le chlore Cl_2 : Cl_2 est fourni par Alphagaz dilué dans de l'hélium à 2% et le fluor par la même compagnie à 5%. Ils sont stockés dans des ballons de 10 litres pour les besoins des expériences.

- Le CF_4 (R14) (99,995%) est livré par Alphagaz. Il est stocké dans un ballon de 10 litres sans purification.

- O_2 (Alphagaz N45, 99,995%) est utilisé directement comme réactant ; son débit est varié par une vanne de réglage Edwards.

- les hydrocarbures aromatiques utilisés (Aldrich ou Prolabo) sont de qualité spectroscopique ou de la meilleure pureté disponible.

Le remplissage des ballons s'effectue de façon manométrique en utilisant l'une des jauges de pression capacitives de gammes 0-10 torr, 0-100 torr, 0-1000 torr ou un manomètre à la lame d'acier (Blondelle) de gamme 0-3 bars.

V. DISPOSITIF D'EXCITATION ET DE DETECTION DE LA FLUORESCENCE

Le TER est terminé par un ensemble de deux cellules de fluorescence usinées dans un même bloc en laiton et percées par deux axes optiques distants de 6,5 cm. En principe la première cellule sert à la détection du radical de type benzyle par Fluorescence Induite par Laser (FIL) et la deuxième à la détection du radical OH par fluorescence de résonance. Toutefois, la première cellule de fluorescence a aussi servi pour détecter, au cours d'une même expérience, alternativement soit un radical de type benzyle soit le radical OH par FIL. Ce dispositif est schématisé sur les figures 1 et 5.

V.A. Fluorescence induite par laser

V.A.1) Source d'excitation

Le laser utilisé est un laser pulsé Quantel du type Yag 481C cadencé à 10 Hz. Ce laser dit de pompe comporte un oscillateur et un amplificateur à deux étages ; il nous permet d'avoir un faisceau à 1064 nm (énergie d'environ 900 mJ par impulsion, largeur de l'impulsion 10 ns). Sa fréquence est doublée par un cristal doubleur KDP qui délivre une énergie moyenne par impulsion à cette longueur d'onde (532 nm) d'environ 300 mJ. Ce faisceau à 532 nm sert à pomper un autre laser à colorant Quantel TDL IV. Dans nos expériences les colorants utilisés sont la Rhodamine 590 (énergie maximale à 573 nm) ou la Rhodamine 575 (énergie maximale à 554 nm).

Pour nous permettre d'atteindre la longueur d'onde du radical benzyle ou de ses substitués (448-480 nm) nous avons choisi l'effet Raman stimulé pour effectuer un

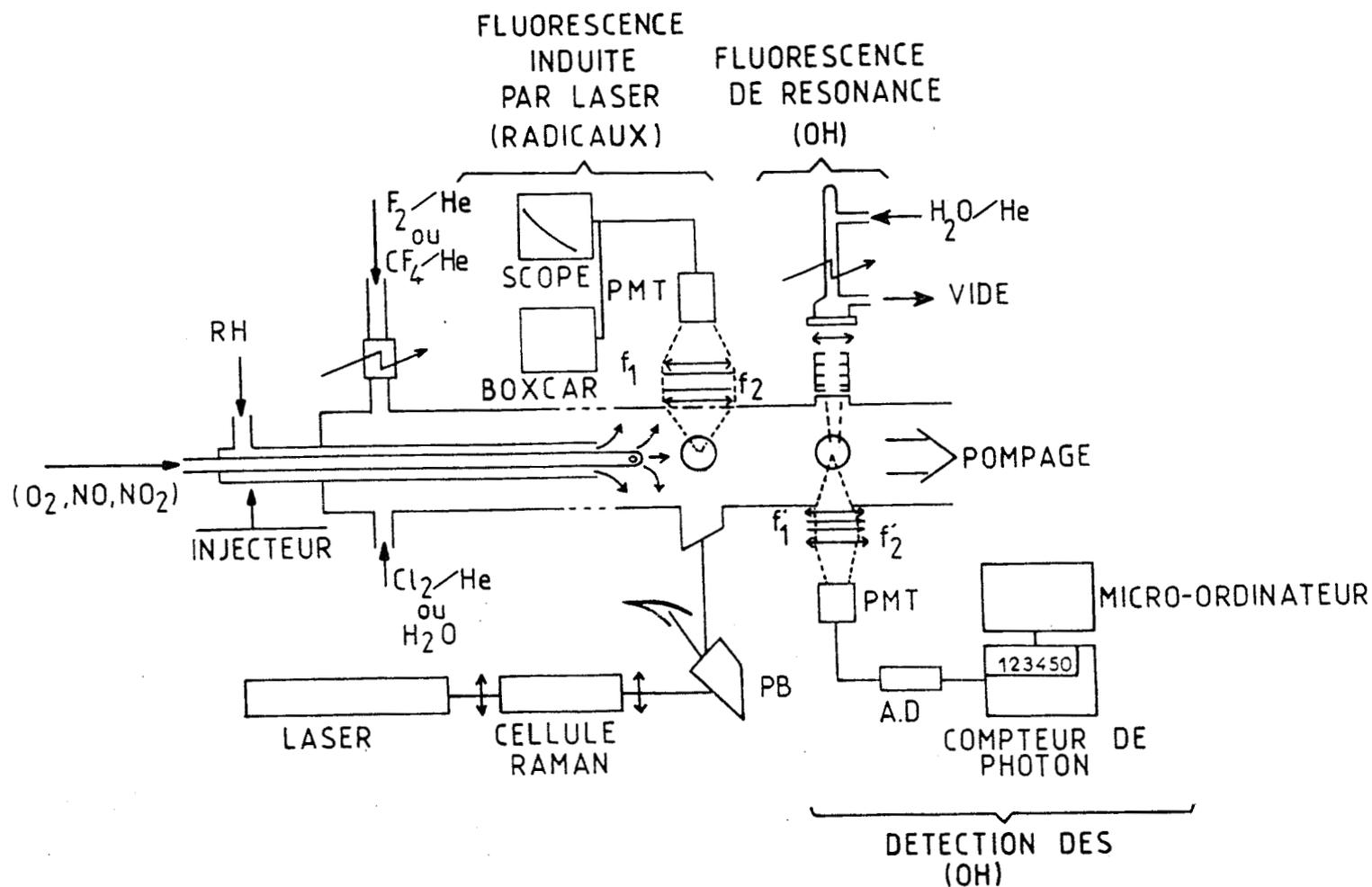


Figure 5 : Schéma de principe du dispositif de détection des radicaux (benzyle ou OH) par Fluorescence Induite par Laser et des radicaux OH par Fluorescence de Résonance. Par commodité, l'ensemble est représenté dans le même plan ; en fait, la lampe de fluorescence et le P.M de détection de la fluorescence laser sont verticaux tandis que le faisceau laser d'excitation et le P.M de comptage de photon sont horizontaux.

déplacement en fréquence. C'est une technique très simple quoique peu utilisée et dont le principe sera développé dans l'annexe B. Le faisceau servant à l'excitation est celui du 1^{er} Anti-Stokes, il traverse horizontalement la première cellule de fluorescence (Fig. 5).

V.A.2) Système de détection (Fig. 5)

La fluorescence du radical est focalisée sur la photocathode du photomultiplicateur (PM) par deux lentilles plan convexes ($f = 4$ cm) en Suprasil. La fluorescence est filtrée spatialement par un collimateur et spectralement par un filtre

interférentiel (Oriel, $\lambda = (500 \pm 20)$ nm ou $\lambda = (480 \pm 10)$ nm). Divers photomultiplicateurs Hamamatsu ont été utilisés, soit à fenêtre latérale (R 928, R 212) ou à fenêtre frontale (R 269, R 374). Le signal détecté par le PM est envoyé simultanément sur un oscilloscope (pour visualisation, $Z_e = 1$ M Ω) et sur la moyennneur boxcar ($Z_e = 50$ Ω)

V.A.2.a Boxcar (PAR 162/165)

Cet appareil se comporte comme une porte électronique de largeur réglable (Aperture Duration) qui s'ouvre à un instant précis après le signal de déclenchement (Aperture Delay). Le signal de déclenchement est assuré par une photodiode rapide (temps de montée - 1 ns) observant une réflexion du rayonnement vert (532 nm) du laser de pompe. L'intégration du signal de fluorescence faisant pendant la durée de l'ouverture de la porte nous permet ainsi de mesurer son intensité moyenne pendant l'intervalle de temps défini par "Aperture Duration".

Le temps d'ouverture de la porte a été choisi constant à 5 ns ; on choisit une valeur minimale du paramètre "Aperture Delay" (de 100 à 250 ns suivant le radical étudié) compatible d'une part avec l'élimination de la lumière parasite due à l'impulsion laser excitatrice et d'autre part avec la durée de vie de fluorescence du radical étudié. La visualisation du signal à l'oscilloscope permet d'ajuster au mieux l'ensemble des réglages du boxcar. La constante de temps du tiroir intégrateur (PAR 165) du boxcar est choisie égale à 1 ou 10 μ s selon le nombre de signaux de fluorescence à moyennner pour obtenir un rapport signal/bruit correct.

V.A.2.b l'oscilloscope : (Philips PM 3320)

C'est un oscilloscope numérique de fréquence d'échantillonnage 250 MHz, et de bande passante 200 MHz. Outre la visualisation du signal de fluorescence en temps réel, l'oscilloscope est utilisé pour mesurer la durée de vie des radicaux au moyen de son option "moyennage" associée à l'existence de deux curseurs mobiles. La courbe moyennée peut ensuite être transférée à un enregistreur $Y = f(t)$ de grande indépendance d'entrée (Sefram).

Lorsqu'on veut détecter les radicaux OH par FIL au cours d'une même expérience, on enlève le dispositif permettant d'effectuer le déplacement en fréquence par Raman stimulé. Le cristal doubleur KDP étant placé dès le départ à la sortie du faisceau du laser à colorant permet d'avoir en permanence le doublement de fréquence. Ce cristal est

adapté à la gamme spectrale émise par le laser à colorant. Ainsi avec la Rhodamine 590, on peut sélectionner la longueur d'onde ($\lambda = 282$ nm) d'absorption des OH ($\lambda = 282$ nm pour la bande $A^2\Sigma^+, v' = 1 \leftarrow X^2\Pi, v'' = 0$). Le filtre interférentiel centré à 500 nm est alors remplacé par un filtre interférentiel centré sur l'émission des OH (Oriel $\lambda = 309 \pm 10$ nm), afin d'observer le signal de fluorescence (bande $A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0$).

V.B Fluorescence de Résonance

V.B.1 Principe

Comme pour la détection des radicaux OH par FIL, la fluorescence de Résonance fournit un signal proportionnel à la concentration de OH dans le TER. Cependant, on utilise ici la radiation de résonance, c'est à dire que l'excitation et la fluorescence des radicaux OH concernent la même bande spectrale, à savoir la transition $A^2\Sigma^+, v' = 0 \leftrightarrow X^2\Pi, v'' = 0$. La source lumineuse est une lampe de résonance et la détection du signal fluorescent s'opère par la technique dite de comptage de photons.

V.B.2 Lampe de résonance

Il est bien connu qu'en faisant passer un courant d'hélium saturé en vapeur d'eau à travers une décharge microonde, on obtient l'émission du radical OH $A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0$ qui s'étend essentiellement de 306 à 310 nm. Ce faisceau lumineux est rendu faiblement convergent par une lentille ($f = 5$ cm) et soigneusement colimaté vers le centre de la deuxième cellule de fluorescence (Fig. 1 et 5).

V.B.3 Système de détection

La fluorescence des radicaux OH est collectée perpendiculairement à l'excitation par une lentille convergente de faible distance focale ($f = 5$ cm) puis focalisée sur la photocathode du PM (Hamamatsu R 585) après avoir été soigneusement collimatée et filtrée par le filtre interférentiel (Oriel $\lambda = 309 \pm 10$ nm).

Le signal issu du PM se constitue d'une suite d'impulsions de faible niveau (quelques mV) et très rapides (quelques ns) dont la fréquence moyenne est proportionnelle au signal lumineux donc à la fluorescence. Après passage à travers un amplificateur discriminateur (EGG n° 1182), ces impulsions sont transformées en signaux TTL qui peuvent alors être comptés par un compteur timer Ortec 996 interfacé à un microordinateur (Tandon AT, liaison RS 232). Un programme en Quick-basic assure la saisie et le traitement des données ; finalement ceci se traduit par un signal S (nombre de coups) observé en fonction de la concentration des radicaux OH dans le TER :

$$S = \alpha [\text{OH}] + S_0$$

où S_0 est le signal dû au bruit du PM et aux réflexions parasites à la paroi de la cellule de fluorescence ; pour donner un exemple : on a $S_0 = 30$ Hz et $S = 610$ Hz pour une concentration de OH d'environ 10^{11} molec cm^{-3} .

REFERENCES DU CHAPITRE II

- Cazier F. : Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, n° d'ordre : 556 (1990)
- Clyne M. A. A. and Appelman E. H. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75, 2072 (1975)
- Finlayson B. J. and Pitts J. N. : Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques, Ed. Willey-Intersciences, p.239 (1986)
- Hoffbauer M. A. and Hudgens J. W. : J. Phys. Chem., 89, 5152 (1985)
- Howard C. J. and Evenson K. M. : J. Chem. Phys., 61, 1943 (1974)
- Howard C. J. : J. Phys. Chem., 83, 3 (1979)
- Bartels M., Hoyermann K. and Edelbuttel-Einhaus : 22nd Symposium on Combustion (Seattle), p. 1041 (1988)
- Kaufman F. : "Progress in reaction Kinetics", Ed. Porter G., 1, 1 (1961)
- Kaufman F. : "Laser Studies of Atmospheric Reactions", J. Photochem., 17, 397 (1981)
- Kaufman F. : J. Phys. chem., 88, 4909 (1984)
- Keyser L. F. : J. Phys. Chem, 88, 4750 (1984)
- Langhaar H. C. : Am. Soc. Mech. Eng. Trans., 64, A55 (1942)
- Lédé J. et Villermaux J. : J. Chim. Phys., 74, 459 (1977)
- Lee Y. P., Stimpfle R. M., Perry R. A., Mucha J. A., Evenson K. M., Jennings D. A. and Howard C. J. : Int. J. Chem. Kinetics, 14, 711 (1982)
- Lugg G. A. : Anal. Chem., 40, 1072 (1968)
- Melville H. and Gowenlock B. G. : "Experimental Method in Gas Reactions", MacMillan&Co L.T.D., New York, St Marten's Press, Sec Ed, p.6 (1964)
- Ogren P. J. : J. Phys. Chem., 79, 1749 (1975)
- Padet J. : "Fluides en Ecoulement Methodes et Modèles", Ed. Masson, p.254 (1991)
- Poirier R. V. and Carr R. W. : J. phys. Chem., 75, 1593 (1971)
- Walker R.E. : Phys of Fluids, 4, 10, 1211 (1961)

CHAPITRE III

**DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES
SOMMAIRES SUR LA SPECTROSCOPIE
OPTIQUE DU RADICAL BENZYLE ET DE
QUELQUES UNS DE SES DERIVES
MONOSUBSTITUES. MESURE DE DUREE DE
VIE DE FLUORESCENCE**

I INTRODUCTION :

Avec le radical allyle C_3H_5 , le radical benzyle est souvent considéré comme le modèle des espèces radicalaires organiques conjuguées ; c'est la raison pour laquelle il a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales (par exemple : Johnson 1968, Leach 1972) ou théoriques (par exemple : Berthier 1963).

Les principales caractéristiques spectroscopiques du radical benzyle ont été fournies par la résonance paramagnétique électronique (RPE) pour l'état fondamental, et par l'analyse vibrationnelle des spectres de fluorescence ou d'absorption en ce qui concerne les états excités ; les méthodes employées pour la formation des radicaux benzyle ou de type benzyle sont diverses : irradiation UV, X ou γ , impact électronique ou décharge électrique...etc. Ces radicaux ainsi formés peuvent être identifiés par leur spectre d'absorption, leur spectre d'émission et leur durée de vie de fluorescence.

Ce chapitre comprend deux parties :

- une première partie consacrée à une étude bibliographique non exhaustive concernant les données spectroscopiques du radical benzyle et de ses dérivés monosubstitués. Cette étude s'est avérée nécessaire afin d'identifier de manière univoque les radicaux de type benzyle étudiés dans ce travail.

- une deuxième partie présente les résultats des mesures (issus de ce travail) de durée de vie de fluorescence de certains radicaux de type benzyle.

II ABSORPTION ET DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE : *étude bibliographique*

II.1 Absorption des radicaux benzyle ou de type benzyle dans l'ultra-violet :

Les bandes d'absorption du radical benzyle dans l'ultra-violet ($\lambda < 400 \text{ nm}$) ont été observées d'abord en phase solide (à 77 K) par Porter et al dès 1955, puis en phase gazeuse par le même auteur en 1964 (bandes UV et visible). La bande d'absorption située dans l'ultra-violet présente deux maximaux aux environs de 310 nm et de 260 nm. Les bandes d'absorption du radical benzyle en phase solide montrent en général un léger déplacement vers le rouge par rapport à celles de la phase gaz ; ce déplacement, qui est de l'ordre de 340 cm^{-1} (Leach 1964), est attribué à un effet de solvant.

Les radicaux de type benzyle (c-à-d portant un substituant sur le cycle benzénique) ont dans l'ensemble un spectre d'absorption très voisin de celui du radical benzyle. Par ailleurs, Lloyd et al (1974) ont montré, par RPE, que par exemple la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor perturbe très peu la structure

Tableau I : Comparaison des déplacement spectraux $\Delta\nu$ (cm^{-1}) des bandes (0,0) des radicaux méthylbenzyle par rapport à celles du radical benzyle ; observations expérimentales et calculs théoriques (Berthier et al 1964).

Radical	Bande visible			Bandes ultra-violettes			
	calculé	$\Delta\nu$ expérimental		calculé	$\Delta\nu$ expérimental		
		(1)	(2)		(2)	(3)	(4)
o-méthylbenzyle	450	1000	590	680	650	470	420
m-méthylbenzyle	350	860	540	680	---	---	420
p-méthylbenzyle	130	630	230	210	650	430	420

(1) spectre d'émission obtenu en phase gazeuse par Bindley (1962a) ; la bande (0,0) visible du radical est située à 22324 cm^{-1} .

(2) spectre d'absorption obtenu en milieu rigide par Leach (1961) ; les bandes (0,0) du radical benzyle sont situées à 21630 cm^{-1} (région du visible) et à 31520 cm^{-1} (région ultra-violette).

(3) la bande (0,0) d'absorption du radical benzyle dans la région ultra-violette est située à 31470 cm^{-1} (Bindley 1962b).

(4) d'après Porter (1958) ; la bande (0,0) d'absorption du radical benzyle est située à 31380 cm^{-1} .

du radical benzyle. Cependant l'ensemble des bandes (0,0) d'absorption des radicaux de type benzyle accuse un déplacement vers le rouge (Bindley 1962a, Leach 1961) par rapport à celles du radical benzyle. En ce qui concerne la substitution par un groupement méthyle, cet effet bathochrome a été calculé théoriquement par Berthier et al (1964). Dans cette bande ultra-violette, contrairement aux prévisions théoriques, le déplacement bathochrome observé semble être indépendant de la position du substituant (voir tableau I).

Dans les figures 1 et 2 on a reproduit les spectres d'excitation des radicaux méta et o-méthylbenzyle obtenus par Tanaka et al (1980) en matrice d'éthanol à 77 K.

1.2 Absorption des radicaux benzyle ou de type benzyle dans le visible:

Le radical benzyle, dans cette région spectrale, présente une faible bande d'absorption située à environ 450 nm. Un spectre sous haute résolution de cette bande, observé par Fukushima (1990) pour le radical benzyle, est reproduit sur la figure 4 ; le pic le plus intense de cette bande en phase gazeuse est situé à ~447.72 nm.

Les spectres d'excitation de la fluorescence en phase gazeuse pour les radicaux : ortho, méta et p-méthylbenzyle ; ortho, méta et p-fluorobenzyle ont été mesurés par Thrush et al (1986) ; leur analyse vibrationnelle est reprise dans les tableaux II et III. Pour le radical benzyle, ses longueurs d'onde d'absorption établies par Porter et al (1964) sont reproduites dans le tableau IV. L'effet bathochrome dû à la substitution est également observé dans cette région du visible. Au contraire de la région ultra-violette, dans la région du visible la position du substituant (méta, ortho ou para) y contribue. Le déplacement observé pour les radicaux méthylbenzyle est dans l'ordre suivant (voir tableau I) : o-méthylbenzyle > m-méthylbenzyle >> p-méthylbenzyle.

Les radicaux fluorobenzyle ont un spectre d'excitation en phase gazeuse caractérisé par un plus fort coefficient d'absorption (Thrush 1986). Dans les figures 1 à 4 on a reproduit des spectres d'excitation du radical benzyle et des radicaux de type benzyle.

III.3 Durée de vie de fluorescence:

Les durées de vie de fluorescence (τ_f) du radical benzyle et des radicaux de type benzyle ont été mesurées en phase solide (par exemple Tanaka 1975) et en phase gazeuse (par exemple : Thrush 1982, 1986). L'ordre de grandeur de (τ_f) est de ~1 μ s. Il apparaît que les durées de vie de fluorescence mesurées en phase solide sont beaucoup plus longues qu'en phase gazeuse (pour les radicaux benzyle, méta et p-méthylbenzyle) ; par exemple pour le radical benzyle, la durée de vie de fluorescence

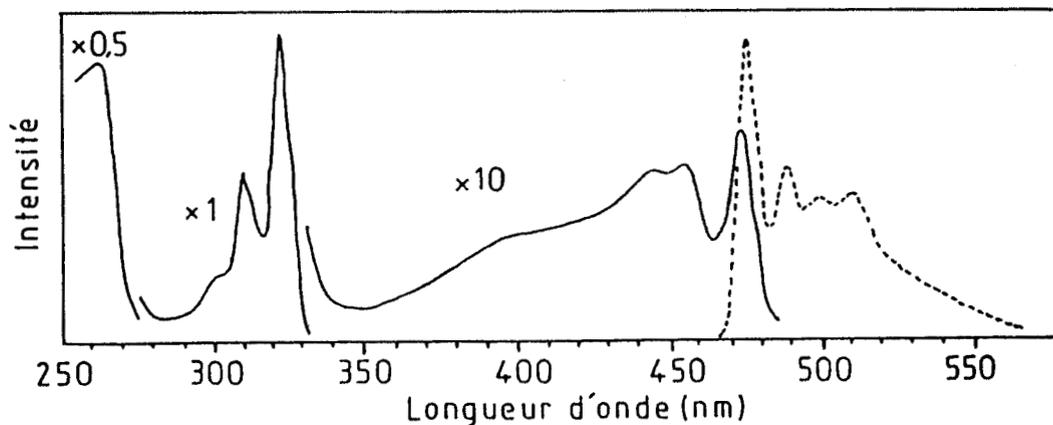


Figure 1 : Spectre d'excitation de la fluorescence (trait continu) et spectre de fluorescence (trait en pointillé) du radical m-méthylbenzyle en matrice d'éthanol à 77 K. Le spectre de fluorescence correspond à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excit}} = 318$ nm (d'après Tanaka 1980).

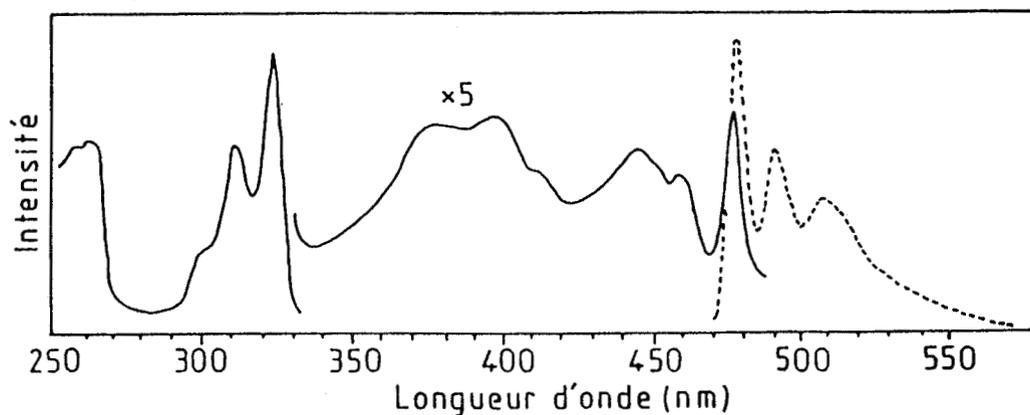


Figure 2 : Spectre d'excitation de la fluorescence (trait continu) et spectre de fluorescence (trait en pointillé) du radical o-méthylbenzyle en matrice d'éthanol à 77 K. Le spectre de fluorescence correspond à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excit}} = 318$ nm (d'après Tanaka 1980).

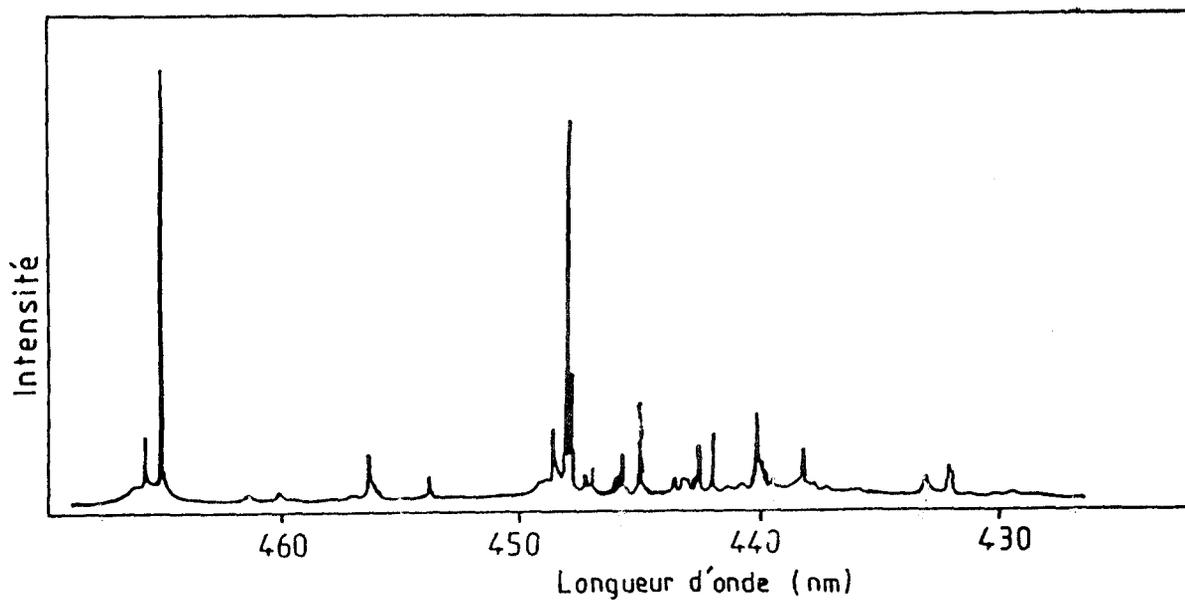


Figure 3 : Spectre d'excitation de la fluorescence du radical p-fluorobenzyle dans la région du visible (d'après Fukushima 1990).

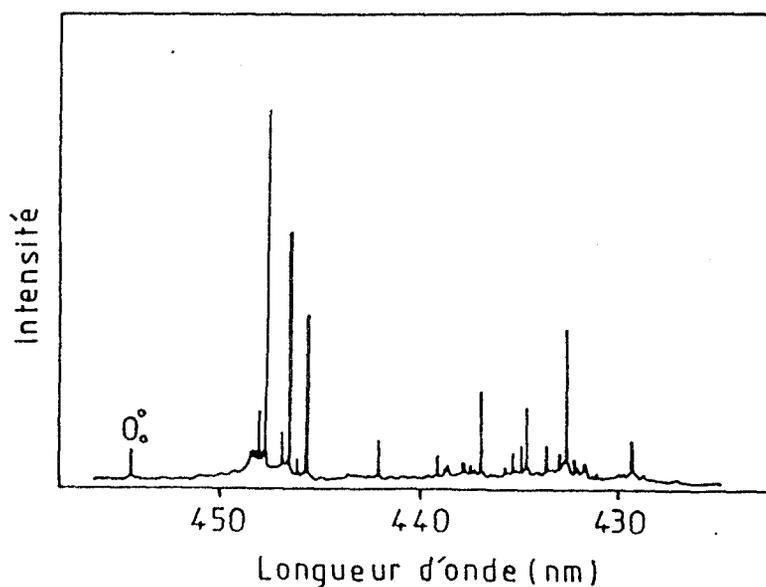


Figure 4 : Spectre d'excitation de la fluorescence du radical benzyle dans la région du visible (d'après Fukushima 1990).

mesurée en phase gazeuse est de l'ordre de 800 ns (Thrush 1982), tandis que celle correspondante à la phase solide est de l'ordre de 1,44 μ s (Albrecht 1974).

Dans les tableaux II, III et IV on a rassemblé les durées de vie de fluorescence de quelques radicaux en phase gazeuse (Thrush 1982, 1986) ; et dans le tableau V celles correspondant à la phase solide.

Thrush et al (1986, 1982) ont étudié la durée de vie de fluorescence des radicaux substitués du radical benzyle en fonction de la pression : leur étude montre que la durée de vie de fluorescence diminue en fonction de la pression.

III/ MESURE DE LA DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE BENZYLE :

III.1 Introduction:

Les mesures des durées de vie de fluorescence des quelques radicaux de type benzyle présentées dans ce travail, ont eu pour objectif de s'assurer de l'identité du radical étudié ; concernant ce dernier point, on a également vérifié que les longueurs d'excitation les plus intenses de chaque radical coïncidaient bien avec celles données par Thrush et al (1986).

III.2 Mode opératoire:

Le radical de type benzyle étant formé par la procédure décrite dans le chapitre II, on l'excite dans la bande (0,0) dont la longueur d'onde est tirée de l'étude de Thrush et al (1986).

La fluorescence résolue dans le temps est observée dans la gamme spectrale (480 ± 10) nm à travers un filtre interférentiel Oriol ; elle est visualisée sur l'écran de l'oscilloscope numérique et mise en mémoire afin de pouvoir calculer la durée de vie de fluorescence (τ_f). Ce calcul est réalisé à l'aide de la fonction moyennage de l'oscilloscope associé à l'existence de deux curseurs mobiles. Le principe de la mesure d'une durée de vie de fluorescence (τ_f) comprend les étapes suivantes :

i/ L'option moyennage de l'oscilloscope permet d'acquérir jusqu'à 64 courbes de déclin du signal de fluorescence et d'en faire la moyenne afin d'améliorer le rapport (Signal/bruit). On obtient ainsi une courbe $V(\text{volt}) = f(t)$ qui est en principe de la forme :

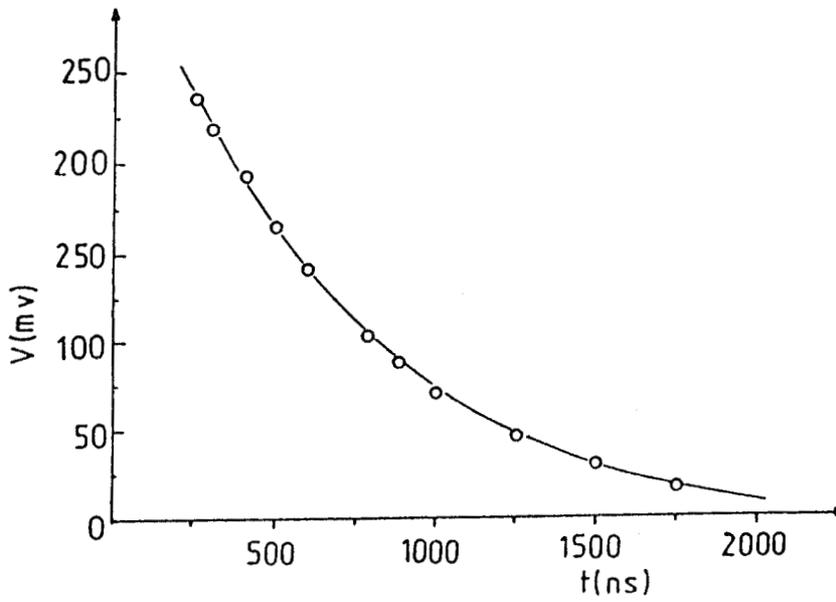


Figure 5 : Décroissance exponentielle de la fluorescence du radical *m*-fluorobenzyle en fonction du temps après l'impulsion laser excitatrice (temps en ns).
($\lambda_{\text{excit}} = 460,4 \text{ nm}$; $P = 1 \text{ torr}$).

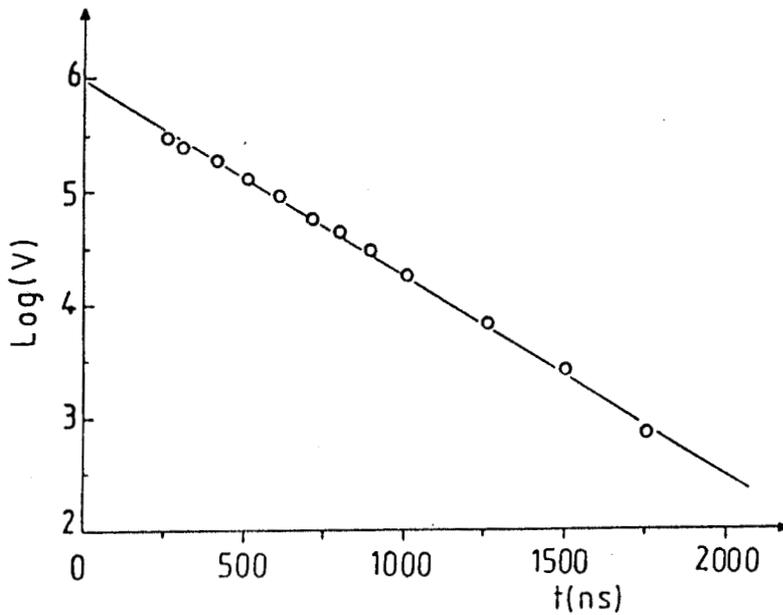


Figure 6 : Variation de $\text{Ln}(V)$ en fonction du temps, dans les mêmes conditions que celles de la figure 5.

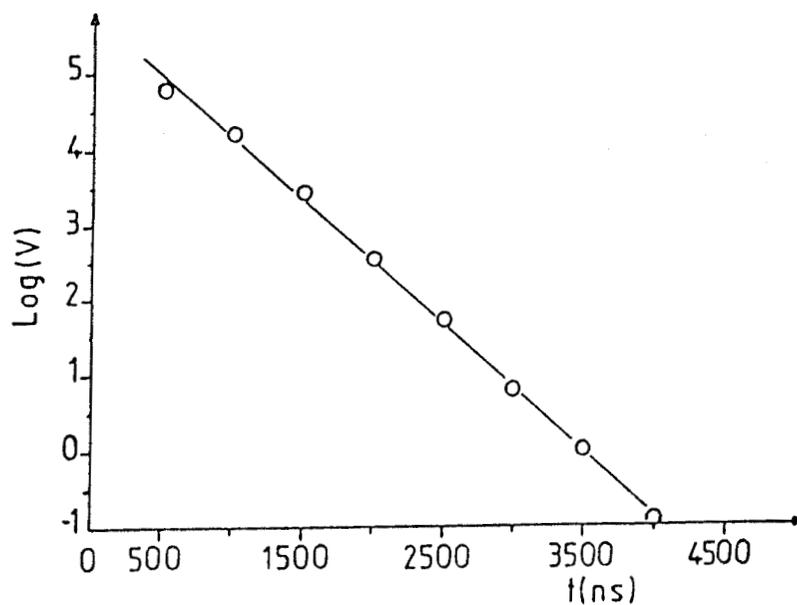


Figure 7 : Variation de $\text{Ln}(V)$ en fonction du temps pour le radical p-fluorobenzyle dans les conditions suivantes : $\lambda_{\text{excit}} = 464,5 \text{ nm}$; $P=1 \text{ torr}$

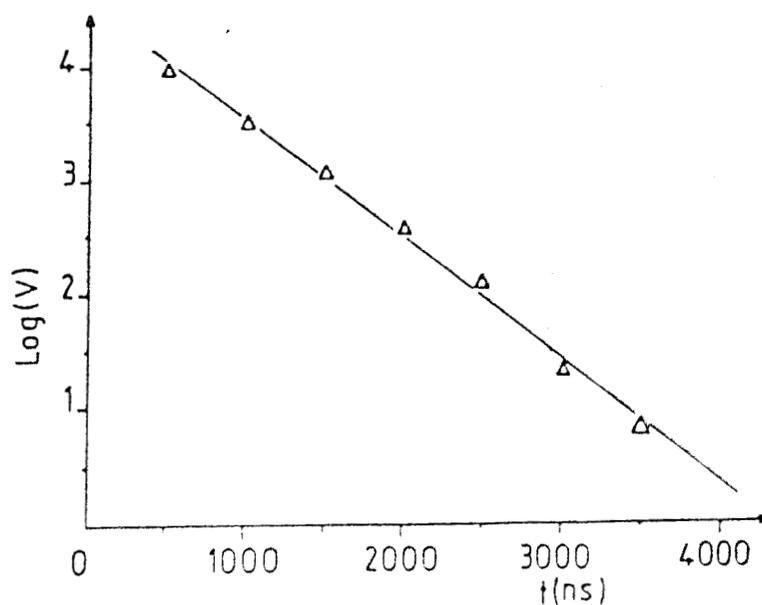


Figure 8 : Variation de $\text{Ln}(V)$ en fonction du temps pour le radical o-méthylbenzyle dans les conditions suivantes : $\lambda_{\text{excit}} = 468,3 \text{ nm}$; $P=1 \text{ torr}$.

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

ii/ On place par la suite deux curseurs mobiles aux instants t_1 et t_2 de la courbe précédente ; un logiciel de l'oscilloscope affiche la différence de tension $\Delta V' = V(\text{Volts})$ entre deux points de la courbe aux instants t_1 et t_2 . En choisissant t_2 suffisamment grand de telle manière que V soit égale à ~ 0 à cet instant (en pratique $t_2 = 5 \mu\text{s}$ pour une valeur de $\tau_f < 1 \mu\text{s}$) et t_1 variable, on peut aisément en déduire τ_f en traçant la courbe $\text{Ln}(V) = f(t_1)$. Un exemple de telle courbe est donné sur la figure 6 pour le radical *m*-fluorobenzyle ; dans les figures 7, et 8 on présente les droites $\text{Ln}(V) = f(t_1)$ correspondant aux radicaux suivant : *p*-fluorobenzyle et *o*-méthylbenzyle.

III.3 Résultats et conclusion:

Les résultats de nos mesures sont groupés dans le tableau VI ; les valeurs de τ_f obtenues dans ce travail des radicaux méta et *p*-fluorobenzyle sont comparables à celles mesurées par Thrush et al (1986), sauf en ce qui concerne l'*o*-méthylbenzyle pour lequel on a trouvé une valeur plus élevée. Toutefois elle reste comprise dans l'intervalle d'erreurs expérimentales

Tableau II : Longueurs d'onde d'excitation de la fluorescence des radicaux fluorobenzyle et leurs durées de vie de fluorescence en phase gazeuse (Thrush 1986)

Radical	Longueurs d'onde d'excitation λ (nm)	Durée de vie de fluorescence τ_f (ns) extrapolée à P= 0 torr
o-fluorobenzyle	475,2	420 \pm 20
	456,12	1220 \pm 40
	448,22	938 \pm 20
	445,93	874 \pm 10
	441,93	831 \pm 10
	435,82	754 \pm 10
m-fluorobenzyle	477,32	396 \pm 15
	472,03	445 \pm 15
	461,02	596 \pm 15
	451,132	301 \pm 10
	445,93	261 \pm 45
p-fluorobenzyle	474,54	460 \pm 5
	464,53	532 \pm 5
	447,62	432 \pm 5
	440,12	314 \pm 5
	432,13	286 \pm 5
	429,42	273 \pm 5

Tableau III : longueurs d'onde d'excitation de la fluorescence des radicaux méthylbenzyle et leurs durées de vie de fluorescence en phase gazeuse (Thrush 1986)

Radical	Longueurs d'onde d'excitation λ (nm)	durée de vie de fluorescence τ_f (ns) extrapolée à P= 0 torr
o-méthylbenzyle	179,66	836 \pm 20
	471,2	738 \pm 20
	469,85	791 \pm 20
	468,42	806 \pm 60
	458,19	741 \pm 40
	456,14	-----
	452,69	757 \pm 40
	450,63	-----
	446,54	-----
	442,2	-----
m-méthylbenzyle	476,92	non mesurable
	467,18	390 \pm 20
	465,7	430 \pm 50
	461,08	420 \pm 70
p-méthylbenzyle	460,74	non mesurable
	454,13	874 \pm 80

Tableau IV : Longueurs d'onde d'absorption du radical benzyle (Porter, 1964) et durées de vie de fluorescence correspondantes en phase gazeuse (Thrush 1982)

Longueurs d'onde d'excitation λ (nm)	Durée de vie de fluorescence τ_f (ns) extrapolée à P= 0 torr
454,38 bande (0,0)	-----
450,69	-----
450,216	-----
449,201	-----
447,935	-----
447,725 la bande la plus intense	879
446,506	890
445,504	884

Tableau V : Durée de vie de fluorescence τ_f (ns) des radicaux benzyle et de type benzyle en phase solide (excitation dans la bande ultra-violette)

Radical	Nature de la matrice (T=77 K)	τ_f (ns)	Référence
Benzyle	E.P.A	1280	Tanaka (1975)
	3-méthylpentane	1440	Albrecht (1974)
p-Méthylbenzyle	E.P.A	1210	Tanaka (1975)
	3-méthylpentane	1190	Albrecht (1974)
o-Méthylbenzyle	E.P.A	790	Tanaka (1975)
	3-méthylpentane	870	Albrecht(1974)
m-Méthylbenzyle	E.P.A	750	Tanaka (1975)
	3-méthylpentane	790	Albrecht (1974)

Tableau VI : Résultats de nos mesures de la durée de vie de fluorescence : τ_f et leurs longueurs d'onde d'excitation correspondantes λ (nm).

Radical	λ_{excit} (nm)	τ_f (ns)
p-fluorobenzyle	464,5	600 \pm 60
m-fluorobenzyle	460,4	580 \pm 58
o-méthylbenzyle	468,3	938 \pm 94

REFERENCES DU CHAPITRE III

- Albrecht A. C., Friedrich D. M. and Bromberg A. : J. Chem. Phys., 6, 353 (1974)
- Berthier G. et Baudet J. : J. Chim. Phys., 60, 1161 (1963)
- Berthier G. et Baudet J. : J. Chim. Phys., 61, 1598 (1964)
- Bindley T. F., Watt A. T. et Walker S. : Trans. Faraday. Soc., 58, 849 (1962a)
- Bindley T. F., Watt A. T. et Walker S. : J. Chem. Soc., p. 4327 (1962b)
- Fukushima M. and Obi K. : J. Chem. Phys., 93, 8488 (1990)
- Johnson P. M. and Albrecht A. C. : J. Chem. Phys., 48, 851 (1968)
- Leach S. et Grajcar L. : C. R. Acad. Sc. (Paris), 252, 1014 (1961)
- Leach S. et Grajcar L. : J. Chim. Phys., 61, 1523 (1964)
- Leach S. and Cossart-Magos C. : J. Chem. Phys., 56, 1534 (1972)
- Llyod R. V. and Wood D. E. : J. Am. Chem. Soc., 96, 659 (1974)
- Porter G. and Wright F. J. : Trans. Faraday. Soc., 51, 1469 (1955)
- Porter G. et Strachan E. : Trans. Faraday Soc., 54, 1595 (1958)
- Porter G. and Ward B. : J. Chim. Phys., 61, 1517 (1964)
- Tanaka I. and Okamura T. : J. Phys. Chem., 79, 25, 2728 (1975)
- Tanaka I., Okamura T., Hiratsuka H. and Tanizaki Y. : J. Phys. Chem., 84, 285 (1980).
- Thrush B. A., Okamura T. and Charlton T. R. : Chem. Phys. letters, 88, 369 (1982).
- Thrush B. A. and Charlton T. R. : Chem. Phys. Letters, 125, 547 (1986).

CHAPITRE IV

**RESULTATS CINETIQUES :
CONSTANTES DE VITESSE DE REACTION
DU RADICAL BENZYLE ET DE QUELQUES
RADICAUX DE TYPE BENZYLE
AVEC O₂, NO, NO₂**

A INTRODUCTION :

Ainsi que nous l'avons mentionné au chapitre I, le radical benzyle est une espèce radicalaire intervenant dans l'oxydation du toluène ; il apparaît également dans les mécanismes de pyrolyse ou de combustion du toluène (par exemple Robaugh 1986 ; Litzinger 1986).

Contrairement aux nombreuses études spectroscopiques, il y a relativement peu d'études cinétiques consacrées à la réactivité du radical benzyle, quel que soit le domaine de température considéré. Il est bien clair que les constantes de vitesse de réaction du radical benzyle avec des molécules telles que O_2 , NO ou NO_2 , voire des atomes ou de radicaux tels que O, OH, H ...etc sont des données indispensables pour les modélistes, tant en chimie atmosphérique qu'en combustion.

A notre connaissance, du moins pour ce qui est des constantes de vitesse en phase gazeuse, les seuls travaux cinétiques concernant le radical benzyle ou ses dérivés monosubstitués, ont été réalisés par les trois équipes suivantes : Ebata et al (1981) , Nelson et al (1982) et plus récemment par Bartels et al (1988).

Passons d'abord en revue ces trois références :

i) Ebata et al ont étudié les réactions du radical benzyle et des radicaux de type benzyle : o-méthylbenzyle et p-méthylbenzyle avec l'oxygène et le monoxyde d'azote ; ces études ont été effectuées en fonction de la pression (Azote jusqu'à 200 torr), à la température ambiante (298 K), par la technique de Photolyse par Eclair/Absorption.

ii) Les travaux de Nelson et al ont concerné seulement les réactions du radical benzyle avec l'oxygène et le chlore moléculaire ; cependant, ces réactions ont été à la fois étudiées en fonction de la température (295 - 372 K) et de la pression (N_2 : de 3 à 15 torr) par la technique de Photolyse par Laser/FIL.

iii) Enfin, Bartels et al avec la technique du T.E.R et décharge microonde associée à la spectrométrie de masse, ont mesuré les constantes de vitesse de réaction du radical benzyle avec H, O et O_2 à environ 1 torr ; en ce qui concerne ce dernier réactif, ils n'ont pu donner qu'une limite supérieure de sa constante de vitesse à la température ambiante.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble de nos mesures de constantes de vitesse avec trois réactifs : O_2 , NO et NO_2 pour les radicaux suivants : méta et p-fluorobenzyle, ortho et m-méthylbenzyle et le radical benzyle. L'ensemble des constantes de vitesse a été mesuré à température ambiante, sous basse pression d'hélium (quelques torr).

Les radicaux de type benzyle substitués par un atome de fluor n'ont pas d'intérêt atmosphérique intrinsèque puisqu'ils n'existent pas au sein de notre environnement ; cependant nous avons choisi d'étudier deux de ces radicaux pour les raisons suivantes :

a) A concentration égale, le signal de fluorescence des radicaux monofluorobenzyle est plus intense que celui du radical benzyle et que ceux des méthylbenzyle, ce qui rend leur détection beaucoup plus facile.

b) Par rapport au radical benzyle, leur spectre d'excitation de la fluorescence présente un décalage vers le rouge ; ceci nous convenait particulièrement pour la raison technique explicitée ci-après : notre système laser actuel, en principe, ne permet pas d'utiliser des colorants dont les longueurs d'onde d'émission sont inférieures à celles de la Rhodamine 590 ; en pratique, après passage à la radiation 1^{ère} Anti-Stokes, ceci limite aux longueurs d'onde supérieures à environ 455 nm notre plage accessible de longueurs d'ondes (c-à-d celles pour lesquelles il y a suffisamment d'énergie pour enclencher l'effet Raman Stimulé) ; par voie de conséquence, il est très difficile d'exciter le radical benzyle puisque la bande d'absorption la plus intense se situe à $\lambda = 447,72$ nm (la bande (0,0) est située à 454,38 nm) (Porter et al 1964) ; au contraire, les spectres d'excitation de la fluorescence des radicaux fluorobenzyles présentent plusieurs bandes d'intensité convenable à $\lambda > 455$ nm.

c) Enfin l'étude des réactions de ces radicaux (fluorobenzyle) nous a permis de bien maîtriser la technique expérimentale (production et détection des radicaux de type benzyle) et d'optimiser notre dispositif en vue d'étudier d'autres radicaux tels que les radicaux méthylbenzyle et le radical benzyle lui même.

B CONDITIONS EXPERIMENTALES PARTICULIERES :

Les procédures générales de formation des radicaux de type benzyle ont déjà été détaillées dans le chapitre II (paragraphe IV) ; nous nous restreindrons donc dans ce paragraphe aux conditions expérimentales particulières.

Pour limiter les recombinaisons à la paroi des atomes de fluor, de chlore et des radicaux de type benzyle, on a utilisé deux revêtements distincts : un revêtement de Cire Halocarbonée (Halocarbon Corp Wax n° 15-00) ou un lavage à HF (solution à 5%) à la fois de la surface interne du T.E.R et de la surface externe du double injecteur. Les ordres de grandeur des concentrations des différentes espèces moléculaires utilisées au cours de nos expériences sont les suivants :

$$[\text{He}] = 2,8 \text{ à } 9,6 \times 10^{16} \text{ molec cm}^{-3}$$

$$[\text{F}_2] = 2 \times 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$$

$$[\text{Cl}_2] = 10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$$

$$[\text{RH}] = 10^{14} \text{ molec cm}^{-3}$$

La concentration en radicaux de type benzyle, produits dans le T.E.R, a été estimée à partir de celle des atomes de fluor sur la base des considérations suivantes :

1) Selon Keyser et al (1988), le rendement de la décharge microonde dans un mélange F_2/He n'atteint pas 100%; dans leur étude ils l'estiment à 50%.

2) Les réactions $(\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl})$ et $(\text{Cl} + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{HCl})$ sont considérées comme totales

3) Les constantes de recombinaisons des espèces atomiques F et Cl sur une paroi revêtue de Cire Halocarbonée sont négligées. D'après Mellouki et al (1989) elles sont inférieures à 10 s^{-1} .

En conséquence, on peut estimer la concentration du radical benzyle ou de type benzyle à environ $10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$.

Les longueurs d'ondes utilisées pour l'excitation des divers radicaux étudiés sont rassemblées dans le tableau I.

C RESULTATS CINETIQUES DETAILLEES :

C.I Réaction avec NO :

Les conditions expérimentales et les résultats de ces diverses expériences sont rassemblées dans le tableau II.

Ces études cinétiques ont été faites à une pression de 0,81 à 1 torr d'hélium ; la concentration du monoxyde d'azote varie de 6 à $12 \times 10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$, ce qui donne des constantes de pseudo-premier-ordre dans la gamme $300\text{-}1200 \text{ s}^{-1}$. Quelques exemples de courbes expérimentales de consommation du radical (en fonction de la distance de réaction z) et des courbes de pseudo-premier-ordre (en fonction de la concentration de NO) correspondantes, sont reproduites dans les figures 1 à 8.

Les valeurs moyennes de nos mesures et celles de la littérature sont présentées dans le tableau V. La valeur de la constante de vitesse observée avec

Tableau I : Longueurs d'onde d'excitation du radical λ_{excit} (1^{ère} Anti-Stokes) et les longueurs d'onde correspondantes du laser à colorant (λ_p)

Radical λ (nm)	Benzyle	p- fluorobenzyle	m- fluorobenzyle	o- méthylbenzyle	m- méthylbenzyle
λ_p	554,7	575,6	569,3	581,5	576,6
λ_{excit}	450,8	464,5	460,4	468,3	465,1

Tableau II : Conditions expérimentales et résultats des mesures des constantes de vitesse avec NO à température ambiante ; sauf indication contraire, les surfaces du T.E.R et de l'injecteur sont recouvertes de Cire Halocarbonée ;

la valeur présentée de $(k_w^R)^\circ$ est la moyenne des mesures de $(k_w^R)^\circ$ de ce jour ; l'incertitude sur k est d'origine purement statistique, à l'intervalle de confiance de 95%. Le nombre de valeurs est celui du nombre de concentrations différentes du réactif ; k_w^R est l'ordonnée à l'origine de la droite de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration du réactif

Radical	Date de l'expérience	P _{mes} (torr)	v_c (cm s ⁻¹)	$(k_w^R)^\circ$ (s ⁻¹)	k_w^R (s ⁻¹)	Nombre de valeurs	k(x10 ¹²) molec ⁻¹ cm ³ s ⁻¹
m-méthylbenzyle	5/3/91	1	4200	167	67 ± 42	12	13 ± 0,7
	4/3/91	"	"	125	26 ± 39	10	12,4 ± 0,7
o-méthylbenzyle	4/3/91	1	4200	140	81 ± 24	15	11,4 ± 0,4
	27/2/91	"	"	170	118 ± 40	9	9,9 ± 0,6
	9/6/89	0,87	4400	9	32 ± 30	6	10,3 ± 0,5
m-fluorobenzyle	14/3/90	0,91	4300	149	186 ± 27	8	8,8 ± 0,6
p-fluorobenzyle	7/6/89	0,87	4400	7	27 ± 23	12	10,2 ± 0,4
	9/6/89	"	"	13	12 ± 35	14	9,8 ± 0,7
	13/3/90	0,91	4300	64	72 ± 37	7	8,3 ± 0,6
	27/02/91	1	4200	77	40 ± 18	16	7,4 ± 0,2

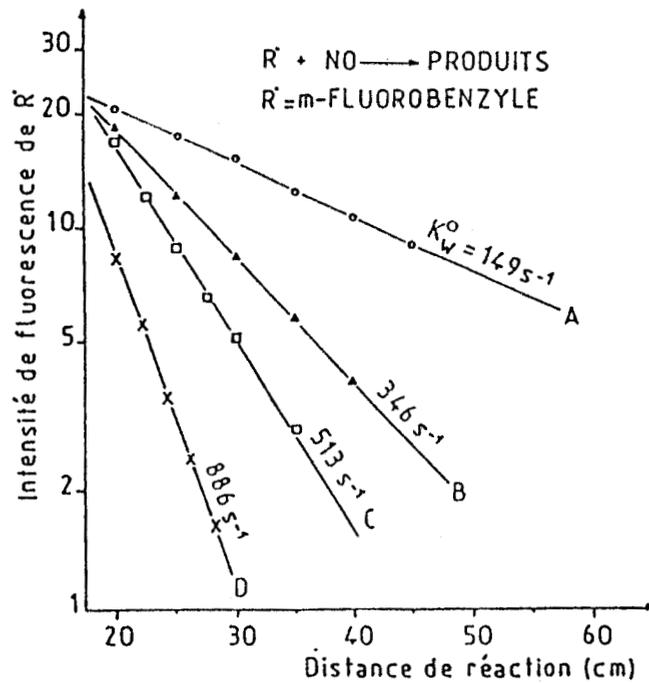


Figure 1 : Réaction (m-fluorobenzyle + NO -----> Produits).

Variation de la concentration du radical m-fluorobenzyle en fonction de la distance de réaction ; l'origine des distances de réaction est arbitraire ; l'échelle est semi-logarithmique ; le nombre associé à chaque courbe est la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre correspondante. Conditions expérimentales : $P_{mes}=0,91$ torr, $T=297$ K, $v_c=4300$ cm s⁻¹ ; concentrations de NO, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm³ : A(0), B(0,195), C(0,38), D(0,83)

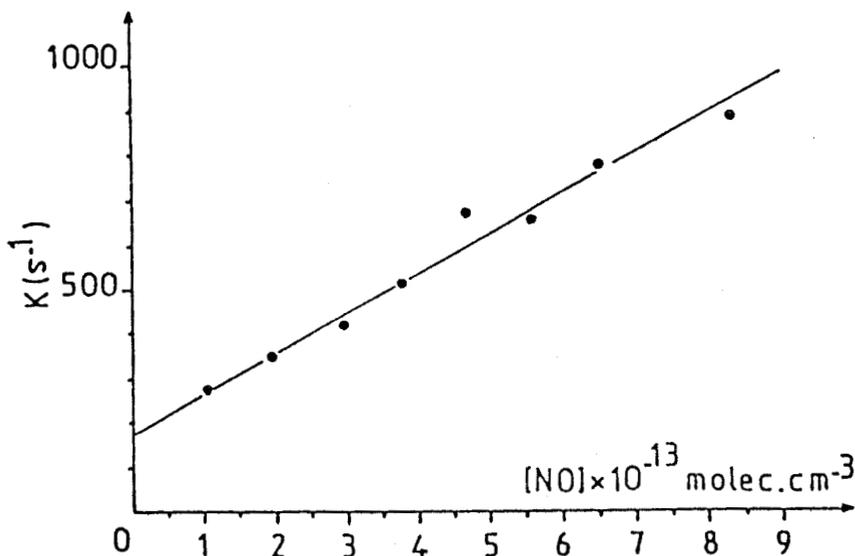


Figure 2 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à $k = (8,8 \pm 0,6) \times 10^{-12}$ molec⁻¹ cm³ s⁻¹

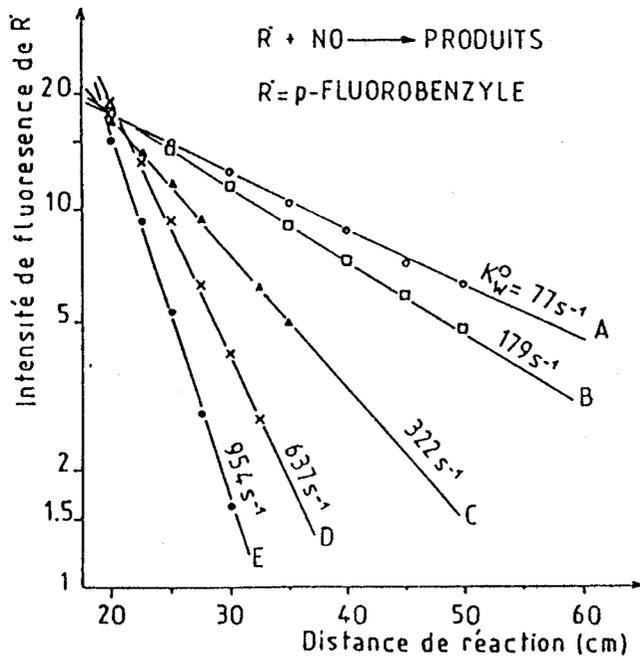


Figure 3 : Réaction : p-fluorobenzyle + NO $\xrightarrow{\text{-----}}$ Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : $P_{\text{mes}} = 1$ torr, $T = 297$ K, $v_c = 4200$ cm s $^{-1}$; concentrations de NO, entre parenthèses, en 10^{14} molec cm $^{-3}$: A(0), B(0,19), C(0,42), D(0,38), E(1,24).

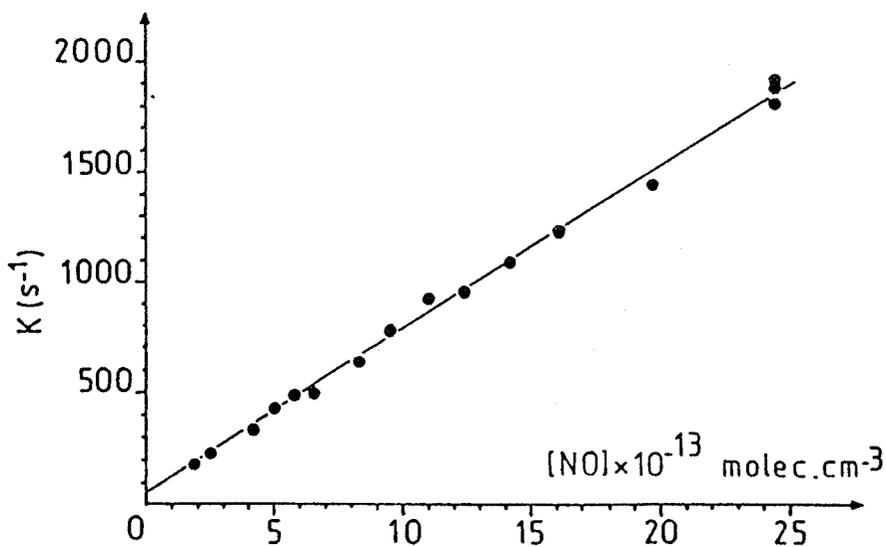


Figure 4 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à $k = (7,4 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ molec $^{-1}$ cm 3 s $^{-1}$

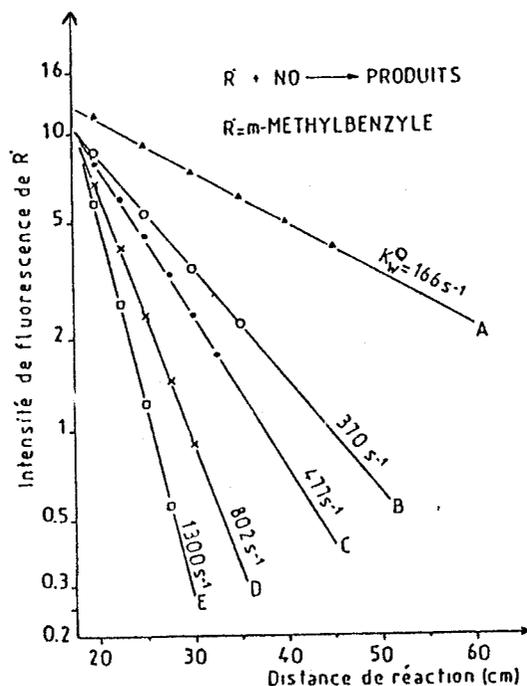


Figure 5 : Réaction : m-méthylbenzyle + NO $\xrightarrow{\text{-----}}$ Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : $P_{\text{mes}} = 1$ torr, $T = 297$ K, $v_c = 4200$ cm s^{-1} ; concentrations de NO, entre parenthèses, en 10^{14} molec cm^{-3} : A(0), B(0,232), C(0,305), D(0,727), E(0,959).

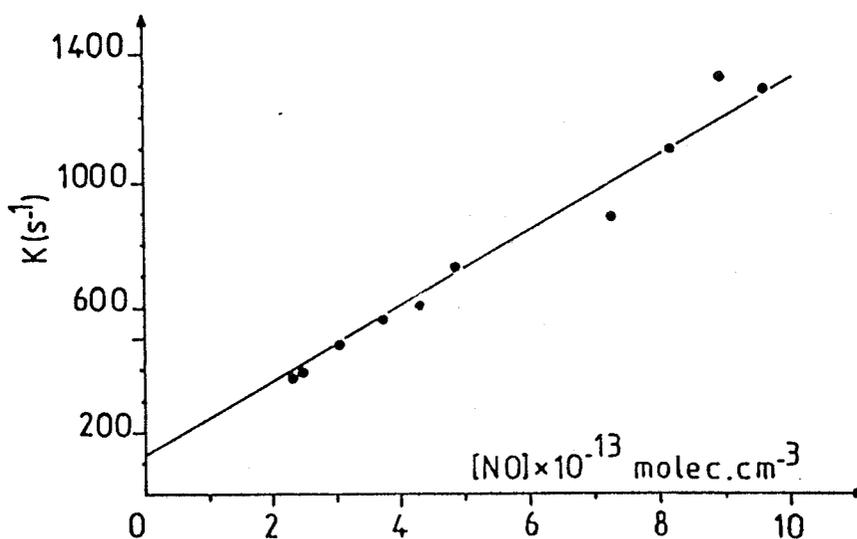


Figure 6 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à $k = (13 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

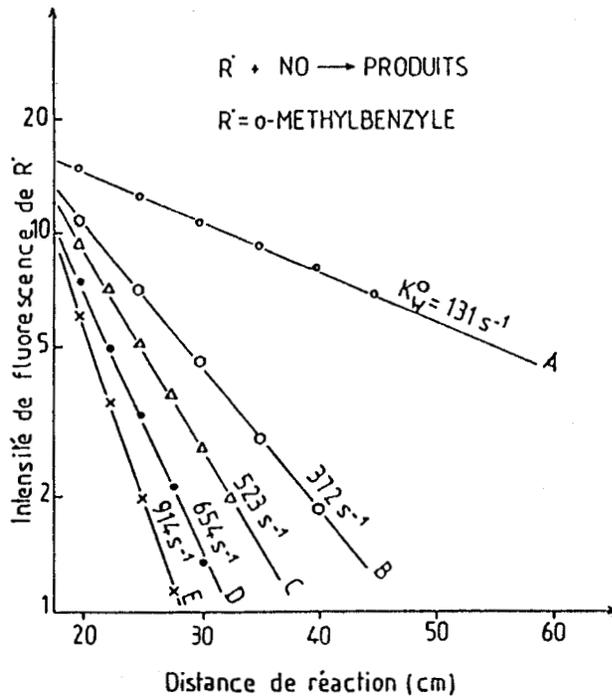


Figure 7 : Réaction : o-méthylbenzyle + NO -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : $P_{mes} = 1$ torr, $T = 297$ K, $v_c = 4200$ cm s⁻¹ ; concentrations de NO, entre parenthèses, en 10^{14} molec cm⁻³ : A(0), B(0,27), C(0,41), D(0,5), E(0,72).

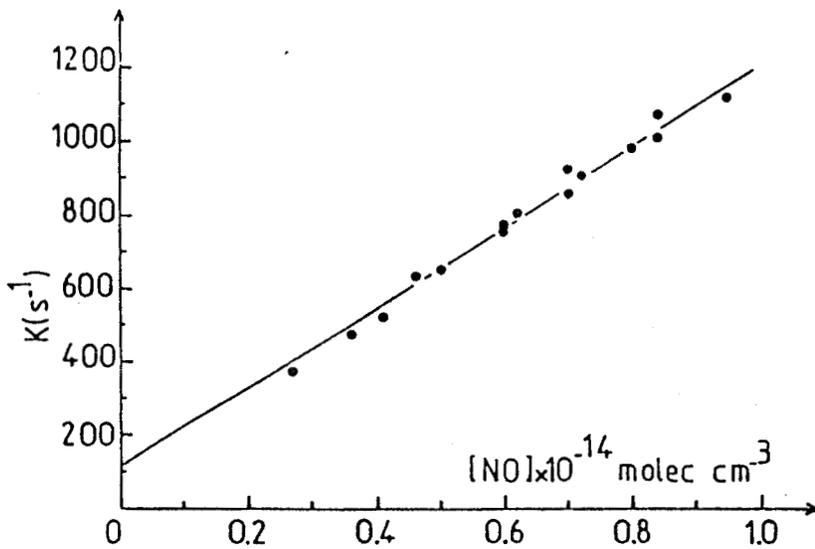


Figure 8 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à $k = (11,4 \pm 0,4) \times 10^{-12}$ molec⁻¹ cm³ s⁻¹

l'o-méthylbenzyle : $(10,5 \pm 2,1) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. est en bon accord avec celle mesurée par Ebata et al (1981) ($k = (8,6 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Par ailleurs, l'absence de variation de cette constante de vitesse en fonction de la pression (jusqu'à une pression de 200 torr), notée par Ebata et al (1981), montre qu'elle a atteint sa valeur limite haute pression (k_{∞}) dès la pression de 0,87 torr d'hélium. Les constantes de vitesse de réaction avec le monoxyde d'azote pour les radicaux : méta et o-méthylbenzyle, méta et p-fluorobenzyle sont très voisines ; ceci nous permet d'adopter la valeur moyenne de $(10 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour la constante de vitesse avec NO des quatre radicaux étudiés.

B.II Réaction avec O₂ :

L'ensemble des conditions expérimentales et des résultats est rassemblé dans le tableau III.

L'étude cinétique de ces réactions a été réalisée dans la gamme de pression 0,7 - 3 torr d'hélium ; la concentration de l'oxygène a été variée de $1,9$ à $24 \times 10^{14} \text{ molec cm}^{-3}$, ce qui a donné des constantes de pseudo-premier-ordre de 300 à 1000 s^{-1} . En utilisant la Rhodamine 575 comme colorant, nous avons également pu faire trois expériences avec le radical benzyle en l'excitant ($\lambda \approx 451 \text{ nm}$) dans une bande située à proximité de la bande d'absorption (0,0) ; toutefois, le faible coefficient d'absorption de cette bande d'une part, et la mauvaise efficacité de ce colorant pour générer les radiations Anti-Stokes d'autre part, ont beaucoup réduit la sensibilité de détection (par rapport à celle observée avec les radicaux benzyles substitués). Les constantes de vitesse mesurées pour le radical benzyle doivent donc être considérées comme des estimations avec pour valeur moyenne $k = (0,6 \pm 0,11) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Les résultats les plus récents, avec un système laser beaucoup plus performant, conduisent à une valeur plus élevée $k = 0,75 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Des exemples de courbes de consommation des radicaux en fonction de la distance de réaction et des courbes de constantes de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration du réactif O₂ sont reproduits dans les figures 9 à 18.

Les valeurs moyennes des constantes de vitesse avec O₂ mesurées pour chaque radical sont très voisines, de l'ordre de $(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à l'exception de celle correspondante au radical m-fluorobenzyle, qui est nettement inférieure $(0,51 \pm 0,11) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Bien que la gamme de pression utilisée dans ce travail soit très limitée (de 0,7 à 3 torr d'hélium), on n'a remarqué aucune variation systématique de k avec la

Tableau III : Conditions expérimentales et résultats des mesures de constantes de vitesse avec O₂ à température ambiante. (se reporter au tableau II pour la légende)

Radical	Date de l'expérience	v _c (cm s ⁻¹)	P _{mes}	(k _w ^R) ^o (s ⁻¹)	k _w ^R (s ⁻¹)	Nombre de valeurs	k(x 10 ¹²) molec ⁻¹ cm ³ s ⁻¹
Benzyle	19/10/90	6200	1	214	279±47	5	0,56±0,05
	9/10/90	5000	0,72	212	278±13	7	0,53±0,07
	17/10/90	4200	1	112	150±13	13	0,62±0,02
o-méthylbenzyle	7/3/91	4200	1	79	45±14	15	0,85±0,02
	*21/12/90	4300	0,91	181	236±7	7	0,98±0,03
m-méthylbenzyle	7/3/91	4200	1	127	132±12	12	1,06±0,20
	14/2/91	4300	0,91	400	349±39	5	1,2±0,20
	4/3/90	"	"	202	127±11	5	1,00±0,40
	22/2/90	4200	1	250	269±3	5	1,20±0,30
	2/3/90	4300	0,91	202	187±11	7	1,00±0,40
m-fluorobenzyle	17/10/90	4200	1	120	116±6	13	0,44±0,06
	15/10/90	"	"	208	252±19	12	0,49±0,03
	14/3/90	"	"	127	170±5	8	0,58±0,02
	26/3/90	4300	0,91	111	55±6	8	0,53±0,01
p-fluorobenzyle	14/6/89	4300	0,91	10	242±13	12	0,84±0,04
	15/6/89	"	"	4	49±20	12	0,79±0,06
	13/3/90	"	"	150	149±8	8	0,84±0,03
	*18/12/90	4200	1	186	209±18	9	0,70±0,03
	15/10/90	"	"	233	261±16	8	0,77±0,02
	23/10/90	2900	3	166	190±22	7	0,77±0,03
	*22/1/91	"	"	249	255±11	12	0,75±0,02

* : la surface interne du T. E. R. et la surface externe du double injecteur sont traités avec une solution d'acide fluorhydrique à 5%

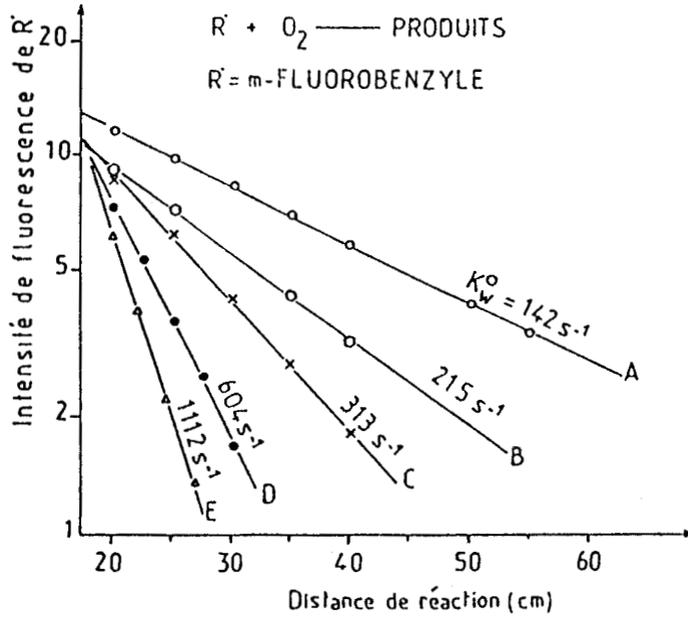


Figure 9 : Réaction : m-fluorobenzyle + O₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de O₂, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm⁻³ : A(0), B(2,52), C(4,26), D(10,31), E(19,13).

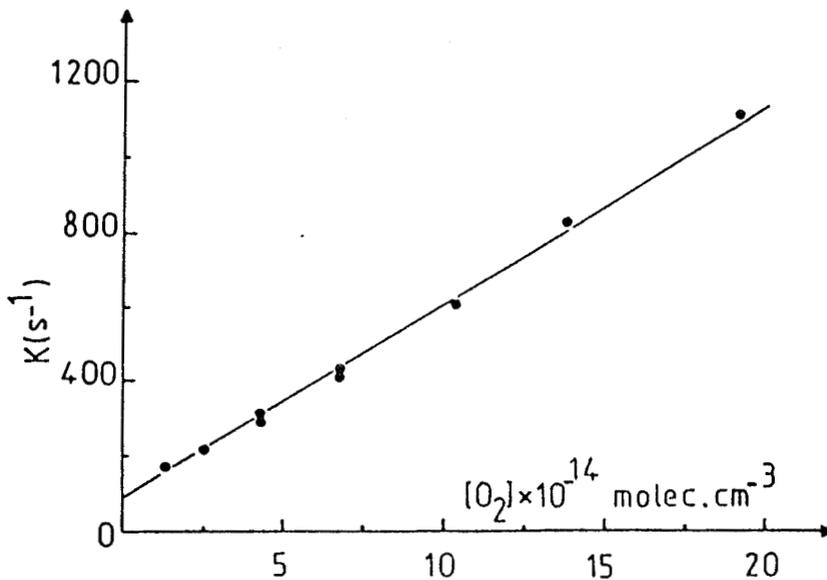


Figure 10 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de O₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (0,44 ± 0,06) × 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

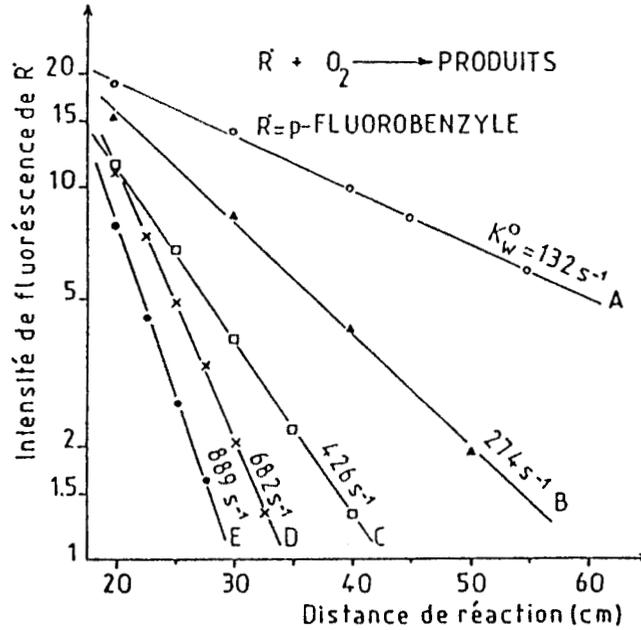


Figure 11 : Réaction : p-fluorobenzyle + O₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de O₂, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm⁻³ : A(0), B(1,37), C(3,11), D(6,85), E(9,71).

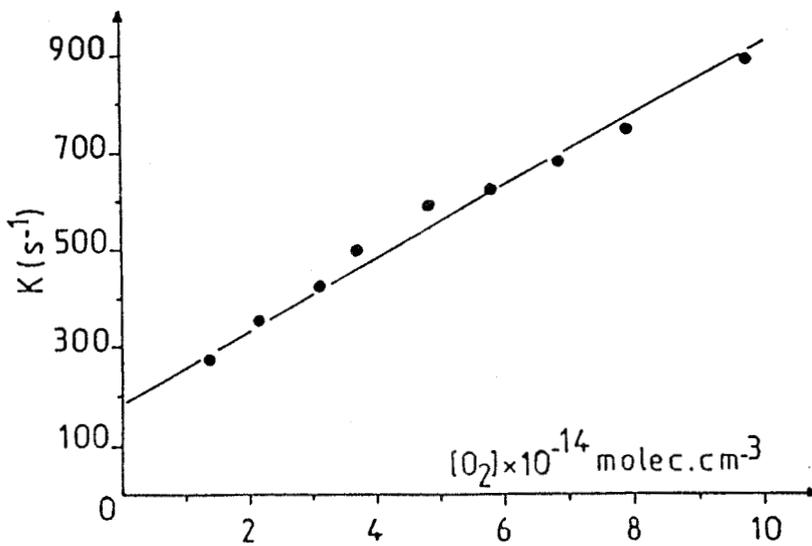


Figure 12 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de O₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (0,7±0,03) x 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

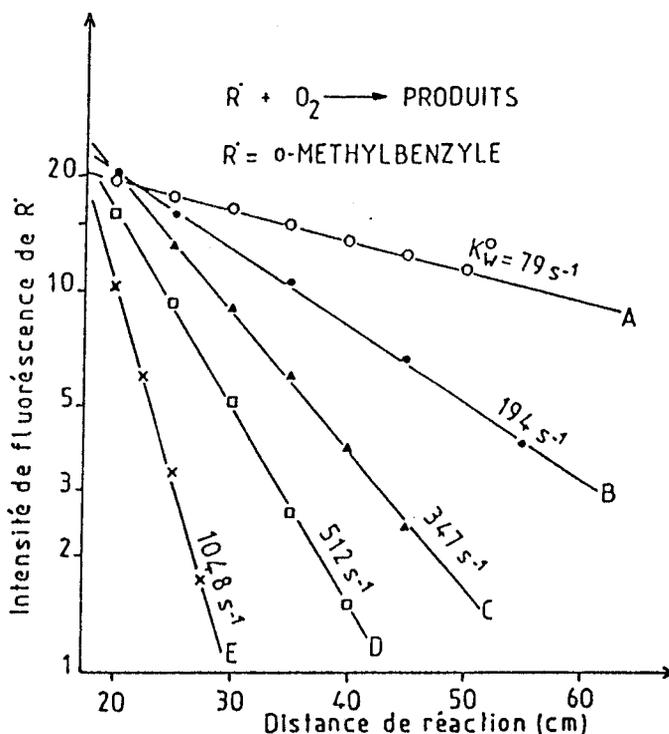


Figure 15 : Réaction : o-méthylbenzyle + O₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de O₂, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm⁻³ : A(0), B(1,48), C(3,72), D(5,26), E(11,6).

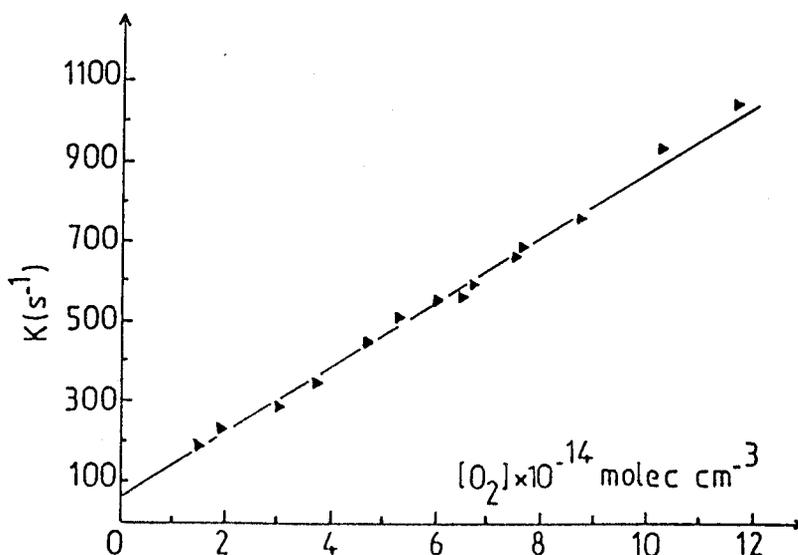


Figure 16 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de O₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (0,85 ± 0,02) × 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

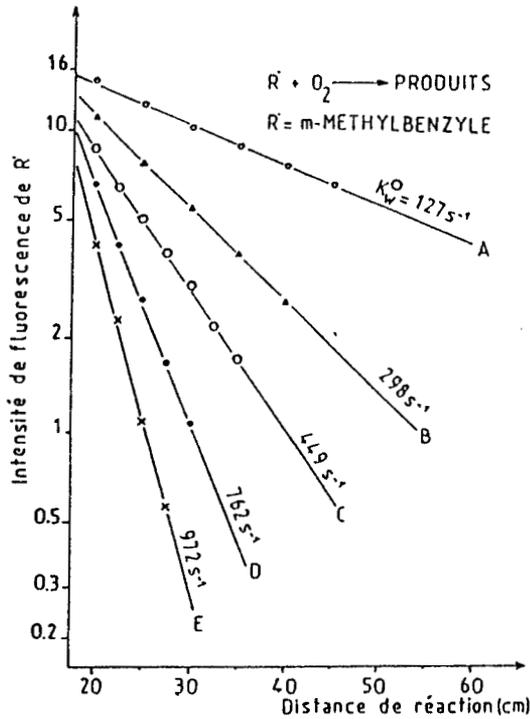


Figure 13 : Réaction : m-méthylbenzyle + O₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_C = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de O₂, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm⁻³ : A(0), B(1,65), C(3,136), D(5,98), E(7,83).

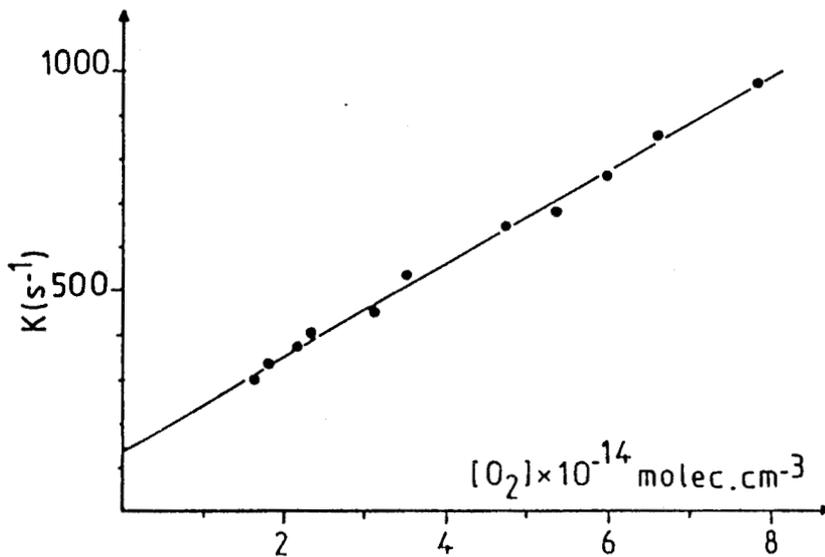


Figure 14 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de O₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (1,06 ± 0,02) × 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

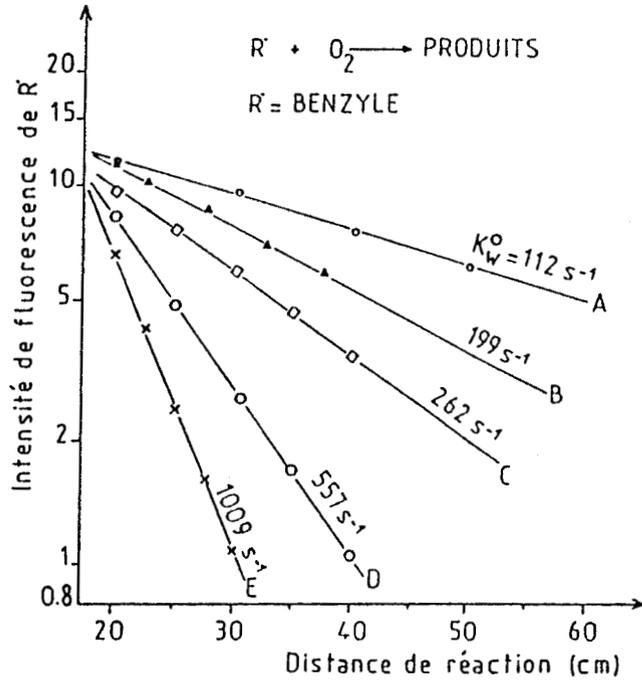


Figure 17 : Réaction : benzyle + O₂ -----> Produits. Même légende que figure 1.
 Conditions expérimentales : P_{mes} = 0,71 torr, T = 297 K, v_c = 5200 cm s⁻¹ ;
 concentrations de O₂, entre parenthèses, en 10¹⁴ molec cm⁻³ : A(0), B(0,89),
 C(2,2), D(5,58), E(11,7).

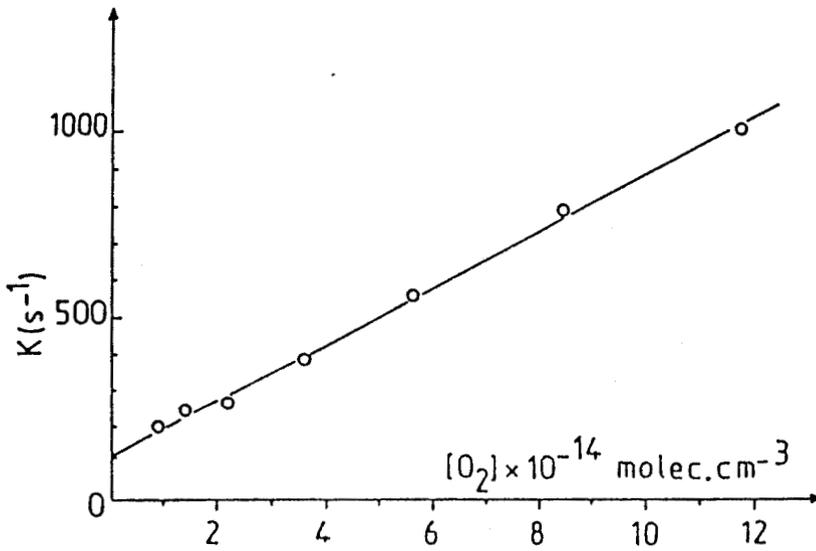


Figure 18 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de O₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (0,62 ± 0,02) × 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

pression ; ceci est en bon accord avec les résultats de Ebata et al (1981) et de Nelson et al (1982) qui ont travaillé à des pressions plus élevées.

C.III. Réaction avec NO₂

Les résultats et les conditions expérimentales de ces mesures cinétiques sont rassemblés dans le tableau IV ; des exemples de courbes expérimentales sont présentés dans les figures 19 à 28. Les concentrations du dioxyde d'azote sont variées de 1,2 à 18 x 10¹² molec cm⁻³ avec des constantes de pseudo-premier-ordre allant jusqu'à 1200 s⁻¹. D'autre part, lors de l'ensemble de nos mesures, une augmentation du signal S₀ (c-à-d en l'absence du radical) en fonction de la concentration de NO₂ a été observée ; ceci est à l'évidence attribué à une contribution de la fluorescence du dioxyde d'azote (les spectres d'absorption de NO₂ étant très large).

Pour ce type de réaction, à notre connaissance, il n'existe aucune mesure cinétique antérieure. Les valeurs mesurées pour les constantes de vitesse avec NO₂ sont très voisines, avec une valeur moyenne de $(54 \pm 6) \times 10^{-12}$ molec⁻¹ cm³ s⁻¹ pour le radical benzyle et les quatre radicaux de type benzyle.

D CONCLUSIONS ET DISCUSSION :

L'examen de ces résultats globaux suggère les observations suivantes:

D.1 Incertitude sur les constantes de vitesse mesurées :

On estime souvent que les mesures des constantes de vitesse en Tube à Ecoulement Rapide sont entachées d'erreurs systématiques conduisant à une incertitude de 10 à 15% ; dans notre cas, il s'y ajoute une incertitude supplémentaire liée à la nécessité de calculer une pression "corrigée" (chapitre II) ; en conséquence, on a admis que les valeurs mesurées dans ce travail peuvent être affectées d'une incertitude de $\pm 20\%$.

D.2 Variation avec la pression des constantes de vitesse de réaction avec O₂ :

Si on exclut la constante de vitesse avec O₂ du radical m-fluorobenzyle, et eu égard aux incertitudes expérimentales cumulées, les valeurs des constantes de vitesse mesurées dans ce travail (sous environ 1 torr d'hélium) sont très voisines de celles mesurées par Ebata et al (1981) à pression variable (de 14 mtorr à 200 torr

Tableau IV : Conditions expérimentales et résultats des mesures de constantes de vitesse avec NO₂ à température ambiante. (se reporter au tableau II pour la légende)

Radical	Date de l'expérience	P _{mes} (torr)	v _c (cm s ⁻¹)	(k _w ^R) ^o (s ⁻¹)	k _w ^R (s ⁻¹)	Nombre de valeurs	k(x 10 ¹²) molec ⁻¹ cm ³ s ⁻¹
m-méthylbenzyle	7/2/90	0,91	4300	253	118±19	7	50±3
	22/2/90	"	"	239	224±17	7	49,7±0,9
	8/3/91	1	4200	163	123±20	10	69±3
	"	"	"	79	13±30	12	63±4
o-méthylbenzyle	19/2/90	0,91	4300	134	174±22	7	55,8±2
	21/2/90	"	"	167	175±22	6	46±2
	*21/1/91	0,73	4600	233	215±17	12	69±3
	*17/1/91	"	"	278	273±27	"	57±3
	18/3/91	1	4200	61	32±14	"	59±2
p-fluorobenzyle	1/6/89	0,91	4300	34	14±13	10	46,7±3
	6/6/89	0,87	4400	12	10 16	9	52±2
m-fluorobenzyle	12/3/90	0,91	4300	77	70±12	9	47,7±2
Benzyle	21/09/90	0,76	5000	292	305±40	6	63,8±6
	18/09/90	1,1	3700	114	119±10	7	56±2

* : la surface interne du T. E. R. et la surface externe du double injecteur sont traités avec une solution d'acide fluorhydrique à 5%

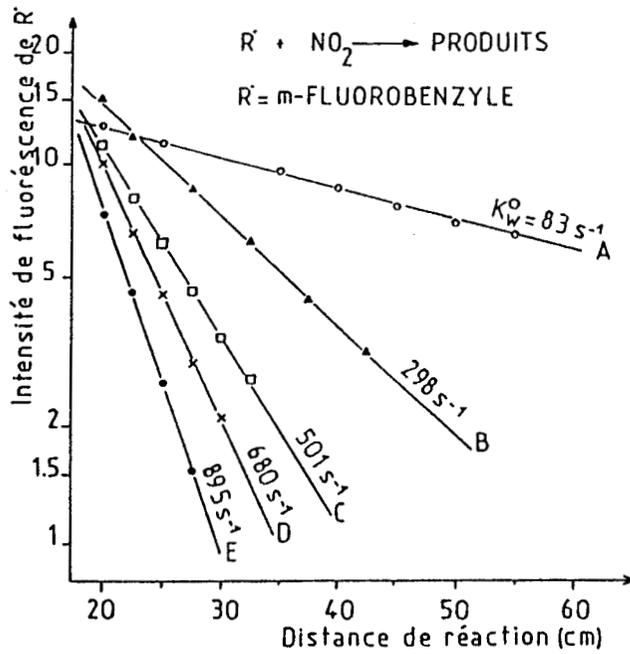


Figure 19 : Réaction : m-fluorobenzyle + NO₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de NO₂, entre parenthèses, en 10¹² molec cm⁻³ : A(0), B(6,58), C(10,06), D(14,4), E(17,8).

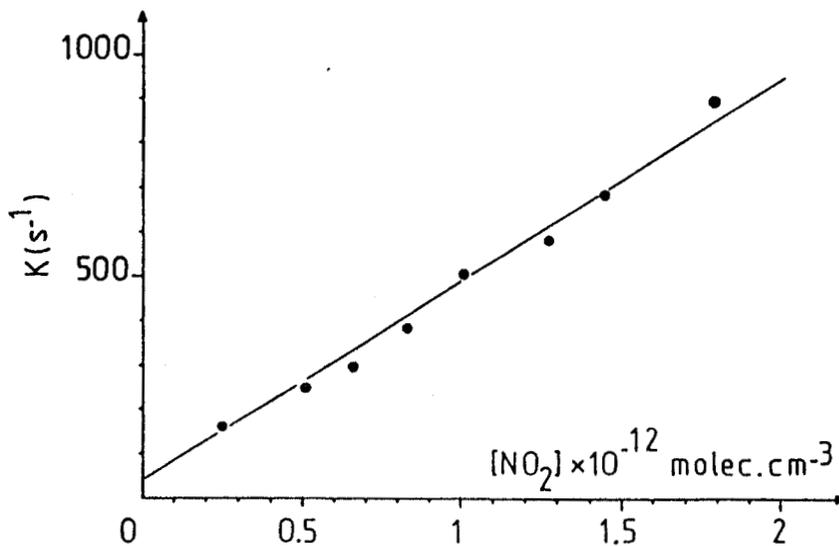


Figure 20 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à $k = (47,7 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

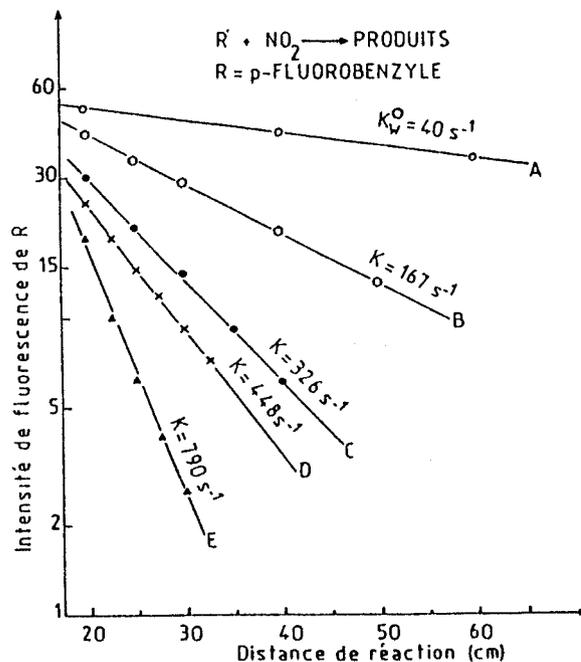


Figure 21 : Réaction : p-fluorobenzyle + NO₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 0,90 torr, T = 297 K, v_c = 4300 cm s⁻¹ ; concentrations de NO₂, entre parenthèses, en 10¹² molec cm⁻³ : A(0), B(3,566), C(6,87), D(10,17), E(17,77)

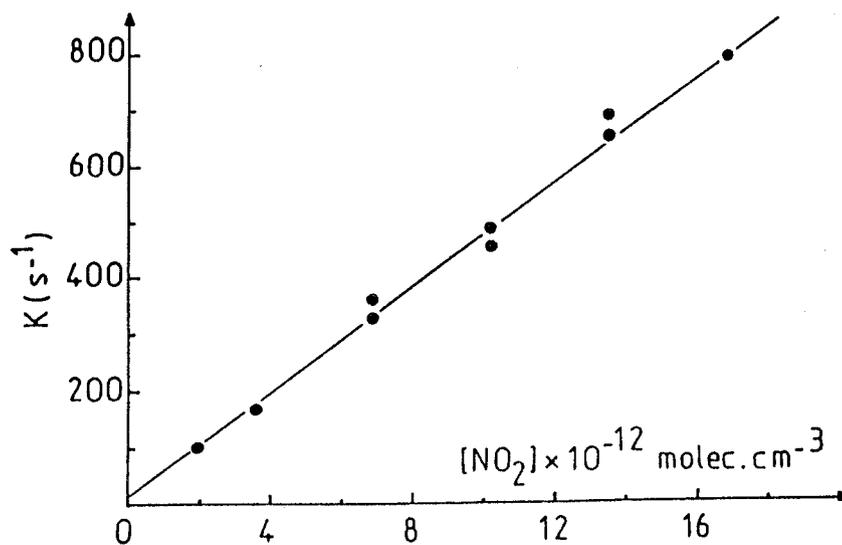


Figure 22 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (46,7 ± 1,4) molec⁻¹ cm³ s⁻¹

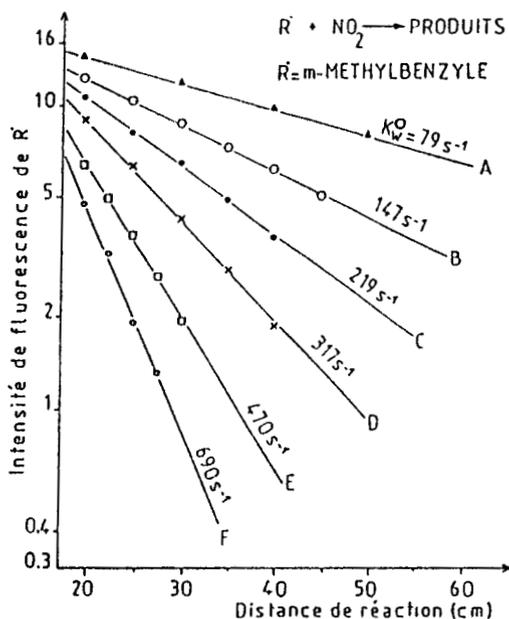


Figure 23 : Réaction : m-méthylbenzyle + NO₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de NO₂, entre parenthèses, en 10¹² molec cm⁻³ : A(0), B(1,87), C(3,17), D(4,76), E(7,96), F(10,68).

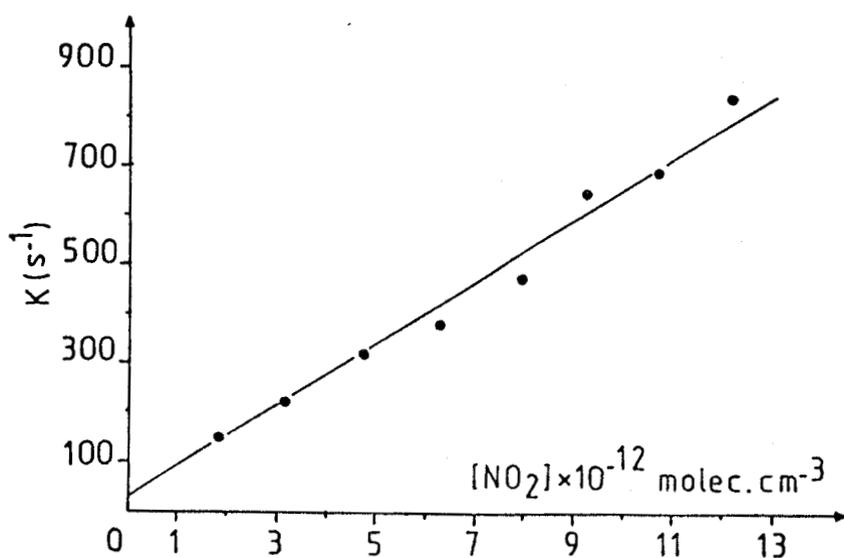


Figure 24 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (63 ± 4) x 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

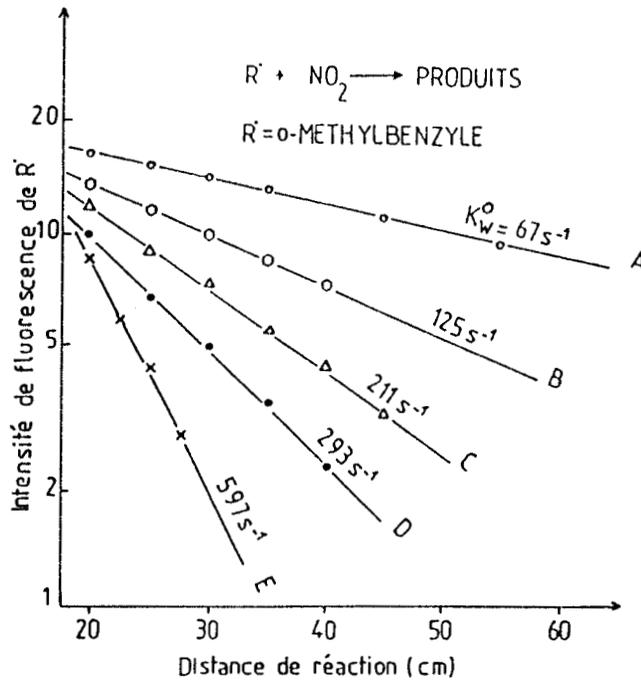


Figure 25 : Réaction : o-méthylbenzyle + NO₂ -----> Produits. Même légende que figure 1. Conditions expérimentales : P_{mes} = 1 torr, T = 297 K, v_c = 4200 cm s⁻¹ ; concentrations de NO₂, entre parenthèses, en 10¹² molec cm⁻³ : A(0), B(1,805), C(3,21), D(4,77), E(9,27).

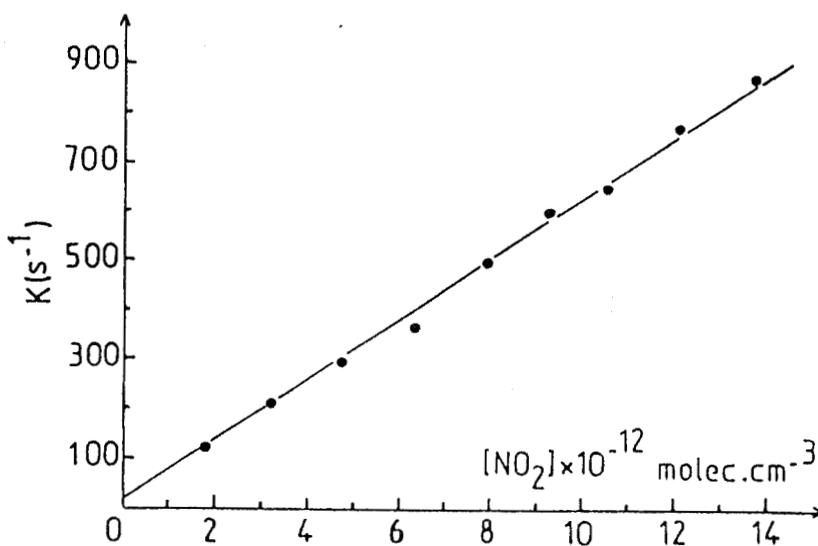


Figure 26 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (59±2) x 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

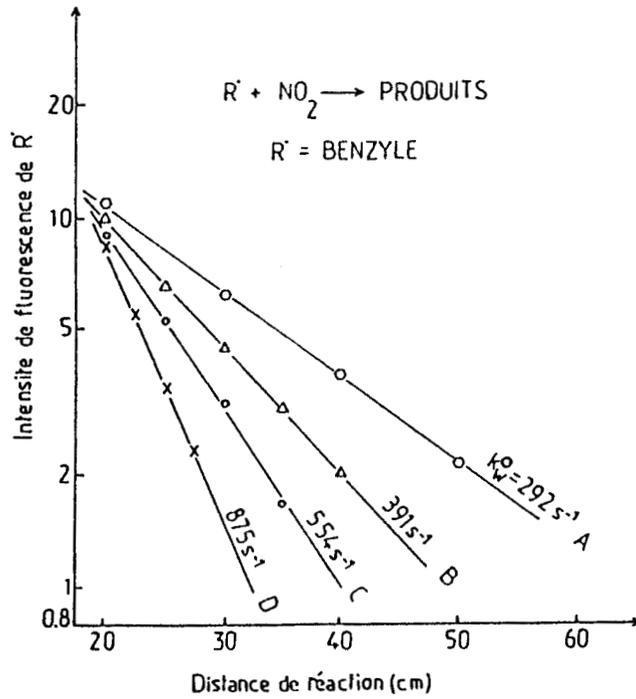


Figure 27 : Réaction : benzyle + NO₂ -----> Produits. Même légende que figure 1
 Conditions expérimentales : P_{mes} = 0,76 torr, T = 297 K, v_c = 5000 cm s⁻¹ ;
 concentrations de NO₂, entre parenthèses, en 10¹² molec cm⁻³ : A(0),
 B(1,93), C(3,79), D(8,97).

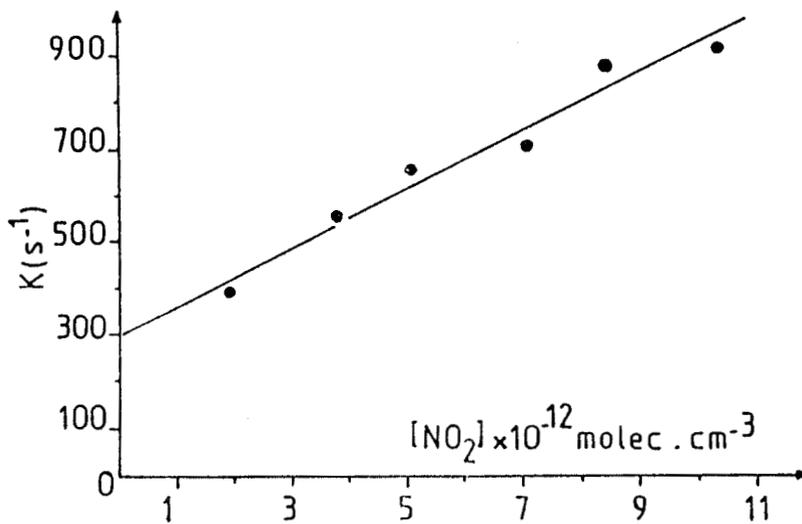


Figure 28 : Variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de NO₂ ; la valeur mesurée dans cette expérience est égale à k = (63,8±6) x 10⁻¹² molec⁻¹ cm³ s⁻¹

d'azote) ; seule la valeur de la constante de vitesse de la réaction (benzyle + O₂ → Produits), mesurée par Nelson et al (1982) dans la gamme de 3-15 torr d'azote : $k = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est supérieure aux valeurs mesurées dans ce travail ou par Ebata et al. Cependant comme Nelson et al (1982) ont par ailleurs constaté l'absence d'effet de pression dans le domaine couvert lors de leurs expériences, nous concluons également à l'absence d'effet de pression.

On peut donc conclure que la constante de vitesse de la réactions (benzyle(substitué ou non) + O₂ → Produits) atteint sa valeur haute pression (k_{∞}) dès 1 torr. C'est également le cas pour les radicaux aliphatiques en C₄ (butyle) ou en C₆ (cyclohexyle) étudiés par Lenhardt et al (1980).

Au contraire, il est bien connu que les réactions : (CH₃ + O₂ → Produits) (Slagle et al 1985) et (C₂H₅ + O₂ → Produits) (Wagner et al 1990) se trouvent encore dans la zone du "Fall-Off" pour les pressions de 1 torr. Donc, l'excès d'énergie acquise lors de la formation du radical peroxyde de benzyle (de l'ordre de 13 kcal/mol selon les estimations de Benson (1965)) est apparemment dissipée rapidement à travers les nombreux degrés de liberté qu'il renferme.

D.3 Constante de vitesse avec NO :

Pour le radical o-méthylbenzyle, la valeur de la constante de vitesse avec NO mesurée dans ce travail : $(10,5 \pm 2,1) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ n'est que peu supérieure à la valeur mesurée par Ebata et al (1981) : $(8,6 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; ceci suggère encore que la zone du "Fall-Off" est en dessous de 1 torr pour cette réaction.

D.4 Constantes de vitesse avec NO₂ :

Les constantes de vitesse avec NO₂ sont très rapides, de l'ordre de $5 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; toutefois, de nombreux radicaux autres que les radicaux de type benzyle présentent aussi des constantes de vitesse avec NO₂ de l'ordre de 10^{-11} - $10^{-10} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; parmi ces radicaux citons en deux exemples :

i) Zetzsch et al (1990) ont mesuré les constantes de vitesse de quelques radicaux adduit avec NO₂ ; leurs résultats sont présentés dans le tableau VII (chapitre I).

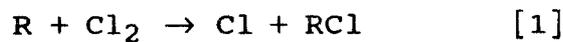
ii) Concernant les radicaux alkyles, Yamada et al (1981) ont mesuré la constante de vitesse du radical méthyle avec NO₂ et ont trouvé : $k = 2,5 \times$

$10^{-11} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; de même pour le radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, Black et al (1988) ont trouvé que sa constante de vitesse de réaction avec NO_2 est égale à $9,2 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

D.5 Réactions compétitives potentielles :

Puisque la plupart des expériences ont été effectuées en présence d'une concentration d'environ $10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$ de chlore, deux réactions compétitives sont à prendre en considération, outre la recombinaison biradicalaire :

i) La réaction avec le chlore moléculaire ou atomique :



ii) La recombinaison biradicalaire :



Les éléments suivants sont à prendre en compte :

a) La réaction [2] est mentionnée comme une réaction "extrêmement rapide" par Bartels et al (1988) ; d'après ces auteurs elle limite la concentration du radical benzyle quand le rapport $[\text{RH}]/[\text{Cl}]_0$ est faible, ce qui n'était absolument pas notre cas

b) Si on admet que la valeur de la constante de vitesse de la réaction [1], pour tous les radicaux étudiés, est similaire à celle mesurée pour le radical benzyle par Nelson et al (1982) : $k = 1.4 \times 10^{-12} \text{ molec cm}^3 \text{ s}^{-1}$, alors la contribution de la constante de pseudo-premier-ordre induite par cette réaction [1] est inférieure à 14 s^{-1} ; ceci est tout à fait négligeable comparé aux valeurs des constantes de recombinaison à la paroi mesurées au cours de nos expériences (100 à 200 s^{-1}) .

c) Quel que soit le temps de réaction, l'augmentation de la concentration de Cl_2 conduit toujours à un palier pour le signal de fluorescence du radical ; en particulier, il n'y a jamais eu diminution du signal de fluorescence après le palier. Ceci montre que les réactions [1] et [2] ne jouent aucun rôle. Ce fait est confirmé a posteriori par les expériences faites en l'absence des espèces Cl et Cl_2 (production du radical par abstraction directe par le fluor atomique).

Tableau V : Récapitulation des constantes de vitesse mesurées dans ce travail ()
et dans la littérature ($k \times 10^{12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) ; l'incertitude sur k
représente l'erreur expérimentale estimée ($\pm 20\%$)**

Radical \ Réactif	O ₂	NO	NO ₂	Références
p-fluorobenzyle	0,78±0,16	8,9±1,8	49,4±10	**
m-fluorobenzyle	0,51±0,10	8,8±1,8	47,7±9,5	**
o-méthylbenzyle	1,2±0,07	8,6±0,8		Ebata (1981)
	0,92±0,18	10,5±2,1	57,4±11,5	**
m-méthylbenzyle	1,09±0,22	12,7±2,5	57,9±11,6	**
Benzyle	0,99±0,07	9,5±1,2		Ebata (1981)
	1,50±0,20			Nelson (1982)
	> 0,5	Bartels (1988)		
	0,57±0,11	**		
			59,9±12	

d) Une limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction [3] de recombinaison biradicalaire peut être fournie par la théorie des collisions. D'après Laidler (1965), La constante de vitesse liée à la fréquence des collisions s'exprime comme suit :

$$k = 2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

avec : σ : diamètre moyen de collision

m : masse de la molécule

k_B : constante de Boltzman

T : désigne la température

En adoptant la valeur σ du toluène pour le radical benzyle $\sigma = (6,02 \times 10^{-10} \text{ m})$ (Mack 1925), on trouve à $T = 298 \text{ K}$:

$$k = 2,1 \times 10^{-10} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

En tenant compte de l'estimation de la concentration de R (paragraphe B) : $[R] \leq 10^{12} \text{ molec cm}^3$, on voit que le terme $k [R]$ dû à la réaction [3] est au maximum de l'ordre de grandeur de la constante de recombinaison à la paroi k_w^R ; ceci justifie le fait qu'on ait négligé cette recombinaison biradicalaire.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- Bartels M., Hoyermann K. and Edelbuttel-Einhaus J. : Proceedings of the 22th Int Symposium on Combustion (Seattle), p. 1041 (1988).
- Benson S. W. : J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
- Black G. and Jusinski L. E. : J. Phys. Chem., 92, 5972 (1988).
- Ebata T., Obi Kin-ichi and Tanaka I. : Chem. Physics Lett., 77, 480 (1981).
- Keyser C. F. : J. Phys. Chem., 92, 1193 (1988).
- Laidler K. J. : "CHEMICAL KINETICS", International Student Edition, Mc Graw-Hill-London, seconde edition, p. 65 (1965).
- Lenhardt T. M., Mc Date C. E. and Bayes K. D. : J. Chem. Phys., 72, 304 (1980).
- Litzinger T. A., Brezinsky K. and Glassman I. : Combustion and Flame, 63, 251 (1986).
- Mack E. : J. Am. Chem. Soc., 47, 2468 (1925).
- Nelson H. H. and Mc Donald J. R. : J. Phys. Chem., 86, 1242 (1982).
- Porter G. and Ward B. : J. Chim. Phys., 61, 1517 (1964).
- Robaugh D and Tsang W. : J. Phys. Chem., 90, 4159 (1986).
- Slagle I. R. and Gutman D. : J. Am. Chem. Soc., 107, 5342 (1985).
- Wagner A. F., Slagle I. R., Sarzynski D. and Gutman D. : J. Phys. Chem., 94, 1853 (1990).
- Yamada F., Slagle R. and Gutman D. : Chem. Phys. Lett., 83, 4090 (1981).
- Zetzsch C., Knispel R., Koch R., Nowack J. and Siese M. : "Atmospheric Oxidation Processes" Air Pollution Report 33, Joint Workshop COST 611/W. P. 2 Eurotrac edited by K. H. Becker, p.103 (1990).

CHAPITRE V

**RAPPORT DE BRANCHEMENT ENTRE LA VOIE
D'ADDITION ET LA VOIE D'ABSTRACTION DANS LA
REACTION DU RADICAL OH AVEC QUELQUES
HYDROCARBURES AROMATIQUES
MONOCYCLIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE**

I INTRODUCTION :

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I, la constante de vitesse de réaction k du radical OH avec les H.A.M est la somme de deux constantes de vitesse:

- la constante de vitesse de la voie d'abstraction: k_a
- la constante de vitesse de la voie d'addition k_b , voie prédominante à $T=297$ K.

Le rapport $r = \frac{k_a}{k_a + k_b}$ qu'on appellera par la suite "**rapport de branchement**", représente la fraction de l'hydrocarbure aromatique qui a réagi avec le radical OH par la voie d'abstraction ; il dépend de la température et de la pression d'une manière, à priori, complexe puisque k_a et k_b peuvent en dépendre. D'après Davis et al (1975), la constante de vitesse k_a est indépendante de la pression (comme il se doit pour une réaction d'abstraction) et seule la constante de vitesse k_b en dépend. Pour évaluer le rapport r dans les conditions de la troposphère, autrement dit à pression atmosphérique, il faut que la mesure soit effectuée à une pression telle que k_b soit proche de sa valeur limite à haute pression ($k_{b\infty}$) ; il est en effet bien établi que les réactions d'addition de OH sur le cycle benzénique atteignent leur valeur limite haute pression dès quelques dizaines de torr, voire quelques torr.

Les quelques évaluations disponibles ont été effectuées par les deux méthodes suivantes :

i/ Première méthode: Par analyse quantitative des produits finals provenant de la voie d'abstraction (aldéhydes et nitrates aromatiques) ; dans ce cas on calcule le rapport : (quantité de produits formés par abstraction)/(quantité totale du produit aromatique consommé par le radical OH), qui n'est autre que le rapport de branchement r . Cette technique est notamment utilisée dans les études en chambre de simulation (par exemple Atkinson et al (1983), (1991) ou Carlier et al (1990))

ii/ Deuxième méthode : Par calcul de la constante de vitesse d'abstraction k_a à la température ambiante, ce qui permet en principe de déduire le rapport r lorsque la constante de vitesse globale ($k_a + k_{b\infty}$) est bien connue. Pour calculer k_a à la température de 298 K, Tully et al (1981) et Perry et al (1977) supposent qu'à des températures supérieures à environ 450 K, la seule attaque des radicaux OH sur les hydrocarbures aromatiques s'effectue par la voie d'abstraction.

Tableau I : valeurs du rapport de branchement r, obtenues par les deux méthodes mentionnées au paragraphe I : la première méthode s'appuie sur le bilan-matière des produits finals ; la seconde s'appuie sur une extrapolation de mesures haute température

Produit initial	r 1ère méthode	r 2ème méthode	Références
Toluène	---	0,12	Atkinson (1989)
	---	0,04	Tully (1981)
	0,11±0,01	---	Bandow (1985a)
	0,073±0,019	---	Atkinson (1983)
o-Xylène	---	0,10	Atkinson (1989)
	0,073±0,036	---	Takagi (1980)
	0,05±0,01	---	Bandow (1985b)
	0,172±0,07	---	Gery (1987)
m-Xylène	---	0,04	Atkinson (1989)
	0,04±0,01	---	Bandow (1985b)
	0,122±0,059	---	Gery (1987)
	0,0331±0,0041	---	Atkinson (1991)
p-Xylène	---	0,08	Atkinson (1989)
	0,08±0,01	---	Bandow (1985b)
	0,1	---	Becker (1987)
	0,0701±0,0103	---	Atkinson (1991)

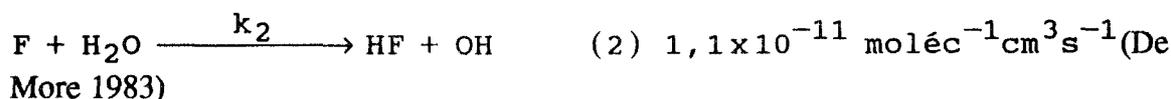
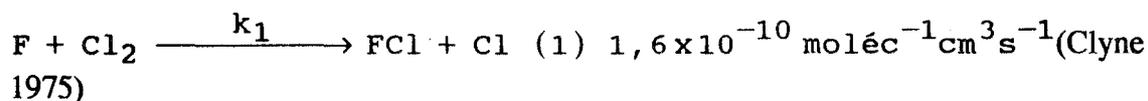
Donc en extrapolant jusqu'à 298 K la droite d'Arrhenius obtenue à partir des mesures à hautes températures, on peut estimer la valeur de k_a .

Les valeurs de r mesurées par la première méthode ou estimées par la deuxième sont très variables ; par exemple pour le toluène, les valeurs obtenues par la première méthode varient de $\sim 0,025$ (O'Brien 1979) à $\sim 0,5$ (Jones 1977), tandis que celles estimées par la deuxième varient de $0,04_{-0,02}^{+0,06}$ (Tully 1981) à $0,16_{-0,05}^{+0,07}$ (Perry 1977). Le tableau I rassemble quelques valeurs de r , obtenues par chacune de ces deux méthodes.

En outre, on peut remarquer que les valeurs de r issues de la première méthode ne prennent souvent en compte que les aldéhydes aromatiques ; les nitrates aromatiques sont généralement négligés car très minoritaires ; Hoshino et al (1978) ont trouvé, dans le cas du toluène, que le nitrate de benzyle ne représente qu'environ 12% de la quantité de benzaldéhyde formé. Enfin, pour la deuxième méthode les valeurs de k_a calculées à 298 K sont soumises à une grande marge d'incertitude ($\pm 50\%$ selon Perry 1977), en raison de l'ampleur de l'extrapolation nécessaire.

II TECHNIQUE EXPERIMENTALE UTILISEE : Principe

Comme pour les mesures cinétiques, les atomes de fluor sont produits par décharge microonde dans le fluor moléculaire (ou dans le CF_4) dilués dans de l'hélium ; en aval, le chlore moléculaire et l'eau, introduits par le tube externe du double injecteur (figure 1), réagissent alternativement avec les atomes de fluor pour produire soit les atomes de chlore soit les radicaux OH par les réactions rapides suivantes :



En première approximation, si on néglige totalement la recombinaison à la paroi des atomes de fluor, de chlore et des radicaux OH on a :

$$[F]_{\text{initiaux}} \approx [Cl]_{\text{formés}} \approx [OH]_{\text{formés}}$$

Par ailleurs, les recombinaisons à la paroi sont toujours très faibles avec les revêtements de cire halocarbonée que nous utilisons :

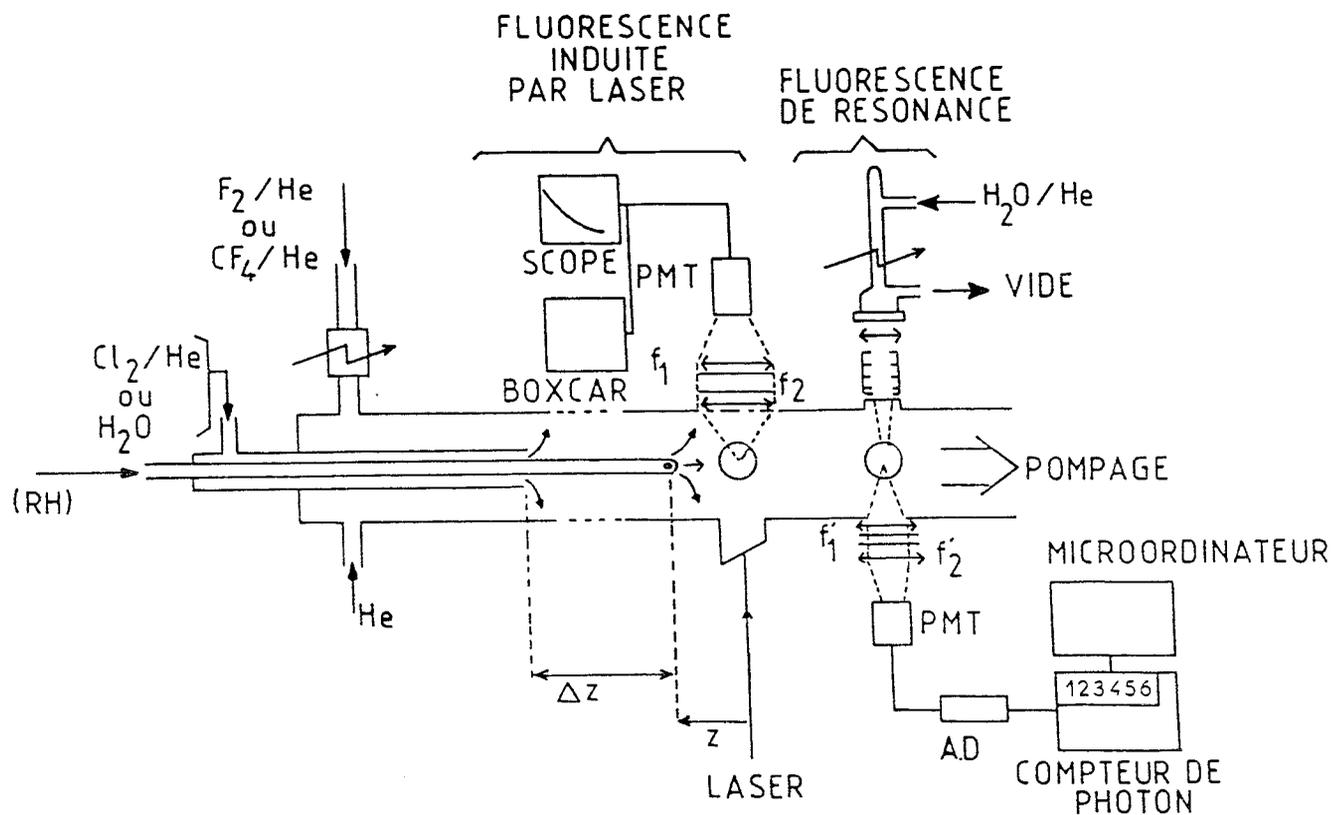


Figure 1: Dispositif expérimental utilisé pour les mesure de rapport de branchement r' ; il est identique à celui de la figure 3 du chapitre II, sauf en ce qui concerne le double injecteur.

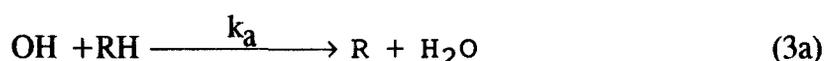
z : Distance de réaction pour la formation du radical benzyle
 Δz : Distance entre l'injection du chlore moléculaire (ou l'eau) et celle du précurseur aromatique ($\Delta z = 15\text{cm}$).

$$F: k_w^F \leq 10 s^{-1} \quad (\text{Mellouki 1989})$$

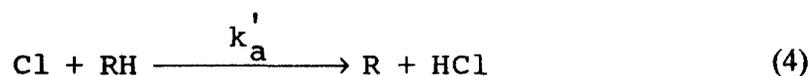
$$Cl: k_w^{Cl} \leq 10 s^{-1} \quad (\text{Mellouki 1989})$$

$$OH: k_w^{OH} \leq 20 s^{-1} \quad (\text{ce travail})$$

Après introduction de l'hydrocarbure par l'injecteur central, le radical de type benzyle est ainsi formé soit par abstraction par les radicaux OH:



soit par abstraction par les atomes de chlore selon la réaction correspondante:



On sait que la réaction (3a) n'est pas la voie réactionnelle majeure à la température ambiante. Discutons à présent des chemins finals de la réaction (4).

En prenant l'exemple du toluène, le chlore atomique peut, à priori, présenter trois réactions possibles:

-Abstraction dans le groupement méthyle (formation du radical benzyle)

:



-Abstraction sur le cycle (formation du radical méthyle-phényle) :



-Addition sur le cycle (formation d'un radical adduit) :

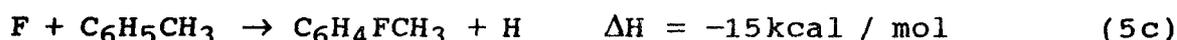


D'après Hoffbauer (1985), le complexe formé par la réaction d'addition (4 ter) est rapidement dissocié avant d'être stabilisé par collision ; par conséquent,



l'unique réaction qui se produit à 300 K, est la réaction exothermique d'abstraction dans le groupement méthyle (réaction (4)).

Au contraire, l'attaque des hydrocarbures aromatiques par le fluor atomique peut se produire comme suit : (Bartels 1988 ; Hack 1989)



Expérimentalement, il a été prouvé que plusieurs composés sont produits par cette réaction (5), notamment le radical adduit ($C_6H_5CH_2F$) (Hoffbauer 1985 ; Bartels 1988 ; Hack 1989) ; d'autre part nous avons constaté, lors de nos expériences, que le signal de fluorescence du radical benzyle issu de la réaction (4): S_R^{Cl} est environ deux fois plus important que celui issu de la réaction (5a): S_R^F , ce qui est en accord qualitatif avec les observations de Hoffbauer et al (1985). Par ailleurs, on a remarqué qu'à des températures plus élevées (≥ 353 K) la valeur de S_R^F se rapproche de S_R^{Cl} ; ceci peut s'expliquer par la moindre stabilité du radical adduit (réaction inverse (5d)).

La concentration en radicaux OH est suivie soit par FIL, soit par Fluorescence de Résonance, selon la procédure décrite au chapitre II (paragraphe A et B) ; simultanément le radical de type benzyle est suivi par FIL. Appelons S_R^{OH} le signal de fluorescence du radical de type benzyle R formé par les radicaux OH (réaction (3a)) ; le rapport r' , mesuré dans ce travail, est par définition le rapport :

$$r' = \frac{S_R^{OH}}{S_R^{Cl}}$$

En première approximation on doit donc avoir $r' = r$

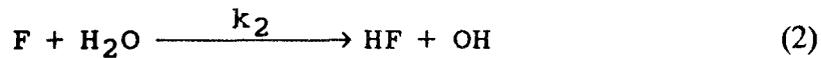
III RELATION EXACTE ENTRE r et r' :

Dans ce paragraphe on détermine la relation entre r et r'

III.1 Calcul de la concentration des radicaux R formés par attaque du radical OH

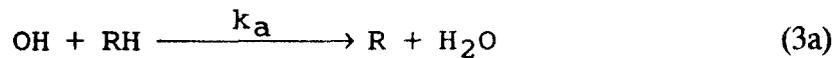
Les réactions mises en jeu lors de la formation du radical de type benzyle par réaction des radicaux OH avec l'hydrocarbure aromatique (RH) sont les suivantes :

-Formation des OH :

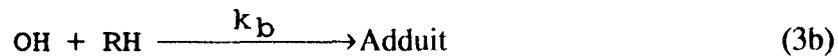


-Réaction (3) :

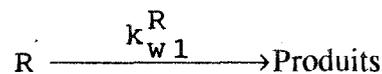
-Abstraction :



-Addition:



-Recombinaison à la paroi :



k_{w1}^R : Constante de recombinaison du radical R formé par abstraction par le radical OH

En négligeant la constante de recombinaison des radicaux OH on a :

$$v_c \frac{d[R]^{OH}}{dz} = k_a [OH][RH]_0 - k_w^R [R]^{OH} \quad [1]$$

$$v_c \frac{d[\text{OH}]}{dz} = -(k_a + k_b)[\text{RH}]_0 [\text{OH}] \quad [2]$$

Avec $[\text{R}]^{\text{OH}}$ symbolisant la concentration en radicaux **R** formés par abstraction par le radical **OH**. On pose $K = (k_a + k_b)[\text{RH}]_0$ et $K_a = k_a [\text{RH}]_0$ pour alléger les expressions.

En prenant comme origine des distances de réaction z , le point de mélange de l'hydrocarbure aromatique avec le radical **OH**, l'intégration de l'équation [2] donne :

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp\left(-\frac{K}{v_c} z\right) \quad [3]$$

L'expression [3] donnant la concentration des radicaux **OH** en fonction de la distance de réaction z , introduite dans [1] nous donne :

$$v_c \frac{d[\text{R}]^{\text{OH}}}{dz} + k_{w1}^{\text{R}} [\text{R}]^{\text{OH}} = K_a [\text{OH}]_0 \exp\left(-\frac{K}{v_c} z\right) \quad [4]$$

La solution de cette équation différentielle donne :

$$[\text{R}]^{\text{OH}} = \frac{K_a [\text{OH}]_0}{(K - k_{w1}^{\text{R}})} \left(\exp\left(-\frac{k_{w1}^{\text{R}}}{v_c} z\right) - \exp\left(-\frac{K}{v_c} z\right) \right) \quad [5]$$

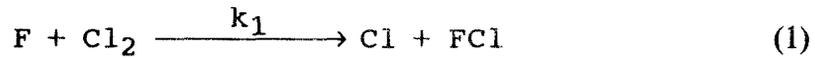
On voit que la concentration en radicaux **R** passe par un maximum suivi

d'un déclin en $\exp\left(-\frac{k_{w1}^{\text{R}}}{v_c} z\right)$

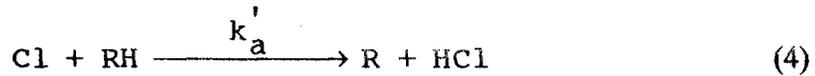
III.2 Calcul de la concentration des radicaux R formés par attaque des atomes de chlore Cl :

D'une manière analogue, la formation des radicaux **R** par abstraction par le **chlore atomique** fait intervenir les réactions suivantes :

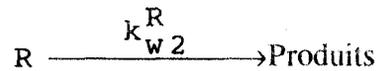
-Formation des atomes Cl :



-Abstraction :



-Recombinaison à la paroi :



Avec k_{w2}^R = constantes de recombinaison à la paroi du radical **R** formé par attaque du **chlore atomique** sur l'hydrocarbure aromatique (**RH**)

En notant par $[R]^{Cl}$ la concentration des radicaux **R** formés par abstraction par les atomes **Cl** et en posant $K'_a = k'_a [RH]_0$ on a :

$$v_c \frac{d[R]^{Cl}}{dz} = K'_a [Cl] - k_{w2}^R [R]^{Cl} \quad [6]$$

$$v_c \frac{d[Cl]}{dz} = -K'_a [Cl] \quad [7]$$

Ces deux expressions étant similaires à celles du paragraphe précédent (expressions [1] et [2]) on a :

$$[R]^{Cl} = \frac{K'_a [Cl]_0}{(K'_a - k_{w2}^R)} \left(\exp\left(-\frac{k_{w2}^R}{v_c} z\right) - \exp\left(-\frac{K'_a}{v_c} z\right) \right) \quad [8]$$

Il est possible de simplifier les expressions [5] et [8] sur la base des approximations suivantes :

i/ On admet que la constante de vitesse k_a' de la réaction du chlore atomique avec le toluène ($k_a' = 6 \times 10^{-10} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Bartels 1988) reste inchangée par réaction avec les xylènes et les fluorotoluènes ; puisque les concentrations des hydrocarbures aromatiques sont toujours supérieures ou égales à

$10^{14} \text{ molec cm}^3$, l'expression $\exp\left(-\frac{k_a'}{v_c} z\right)$ est négligeable pour la distance de réaction $z \geq 10 \text{ cm}$

ii/ En prenant par exemple la constante de vitesse de réaction mesurée par Morris et al (1971) pour un mélange des trois xylènes à P -1 torr

($18,7 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), l'expression $\exp\left(-\frac{k}{v_c} z\right)$ vaut 0,0093 dans nos conditions expérimentales pour cette distance de réaction : $z = 10 \text{ cm}$ (voir tableau II).

En tenant compte de ces approximations, les expressions [5] et [8] deviennent alors :

$$[R]^{OH} = \frac{k_a [OH]_0}{(k - k_{w1}^R)} \left(\exp\left(-\frac{k_{w1}^R}{v_c} z\right) \right) \quad [9]$$

$$[R]^{Cl} = \frac{k_a' [Cl]_0}{(k_a' - k_{w2}^R)} \left(\exp\left(-\frac{k_{w2}^R}{v_c} z\right) \right) \quad [10]$$

Enfin, on a toujours constaté que la constante de recombinaison à la paroi des radicaux de type benzyle ne dépend pas de leur mode de formation (abstraction par Cl ou OH) soit : $k_{w1}^R \approx k_{w2}^R$, appelons k_w^R cette valeur commune.

Puisque $r' = \frac{S_R^{OH}}{S_R^{Cl}} = \frac{[R]^{OH}}{[R]^{Cl}}$ et $[OH]_0 \approx [Cl]_0$, il en résulte

finalement :

$$r' = \frac{K_a}{(K - k_w^R)} \left(\frac{K_a' - k_w^R}{K_a'} \right) \quad [11]$$

Dans nos conditions expérimentales usuelles et avec une constante de recombinaison obtenue dans le cas le plus défavorable $k_w^R = 200 \text{ s}^{-1}$ on a :

$$\frac{K_a' - k_w^R}{K_a'} = 0,997$$

L'expression [11] se simplifie enfin comme suit :

$$r' = \frac{K_a}{(K - k_w^R)} = \frac{k_a [RH]_0}{(k_a + k_b)[RH]_0 - k_w^R} = \frac{k_a}{(k_a + k_b) \left(1 - \frac{k_w^R}{K} \right)}$$

$$r = r' \left(1 - \frac{k_w^R}{K} \right) \quad [12]$$

En conclusion, ce calcul montre que le rapport r est bien égale à r'

corrige d'un facteur $\left(1 - \frac{k_w^R}{K} \right)$; ce facteur correctif, dans nos conditions expérimentales, représente environ 5% des valeurs de r' mesurées dans ce travail.

IV CONSEQUENCES : Réalisation pratique

Les calculs précédents montrent qu'il y a intérêt à augmenter les distances de réaction z pour rendre totale la réaction (3). On aurait donc pu faire l'ensemble des mesures avec le double injecteur éloigné au maximum de la cellule de fluorescence. Cependant, l'existence d'une importante recombinaison à la paroi pour tous les radicaux de type benzyle, de l'ordre de 100 à 200 s^{-1} , conduit au contraire à

réduire les temps de réaction puisque S_R^{Cl} et S_R^{OH} varient en $\exp\left(-\frac{k_w^R}{v_c} z\right)$; comme

d'autre part, S_R^{OH} représente ~ 10% de S_R^{Cl} , c'est l'obtention d'un rapport (S_R^{OH} / Bruit) qui impose le choix d'une distance optimale de réaction. Pour normaliser l'ensemble des mesures, nous avons adopté les valeurs suivantes des distances de réaction : $\Delta z = 15 \text{ cm}$, $z \geq 10 \text{ cm}$ (voir figure 1). Le tableau II montre que dans nos conditions expérimentales ($v_c = 4000 \text{ cm s}^{-1}$), les réactions (1), (2), (3) et (4) sont toutes totales. Empiriquement, on s'assure qu'il en est bien ainsi de la manière suivante :

-en ce qui concerne la réaction (3), on vérifie bien que la concentration en radicaux OH (suivie par fluorescence) devient négligeable après addition d'une concentration de précurseur supérieure ou égale à $10^{14} \text{ molec cm}^{-3}$ et pour une distance de réaction $z \geq 10 \text{ cm}$. Le signal de fluorescence du radical OH ne réapparaît que pour des distances de réaction très faibles.

-pour la réaction (4), l'obtention d'un palier de concentration en radical de type benzyle au dessus d'une certaine concentration de précurseur, même pour les distances de réaction faibles, confirme qu'elle est bien totale.

Les figures 2 et 3 reproduisent les divers signaux de fluorescence (OH et radical de type benzyle) qui interviennent dans une telle expérience (le bruit de fond correspond à peu près à l'épaisseur du trait de S_0).

V RESULTATS ET DISCUSSION:

Les valeurs de r' mesurées dans ce travail sont regroupées dans le tableau III ; ont été concernés les composés aromatiques suivants : le p-chlorotoluène, le para et m-fluorotoluène et les trois xylènes.

Tableau II: Taux d'avancement des réactions (1), (2), (3), et (4) lors des expériences de mesures de rapport de branchement r' à $T=297$ K

z : Distance de réaction

v_c : Vitesse moyenne d'écoulement corrigée

Réaction	v_c (cm s^{-1})	z (cm)	k $\text{molec}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Réactif en excès molec cm^{-3}	Taux d'achèvement
(1)	4000	15	$1,6 \times 10^{-10}$ (Clyne 1975)	$[\text{Cl}_2] = 10^{13}$	99,75%
(2)	"	"	$1,1 \times 10^{-10}$ (De More 1983)	$[\text{H}_2\text{O}] = 10^{14}$	98,4%
(3)	"	10	$18,7 \times 10^{-12}$ (Morris 1971)	$[\text{RH}] = 10^{14}$	99,07%
(4)	"	"	6×10^{-10} (Bartels 1988)	"	100%

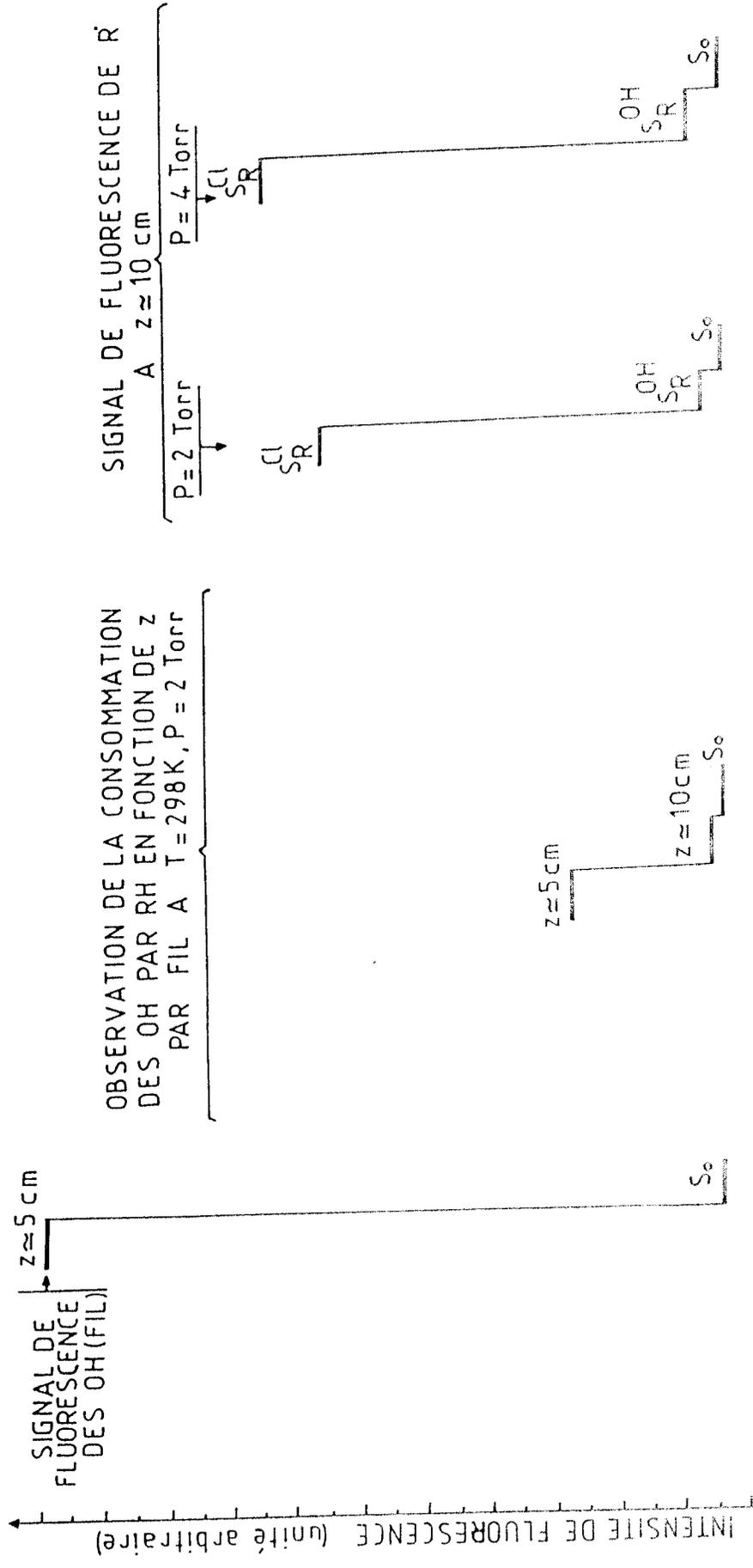


Figure 2: Exemple de mesure de r' pour la réaction du m-xylène avec le radical OH à $P = 2$ torr et 4 torr et à $T = 298 \text{ K}$; z représente la distance de réaction, S_0 le bruit de fond; de gauche à droite, la première courbe montre le signal initial de fluorescence des OH (sans précurseur), la deuxième leur consommation par le précurseur en fonction de z ; les deux courbes de droite illustrent la mesure de r' . On trouve ici $r' = 0,069$ (date de l'expérience 10/5/90)

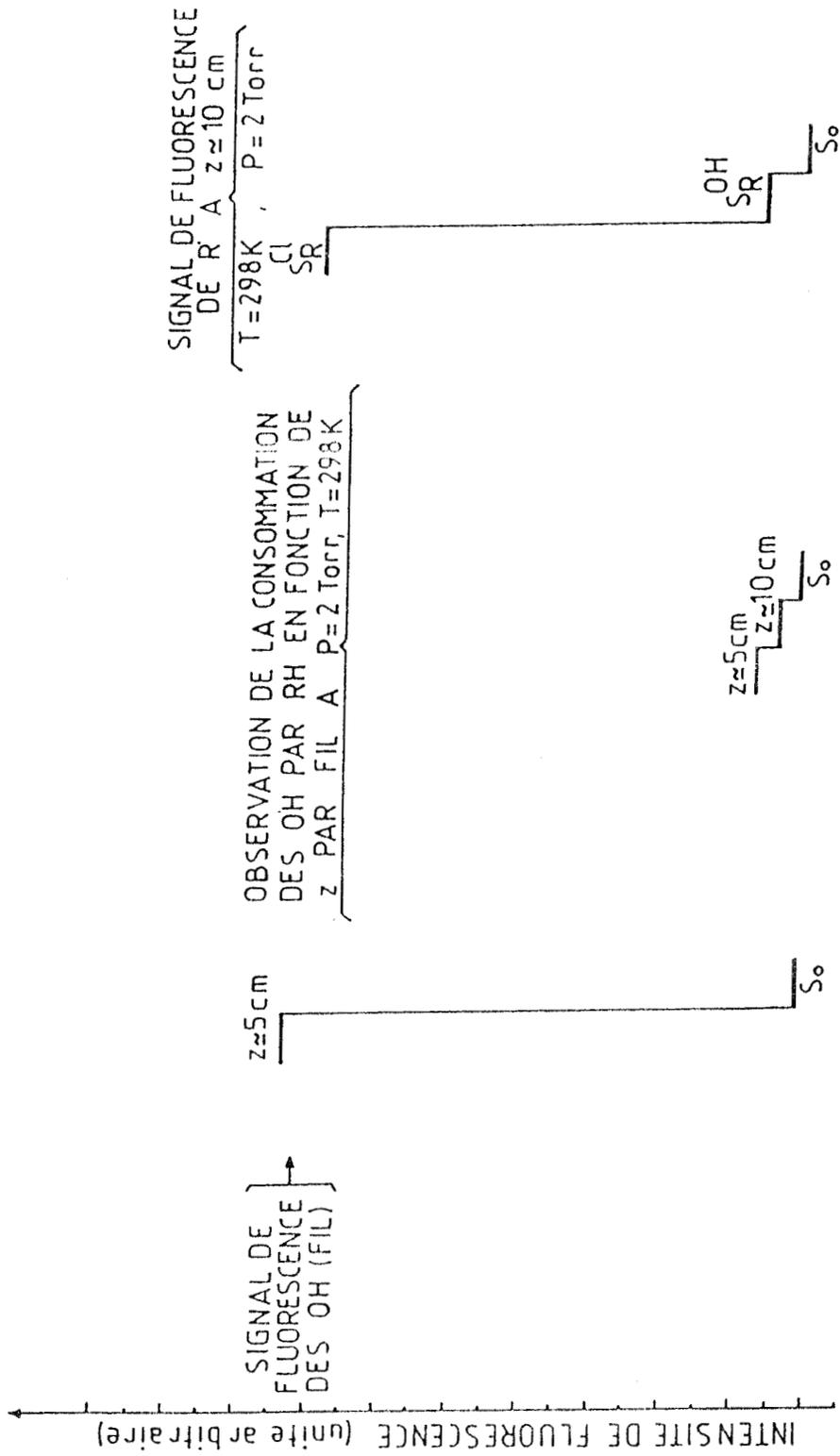


Figure 3: Mesure de la valeur de r' avec l'o-xylène; même légende que la figure 2 ; on trouve ici $r' = 0,105$ (date de l'expérience 18/4/91)

Ces valeurs ont, dans l'ensemble, été mesurées à des pressions d'hélium de l'ordre de 1 à 2 torr. Pour certains aromatiques, le rapport r' a aussi été mesuré à des pressions supérieures, allant jusqu'à 6 torr.

L'examen du tableau III, montre que la valeur de r' ne dépend apparemment pas de la pression ; en outre, nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles extraites de la littérature qui ont été mesurées à la pression atmosphérique. Cette absence de l'influence de la pression sur nos mesures implique que la constante de vitesse de réaction d'addition (k_b) a déjà atteint sa valeur limite haute pression ($k_{b\infty}$) dès ~1 torr. Dans le cas contraire, la valeur de r' devrait diminuer avec la pression pour tendre vers r .

En l'absence d'études systématiques de la zone du **Fall-Off** pour les réactions d'addition des **OH** avec l'ensemble des hydrocarbures aromatiques étudiés dans notre travail, examinons les données disponibles de la littérature :

-pour les xylènes, Ravishankara et al ont mesuré la valeur de (k_a+k_b) à 3 torr, 20 torr et 200 torr (d'argon ou d'hélium) ; il apparaît que dès 3 torr, k_b vaut environ 80% de sa valeur limite haute pression ($k_b \approx 0,8 k_{b\infty}$) ; ce qui donne dans cette hypothèse: $r = 0.8 r'$.

Comme l'incertitude de nos mesures (de 20 à 50% suivant le radical, comme le montre le tableau III) dépasse largement la correction hypothétique, due à l'effet de pression ou celle liée à la valeur de k_w^R ; nous avons préféré présenter, dans le tableau III, les valeurs brutes de r' sans aucune correction.

La validité de notre approche est confortée par les quelques mesures de r' effectuées à températures élevées. On sait que la constante k_a augmente avec la température et k_b varie en sens inverse, par conséquent r' devrait être très sensible à la température. C'est effectivement ce qui a été observé expérimentalement ; citons en deux exemples :

1^{er} exemple: Avec le radical o-méthylbenzyle à 383 K et à P=2 torr ,
 r' vaut ~0.5

2^{ème} exemple: Avec le radical p-fluorobenzyle à 403 K et à P=1 torr,
 r' vaut environ 0.8

Tableau III : Résultats des mesures du rapport de branchement r' à $T=(297\pm 3)K$

Précurseur	date de la mesure	P(torr)	$k_w^R(s^{-1})$	r'	Valeur moyenne
m-fluorotoluène	6/4/90	0,91	108	0,07	0,085±0,02
	6/11/90	1	200	0,10	
p-fluorotoluène	11/5/90	2	128	0,054	0,11±0,04
	11/5/90	4	101	0,15	
	7/7/90	0,92	99	0,012	
p-chlorotoluène	11/5/90	2	115	0,05	0,06±0.02
	"	4	99	0,07	
	9/11/90	1	195	0,08	
	"	2	219	0,06	
p-Xylène	18/4/91	1	118	0,08	0,075±0.02
	18/4/91	2	115	0,07	
o-Xylène	4/5/90	2	145	0,1	0,1±0,02
	7/5/90	"	112	0,12	
	"	1	185	0,07	
	16/4/90	"	127	0,09	
	"	2	119	0,11	
	18/4/91	1	81	0,11	
	"	2	100	0,11	
	"	"	100	0,10	
m-Xylène	10/5/90	2	245	0,067	0,07±0,02
	"	4	"	0,092	
	"	6	"	0,05	
	16/4/91	2	119	0,0787	
	"	1	128	0,08	
	18/4/91	1	135	0,05	
	"	2	128	0,05	

Pour conclure, on peut caractériser la méthode de mesure de r' exposée dans ce chapitre, comme une méthode spectroscopique directe prenant en compte l'étape initiale de l'oxydation des H.A.M. L'approche utilisée ici est donc radicalement différente de celles utilisées par ailleurs (voir paragraphe I). Séduisante, à priori, elle nécessite néanmoins un certain nombre d'approximations et d'hypothèses. Tout ceci nous amène à considérer les valeurs de r' mesurées dans ce travail comme des estimations entachées d'une marge d'erreur d'environ $\pm 50\%$. Il n'en reste pas moins vrai que nos estimations restent toujours compatibles avec les valeurs d'Atkinson (tableau I). Elle confirme bien, à température ambiante, que la voie d'abstraction par les radicaux OH représente environ **10%** de la réaction totale.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- Atkinson R. : Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No 1, published by Am. Chem. Soc and Am. Inst. Phys., p. 241 (1989)
- Atkinson R., Aschmann S. M. and Arey J. : Int. J. Chem. Kinetics, 23, 77 (1991)
- Atkinson R., Carter W. P. L. and Winer A. M. : J. Phys. Chem., 87, 1605 (1983)
- Bandow H., Washida N and Akimoto H. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2531 (1985a)
- Bandow H and Washida N. : Bull. Chem. Jpn., 58, 2541 (1985b)
- Becker K. H. and Klein T. : Proc 4th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Polluants, Riedel Pub.Co, Dordrecht, p. 320 (1987)
- Bartels M., Hoyermann R. and EdelButtel-Einhaus J. : 22th Symposium on Combustion, (Seattle) p.1041 (1988)
- Carlier et al : Kartoudis A., Thèse de Doctorat Université de Paris VII (1990)
- Clyne M. A. A. and Appelman E. H. : J. Chem. Soc. Faraday Trans., I 71, 2072 (1975)
- Davis D. D., Bollinger W. and Fisher S. : J. Phys. Chem., 79, 293, (1975)
- De More W. B., Molina M., Watson R. T., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R. : J P L Publication 83-62, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena C A (1983)
- Gery M. W., Fox D. L., Kamens R. M. and Stockburger L. : Environ. Scien. Technol., 21, 339 (1987)
- Hack W., Ebrecht J. and Wagner H. Gg. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 619 (1989)
- Hoffbauer M. A. and Hudgens J. N. : J. Phys. Chem. 89,5152 (1985)
- Hoshino M., Akimoto H. and Okuda M. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 718 (1978)
- Jones P. W. and Spicer C. W. : J. Air. Pollut. Control. Assoc., 27, 1122 (1977)
- Mc Milan D. F. and Golden D. M. : Ann. Rev. Phys. Chem., p. 493 (1982)

-Mellouki A. : Nouvelle Thèse (Université d'Orleans) "Etude cinétique du radical NO₃ et d'autres espèces d'intérêt atmosphériques Oxy-Azotées, Soufrées et Iodées" (1989)

-O'Brien R. J., Green P. J. and Doty R.M. : "Chem. Kinetics Data Needs for Modeling the Lower Troposphere" Herron J. T., Huie R. E. and Hodgeson J. A. Eds, National Bureau of Standards, Washington D C. NBS Spec. Publ. (U.S.), No 557, p. 92-5 (1979)

-Perry R. A., Atkinson R. and Pitts J. N. : J. Phys. Chem., 81, 296 (1977)

-Ravishankara A. R., Wagner S., Fisher S., Smith G., Schiff R., Watson R. T., Tesi G. and Davis D. D. : Int. J. Chem. Kinetics, 10, 783 (1978)

-Takagi H., Washida N., Akimoto H., Nagasawa K., Usui Y. and Okuda M. : J. Phys. Chem., 84, 478 (1980)

-Tully F. P., Ravishankara A. R., Thompson R. L., Nicovich J. M., Shah R. C., Kreutter N. M. and Wine P. H. : J. Phys. Chem., 85, 2262 (1981)

CONCLUSION GENERALE

Le travail exposé dans ce mémoire comprend deux séries de résultats obtenus, pour l'essentiel, avec la technique du Tube à Ecoulement Rapide et décharge microonde associée à une détection par Fluorescence Induite par Laser.

- d'un côté, nous avons mesuré les constantes de vitesse avec O_2 , NO et NO_2 d'une série de radicaux de type benzyle, à température ambiante et sous une pression de quelques torr d'hélium.

- de l'autre, dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons mesuré les rapports de branchement entre addition et abstraction lors de l'attaque initiale par le radical OH de quelques hydrocarbures aromatiques monocycliques apparentés au toluène.

Les principales conclusions qui se dégagent peuvent être synthétisées comme suit :

1) Au niveau cinétique, les constantes de vitesse de quatre radicaux de type benzyle avec O_2 , NO et NO_2 ont été mesurées : p-fluorobenzyle, m-fluorobenzyle, o-méthylbenzyle, m-méthylbenzyle ; les deux premiers (les dérivés fluorés) ont été considérés comme modèle représentatif du toluène, les deux suivant interviennent dans la dégradation troposphérique de l'o-xylène et du m-xylène.

Les constantes de vitesse dépendent peu du radical considéré et on peut adopter les valeurs moyennes suivantes :

$$k_{O_2} = (0,9 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

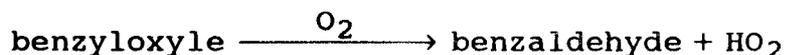
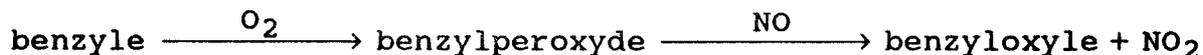
$$k_{NO} = (10 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{NO_2} = (54 \pm 6) \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

En ce qui concerne les constantes de vitesse avec O_2 et NO, la comparaison avec les quelques autres mesures effectuées par des techniques différentes (mais toujours à pression plus élevée) montre un accord satisfaisant ; ceci suggère que nos résultats sont directement applicables à la situation de la troposphère réelle.

Les constantes de vitesse avec NO_2 sont déterminées pour la première fois, à notre connaissance ; la valeur élevée qui est trouvée est du même ordre de grandeur que les constantes de vitesse avec NO_2 de nombreux radicaux, qu'ils soient aliphatiques ou conjugués (dans la gamme de 10^{-11} à $10^{-10} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Toutefois, le rapport

des constantes de vitesse avec NO_2 et O_2 : $k_{\text{NO}_2} / k_{\text{O}_2}$, est de l'ordre de 50 à 60, n'est pas suffisant pour que la réaction avec NO_2 joue un rôle dans l'atmosphère réelle. Par analogie avec les radicaux alkyles, les étapes ultérieures d'oxydation des radicaux benzyles seraient :



2) Par ailleurs, les mesures de rapport de branchement montrent qu'environ 10% de la quantité consommée d'aromatique passe par la voie d'abstraction ; notre technique expérimentale mesure ce rapport de branchement "à la source", c'est à dire lors de l'étape initiale. Au contraire, les mesures en chambre de simulation déduisent ce même rapport de branchement des produits finals recueillis par la voie d'abstraction, en dépit d'un bilan - matière globale généralement très déficitaire. Puisque les mesures "à la source" et en chambre de simulation sont voisines, ceci confirme bien, en accord avec les conclusions récentes, que les produits manquants sont issus de la voie d'addition.

Pour conclure, l'élucidation du mécanisme d'oxydation troposphérique des aromatiques requiert maintenant de faire porter l'effort sur la voie d'addition, tant en ce qui concerne les constantes de vitesse que le mécanisme lui-même.

Ce travail s'intègre dans le thème général du mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques ; il a été entrepris en collaboration avec les trois équipes européennes suivantes :

- l'Institut Fraunhofer de Hanovre (Professeur C. Zetzsch)
- Le Laboratoire National Danois de Risoe (Roskilde, Dr. P. Pagsberg)
- Le département de chimie de l'Université de Patras, en Grèce (Professeur S. Glavas).

Nos quatre laboratoires ont été soutenus par un contrat du Conseil des Communautés Européennes (STEP 0007C) intitulé : "Réactions des radicaux OH avec les aromatiques ; formation et évolution des adduits et autres intermédiaires en présence de NO_x et O_x ". En outre, au niveau national, notre thème de recherche est intégré et soutenu par le programme EUROTRAC au titre du thème : "Grands cycles biogéochimiques".

ANNEXE A

**PRINCIPE ET ETALONNAGE DU DISPOSITIF
DE MESURE DES DEBITS PAR LA METHODE
ABSOLUE (ΔP , Δt)**

Rappelons que les concentrations des diverses espèces sont déduites des mesures de leur débit (ramené dans les conditions standard de température et de pression : STP ; $P_0 = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$). Le principe de la mesure du débit STP d'un réactant (D_x) repose sur la mesure de l'augmentation de pression produite par son envoi dans un volume étalon V_e . Cette augmentation de pression, autant que faire se peut, est mesurée autour de la pression moyenne régnant dans le TER (quelques torr). Au préalable, le volume étalon V_e est étalonné grâce à un débit d'air connu. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure n° 1 (Chapitre I).

1) Etalonnage du volume V_e

Soit Q_a ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$) un débit d'air quelconque, mesuré par la technique du débitmètre à bulle à la pression P et la température T de la pièce ; il lui correspond un débit molaire n_a (mole mn^{-1}) :

$$PQ_a = n_a RT \quad (1)$$

Par envoi de ce débit dans le volume étalon V_e , préalablement sous vide, on provoque une augmentation de pression de 1 torr pendant un temps Δt (secondes)

$$1 \times V_e = n_a \frac{\Delta t}{60} RT \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) il vient :

$$Q_a = \frac{V_e}{P} \times \frac{60}{\Delta t} \quad (3)$$

L'étalonnage consiste à calculer la valeur moyenne de la constante :

$$D_0 = Q_a \Delta t = V_e \frac{60}{P}$$

pour une série de débits d'air différents.

2) Méthode de mesure des débits

Soit à mesurer le débit Q_x du réactant, issu d'un ballon ou d'un réservoir de liquide à la température de la pièce T' . En l'envoyant dans le volume étalon V_e , il

provoque une augmentation de pression de 1 torr en $\Delta t'$ (secondes). A ce débit volumique Q_x ($\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$) correspond soit un débit molaire n (moles mn^{-1}), soit un débit STP D_x ($\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$). On a donc :

$$1 \times V_e = n \frac{\Delta t'}{60} RT' \quad (4)$$

$$P_0 D_x = nRT_0 \quad (5)$$

d'après les expressions (4) et (5) on tire l'expression suivante :

$$D_x = \frac{60}{P_0} \frac{T_0}{T'} \frac{V_e}{\Delta t'} \quad (6)$$

En pratique on adopte une température moyenne de la pièce de $T = T' = 297 \text{ K}$ (24°C) et on confond P et P_0

Donc puisque $P \approx P_0$ et $T' \approx T$ et la quantité $V_e \frac{60}{P}$ est égale à la constante $D_0 (= Q_a \Delta t)$ déterminée précédemment, il résulte :

$$D_x = \frac{D_0}{\Delta t'} \frac{T_0}{T} = \frac{D_0}{\Delta t'} \frac{273}{297} \quad (7)$$

En résumé, la constante D_0 étant connue par l'étalonnage, la mesure du débit du réactant se ramène à celle d'un intervalle de temps $\Delta t'$ (seconde) correspondant à une augmentation de pression de 1 torr dans le volume V_e .

ANNEXE B

EFFET RAMAN STIMULE

I. INTRODUCTION

La plupart des lasers commerciaux fonctionnent sur une transition électronique, vibrationnelle ou rotationnelle (ou une série de transitions) ; ceci permet de couvrir un ensemble de raies spectrales allant de l'ultra-violet à l'infrarouge ; leur seul inconvénient est lié au caractère monochromatique de cette émission.

Au contraire, les lasers à colorant dit "accordables" permettent de régler la longueur d'onde d'émission laser sur des plages plus ou moins larges de fréquence en changeant simplement de colorant : la plage de réglage s'étend de 330 nm à 870 nm pour un laser à colorant pompé par un excimère et de 540 nm à 820 nm pour un laser à colorant pompé par un Yag. Cette plage d'accordabilité des lasers à colorant peut être étendue avec les techniques d'optique non linéaire : doublement, triplement et mélange de fréquence ; avec l'ensemble de ces techniques, les lasers à colorant peuvent ainsi couvrir un domaine de longueur d'onde allant d'environ 210 nm à 4,5 μm sans rupture de longueur d'onde.

Pour atteindre les longueurs d'ondes d'absorption des radicaux de type benzyle, vers 450-465 nm, la technique classique fait appel au pompage d'une Coumarine comme colorant après triplement en fréquence du laser de pompe (1064 ---- > 355 nm). Malheureusement, le laser dont on dispose actuellement au laboratoire : le TDL IV de chez Quantel, ne permet pas de réaliser le triplage du fondamental du Yag sans de fastidieux changement de pièces optiques, en partant de la configuration "doublage de fréquence" (1064 nm ---> 532 nm). On a donc du s'orienter vers une autre solution.

Pour ce faire, on a fait appel à une autre technique pour élargir encore le domaine accordable de notre laser à colorant : elle est basée sur l'effet de Raman Stimulé (Wilke 1978, Brink 1982). Cette technique est simple à mettre en oeuvre, économique et permet d'atteindre les longueurs d'ondes $\lambda \approx 190$ nm dans l'ultra-violet et $\lambda \approx 9$ μm dans l'infrarouge.

II. EFFET RAMAN STIMULE

II.1 *Bref rappel théorique*

L'effet Raman stimulé est basé sur l'excitation d'un milieu matériel par un faisceau de pompe incident de fréquence ν_p (cm^{-1}). Les molécules sont pompées du niveau vibrationnel $v = 0$ à un niveau virtuel (fig. 1) par l'onde incidente puis émettent une onde sans changement de fréquence (ν_p) ou avec une fréquence $\nu_s = \nu_p - \nu_0$ (ν_0 étant la séparation énergétique des niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ des molécules

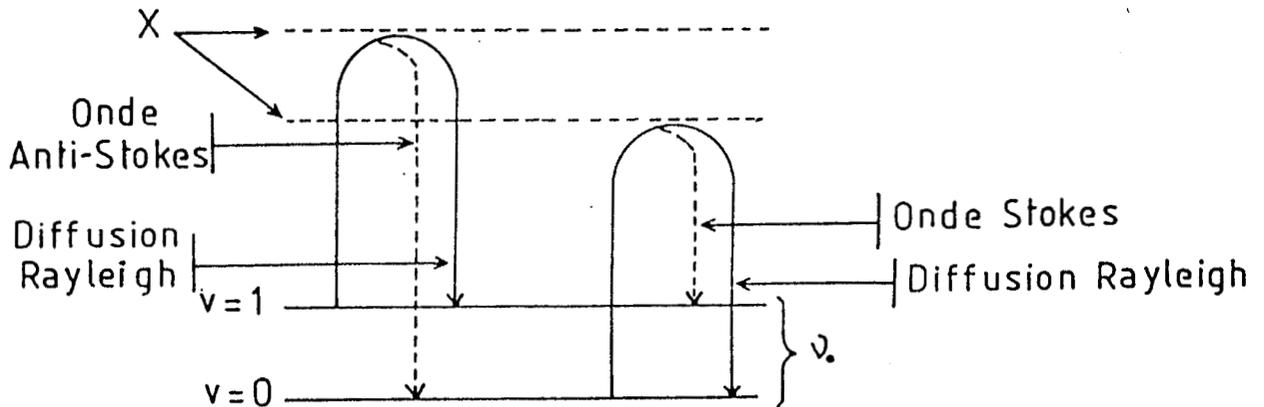


Figure 1 : Représentation simplifiée de l'effet Raman (Dodd 1962).

X : Représentation énergétique de l'excitation (niveaux virtuels).

ν_0 : Séparation énergétique des deux niveaux vibrationnel ($\nu=0$ et $\nu=1$) de la molécule d'hydrogène ($\nu_0 = 4155 \text{ cm}^{-1}$).

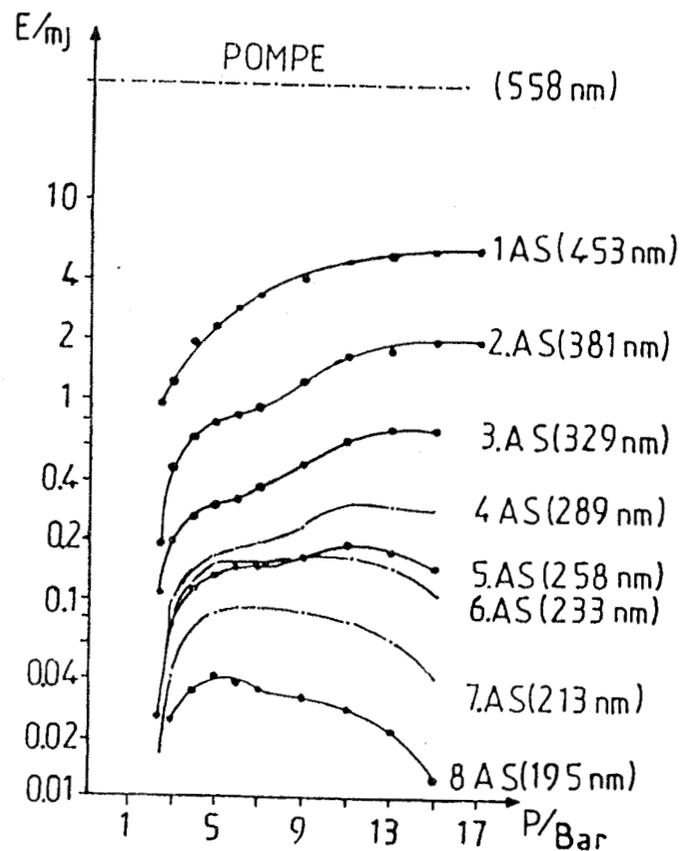


Figure 2 : Courbes représentatives de l'énergie des différentes Anti-Stokes obtenues par Wilke (1979) en fonction de la pression d'hydrogène dans la cellule Raman ($L = 60 \text{ cm}$, $f_1 = 30 \text{ cm}$, $f_2 = 30 \text{ cm}$)

constituant le milieu matériel). D'autre part les molécules à l'état vibrationnel $v = 1$ peuvent être également pompées à un état virtuel et émettre une onde sans changement de fréquence (ν_p) ou avec changement de fréquence ($\nu_{AS} = \nu_p + \nu_0$) et se retrouver au niveau vibrationnel $v = 0$.

La diffusion sans changement de fréquence est appelée diffusion Rayleigh, celle correspondante à $\nu_S = \nu_p + \nu_0$ onde Stokes et l'onde de fréquence $\nu_{AS} = \nu_p - \nu_0$ Anti-Stokes.

Ces émissions de lumière (Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes) par le milieu matériel, sont simultanées par rapport à l'excitation ($\Delta t < 10^{-15}$ s) ; en outre les ondes Stokes et Anti-Stokes émises peuvent à leur tour produire par effet Raman stimulé, de nouvelles émissions Stokes et Anti-Stokes d'ordre 2 et ainsi de suite jusqu'à un ordre n . Les fréquences de ces ondes s'expriment alors comme suit :

$$\begin{aligned}\nu_{nAS} &= \nu_p + n\nu_0 \text{ (onde Anti-Stokes d'ordre } n, n = 1, 2, 3 \dots) \\ \nu_{nS} &= \nu_p - n\nu_0 \text{ (onde Stokes d'ordre } n)\end{aligned}$$

L'effet Raman est un phénomène à seuil, autrement dit, pour enclencher cet effet il est nécessaire d'avoir des lasers puissants possédant une énergie supérieure à 20 mJ (notice technique Lambda Physik).

Les milieux fréquemment utilisés pour générer l'effet Raman stimulé sont les milieux fluides en raison de leur capacité à supporter les fortes puissances des lasers de pompes. Dans notre cas et comme la plupart des auteurs, nous avons utilisé l'hydrogène gazeux comme milieu matériel en raison du grand déplacement en fréquence qu'il induit ($\nu_0 = 4155 \text{ cm}^{-1}$).

II.2 Recherche de conditions optimum de génération du 1^{er} Anti-Stokes

Dans nos expériences, on s'est intéressé spécialement à l'onde Anti-Stokes du premier ordre ($\lambda \approx 460 \text{ nm}$) puisqu'elle nous sert à exciter nos radicaux à partir de l'émission du laser à colorant vers $\lambda \approx 580 \text{ nm}$. A cet effet on a donc cherché à optimiser cette émission particulière de manière à la rendre suffisamment puissante pour exciter nos radicaux.

La littérature fournit quelques données concernant les divers paramètres influençant l'énergie de cette émission : pression dans la cellule de conversion (cellule Raman) ; focales des lentilles permettant de focaliser le faisceau de pompe dans cette cellule.

i) Effet de la pression d'hydrogène dans la cellule Raman

Wilke et Schmidt (1979) ont étudié la dépendance en pression d'hydrogène des énergies des différents ordres des Anti-Stokes en utilisant le dispositif suivant:

- * une cellule Raman cylindrique de longueur $L = 60$ cm
- ** une lentille d'entrée de focale $f_1 = 30$ cm
- *** une lentille de sortie de focale $f_2 = 30$ cm.

Les résultats obtenus avec un laser à colorant ayant une énergie $E = 37$ mJ par impulsion pour une longueur $\lambda = 558$ nm sont reproduits sur la figure 2. On constate que l'énergie du 1^{er} Anti-Stokes atteint un maximum de ~ 6 mJ pour une pression d'hydrogène de 15-20 bar ; ceci nous a amené à choisir une pression $P = 20$ bar.

ii) Effet de la longueur de la cellule et la lentille d'entrée

Wilke et Schmidt (1978, 1979) ont comparé les performances de deux systèmes de génération d'harmonique : ($L =$ longueur de la cellule, $f_1 =$ focale de la lentille d'entrée, $f_2 =$ focale de la lentille de sortie).

- * $L = 20$ cm, $f_1 = 16$ cm, $f_2 = 14$ cm
- ** $L = 60$ cm, $f_1 = 30$ cm, $f_2 = 30$ cm

Ils ont constaté que les énergies des Anti-Stokes générées avec le 2^{ème} système sont beaucoup plus conséquentes. Il semble que ceci soit lié au faible angle de focalisation et à la longueur de la cellule utilisée.

II.3 Dispositif expérimental utilisé dans ce travail (fig. 3)

Le faisceau du laser de pompe est focalisé, à l'aide d'une lentille d'entrée convergente de focale $f = 70$ cm, dans une cellule cylindrique en inox ($\phi_{\text{int}} = 27$ mm, $\phi_{\text{ext}} = 32$ mm) d'un mètre de longueur. Cette cellule est remplie avec de l'hydrogène gazeux sous forte pression (20 bar). Le faisceau sortant de la cellule Raman résulte de la superposition des faisceaux Stokes, Anti-Stokes et de la diffusion Rayleigh ; il est collecté par une lentille de sortie (convergente) de focale $f = 30$ cm. La séparation angulaire des différents ordres des Anti-Stokes des Stokes et de la diffusion Rayleigh est assurée par un prisme de Pellin-Broca en suprasil.

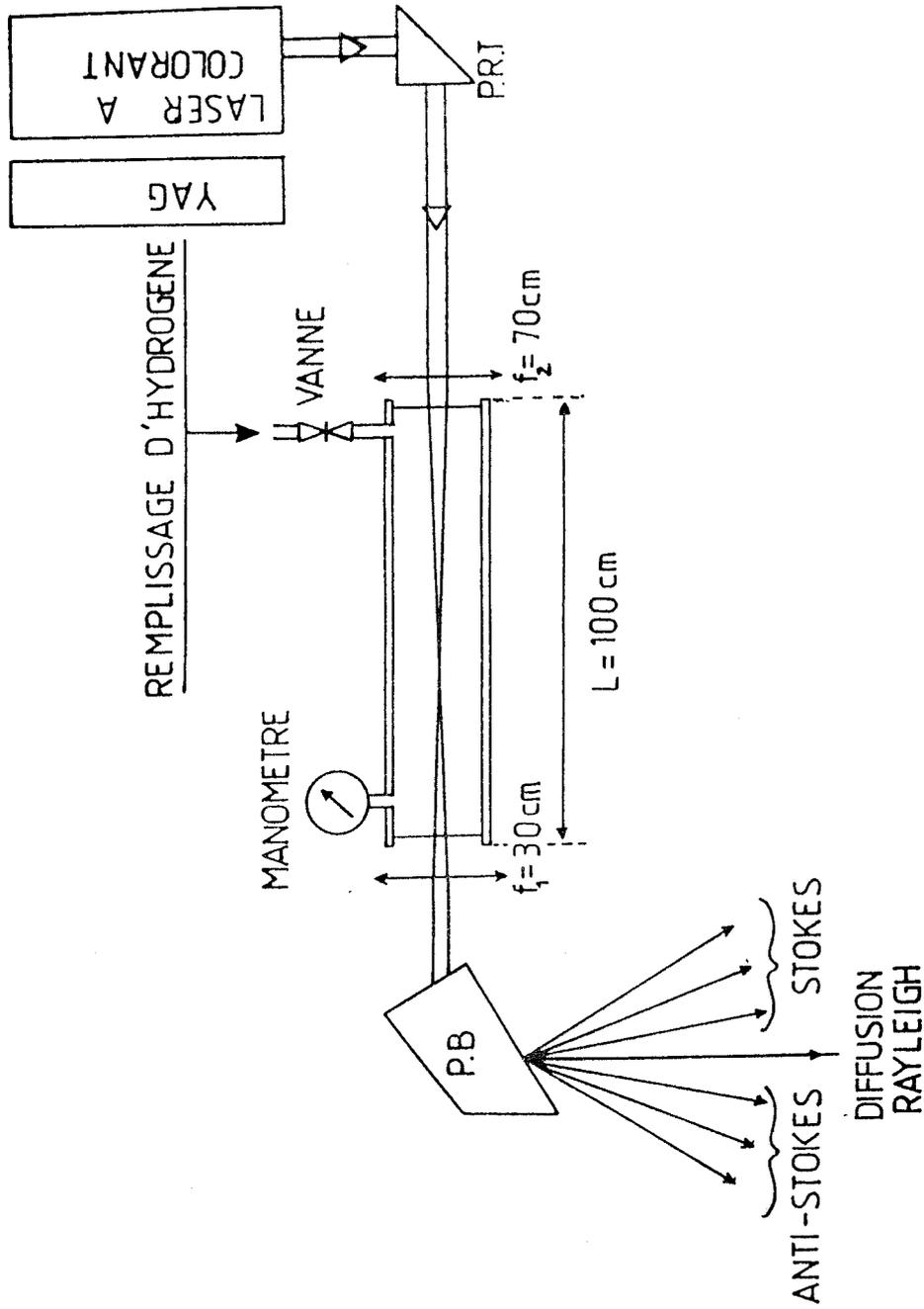


Figure 3 : Dispositif expérimental utilisé pour générer l'émission Raman Stimulée ;
 P.R.T = Prisme à Reflexion Totale ; P.B = Prisme Pellin-Broca

Lorsqu'on utilise la Rhodamine 590 comme colorant (énergie maximale vers 573 nm), on observe après le prisme de Pellin-Broca plusieurs tâches bleues correspondant aux premiers Anti-Stokes et une tâche rouge (1^{er} Stokes). On a vérifié que la longueur d'onde du premier Anti-Stokes est bien conforme à la formule théorique du paragraphe II.1

$$\left(\frac{1}{\lambda_{AS}} \right)_{\text{cm}^{-1}} = \left(\frac{1}{\lambda_P} \right)_{\text{cm}^{-1}} + 4155$$

Pour ce faire, une petite partie du premier faisceau Anti-Stokes a été envoyé vers un monochromateur équipé d'un réseau (1200 tr/nm) et d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). La courbe donnant la valeur de la longueur d'onde Anti-Stokes λ_{AS} en fonction de la longueur d'onde du laser (λ_P) dans la plage d'utilisation des Rhodamine 590 et 575 est tracée sur la figure 4. Les principales longueur d'onde d'excitation des bandes (0,0) des divers radicaux étudiés sont indiquées par des flèches.

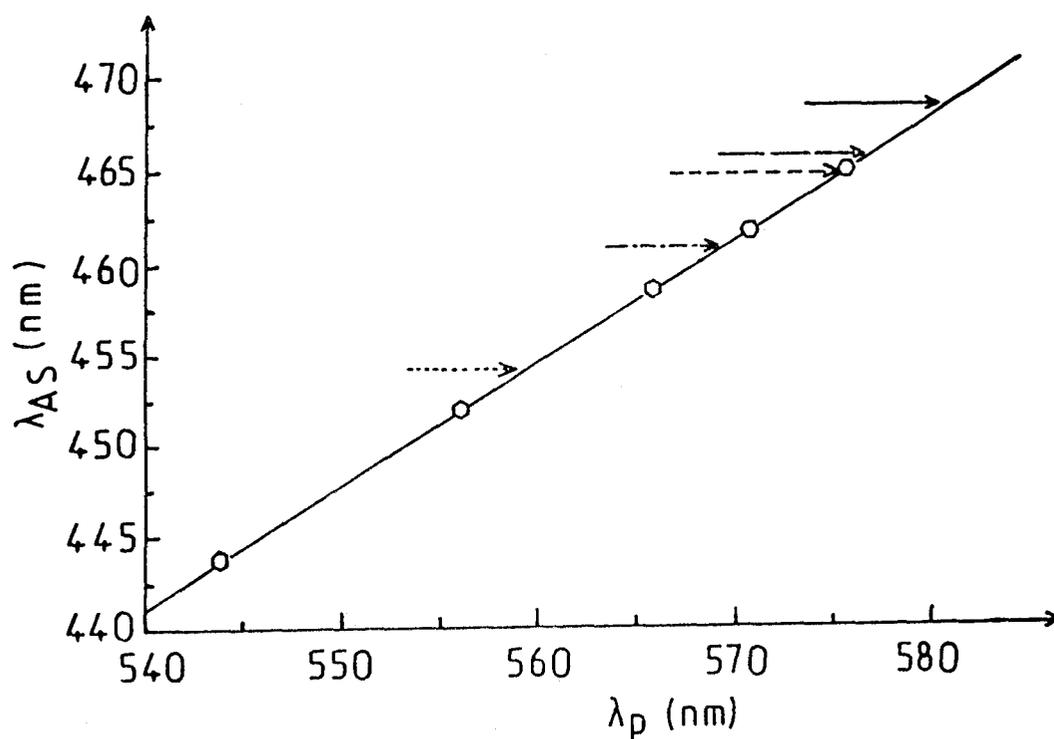


Figure 4 : Courbe donnant la longueur d'onde 1^{er} Anti-Stokes (λ_{AS}) en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant (λ_p)

Les flèches indiquent, dans la figure, les longueurs d'excitation de la bande(0,0) des radicaux suivants :

- : o-méthylbenzyle.
- : m-méthylbenzyle.
-→ : m-fluorobenzyle.
-→ : benzyle.
- : p-fluorobenzyle.

REFERENCES DE L'ANNEXE B

- Dood R.E. : "Chemical Spectroscopy", Elsevier Publishing Compagny, p. 79 (1962)
- Brink D.J., Proch D., Basting D., Hohla K. and Lokai P.: Laser u. Elektrooptik III (1982)
- Lambda Physik : notice technique du "Raman Shifter" RS 75 Hans-Bockler-Strabe n° 12, Göttingen, D-3400 (Allemagne).
- Wilke V. and Schmidt W.: Appl. Phys. 16, 151, (1978)
- Wilke V. and Schmidt W.: Appl. Phys., 18, 177, (1979)

ANNEXE C

**INFLUENCE DE LA CORRECTION DE
POISEUILLE CHOISIE SUR LA
DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE
VITESSE**

Dans cette annexe, nous nous intéressons à l'influence, sur la valeur de la constante de vitesse mesurée, du gradient de pression issu de la loi de Poiseuille

I. PRINCIPE

Nous avons établi au Chapitre II, paragraphe II-2 que la pression P_c dite (Pression corrigée) - celle qui existe au milieu de la zone utile de travail et que nous adoptons comme constante de l'écoulement - s'exprime en fonction de la pression mesurée P_{mes} et de la correction de Poiseuille par l'expression suivante :

$$P_c = P_{mes} + \lambda \Delta z \quad (1)$$

avec : Δz = correction de Poiseuille (cm)

$$\lambda = 1,2 \times 10^{-6} \frac{v}{R^2} \quad (\text{torr cm}^{-1})$$

Par analogie avec la pression P_{mes} si on appelle v la vitesse moyenne d'écoulement au niveau de la zone de mesure et $[B]$ la concentration de B correspondante, on a les relations suivantes (par analogie avec la relation 22 et 24 du chapitre II) :

$$v = \frac{D_t}{S} \frac{T}{T_0} \frac{P}{P_{mes}} \frac{1}{60} \quad (\text{cm s}^{-1})$$

$$[B] = 9,66 \times 10^{18} \frac{D_B}{D_t} \frac{P_{mes}}{T} \quad (\text{molec cm}^{-3})$$

avec : D_B : débit de B ($\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP)

D_t : débit total des espèces existantes dans le TER ($\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP)

S : section droite du TER

P_0 : Pression atmosphérique

on a donc, pour les grandeurs corrigées :

$$v_c = v \frac{P_{mes}}{P_c} \quad (2)$$

$$[B]_c = [B] \frac{P_c}{P_{mes}} \quad (3)$$

d'après les expressions (2) et (3), on remarque que $v_c \leq v_m$ et $[B]_c \geq [B]_m$

Rappelons que la détermination de la constante de vitesse k comporte deux étapes :

1) La mesure de la constante de pseudo-premier-ordre K^I , qui est déduite directement de la pente p de la droite $\ln S = f(z)$ (S est le signal de fluorescence du radical étudié)

$$K^I = \beta v_c \quad (4)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{d(\ln S)}{dz}$$

2) Le calcul de k comme la pente de la droite $K^I = f([B]_c)$ avec

$$K^I = k[B]_c + k_w^\circ$$

On voit donc que la correction de Poiseuille choisie introduit une variation à la fois de la vitesse v et de la concentration de l'espèce B . On doit donc s'attendre à une influence de cette correction sur la constante de vitesse de réaction k .

II. EXPRESSION DE LA CONSTANTE DE VITESSE EN FONCTION DE LA CORRECTION DE POISEUILLE z

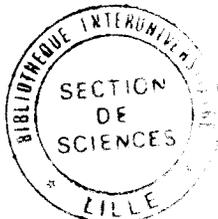
Appelons k_0 la constante de vitesse déduite de l'expérience en l'absence de la correction de Poiseuille ($\Delta z = 0$) ; on a donc :

$$k_0 = \frac{\beta v - k_w^\circ}{[B]} \quad (5)$$

La constante réelle se calcule d'une manière analogue mais à partir des grandeurs corrigées :

$$k = \frac{\beta v_c - k_w^\circ}{[B]_c} \quad (6)$$

En remplaçant v_c et $[B]_c$ par leur expression ((2) et (3)) on a



$$k = \frac{\beta v \frac{P_{mes}}{P_C} - k_w^\circ}{[B] \frac{P_C}{P_{mes}}}$$

$$k = \left(\frac{P_{mes}}{P_C} \right)^2 \frac{\beta v - \frac{P_C}{P_{mes}} k_w^\circ}{[B]}$$

Comme $\left(\beta v - \frac{P_C}{P_{mes}} k_w^\circ \right) / [B]$ est peu différent de l'expression (5) de k_0 ,

on a :

$$k \approx k_0 \left(\frac{P_{mes}}{P_C} \right)^2 \approx k_0 \left(\frac{P_{mes}}{P_{mes} + \lambda \Delta z} \right)^2$$

soit :

$$k \approx k_0 \left(1 + \frac{\lambda \Delta z}{P_{mes}} \right)^{-2}$$

On voit donc que l'introduction d'un terme correctif ($\lambda \Delta z$) sur la pression conduit à une diminution de la valeur de la constante de vitesse k .



III. Application numérique

L'exemple ci-dessous montre que ce terme correctif n'est absolument pas négligeable dans nos conditions expérimentales usuelles (par exemple : $D_t = 1000 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP, $P_{\text{mes}} = 1 \text{ torr}$, $v = 4386 \text{ cm s}^{-1}$)

Δz (cm)	0	10	20	30
ΔP (torr)	0	0,053	0,105	0,158
P_c (torr)	1	1,053	1,105	1,158
k/k_0	1	0,902	0,819	0,746



Résumé

Les hydrocarbures aromatiques, qui sont issus pour l'essentiel des processus de combustion, constituent une classe importante des polluants présents dans les atmosphères urbaines. Au cours de leur dégradation troposphérique, ils se transforment en une série d'autres produits polluants secondaires. Le mécanisme d'oxydation est initié par une attaque par le radical hydroxyle (OH), avec formation soit d'un radical adduit soit d'un radical de type benzyle (voie d'abstraction). Dans ce travail, qui s'intègre dans le thème général de l'oxydation troposphérique des hydrocarbures aromatiques, on s'est intéressé à la voie d'oxydation qui passe par la formation initiale de radicaux de type benzyle.

Tout d'abord, nous avons procédé à la mise en oeuvre et à l'optimisation d'une technique expérimentale appropriée : celle du Tube à Ecoulement Rapide et décharge micro-onde associée à une détection par Fluorescence Induite par Laser. Ensuite nous avons mesuré les constantes de vitesse de l'oxygène et de deux oxydes d'azote : NO et NO₂ pour toute une série de radicaux : méta et para-fluorobenzyle, ortho et méta-méthylbenzyle et benzyle.

Enfin, nous avons pu estimer le rendement en radicaux de type benzyle (autrement dit le rapport de branchement) de la voie d'abstraction au cours de l'étape initiale de la réaction du radical OH avec quelques dérivés méthylés du benzène.



MOTS-CLES :

Chimie atmosphérique
Constantes de vitesse
Cinétique chimique
Tube à Ecoulement Rapide

Radicaux de type benzyle
Fluorescence Induite par Laser