

50376
1993
218

N° d'ordre: 1116

50376
1993
218

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité: spectrochimie, molécules, solides, réactivité



par

Bertrand BIGAN



TECHNIQUE DE PHOTOLYSE-LASER/FLUORESCENCE DE RESONANCE:
MISE EN PLACE ET APPLICATION A L'ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS
DU RADICAL HYDROXYLE AVEC L'ETHANE, L'ISOBUTENE, L'ISOPRENE ET
LE CYCLOHEXENE

soutenue le 11 Mai 1993 devant la Commission d'Examen

Président du jury J-P. SAWERYSYN

Rapporteurs G. POULET

G. SCACCHI

Membres P. DEVOLDER

J. DUBOIS

J-C MERLIN

Université de Lille I

C.N.R.S. Orléans

INPL-ENSIC Nancy

Université de Lille I

Ministère de l'environnement

Université de Lille I

A mes parents,

A mon frère,

A Muriel et Clément,

A ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (U.R.A. C.N.R.S. 876) de L'Université des Sciences et Technologies de Lille. J'exprime mes remerciements les plus sincères à son directeur, L.R. SOCHET, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour son accueil et son soutien.

Ce travail a été dirigé conjointement par Monsieur J-P. SAWERYSYN, Professeur à l'université de Lille I, et Monsieur P. DEVOLDER, Chargé de Recherches au C.N.R.S..

Je remercie sincèrement Monsieur J-P. SAWERYSYN de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et Monsieur P. DEVOLDER d'avoir accepté d'y participer. Leurs compétences scientifiques, leurs qualités humaines et leur disponibilité ont grandement facilité mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur G. POULET, Directeur de Recherches au C.N.R.S. à l'université d'Orléans, ainsi qu'à Monsieur G. SCACCHI, Professeur à l'ENSIC-INPL de Nancy d'avoir bien voulu juger ce travail. Je tiens à leur exprimer ici mes plus vifs remerciements.

Que Monsieur J. DUBOIS, Chargé de Mission à la Direction de la Recherche et des Affaires Economiques du Ministère de l'Environnement, et Monsieur J-C. MERLIN, Professeur à l'université de Lille I, soient assurés de toute ma gratitude pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement Monsieur B. MERIAUX, Maître de Conférences, pour les discussions fructueuses que nous avons eues et le soutien permanent qu'il m'a témoigné. Que les Professeurs, Maîtres de Conférences et Chargés de Recherches du laboratoire trouvent ici tous mes remerciements pour l'aide qu'ils m'ont accordée.

Je tiens également à remercier très chaleureusement tout le personnel technique ayant collaboré aux travaux décrits dans ce mémoire. Je remercie donc Messieurs M. CLEMENT, S. THIEBOIS, H. TRULLARD pour la qualité des pièces mécaniques, G. MAILLE pour les travaux de verrerie et ses discussions amicales, B. LHOYEZ pour les montages électroniques, J-J. LEDEE pour l'informatique, M. NAVREZ et P. BARTIER pour leur aide et leur disponibilité, ainsi que Mesdames M. LEMENU, C. CALONNE, V. BERTHE pour l'aide technique et le secrétariat et enfin L. SAINLEGER pour l'impression.

Que tous mes camarades du laboratoire soient assurés de mon amitié et soient remerciés pour l'excellente ambiance qu'ils ont su entretenir au cours de ces années.

TECHNIQUE DE PHOTOLYSE-LASER/FLUORESCENCE DE RESONANCE: MISE EN PLACE
ET APPLICATION A L'ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DU RADICAL HYDROXYLE
AVEC L'ETHANE, L'ISOBUTENE, L'ISOPRENE ET LE CYCLOHEXENE

L'objectif principal de ce travail est la mise en oeuvre d'une technique de mesures absolues de constantes de vitesse de réactions élémentaires en phase gazeuse basée sur le couplage d'une technique de photolyse-laser et d'une méthode de détection par fluorescence résonnante. Ce dispositif expérimental vise à compléter les performances des équipements déjà en fonctionnement au laboratoire en diversifiant le mode de création des radicaux et en élargissant les domaines de température et de pression utilisés pour l'étude des réactions d'intérêt atmosphérique. Dans sa configuration actuelle, la méthode est centrée sur la détection des radicaux hydroxyle OH dont le rôle est primordial dans l'initiation des processus de photo-oxydation troposphérique. La limite de détection obtenue pour les radicaux OH est $7 \cdot 10^{10} \text{ moléc.cm}^{-3}$. La fiabilité du dispositif a été testée par la mesure de la constante de vitesse de la réaction OH + éthane qui a fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats de ces mesures permettent de valider notre installation expérimentale.

Notre méthode a également été appliquée à la mesure des constantes de vitesse des réactions du radical OH avec des alcènes appartenant à des familles différentes: l'isobutène (mono-alcène acyclique), l'isoprène (di-alcène acyclique) et le cyclohexène (mono-alcène cyclique). Les valeurs des constantes de vitesse déterminées dans cette étude sont comparées et discutées avec celles publiées dans la littérature.

PHOTOLYSE-LASER - FLUORESCENCE - REACTIONS ELEMENTAIRES -
CINETIQUE - RADICAL HYDROXYLE - ALCENES - CHIMIE ATMOSPHERIQUE

KINETICS STUDIES OF THE REACTIONS OF THE HYDROXYL RADICALS WITH ETHANE ISOBUTENE, ISOPRENE AND CYCLOHEXENE BY LASER-PHOTOLYSIS/RESONANCE FLUORESCENCE

The main objective of this work was to build an experimental set-up to measure the absolute rate constants of elementary reactions of atmospheric interest. This set-up is based on the coupling of a laser-photolysis cell to a detection device by resonance fluorescence. In the present version, the method is focused on the detection of hydroxyl radicals which play an important role for the initiation of photo-oxidation processes of volatile organic compounds emitted in the troposphere. The limit sensitivity is $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ for OH radicals. The reliability of the experimental set-up has been tested by measuring the rate constant of the reaction $\text{OH} + \text{ethane}$. The results enable us to validate the settled method.

The rate constants of reactions of OH with a few alkenes have also been determined as a function of the temperature. The Arrhenius parameters determined in this study are compared and discussed with these previously published.

LASER PHOTOLYSIS - FLUORESCENCE - ELEMENTARY REACTIONS - KINETIC -
HYDROXYL RADICAL - ALKENES - ATMOSPHERIC CHEMISTRY

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	OXYDATION TROPOSPHÉRIQUE DES ALCENES: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE
Introduction	3
I-1 Les émissions de Composés Organiques Volatils (C.O.V.)	3
I-2 L'oxydation des C.O.V.	4
2.1 Les sources et concentrations des espèces oxydantes	6
2.2 Les mécanismes généraux d'oxydation des C.O.V.	8
I-3 Les alcènes	8
I-4 Oxydation par le radical hydroxyle	12
4.1 Schéma général	12
4.2 Cas de l'isoprène	14
I-5 Oxydation par le radical NO ₃	17
5.1 Schéma général	17
5.2 Cas de l'isoprène	19
I-6 Oxydation par l'ozone	20
Conclusion	22
Bibliographie	23
CHAPITRE II	TECHNIQUES D'ÉTUDES CINÉTIQUES DE RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES EN PHASE GAZEUSE
Introduction	25
II-1 Les techniques de production de radicaux libres	26
1.1 La radiolyse pulsée	27
1.2 La décharge micro-ondes	27
1.3 Les ondes de choc	28
1.4 La photolyse par éclairs	29
1.5 Discussion	30

II-2 Les techniques de détection	31
2.1 La résonance paramagnétique électronique	31
2.2 La résonance magnétique laser	32
2.3 L'absorption optique	33
2.4 La fluorescence	34
2.5 La chimiluminescence	35
2.6 La spectrométrie de masse	35
2.7 Conclusion	37
II-3 Les réacteurs	37
3.1 Le réacteur à écoulement	39
3.2 Le réacteur quasi-statique	40
II-4 Principe de mesure d'une constante de vitesse élémentaire	41
4.1 Principe général	41
4.2 Application aux réactions étudiées	42
Bibliographie	44

CHAPITRE III LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL PRINCIPES ET RÉALISATION

Introduction	47
III-1 Création "in situ" d'espèces radicalaires	47
1.1 Principe de la photolyse	47
1.2 Caractéristiques de la source	49
1.3 Evaluation des concentrations des espèces créées	50
III-2 Technique de détection et de traitement du signal	51
2.1 Principe de la fluorescence	51
2.2 Réalisation	56
2.1 Source d'excitation	56
2.2 Dispositif de collecte du signal	56
2.3 Acquisition et traitement du signal	60
a) le photomultiplicateur	60
b) l'amplificateur-discriminateur	60
c) le compteur d'impulsions	60
2.3 Intensité de la fluorescence	62

III-3 La cellule de photolyse laser	63
3.1 Description	63
3.2 Régulation de température	66
3.3 Conditions d'écoulement et de pression	67
III-4 Exploitation du signal de fluorescence	67
Bibliographie	72

CHAPITRE IV CARACTÉRISATION, ÉVOLUTION ET VALIDATION DU SYSTEME EXPÉRIMENTAL

IV-1 Mode d'excitation de la fluorescence du radical hydroxyle	73
IV-2 Différentes sources de radicaux hydroxyle	75
2.1 H_2O	78
2.2 HNO_2	78
2.3 H_2O_2	78
2.4 HNO_3	79
2.5 $\text{O}(^1\text{D})$	80
- O_3	81
- N_2O	81
IV-3 Evolution du système et génération des radicaux hydroxyle	82
IV-4 Caractéristiques de fonctionnement de la cellule	87
4.1 Domaine utilisable de température	87
4.2 Domaine utilisable de pression	87
4.3 Limite de détection	88
IV-5 Validation: étude de la réaction $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{produits}$	89
5.1 Objectifs	90
5.2 Résultats	90
5.2 Discussion	95
Bibliographie	100

CHAPITRE V ÉTUDES CINÉTIQUES

Introduction	101
V-1 Conditions expérimentales	102
1.1 Choix du précurseur de OH	102
1.2 Conditions paramétriques	103
2.1 domaine de température	103
2.2 pression	103
V-2 Résultats et discussion	105
2.1 Etude de la réaction OH + isobutène → produits (2)	105
1.1 mesures de k_2 à température ambiante	105
1.2 mesures de k_2 en fonction de la température	107
2.2 Etude de la réaction OH + isoprène → produits (3)	112
2.1 mesures de k_3 à température ambiante	112
2.2 mesures de k_3 en fonction de la température	114
2.3 Etude de la réaction OH + cyclohexène → produits (4)	117
3.1 mesures de k_4 à température ambiante	117
3.2 mesures de k_4 en fonction de la température	119
V-3 Conclusion	122
Bibliographie	124
CONCLUSION GÉNÉRALE	126
Annexe 1	129
Estimations des enthalpies et entropies molaires	
Annexe 2	134
Spectres d'absorption U.V.	

INTRODUCTION

Si l'on souhaite élucider les mécanismes de photo-oxydation des polluants troposphériques anthropogéniques, il est nécessaire de remplir deux objectifs:

- élaborer des modèles physico-chimiques capables de prendre en compte tous les facteurs, cinétiques et dynamiques, déterminant l'évolution spatio-temporelle de ces polluants,

- disposer de données d'entrée fiables telles que, par exemple, le niveau des émissions, les paramètres cinétiques régissant la transformation des polluants émis etc..

La démarche environnementale du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion s'inscrit dans ce double objectif. Dans le cadre des études entreprises au sein du groupe "Réactions élémentaires", nous avons été chargé d'installer et de mettre au point une nouvelle technique d'étude des réactions élémentaires d'intérêt atmosphérique (ou combustionnel): il s'agit d'une technique de photolyse couplée à une détection par fluorescence. L'installation de ce dispositif vise à compléter les performances des équipements déjà en fonctionnement qui sont basés sur la technique du réacteur à écoulement, en permettant l'étude de réactions élémentaires dans des domaines de pression et de température plus larges que ceux autorisés par la mise en oeuvre de ces réacteurs à écoulement.

Dans un premier temps, ce dispositif expérimental sera utilisé pour l'étude cinétique des premières étapes du mécanisme d'oxydation troposphérique de composés de type éthylénique.

Le chapitre I de ce mémoire rappelle les principales caractéristiques du mécanisme d'oxydation troposphérique des alcènes initié par les radicaux OH, NO₃ ou l'ozone.

Le chapitre II porte sur les techniques d'études cinétiques de réactions élémentaires en phase gazeuse. Il aborde successivement les principales techniques de production de radicaux libres, celles de détection et les réacteurs autour desquels elles sont mises en oeuvre.

Le chapitre III décrit le dispositif expérimental mis en place au laboratoire après un rappel des principes de base des méthodes utilisées.

Le chapitre IV présente les caractéristiques du système expérimental et sa validation par l'étude cinétique de la réaction
 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{produits}.$

Les résultats des études cinétiques réalisées sont présentés dans le chapitre V. Les réactions des radicaux hydroxyle avec trois molécules de type éthylénique ont été étudiées:

- le 2-méthyl propène (ou isobutène, i-C₄H₈)
- le 2-méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène, C₅H₈)
- le cyclohexène (C₆H₁₀)

CHAPITRE I

OXYDATION TROPOSPHERIQUE DES ALCENES:

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

L'accroissement de la pollution atmosphérique et de ses effets sur l'environnement (apparition de brouillards photochimiques, de pluies acides...) préoccupent la communauté internationale. Les recherches menées dans le domaine de la chimie de l'atmosphère visent à mieux connaître les processus de formation des polluants responsables de nuisances pour l'homme et la biosphère afin de réduire leurs concentrations.

L'oxydation troposphérique des composés organiques volatils (C.O.V.) conditionne les niveaux de concentration des espèces oxydantes, en particulier celui de l'ozone qui est le plus connu des oxydants intervenant dans les brouillards photochimiques.

Dans ce chapitre, nous allons successivement rappeler les niveaux d'émissions des C.O.V. et leurs schémas généraux d'oxydation troposphériques; nous aborderons ensuite le cas plus particulier des alcènes et de leurs mécanismes d'oxydation initiés par les principaux oxydants troposphériques (OH, NO₃ et l'ozone).

I-1 EMISSIONS DE C.O.V. (1)

La masse de C.O.V. émise par an dans le monde est estimée à une gigatonne environ dont 90% sont d'origine naturelle (2) (fermentation bactérienne, fuite de gaz naturel, végétation..) et 10% d'origine anthropique (3).

Les émissions naturelles sont donc, sur le plan mondial, plus importantes; cependant, étant à peu près également réparties sur l'ensemble du globe, elles contribuent peu, contrairement aux sources anthropiques, aux concentrations de C.O.V. présentes dans les zones urbaines et industrielles. Ainsi en France, en 1985, pour une émission

totale de 2,9 mégatonnes environ d'hydrocarbures non méthaniques, 65% provenaient de sources anthropiques et 35% de sources naturelles (4).

Le tableau I-a présente des concentrations atmosphériques moyennes des principaux hydrocarbures naturels. On note que les hydrocarbures insaturés représentent environ 25% des hydrocarbures non méthaniques.

Hydrocarbure	Teneur moyenne (moléc. cm ⁻³)
Méthane	$3,69 \times 10^{13}$
Ethane	$1,23 \times 10^{11}$
Propane	$3,69 \times 10^{10}$
Isobutane	$6,64 \times 10^{10}$
Pentane	$5,9 \times 10^{10}$
Isoprène	$5,4 \times 10^{10}$
β -pinène	$1,97 \times 10^{10}$
α -pinène	$2,46 \times 10^{10}$

Tableau I-a: Concentration moyenne en hydrocarbures (1)

Le tableau I-b présente un exemple de mesures de C.O.V. non méthaniques réalisées en France suite à un prélèvement dans une zone industrielle (Dunkerquois). Ces résultats montrent la très grande variété d'hydrocarbures dans la troposphère, correspondant non seulement à des alcanes supérieurs (de C₂ à C₁₂) mais également à des composés insaturés de type mono- ou di-éthylénique ou aromatique.

I-2 OXYDATION TROPOSPHERIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

Il est maintenant bien établi que l'oxydation troposphérique des C.O.V. est principalement initiée par trois espèces:

le radical hydroxyle (OH), le radical nitrate (NO₃) et l'ozone (O₃).

composés	conc. $\times 10^{-10}$ moléc. cm^{-3}	composés	conc. " " "
p-xylène	18	propyl benzène	1,6
phénol	16	naphtalène	1,6
acide acétique	14,2	furane	1,59
méthyl pentane	9,78	isomère C_9H_{18}	1,57
toluène	9	isomère C_9H_{18}	1,4
éthane	8,8	méthyl benzaldéhyde	1,3
méthyl pentane	8,1	isomère C_8H_{14}	1,3
benzofurane	7,85	pentène	1,29
benzaldéhyde	7,6	isomère C_8H_{14}	1,26
o-xylène	7,6	isomère C_8H_{14}	1,25
éthène	7,3	isomère C_8H_{14}	1,2
propane	6,14	pentadiène	1,15
éthényl benzène	6,1	isomère C_7H_{14}	1,1
éthyl benzène	6	isomère C_7H_{14}	1,1
benzène	5,94	triméthyl benzène	1,1
triméthyl benzène	5,2	isopentane	1,08
isobutane	5,18	méthyl benzaldéhyde	1,05
isomère C_5H_{12}	5	isomère $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	1,04
isomère C_7H_{16}	3,28	diéthyl benzène	1,03
isomère C_8H_{14}	3,05	diéthyl benzène	1,03
butane	2,9	chlorobenzène	1
octane	2,85	undécane	0,88
pentane	2,75	isomère $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ON}$	0,86
nonane	2,7	isomère C_7H_{14}	0,85
hexane	2,65	dodécane	0,81
isomère $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	2,6	isooctane	0,79
propène	2,57	trichloroéthane	0,76
isobutène	2,47	isomère $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0,75
éthyl méthyl benzène	2,2	heptane	0,6
isomère $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	1,98	isomère C_8H_{16}	0,53
dichlorobenzène	1,92	isomère C_8H_{16}	0,53
isomère $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	1,87	dichlorobenzène	0,41
isomère C_7H_{14}	1,7	tétrachloroéthène	0,33
triméthyl benzène	1,7		

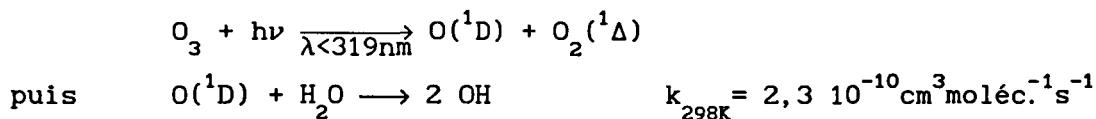
Tableau I-b: Analyse quantitative des C.O.V. non méthaniques sur un prélèvement réalisé le 8.04.92 à 12h30 en zone industrielle de Fort-Mardyck (près de Dunkerque)(1)

I-2.1 Sources et concentrations des espèces oxydantes

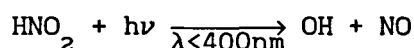
Nous allons exposer succinctement les principaux processus de formation connus de ces trois espèces.

* Les sources principales du radical OH sont (5):

- la photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau



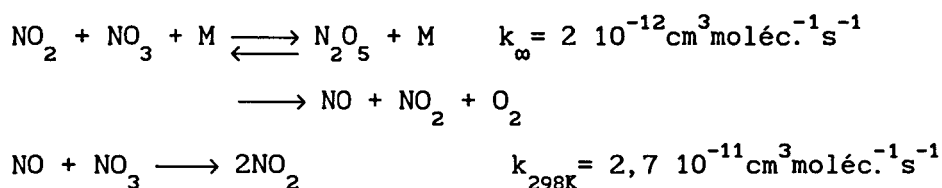
- la photolyse de l'acide nitreux en troposphère polluée



* Le radical nitrate NO_3 (6,7) est essentiellement formé par la réaction

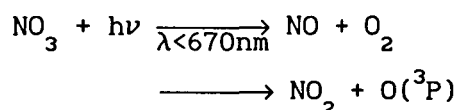


sa concentration varie de façon importante selon la concentration en NO_2 et NO avec lesquels il réagit rapidement:



Le pentoxyde de diazote se comporte comme une réserve temporaire de NO_3 qu'il régénère par décomposition et photolyse ($\lambda < 330\text{nm}$).

La concentration de NO_3 est maximale la nuit car il est photolysé par le rayonnement visible et ultra-violet durant la journée:

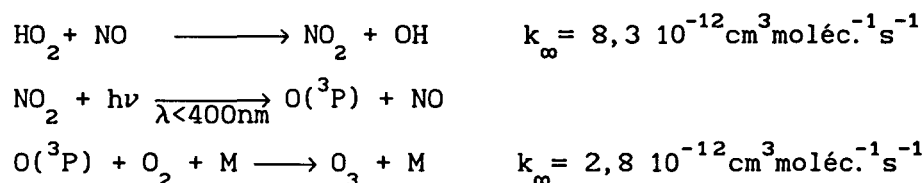


* L'ozone troposphérique a deux origines principales (8), l'une interne et l'autre externe à la troposphère.

La source externe est le transfert physique de l'ozone stratosphérique où il est produit par le mécanisme suivant, proposé par Chapman (5):



La source "in situ" de l'ozone peut être schématisée par le mécanisme (8):



Les réactions principales de consommation de l'ozone sont celles avec le dioxyde d'azote, le radical HO_2 et les hydrocarbures insaturés.

L'ensemble des éléments impliqués dans les processus de formation des espèces OH , NO_3 et O_3 variant de façon permanente (intensité des rayonnements, concentration des réactifs, pollution), leurs concentrations sont également très fluctuantes. Toutefois pour fixer les idées, des valeurs médianes de leurs concentrations en atmosphère moyennement polluée (6) sont portées dans le tableau I-c suivant:

espèce oxydante	OH	NO_3	O_3
moléc. cm^{-3}	$5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^{12}$

Tableau I-c

I-2.2 Schémas généraux d'oxydation des C.O.V.

Parmi les diverses voies d'oxydation possibles, certaines sont prépondérantes selon la période de la journée considérée; ainsi, le radical NO_3 est quasiment absent durant le jour en raison de sa disparition rapide par photolyse et c'est donc l'oxydation par le radical OH qui prime pendant cette période. Par contre, ce sont l'ozone et le radical NO_3 qui amorcent principalement l'oxydation nocturne des C.O.V..

Le mécanisme simplifié d'oxydation diurne des C.O.V. dans la troposphère est schématiquement représenté sur la Figure I-1. Il rend compte de la formation d'espèces moléculaires plus ou moins stables telles que peroxydes, acides organiques, alcools et aldéhydes, de la régénération des radicaux hydroxyle et de la formation d'ozone.

Le mécanisme nocturne initié par NO_3 et O_3 , qui est schématisé Figure I-2, aboutit à la formation d'espèces semblables avec génération de dioxyde d'azote et de radicaux hydroxyle.

I-3 LES ALCENES

Parmi les C.O.V., on peut détecter des composés d'origine naturelle non méthaniques insaturés, comme l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène; C_5H_8) et les terpènes, dont les concentrations peuvent être relativement élevées (voir I-1). En raison de leur grande réactivité avec les espèces oxydantes, ces alcènes ont un impact important sur les niveaux de concentration du radical hydroxyle et de l'ozone et de ce fait, sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Afin de pouvoir évaluer l'importance relative des trois modes d'initiation des processus d'oxydation troposphérique des alcènes, nous avons regroupé dans

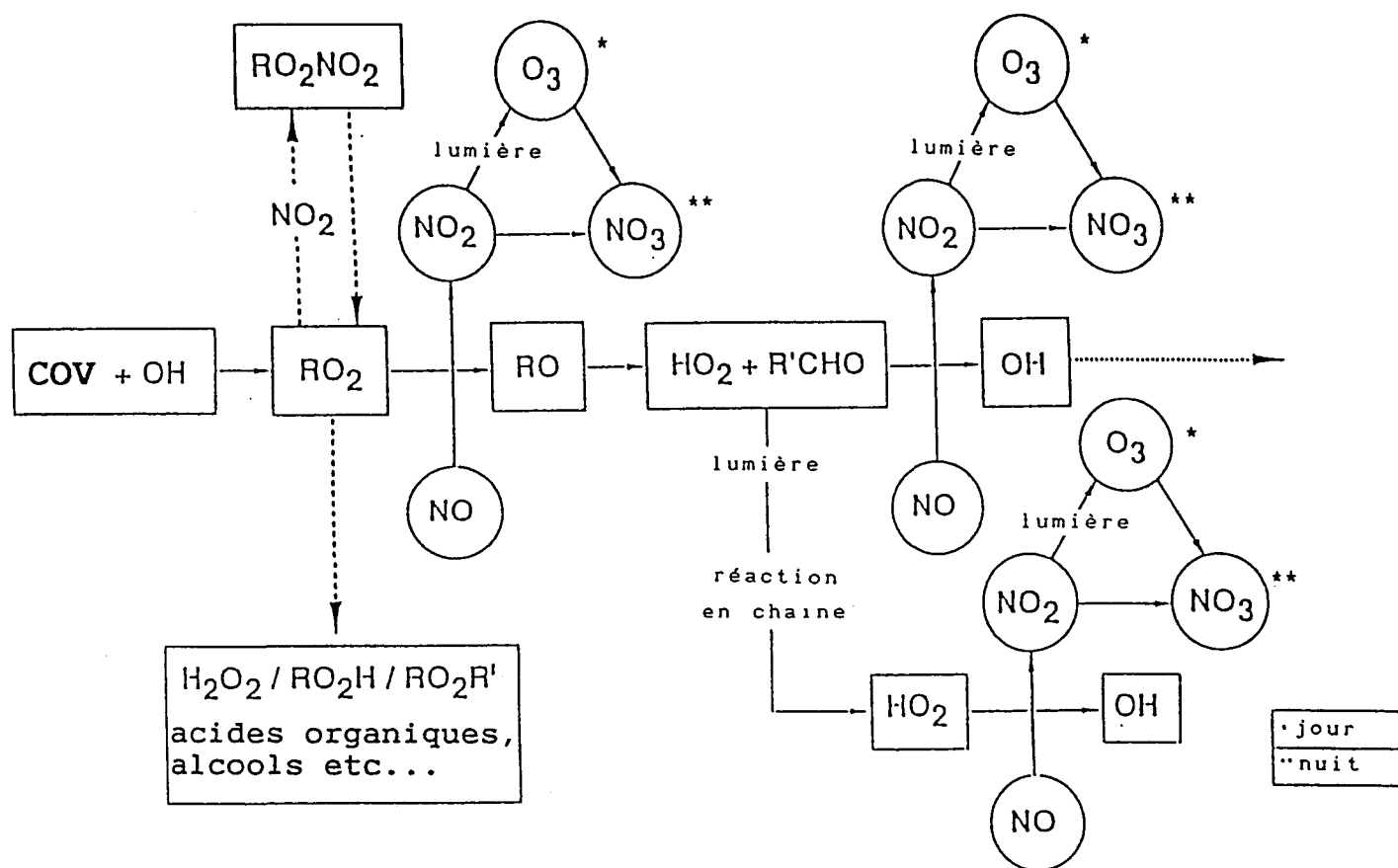


Figure I-1: Mécanisme d'oxydation diurne des C.O.V. (9)

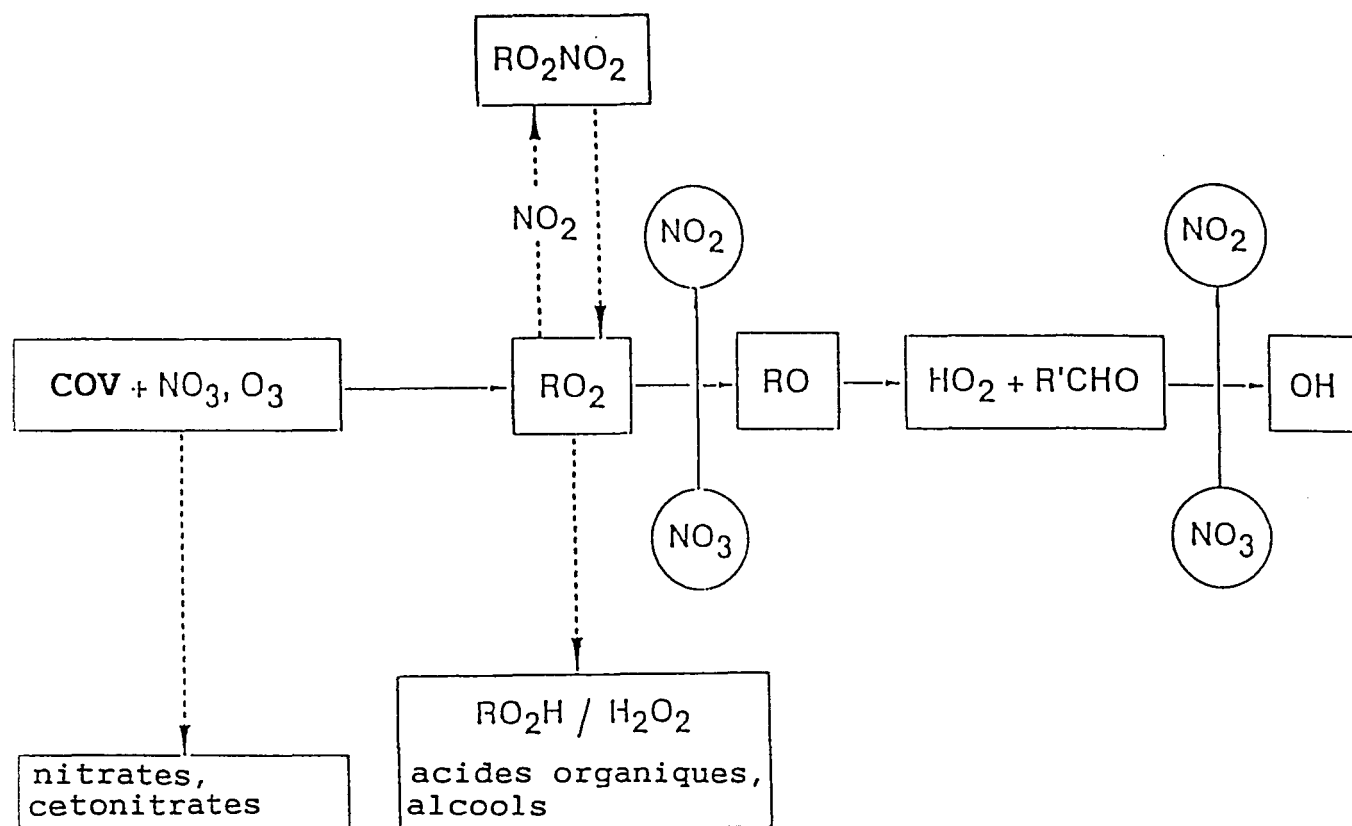


Figure I-2: Mécanisme d'oxydation nocturne des C.O.V. (9)

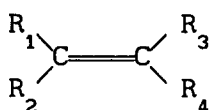
le tableau I-d les gammes de valeurs de leurs constantes de vitesse de second ordre et la constante de pseudo-premier ordre de la réaction de l'isoprène avec chaque oxydant (aux concentrations du tableau I-c).

oxydant X	OH	NO ₃	O ₃
k(X + alcène) à 298K, 760 Torr en cm ⁻³ moléc. ⁻¹ s ⁻¹	~ 10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹¹	~ 10 ⁻¹¹ à 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹⁵ à 10 ⁻¹⁷
k × [X] en s ⁻¹	5 × 10 ⁻⁵	6,8 × 10 ⁻⁴	5,3 × 10 ⁻⁵

Tableau I-d: Domaines des constantes de vitesse et constante de pseudo-premier ordre de la réaction avec l'isoprène à 298K.

A l'examen de ces données, on constate que la vitesse du processus d'initiation de l'oxydation troposphérique de l'isoprène en atmosphère moyennement polluée serait plus élevée par le radical NO₃ que celles par OH et O₃, qui seraient du même ordre. Cependant, la concentration de l'isoprène étant maximale durant le jour (10) alors que celle du radical NO₃ est à son plus faible niveau (7,p177), ce sont les réactions avec le radical OH et l'ozone qui vont contrôler l'oxydation de l'isoprène.

Afin de mieux comprendre le devenir troposphérique d'un alcène, nous allons examiner brièvement les différents processus d'oxydation possibles d'un alcène type



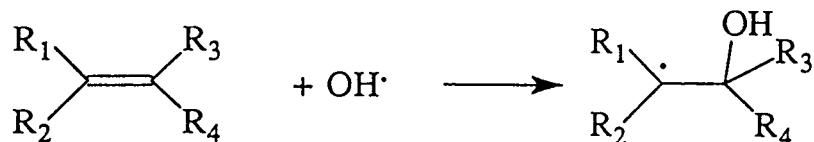
où R_1, R_2, R_3, R_4 peuvent être des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles quelconques, en nous inspirant de la revue de R. Atkinson (11). Nous envisagerons ensuite le cas d'un alcène particulièrement important, l'isoprène.

I-4 PROCESSUS D'OXYDATION INITIE PAR LE RADICAL HYDROXYLE

4.1- Schéma général

a- 1^{ère} étape

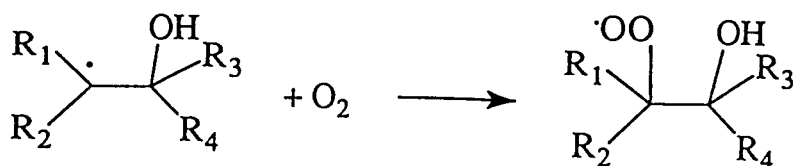
Sous conditions atmosphériques, la réaction du radical hydroxyle a essentiellement lieu par addition du radical hydroxyle sur la double liaison. L'abstraction d'un atome d'hydrogène reste très minoritaire puisque cette voie représente en général moins de 10% du processus global (par exemple, moins de 5% dans le cas de l'isobutène d'après Hoyer mann et Sievert (12)).



Les constantes de vitesse de la réaction de OH avec de nombreux alcènes sont présentées dans le tableau I-e (p21) extrait de la revue de R. Atkinson (11).

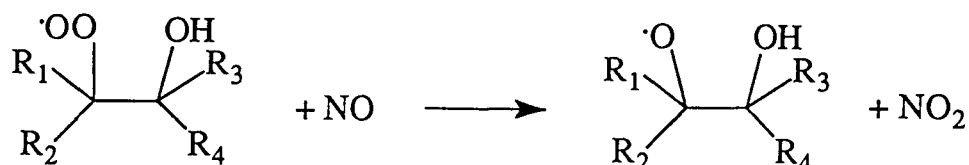
b- 2^{ème} étape

Le radical β -hydroxy alkyle ainsi formé réagit rapidement avec l'oxygène atmosphérique pour donner un radical β -hydroxy peroxy alkyle avec une constante de vitesse supérieure ou égale à $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (11).



c- 3^{ème}étape

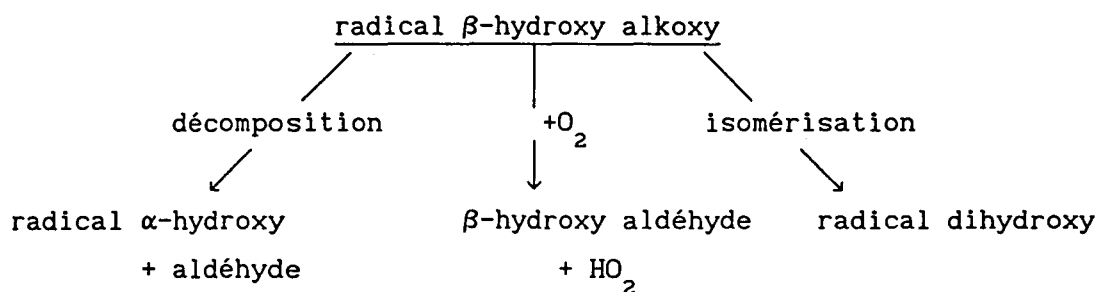
En atmosphère polluée, ce radical réagit à son tour avec le monoxyde d'azote selon:



La voie concurrente d'addition du NO pour former un nitrate d'hydroxy alkyle peut avoir une certaine importance pour les radicaux de plus de trois carbones et les composés ramifiés mais il semble qu'elle soit faible (de l'ordre de 3,2% dans le cas du propène (11)).

d- 4^{ème}étape

Le radical β -hydroxy alkoxy peut soit s'isomériser, soit réagir avec l'oxygène ou se décomposer et donner les produits suivants



Les données expérimentales montrent qu' à température ambiante et pression atmosphérique, la décomposition des radicaux β -hydroxy alkoxy est prépondérante par rapport aux réactions d'addition de l'oxygène et d'isomérisation (11,13).

Les produits de cette décomposition sont un aldéhyde ou une cétone, produits stables $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, et un radical α -hydroxy $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}^\cdot\text{OH}$.

e- 5^{ème}étape

Le radical α -hydroxy $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}^\cdot\text{OH}$ réagit ensuite avec l'oxygène pour former un aldéhyde $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}=\text{O}$ et HO_2 .

4.2 Cas de l'isoprène

Emis essentiellement le jour, c'est principalement par réaction avec le radical hydroxyle que l'isoprène disparaît de la troposphère (14). Certains auteurs affirment d'ailleurs que c'est ce composé qui contrôle la concentration du radical hydroxyle au-dessus de la forêt amazonienne (10) parce que présent à des concentration de 2 à $7 \cdot 10^{10}$ moléc.cm⁻³.

Le mécanisme de l'oxydation troposphérique de l'isoprène n'est pas connu exactement mais par analogie avec des composés tels que le propène, la plupart des auteurs proposent le mécanisme décrit ci-après.

Les deux premières étapes de l'oxydation atmosphérique de l'isoprène, l'addition de OH puis celle de O₂, permettent d'envisager a priori la formation de six radicaux de type peroxydique représentés Figure I-3.

Sur le plan mécanistique, l'addition du radical OH sur les deux doubles liaisons de l'isoprène peut conduire à quatre composés d'addition (adduits) différents. A priori, il peut s'établir une compétition entre les quatre modes possibles d'addition, conduisant éventuellement à un mode privilégié ce qui aurait pour conséquence d'orienter les processus de dégradation troposphérique vers la formation de certains produits plutôt que d'autres. Ainsi, dans le cas du propène, l'addition du radical OH s'effectuerait d'après Cvetanovic (15) à 65% sur le carbone terminal de la double liaison et à 35% sur le carbone central ce qui pourrait supposer que l'adduit CH₃C'HCH₂OH serait thermodynamiquement plus stable à température ambiante que celui résultant de l'addition du radical OH sur le carbone central.

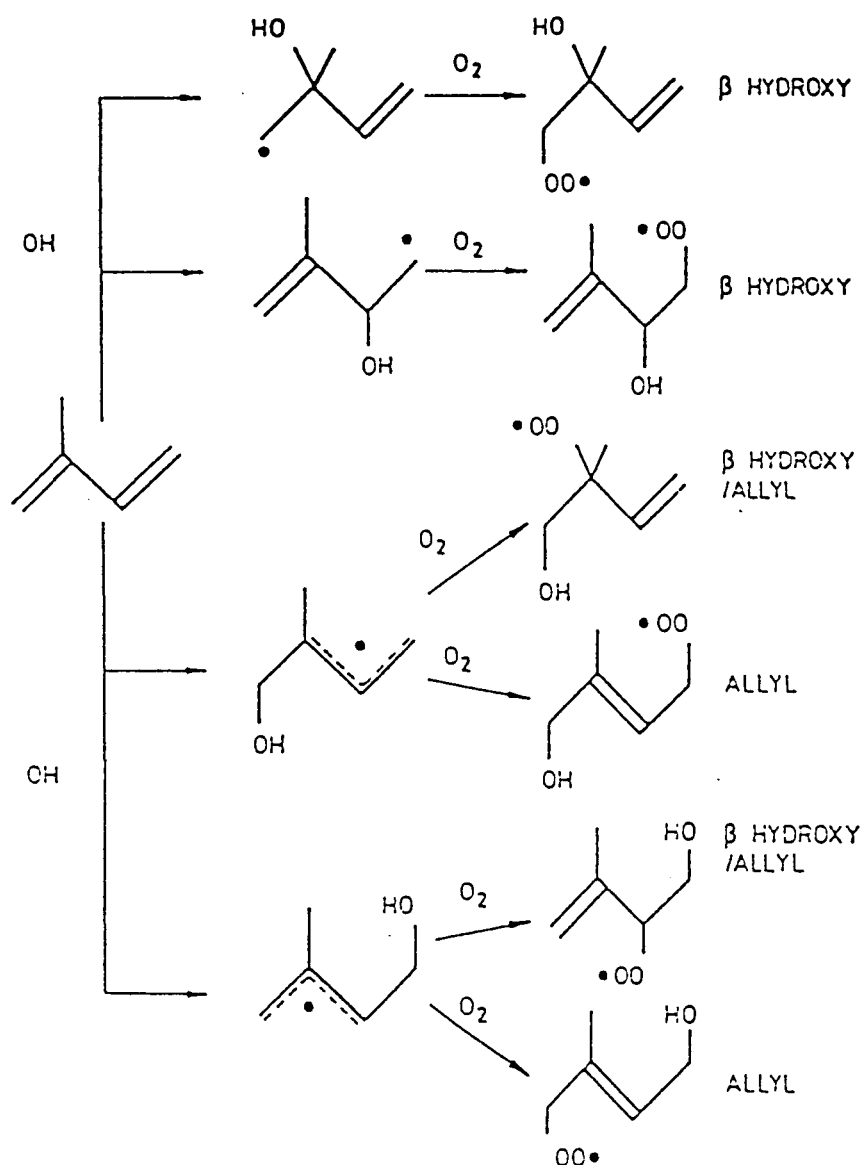


Figure VI-3: Radicaux peroxy formés par l'oxydation de l'isoprène initiée par OH.(9)

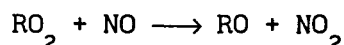
L'estimation des enthalpies molaires de formation ΔH_f° et des entropies molaires S_f° devrait nous donner des indications sur la stabilité relative des adduits formés à partir de l'isoprène. Ces deux grandeurs peuvent être estimées à l'aide d'une méthode thermochimique basée sur l'addition des propriétés des liaisons ou des groupes postulée par Benson (16). Cette méthode est exploitée dans les logiciels THERM et THERGAS, respectivement mis au point par Bozelli et Ritter (17) aux U.S.A. et Scacchi et coll. (18) en France. L'utilisation de ces deux logiciels pour déterminer ΔH_f° et S_f° conduit à des valeurs de ΔG° très voisines pour chaque adduit, compte tenu des approximations mises en jeu (cf. annexe 1). A partir de ces calculs simples, on ne peut pas dire qu'il existe une voie d'addition privilégiée du radical OH sur l'isoprène. Seule l'analyse expérimentale des produits formés en chambre de simulation pourrait donner des indications plus précises sur l'existence éventuelle d'un mode privilégié d'addition du radical OH sur l'une des deux doubles liaisons. Après formation de l'adduit, comme c'est le cas pour tout alcène, l'addition de l'oxygène de l'air s'effectue rapidement, conduisant à la formation de six radicaux de type peroxydique (Figure I-3)

Selon le niveau de concentration en NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), ces radicaux réagissent suivant différentes voies; il peut en résulter soit une régénération des OH pour des concentrations en NO_x de 10^8 à 10^{11} moléc. cm^{-3} soit, pour des concentrations inférieures à 10^8 moléc. cm^{-3} , une terminaison du processus par recombinaison des radicaux peroxy et donc une diminution du niveau de [OH]. Des modélisations ont été réalisées par Jenkin et coll. (19) à partir d'un modèle de boîte afin d'observer l'impact d'une concentration de $7 \cdot 10^{10}$ moléc. cm^{-3} d'isoprène avec une concentration de NO_x variant de $2,4 \cdot 10^8$ à $2,4 \cdot 10^{11}$ moléc. cm^{-3} . Les

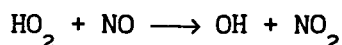
auteurs en tirent les conclusions suivantes concernant l'évolution de la concentration en radical hydroxyle:

- aux faibles concentrations de NO_x ($<10^9$ moléc.cm⁻³) et aux concentrations plus élevées ($>10^{11}$ moléc.cm⁻³), les radicaux OH sont fortement consommés. Dans le premier cas, c'est parce que la réaction des radicaux peroxy avec NO ne peut concurrencer celle des peroxy entre eux ou avec HO_2 et dans le second, c'est la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$ qui abaisse fortement la concentration de toutes les espèces radicalaires.

- aux concentrations intermédiaires (comprises entre 10^9 et 10^{11} moléc.cm⁻³), une régénération des radicaux hydroxyle a lieu car la réaction



l'emporte et les réactions ultérieures de RO sont susceptibles de produire des radicaux HO_2 , eux-mêmes formant des radicaux OH par



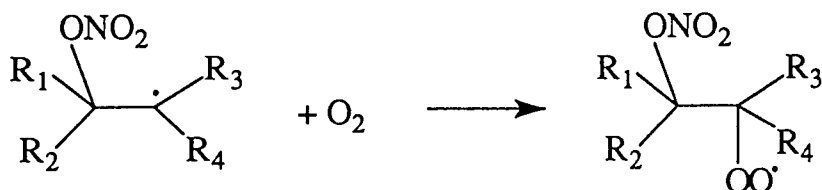
I-5 PROCESSUS D'OXYDATION INITIE PAR LE RADICAL NO_3

La cinétique et les mécanismes d'oxydation des C.O.V. par le radical NO_3 ont fait l'objet de revues exhaustives récentes (7,20). Les constantes de vitesse des réactions de quelques alcènes avec le radical NO_3 sont rassemblées dans le tableau I-e (p21); ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles observées avec les alcanes.

5.1- Schéma général

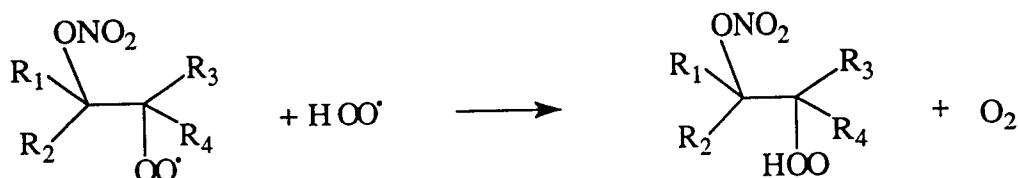
Le mécanisme d'oxydation des alcènes par NO_3 procède tout d'abord par l'addition du radical NO_3 sur la double liaison pour former un radical β -nitrate d'alkyle; la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène est négligeable (11). Ensuite, sous conditions atmosphériques, la

réaction classique d'addition de l'oxygène à ce radical conduit à la formation d'un radical de type peroxy β -nitrate d'alkyle:

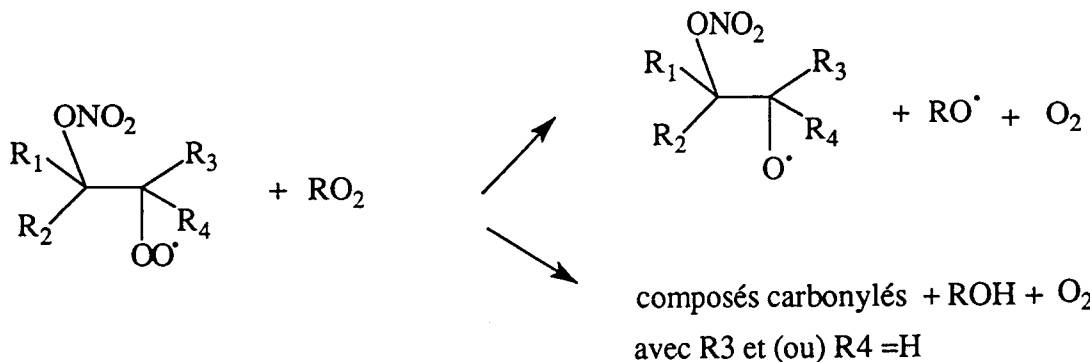


Si la concentration en monoxyde d'azote est faible le radical de type peroxy β -nitrate d'alkyle ne peut réagir qu'avec

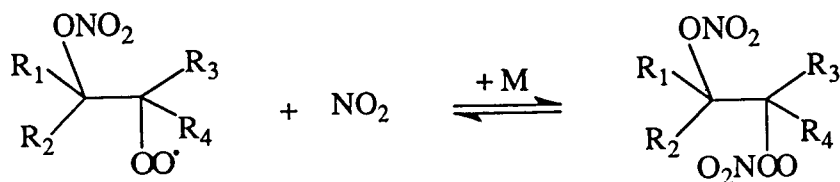
- les radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ pour donner un hydroperoxyde selon



- les radicaux $\text{RO}_2^\bullet$ selon les deux voies possibles suivantes

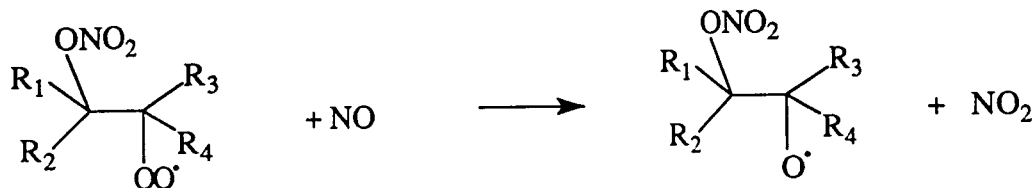


- avec NO_2 pour former un nitroperoxynitrate selon la réaction équilibrée suivante:



Le nitroperoxynitrate étant thermiquement instable, cette voie constitue en fait une réserve de radicaux peroxy β -nitrate d'alkyle.

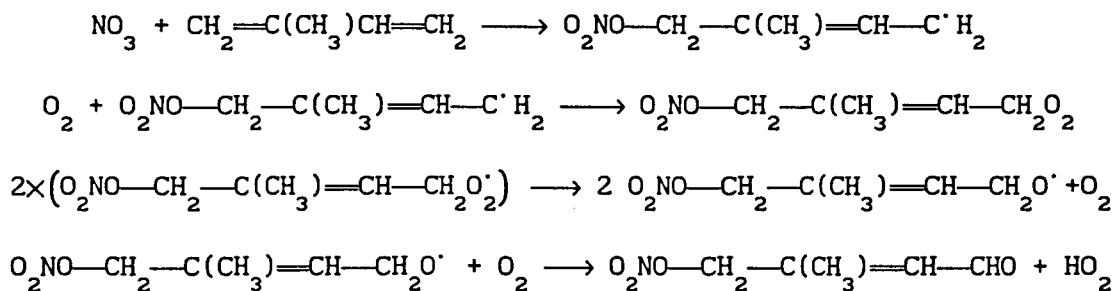
Si la concentration en NO est suffisamment élevée, la réaction classique $RO_2 + NO$ pour former des radicaux alkoxy peut alors avoir lieu:



Le radical β -nitrate d'alkoxy formé peut alors soit réagir avec O_2 pour produire un composé carbonylé (si R_3 et/ou $R_4 = H$) et HO_2 , soit se décomposer en composés carbonylés et NO_2 ou réagir avec NO_2 pour former un dinitrate.

5.2 Cas de l'isoprène

Selon Hjorth et coll. (21), le mécanisme prépondérant de l'oxydation de l'isoprène par NO_3 est constitué des étapes suivantes:



Ce mécanisme rend compte de l'observation du produit final principal en chambre de simulation, à savoir le 3-méthyl-4-nitrooxy-2-butenal: $\text{O}_2\text{NO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$

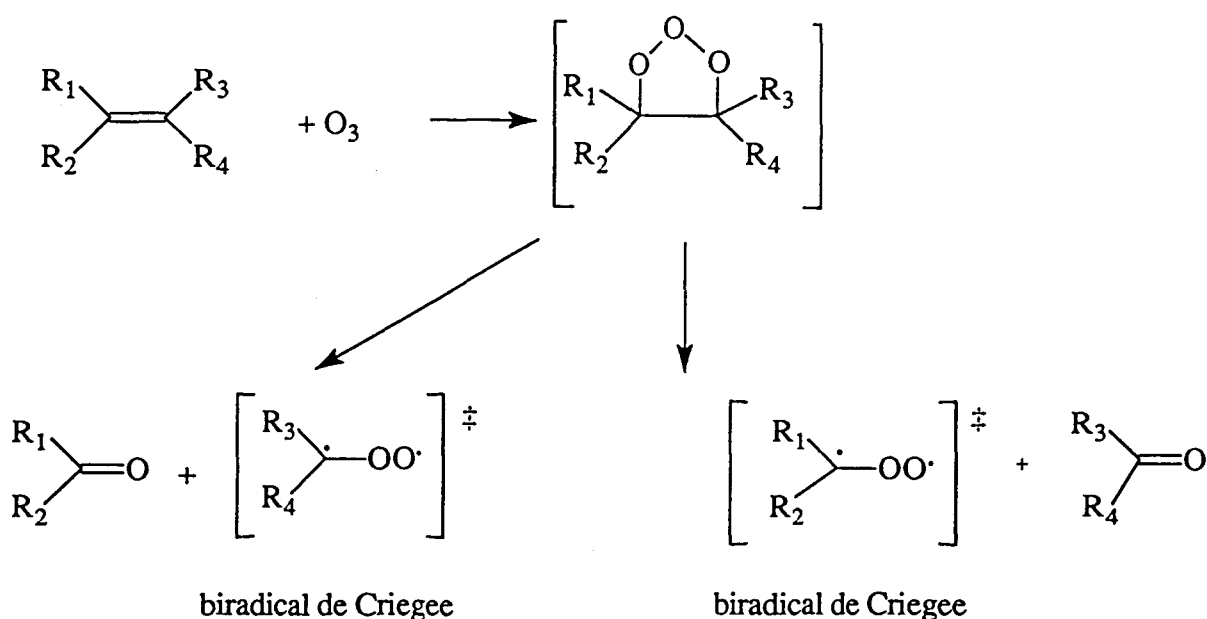
I-6 PROCESSUS D'OXYDATION INITIE PAR L'OZONE

Selon le rapport Eurotrac-Lactoz de 1991 (9), la réaction avec l'ozone serait responsable d'une partie "substantielle" de l'oxydation atmosphérique des alcènes, en particulier des C.O.V. d'origine naturelle tels que l'isoprène et les terpènes.

La première étape de cette oxydation est, comme pour OH et NO₃, l'addition de la molécule sur la double liaison de l'alcène. Le produit de cette réaction est un ozonide qui est très instable et se décompose rapidement en un produit stable porteur d'une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un biradical de Criegee fortement excité.

Ce biradical de Criegee peut alors se stabiliser par collision ou se décomposer; le rapport de branchement de ces deux voies dépend de la pression.

On peut schématiser ces réactions pour un alcène type par:



Alcènes	OH (11) $k \times 10^{12}$	NO ₃ (20) $k \times 10^{16}$	O ₃ (11) $k \times 10^{18}$
<u>monoalcènes</u>			
éthène	8,52	2,01	1,7
propène	26,3	94	11,3
1-butène	31,4	125	11
cis-2-butène	56,4	3500	130
trans-2-butène	64	3900	200
2-méthylpropène	51,4	3320	12,1
2-méthyl-2-butène	68,9	93700	423
2,3-diméthyl-2-butène	110	572000	1160
<u>dialcènes</u>			
1,3-butadiène	66,6	1000	7,5
2-méthyl-1,3-butadiène	101	6780	14,3
<u>cycloalcènes</u>			
cyclopentène	67	4600	400
cyclohexène	67,7	5300	100
α-pinène	53,7	61600	85
β-pinène	78,9	25100	16
Δ ³ -carène	88	91000	120
d-limonène	170	122000	640

Tableau I-e: Constantes de vitesse des réactions des radicaux OH, NO₃ et de l'ozone avec différents alcènes à 298 K, 760 Torr.
 unité de k: $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$

Conclusion

On a pu constater au cours de la présentation des différents mécanismes d'oxydation des alcènes initiés par les radicaux OH et NO₃ et par l'ozone que certaines voies étaient encore peu ou mal connues. Une meilleure connaissance de ces mécanismes requiert encore de nombreuses études tant sur le plan de l'analyse des produits formés que sur le plan cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Cornille - Thèse - Université des Sciences et Technologies de Lille - 1992
- (2) P.J. Zimmermann, R.B. Chatfield, J. Fishman, P.J. Crutzen, P.L. Hanst
Geophys.Res.Lett. 1978, vol.5, p679
- (3) P.L. Hanst, J.W. Spence, E.O. Edney
Atmos.Env. 1980, vol.14, p1077
- (4) "Inventaire des émissions françaises de Composés Organiques Volatiles en 1985" CITEPA, Paris, 1988
- (5) H. Okabe -"Photochemistry of small molecules"- 1978, p343
Wiley Intersc.Publ.
- (6) B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts
"Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques"
Ed.Wiley Intersc. -1986
- (7) R.P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Lebras, G.K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, H. Sidebottom
"The nitrate radical: physics, chemistry and the atmosphere"
Ed. R.P. Wayne, University of Oxford, U.K. -1990
- (8) I.S.A. Isaksen, Y.P. Lee, R. Atkinson, H. Sidebottom, J.A. Fuglestvedt, C. Johnson, J. Lelieveld, A. Thompson
"Scientific assessment of ozone depletion: 1991" chap.5
- (9) Eurotrac An.Rep. 1991, part.8 Lactoz
- (10) P.R. Zimmerman, J.P. Greenberg, C.E. Westberg
J.Geophys.Res. - 1988, vol.93 n°D2, p1407
- (11) R. Atkinson - "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review" - Atmos.Environ. 1990, vol.24A n°1, p1

-
- (12) K. Hoyerermann, R. Sievert
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1983, vol.87, p1027
- (13) R. Atkinson, A.C. Lloyd "Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog"
J.Phys.Chem. Ref.Data 1984, vol.13, p315
- (14) R. Atkinson, S.M. Aschmann, E.C. Tuazon, J. Arey, B. Zielinska
Int.J.Chem.Kinet. 1989, vol.21, p593
- (15) R.J. Cvetanovic
"12th Int.Symp.Free Radicals", Lagune Beach CA, 4-9-1976
- (16) S.W. Benson
"Thermochemical Kinetics, 2nd", Ed.Wiley-New York-1976
- (17) E. Ritter, J.W. Bozzelli
Int.J.Chem.Kin. 1991, vol.23, p767
- (18) G. Scacchi , communication privée
- (19) J.D. Hayman, M.E. Jenkin, T.P. Murrells
Eurotrac An.Rep. - 1991, part.8 Lactoz, p99
- (20) R. Atkinson
J.Phys.Chem.Ref.Data - 1991, vol.20 n°3, p459
- (21) J. Hjorth, F. Cappelani, G. Restelli, H. Skov
Eurotrac An.Rep. - 1991, part.8 Lactoz, p112

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'ETUDES CINETIQUES

DE REACTIONS ÉLEMENTAIRES

EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

Les évolutions de la composition de l'atmosphère terrestre observées durant ces dernières décennies, par exemple l'augmentation de la teneur en CO_2 (contribuant au renforcement de l'effet de serre naturel) ou les variations de l'épaisseur de la couche d'ozone stratosphérique, sont les résultats de phénomènes physico-chimiques extrêmement complexes liés à l'émission de polluants anthropogéniques.

Pour tenter de décrire quantitativement les phénomènes observés, les modélisations par simulation numérique font appel à un grand nombre de réactions chimiques dont il faudrait, en principe, connaître les constantes de vitesse dans les domaines de température et de pression caractérisant l'atmosphère. Ceci explique en partie l'accroissement notable des déterminations de telles constantes de vitesse dans la période récente.

A coté des réactions hétérogènes, la plupart des réactions intervenant en chimie atmosphérique en phase gazeuse homogène sont du type *radical+molécule* ou *radical+radical*. Par radical, on entend toute espèce labile dont la réactivité est due à la présence d'électrons non appariés. Les radicaux présents dans l'atmosphère peuvent être de nature mono-atomique (H, O, Cl...), à l'état fondamental ou excité, ou poly-atomique (OH, HO_2 , NH_2 , ClO...). Signalons à nouveau le rôle déterminant joué par les radicaux OH dans l'initiation des processus de photo-oxydation des divers polluants hydrocarbonés émis dans la troposphère.

Les cinéticiens s'attachent donc à mesurer les constantes de vitesse d'un ensemble varié de réactions. En principe, les conditions de température et de pression concernées peuvent couvrir les domaines paramétriques de la troposphère ($P \approx 760-91$ Torr, $T \approx 288-217$ K) à la stratosphère ($P \approx 91-0,6$ Torr, $T \approx 217-271$ K aux latitudes moyennes)(1).

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue quelques techniques de production et de détection de radicaux libres couramment utilisées en phase gazeuse.

II-1 LES TECHNIQUES DE PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES

Les réactions élémentaires intervenant dans l'atmosphère mettent en jeu des molécules, des atomes ou des radicaux libres. Au laboratoire, pour étudier la cinétique de réactions d'espèces radicalaires il est nécessaire de créer ces radicaux "in situ" à partir d'un précurseur moléculaire stable. L'examen de la littérature montre que les chercheurs utilisent essentiellement quatre modes de production de radicaux libres:

- la radiolyse pulsée
- la décharge micro-ondes
- les ondes de choc
- la photolyse par éclairs.

Nous allons exposer brièvement ces différentes techniques en notant leurs avantages et inconvénients majeurs.

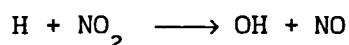
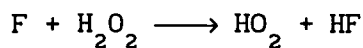
1.1 La radiolyse pulsée

Dans cette technique, les espèces radicalaires sont créées par une impulsion d'électrons de haute énergie dans la phase vapeur du précurseur dilué dans un gaz inerte. Des radicaux tels que OH, CN, NH et NH₂ peuvent être obtenus en un temps de l'ordre de 50 ns. Cette technique est bien adaptée aux travaux à pression atmosphérique ou à haute température (2,3). En effet, elle permet l'utilisation de valeurs élevées d'énergie par impulsion (2 MeV) et celle de précurseurs très stables thermiquement (H₂O pour OH) (4,5,6,7).

Toutefois, la radiolyse pulsée n'est pas d'un usage très répandu en raison du coût et de la complexité de l'équipement; en outre, son manque de sélectivité rend parfois difficile l'utilisation de précurseurs dont les fragments issus de la dissociation n'interfèrent pas dans la réaction étudiée. De plus, elle a un taux de répétition assez faible, de l'ordre de la minute. C'est donc une méthode impulsionnelle sans possibilité pratique d'acquisitions multiples.

1.2 La décharge micro-ondes

Cette technique consiste à créer un plasma par décharge micro-ondes, dans une cavité résonnante, généralement à la fréquence de 2450 MHz. Le mélange gazeux composé du précurseur fortement dilué par un gaz inerte, circule à basse pression dans la cavité. Ceci permet d'obtenir de façon continue par dissociation moléculaire, un courant gazeux contenant l'espèce atomique recherchée (H,O,N,F...). D'autres espèces radicalaires peuvent être produites par des réactions rapides d'un atome et d'une molécule, réactions "de transfert" telles que:



Il faut noter que la décharge micro-ondes n'est pas sélective: les atomes peuvent être formés dans des états électroniques excités et le diluant (argon par exemple) peut se trouver dans un état métastable. De même, la présence de certaines impuretés dans les gaz soumis à la décharge peut être source de radicaux susceptibles de perturber la cinétique observée par des réactions concurrentes.

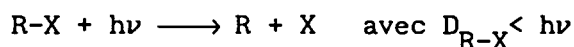
A la fois bon marché et de mise en oeuvre aisée, cette technique est généralement utilisée pour générer de manière continue les radicaux dans un réacteur à écoulement rapide (2,8,9,10,11).

1.3 Les ondes de choc

Avec cette technique, les espèces réactives sont générées par pyrolyse des précurseurs dont la décomposition est provoquée par l'élévation rapide ($\approx 1\mu\text{s}$) et homogène de la température du mélange gazeux par une onde de choc. Celle-ci est créée par des gradients de pression très élevés dans des tubes ("tubes à chocs") contenant d'un côté d'une membrane le mélange à pyrolyser et de l'autre un gaz neutre. L'originalité de ces tubes à chocs est de permettre l'obtention de températures très élevées en s'affranchissant des effets catalytiques sur les parois rencontrés avec les réacteurs statiques (2,12,13). Comme la radiolyse pulsée, c'est aussi une méthode impulsionnelle à faible taux de répétition.

1.4 La photolyse par éclairs

La photolyse est la dissociation de la molécule précurseur en deux fragments suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de la liaison la plus faible:



Deux types de sources sont utilisées pour générer les photons nécessaires à la photolyse: les lasers et les lampes flash.

Les lampes flash sont toujours très employées car la décharge électrique mise en jeu dans ces lampes permet de créer des quantités importantes de photofragments en quelques dizaines de micro secondes, les densités d'énergie étant relativement importantes ($\approx 10 \text{ Jcm}^{-2}$).

Les inconvénients de cette méthode sont liés au fait que l'énergie du flash est spectralement répartie sous forme de fond continu et que sa répartition spatiale n'est pas très homogène. Les espèces labiles ainsi créées peuvent donc être de nature différente à partir d'un même précurseur ou dans des états électroniques différents et leur concentration inhomogène. (2,14,15,16,17)

Les lasers continus ou pulsés sont des sources très cohérentes, d'une bonne monochromaticité ($\Delta\lambda \approx 1\text{\AA}$) et d'une intensité spectrale inégalée ($\approx 0,5 \text{ J } \text{\AA}^{-1}$). La technologie actuelle propose des lasers qui couvrent une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet lointain ($\approx 0,1\mu\text{m}$), à l'infra-rouge ($\approx 1\mu\text{m}$). Ces rayonnements sont obtenus soit par émission laser directe soit par différentes techniques de doublage, triplage ou mélange de fréquences (2,16,18,19).

La photolyse par éclairs est une technique impulsionnelle qui peut présenter des taux de répétition suffisamment élevés ($\approx 5\text{Hz}$) pour permettre des acquisitions multiples.

1.5 discussion

Pour être utilisable en cinétique élémentaire, une technique de création d'espèces radicalaires doit présenter les meilleures caractéristiques d'intensité, d'homogénéité et de spécificité:

- l'intensité doit permettre d'atteindre des concentrations radicalaires suffisamment élevées pour la détection;

- l'homogénéité est nécessaire pour obtenir une concentration uniforme d'espèces labiles dans le volume réactionnel observé afin de réduire le rôle de la diffusion par rapport à la cinétique étudiée, en particulier à basse pression;

- la spécificité permet de n'obtenir qu'une espèce labile dans un état électronique unique à partir du précurseur.

Parmi les méthodes de production d'espèces radicalaires présentées, c'est la photolyse qui semble satisfaire au mieux ces critères.

En ce qui concerne la source de photons à utiliser, le choix des lasers s'impose chaque fois que possible car ils présentent toutes les qualités requises; en outre leur durée d'impulsion est souvent courte ($\approx$ dizaine de ns) par rapport à la cinétique de disparition de l'espèce labile créée (de l'ordre de la microseconde à la milliseconde).

Pour toutes ces raisons, bien qu'étant d'un coût relativement élevé, la photolyse-laser est de plus en plus utilisée pour la création "in situ" d'espèces radicalaires.

II-2 LES TECHNIQUES DE DÉTECTION

La détermination de constantes de vitesse de réactions élémentaires implique de disposer d'une méthode quantitative de suivi de la concentration radicalaire. En effet, la plupart des mesures de constantes de vitesse des réactions du type *radical+molécule* sont réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport au radical, c'est à dire que l'on opère dans des conditions où l'on a: $[molécule]_0 \gg [radical]_0$. C'est alors le suivi de la variation temporelle de la concentration du radical minoritaire qui permet la détermination de la constante de vitesse.

Nous allons donc passer en revue les plus importantes techniques de détection radicalaire.

2.1 La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

Cette méthode n'est applicable qu'aux espèces paramagnétiques, c'est à dire celles possédant un moment magnétique permanent. L'existence de ce moment donne lieu à une levée de dégénérescence des niveaux de nombre quantique magnétique différent en présence d'un champ magnétique ($H \approx$ quelques milliers de Gauss), c'est l'effet Zeeman électronique. Les raies du spectre de résonance paramagnétique électronique correspondent alors aux transitions entre ces divers sous-niveaux magnétiques. En pratique, les espèces paramagnétiques sont placées dans une cavité résonnante où existe le champ hyperfréquence ($\nu \approx 10\text{GHz}$) qui induit les transitions, cette cavité étant elle-même plongée dans le champ magnétique dont l'intensité varie par balayage lent. Cette technique s'applique en phase gazeuse à la majorité des atomes d'intérêt atmosphérique (O, H, Cl, Br...) et à un grand nombre d'espèces diatomiques, labiles ou non (O_2 , NO, OH, ClO, SO...)(2, 20, 21).

En pratique, les mesures de concentration s'effectuent toujours dans des conditions stationnaires.

Le principal avantage de cette technique réside dans la possibilité de connaître la concentration absolue de toute espèce paramagnétique, en utilisant une procédure de calibration basée sur deux espèces paramagnétiques à l'état fondamental: NO et O₂, selon que l'espèce présente un moment électrique ou non. Toutefois, sa sensibilité est très moyenne, de l'ordre de 10^{12} molec.cm⁻³ pour le radical OH (environ mille fois moins que la fluorescence induite par laser). Il faut cependant noter que la technique de piègeage sur doigt froid a permis d'obtenir d'excellents résultats en particulier pour les radicaux de type RO₂ (22,23,24).

2.2 La résonance magnétique laser (R.M.L.)

Comme la R.P.E., la résonance magnétique laser est basée sur l'effet Zeeman mais elle utilise la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie rotationnelle en présence d'un champ magnétique. On adapte l'intensité du champ magnétique de manière à ce que la radiation absorbée lors de la transition soit dans la gamme d'émission d'un laser à infra-rouge. La sensibilité de cette technique est annoncée de cent à mille fois supérieure à celle de la R.P.E., en particulier pour les radicaux OH et HO₂ (2,25). C'est une technique difficile à mettre en oeuvre et à notre connaissance, seulement trois dispositifs expérimentaux de R.M.L. existent au monde. (26,27,28)

2.3 L'absorption optique

Lorsque l'espèce labile étudiée absorbe dans une zone spectrale accessible expérimentalement, la différence entre l'intensité du rayonnement incident I_0 et celle du rayonnement transmis I permet en appliquant la loi de Beer:

$$I = I_0 \times e^{-\sigma C l} \quad (\text{avec absorbance} = \sigma C l)$$

de déterminer la concentration C (molec/cm³) de l'espèce absorbante, connaissant sa section d'absorption σ (cm²/molec) et la longueur l (cm) du trajet optique.

En utilisant une source lumineuse continue, telle qu'une lampe à fond continu ou une lampe de résonance et, par exemple, un oscilloscope de façon à observer le signal transmis en temps réel, on peut déterminer la cinétique de la réaction dans laquelle l'espèce est impliquée (2,16,29). Cette méthode de détection souffre d'un inconvénient majeur: sa faible sensibilité. En effet, si l'on veut, par exemple, détecter un radical qui présente une section efficace d'absorption de 10^{-18} cm²moléc.⁻¹ à une longueur d'onde λ sur un trajet optique de 100 cm et à une concentration de 10^{14} molec.cm⁻³, on a une variation de 1% de l'intensité. Cette variation est donc particulièrement faible, bien que l'on ait choisi pour cet exemple une concentration radicalaire élevée. En outre, à une telle concentration radicalaire ($\approx 10^{14}$ molec.cm⁻³), les recombinaisons bi-radicalaires entrent généralement en compétition avec les réactions *radical+molécule*, ce qui peut être gênant pour les mesures cinétiques. On conçoit donc qu'il soit difficile expérimentalement de détecter une telle variation et que pour y parvenir il faille mettre en oeuvre des techniques permettant d'une part, d'amplifier l'absorption du faisceau et d'autre part, d'acquérir et de traiter par des méthodes appropriées les

signaux obtenus.

Parmi les solutions mises en oeuvre pour résoudre cette difficulté, la plus couramment utilisée pour détecter les radicaux est, dans le domaine U.V.-visible, la cellule de White qui permet d'allonger le trajet optique. (4,17,30,31,32)

2.4 La fluorescence

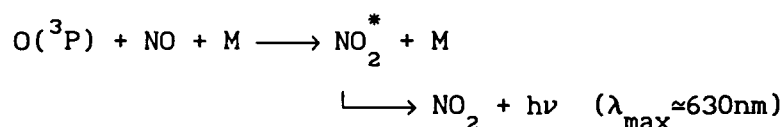
Après absorption d'un photon, une molécule dans un état électronique excité peut se désactiver selon divers processus, en particulier par réémission rapide d'un photon: c'est la fluorescence.

Dans certaines conditions que nous préciserons au chapitre III-1, l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'espèce se trouvant à son état fondamental dans le milieu réactionnel. L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité du signal de fluorescence d'une espèce participant à une réaction permet donc d'en déterminer la cinétique. Toutefois contrairement à l'absorption, il n'y a pas de relation simple entre l'intensité de la fluorescence et la concentration de l'espèce absorbante. (2,16)

Cette méthode est plus sensible que l'absorption puisqu'elle consiste à observer la variation d'un signal émis, même faible, et non à différencier deux signaux d'intensité voisine. La sensibilité de cette technique peut aller de 10^8 à 10^{11} moléc.cm⁻³ selon le système expérimental et l'espèce détectée. (10,18,33)

2.5 La chimiluminescence

Elle est définie comme l'émission d'une radiation lumineuse produite par une réaction chimique dont l'exothermicité permet de porter une ou plusieurs des espèces produites à un état électronique excité. Par exemple, l'oxygène $O(^3P)$ à l'état fondamental peut être détecté avec une grande sensibilité ($\approx 10^{10}$ atome cm^{-3}) par sa réaction chimiluminescente avec le monoxyde d'azote:



En excès de NO, l'intensité de fluorescence de NO_2 est proportionnelle à la concentration de $O(^3P)$. (2)

Cette technique est en général peu employée car il n'existe pas toujours une réaction chimiluminescente appropriée pour laquelle le réactif ajouté ne réagisse pas avec d'autres espèces présentes dans le milieu réactionnel. (34, 35)

2.6 La spectrométrie de masse

A la différence des méthodes "in situ" que nous venons de présenter, la spectrométrie de masse est une technique de détection universelle nécessitant préalablement le prélèvement par sonde de l'échantillon à analyser. Pour que l'analyse de la composition de cet échantillon soit représentative du milieu réactionnel étudié, la méthode de prélèvement ne doit ni perturber ce milieu, ni modifier l'échantillon au cours de son prélèvement et de son transfert; cela suppose un gel rapide de toutes les réactions avant l'extraction. L'absence de collision entre les espèces constituant l'échantillon ne peut s'obtenir, en toute rigueur, qu' en régime moléculaire, c'est à dire dans des

conditions où le libre parcours moyen de chaque espèce est bien supérieur à la plus petite dimension du système extracteur (nombre de Knudsen $\gg 1$). La transition entre le régime visqueux (du milieu réactionnel) et le régime moléculaire peut s'effectuer soit directement, par effusion du gaz à travers un orifice très étroit soit par l'intermédiaire d'un écoulement supersonique. De fait, le faisceau moléculaire supersonique constitue un excellent moyen d'introduction des espèces dans un spectromètre de masse: il est dirigé et sa densité relativement faible est directement admissible par l'appareil. Le couplage faisceau moléculaire/spectromètre de masse constitue une technique d'échantillonnage et d'analyse particulièrement intéressante pour l'étude des réactions élémentaires car il permet en principe l'analyse de toutes les espèces mises en jeu en phase gazeuse: atomes, radicaux et molécules. En pratique, le suivi de la concentration d'une espèce intervenant dans la réaction étudiée est effectué à partir de l'évolution de l'intensité du courant ionique d'un ion qui lui est spécifique (moléculaire ou fragmentaire). Afin de discriminer le signal des ions du faisceau moléculaire de celui des ions contribuant à la résiduelle de l'appareil, on réalise la modulation du faisceau associée à une amplification à détection synchrone.

La technique de détection faisceau moléculaire/spectromètre de masse a été couplée avec succès soit à un réacteur à écoulement rapide (36,37,38), soit à une cellule de photolyse (39). Ces techniques ont permis la détermination absolue de nombreuses constantes de vitesse d'intérêt atmosphérique ou combustionnel malgré leur manque de sensibilité par rapport aux techniques spectroscopiques "in situ".

L'intérêt de la spectrométrie de masse comme méthode de détection réside dans l'universalité de son application qui permet de suivre

aussi bien la consommation d'un réactif radicalaire ou moléculaire que la formation d'un produit de même nature. C'est la seule méthode absolue qui permette d'opérer dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à une espèce moléculaire.

2.7 conclusion

Parmi les quelques techniques de détection que nous venons de passer en revue, le choix du laboratoire s'est porté sur:

- la spectrométrie de masse essentiellement pour son universalité
- la fluorescence pour sa spécificité et sa sensibilité.

II-3 LES RÉACTEURS

Après avoir présenté quelques méthodes de création et de détection d'atomes ou de radicaux, il faut maintenant présenter les dispositifs expérimentaux autour desquels elles sont mises en oeuvre: les réacteurs.

Deux types de réacteurs sont le plus souvent utilisés pour l'étude des réactions élémentaires en phase gazeuse: le réacteur à écoulement et le réacteur quasi-statique. Les principales caractéristiques de fonctionnement de ces deux réacteurs, résumées dans le tableau II-a, ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de revues (40,41,42). Nous n'en rappellerons donc ici que le principe de fonctionnement.

	réacteur à écoulement	réacteur quasi-statique
pression	0.5 à 10 Torr	5 Torr à $P_{\text{atm.}}$
température	200 à 1000 K	200 à 1000 K
vitesse d'écoulement	0.5 à 30 m s ⁻¹	0 à 50 cm s ⁻¹
réactions aux parois	possible	aucune
méthode de production de radicaux	continue (décharge micro-ondes photolyse, thermolyse)	impulsionnelle (photolyse)
type de détecteurs	indifférent (régime stationnaire)	rapides ($\tau < 1$ ms)
gamme de constantes de vitesse	10^{-11} à 10^{-16} cm ³ moléc. ⁻¹ s ⁻¹	10^{-10} à 10^{-18} cm ³ moléc. ⁻¹ s ⁻¹

Tableau II-a: Comparaison entre le réacteur à écoulement et le réacteur quasi-statique

3.1 Le réacteur à écoulement

Il est constitué d'un tube cylindrique de 2 à 3 cm de diamètre, d'un mètre de longueur environ et d'un injecteur mobile permettant d'introduire séparément les réactifs. Les réactifs, dilués dans une quantité importante de gaz vecteur inerte y circulent à grande vitesse. La vitesse d'écoulement v typique est de l'ordre de la dizaine de mètres par seconde sous une pression pouvant varier entre 0,5 et 10 Torr environ. Dans ces conditions, on peut montrer que l'écoulement est laminaire, de type visqueux et qu'il est possible d'obtenir un faible gradient radial de concentration de sorte que l'écoulement gazeux puisse être assimilé à un *écoulement piston*.

La réaction est initiée par un mélange rapide des réactifs en aval de l'injecteur grâce à la diffusion rapide des gaz à basse pression. Cette zone de mélange étant établie, on peut définir une distance de réaction d , entre ladite zone et le point de mesure (cône d'extraction, cavité R.P.E., cellule de fluorescence, etc..). Cette distance varie par déplacement de l'injecteur; il lui correspond un temps de réaction Δt , calculé au moyen de l'approximation de l'écoulement piston: $\Delta t = d/v$.

La technique de génération des espèces atomiques ou radicalaires introduites dans le tube principal du réacteur à écoulement est presque toujours la décharge micro-ondes. Les atomes sont produits par dissociation moléculaire tandis que les radicaux poly-atomiques sont formés en amont de la zone de mélange par des réactions bimoléculaires rapides. Le réactif moléculaire est généralement introduit par l'injecteur.

L'inconvénient majeur de la technique du réacteur à écoulement est la présence inévitable de réactions hétérogènes des espèces labiles aux parois. Pour les réduire, on a recours à divers traitements de surface: le recouvrement de PTFE (OH), d'acide borique (H, HO₂), phosphorique (Cl) ou de polymères halocarbonés (toutes espèces).

3.2 le réacteur quasi-statique

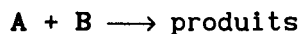
C'est une enceinte, de forme variable, dans laquelle on introduit à faible vitesse un mélange gazeux contenant le réactif moléculaire et le (ou les) précurseur(s) de l'espèce radicalaire dilués dans un gaz inerte. De manière générale, la réaction y est initiée de façon photo-chimique. Si le mode de création des espèces est impulsif, la vitesse d'écoulement doit être ajustée de manière à renouveler les réactifs entre deux impulsions.

Lorsque la détection s'effectue en temps réel, il faut que l'initiation se fasse dans un temps court par rapport à la durée de vie des réactifs. Pour ce faire, les méthodes impulsives, comme la photolyse par éclairs, sont donc préférables car la durée de création des espèces labiles est extrêmement courte. Le fonctionnement d'une cellule quasi-statique n'est à priori pas limité en pression ni en température. En outre, les mesures cinétiques réalisées avec ce type de réacteur ne sont pas gênées par les réactions hétérogènes aux parois du fait de la détection en temps réel d'espèces se trouvant au centre de la cellule.

II-4 PRINCIPE DE MESURE D'UNE CONSTANCE DE VITESSE ÉLÉMENTAIRE

4.1 Principe général

Soit une réaction bi-moléculaire du type:



où A représente un radical et B une molécule. Cette réaction est régie par une constante de vitesse k . On souhaite déterminer expérimentalement k par l'étude de la variation temporelle de la concentration de l'espèce radicalaire A.

La loi de vitesse s'écrit donc:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][B]$$

Pour des raisons de commodité, on opère généralement dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à l'espèce A, c'est à dire dans des conditions expérimentales où la concentration initiale $[B]_0$ de l'espèce moléculaire est largement excédentaire devant celle de l'espèce radicalaire; dans ces conditions, on peut considérer comme négligeable la variation de sa concentration pour tout avancement de la réaction et assimiler sa concentration courante $[B]$ à $[B]_0$. Il vient alors plus simplement:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{obs}} [A] \quad \text{avec } k_{\text{obs}} = k [B]_0$$

Par intégration on obtient:

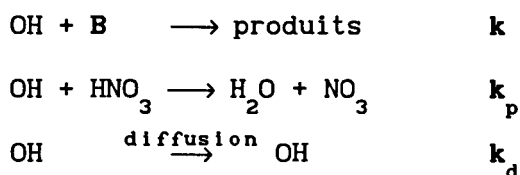
$$-\ln[A] = k_{\text{obs}} t + C^{\text{te}}$$

Expérimentalement, il suffit donc de suivre l'évolution temporelle de la concentration de l'espèce minoritaire A - ou celle d'un signal qui lui soit directement proportionnel - pour déterminer la pseudo-constante de vitesse du premier ordre k_{obs} et en déduire la valeur de la constante de vitesse bi-moléculaire k recherchée. La

détermination de k_{obs} peut être réalisée à partir de la cinétique de décroissance de A, soit à l'aide d'une méthode graphique, soit par régression linéaire des moindres carrés.

4.2 Application aux réactions étudiées

Dans les conditions expérimentales mises en oeuvre dans une cellule de photolyse laser, le mélange gazeux circulant dans la cellule à faible vitesse d'écoulement comporte non seulement les espèces A et B fortement diluées dans un gaz inerte, mais également le ou les précurseurs de l'espèce radicalaire A. Ainsi, pour notre étude cinétique des réactions du radical OH avec différents alcènes, nous avons utilisé l'acide nitrique comme précurseur du radical OH. Dans ces conditions, les principales réactions responsables de la variation temporelle des radicaux OH sont potentiellement:



où k_p est la constante bi-moléculaire régissant la consommation éventuelle des radicaux OH par réaction avec le précurseur, et k_d la constante (en s^{-1}), prenant en compte la diffusion des OH hors du volume réactionnel d'observation.

L'équation de vitesse de disparition globale du radical OH s'écrit donc:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[\text{OH}][\text{B}]_0 + k_p[\text{OH}][\text{HNO}_3] + k_d[\text{OH}]$$

soit également:

$$-\frac{d\ln[\text{OH}]}{dt} = k[\text{B}]_0 + k_p[\text{HNO}_3] + k_d$$

La concentration de l'acide nitrique étant largement excédentaire devant celle des radicaux OH, on peut également assimiler $[\text{HNO}_3]$ à $[\text{HNO}_3]_0$ et écrire:

$$\frac{-d\text{Ln}[\text{OH}]}{dt} = k[\text{B}]_0 + k_p[\text{HNO}_3]_0 + k_d$$

La consommation des radicaux OH dans le milieu réactionnel envisagé obéit donc à une loi cinétique de pseudo-premier ordre dont la constante de vitesse observée expérimentalement serait égale à :

$$k_{\text{obs}} = k[\text{B}]_0 + k' \quad \text{avec } k' = k_p[\text{HNO}_3]_0 + k_d$$

La méthode de détermination de la constante de vitesse bi-moléculaire k consiste donc - à température et concentration de précurseur fixées - à mesurer la pseudo constante de vitesse du premier ordre k_{obs} pour différentes concentrations initiales de l'espèce majoritaire B.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- G. Brasseur, S. Solomon -"Aeronomy of the middle atmosphere"
Ed. Reidel Publ.Comp. , 1984
- (2)- B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts
"Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental
techniques". édition Wiley Interscience-1986
- (3)- O.J. Nielsen - Chem.Phys.Lett. 1991, vol.187-n°3, p286
- (4)- O.J. Nielsen, O. Jorgensen, M. Donlon, H.W. Sidebottom,
D.J. O'Farrell, J. Treacy
Chem.Phys.Lett.- 1990, vol.168, p319
- (5)- F. Markert, O.J. Nielsen -Chem.Phys.Lett. 1992, vol.194, p123
- (6)- T. Mori, K. Kanou, Y. Ishikawa, S. Arai
J.Chem.Phys. 1992, vol.96:11, p 8258
- (7)- T.J. Wallington, J.M. Andino, A.R. Potts, O.J. Nielsen
Int.J.Chem.Kinet. 1992, vol.24:7, p 649
- (8)- G.A. Takacs, C.J. Howard
J.Phys.Chem. 1984, vol.88 n°10, p2110
- (9)- F.P. Tully, A.T. Droege, M.L. Koszykowski, C.F. Melius
J.Phys.Chem. 1986, vol.90 n°4, p 691
- (10)-A. Goumri, J.F. Pauwels, P. Devolder
Can.J.Chem. 1991, vol.69, p 1057
- (11)-J-P. Sawerysyn, A. Talhaoui, B. Meriaux, P. Devolder
Chem.Phys.Lett. 1992, vol.198, p 197
- (12)-J.F. Bott, N. Cohen - Int.J.Chem.Kinet. 1991, vol.23, p1075
- (13)-Y. Hidaka, T. Nakamura, H. Tanaka, A. Jinno, H. Kawano,
T. Higashihara - Int.J.Chem.Kinet. 1992, vol.24, p 761
- (14)-N.R. Greiner - J.Chem.Phys.- 1969, vol.51, p5049
- (15)-F. Stuhl, H. Niki - J.Chem.Phys.- 1972, vol.57, n°9, p3671

- (16)-M.C. Lin, J.R. McDonald - "Reactive intermediates in the gas phase" -1979, chap. IV, pp239-252
- (17)-P.D. Lightfoot, R. Lesclaux, B. Veyret
J.Phys.Chem. 1990, vol.94 n°2, p700
- (18)-R. Zellner, D. Hartmann, J. Karthäuser, D. Rhäsa, G. Weibring
J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 1988, vol.84 n°5, p549
- (19)-C. Balestra-Garcia, G. Lebras, H. Mac Leod
J.Phys.Chem. 1992, vol.96 n°8, p3312
- (20)-A. A. Westenberg - Prog.React.Kinet.-1973, vol.7, part 1, p23
- (21)-J.L. Jourdain, G. Laverdet, G. Lebras, J. Combourieu
J.Chim.Phys. 1980, vol.77, p809
- (22)-A.B. Nalbandjan, T.A. Garibjan, G.L. Grigorjan, A.A. Mautashjan
Dok.Akad.Nauk. SSR 1967, vol.176(4), p866
- (23)-M. Carlier, L.R. Sochet
C.R. Acad.Sci.Paris, serie C - 1970, vol.271, p114
- (24)-K.A. Sahetchian, C. Chachaty, R.Rigny, A. Heiss, N. Blin
Chem.Phys.Lett. 1987, vol.134, p156
- (25)-P.B. Davies - J.Phys.Chem. - 1981, vol.85, p2599
- (26)-C. J. Howard, K.M. Evenson - J.Chem.Phys. 1974, vol.61, p1943
- (27)-Z.K. Smedarchina, Y.M. Gershenson
Dok.Akad.Nauk. SSR - 1977, vol.32(3), p638
- (28)-F. Temps, H.G. Wagner -Ber.Buns.Phys.Chem. 1984, vol.88, p415
- (29)-R. Overend, G. Paraskevopoulos, R.J. Cvetanovic
Can.J.Chem. 1975, vol.53, p3374
- (30)-J.D. Rogers - Environ.Sci.Technol. 1989, vol.23, p177
- (31)-M.E. Jenkin, R.A. Cox, - J.Phys.Chem. 1985, vol.89, p192
- (32)-M. Preidel - Thèse - Université de Göttingen - 1989
- (33)-A. Goumri, L. Elmaimouni, J-P. Sawerysyn, P. Devolder
J.Phys.Chem. 1992, vol.96, p 5395

- (34)-P. Baltayan, F. Hartmann, I. Hikmet, N. Sadeghi
J.Chem.Phys. 1992, vol.97, p 5417
- (35)-S. Toby - Chem.Rev. 1984, vol.84, p277
- (36)-G. Poulet, J. Barassin, G. Lebras, J. Combourieu
Bull.Soc.Chim.France - 1973, p 1-6
- (37)-I.C. Plumb, K.R. Ryan, J.R. Steven, M.F.R. Mulcahy
Chem.Phys.Lett. 1979, vol.63, p255
- (38)-J-P. Sawerysyn, C. Lafage, B. Mériaux, A. Tighezza
J.Chim.Phys. 1987, vol.84(10), p1187
- (39)-R. Lesclaux, F. Caralp
Int.J.Chem.Kinet. 1984, vol.16, p1117
- (40)-C.J. Howard - J.Phys.Chem. 1979, vol.83, p3
- (41)-F. Kaufman - J.Phys.Chem. 1984, vol.88, p4909
- (42)-R. Atkinson - Chem.Rev. 1986, vol.86, p69

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

PRINCIPES ET REALISATION

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental que nous avons construit et mis en oeuvre au laboratoire. Après un rappel des principes de base des méthodes utilisées, nous en décrirons la réalisation et les caractéristiques essentielles.

III-1 CRÉATION "IN SITU" DES ESPECES RADICALAIRES

1.1- Principe de la photolyse

Lorsqu'une molécule AB absorbe un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de dissociation en A et B, elle peut se dissocier de deux façons différentes:

-si elle est excitée à un état électronique répulsionnel, elle se dissocie directement en moins de 10^{-13} seconde. (Figure III-1)



-si elle est vibrationnellement excitée dans l'état électronique excité et change d'état pour passer à l'état répulsionnel: c'est la dissociation indirecte ou prédissociation qui se réalise en moins de 10^{-11} seconde.



Dans tous les cas, cette photodissociation est très rapide par rapport à la cinétique chimique ultérieure des photofragments; ainsi il faut environ $2 \cdot 10^{-6}$ seconde pour convertir 95% des atomes d'oxygène $O(^1D)$ en radicaux OH par réaction avec l'eau (en excès) présente à une concentration de 10^{15} moléc. cm^{-3} . Cette réaction, $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$, est une des réactions les plus rapides se produisant dans l'atmosphère. La technique de photolyse permet donc de parfaitement définir l'origine temporelle des réactions qu'elle initie.

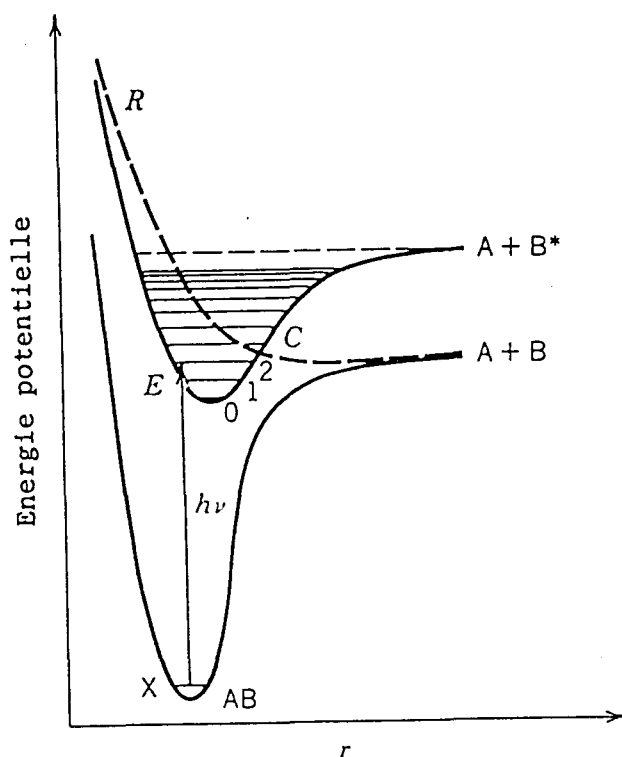


Figure III-1: Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et de deux états excités d'une molécule diatomique hypothétique. Dans le cas représenté par la figure, la prédissociation, en deux atomes A et B à l'état fondamental, peut se produire lorsque la molécule est excitée à l'état E dans ses niveaux vibrationnels élevés ($v \geq 3$) et passe à l'état répulsif R au point d'intersection C.(1)

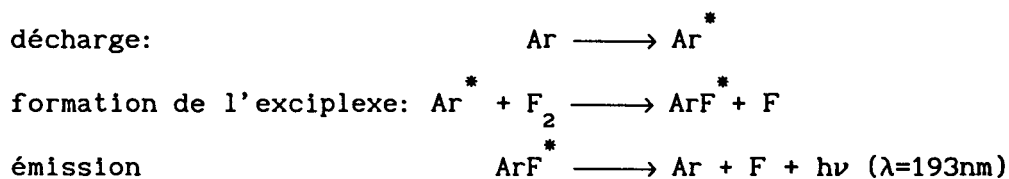
1.2- Caractéristiques de la source

C'est la photolyse par impulsion laser qui a été choisie comme méthode de génération des espèces radicalaires. Cette source de photons est généralement préférée pour sa monochromaticité ($\Delta\lambda \approx 1\text{\AA}$), l'énergie qu'elle est capable de fournir ($\approx 0.5\text{J}$) et la brièveté de ses impulsions ($\approx 20\text{ns}$). Pour la plupart des molécules, la dissociation monophotonique nécessite l'absorption d'une radiation dans l'ultra-violet. Le laser à excimère est donc bien adapté puisqu'il permet, en modifiant la composition du mélange gazeux présent dans la cavité, d'accéder à six longueurs d'onde différentes dans cette gamme. Le tableau ci-après rassemble les longueurs d'onde accessibles par notre laser (LAMBDA PHYSICS type 202i) et les énergies moyennes par impulsion en fonction de l'excimère ou de l'exciplexe utilisé.

exciplexe	F ₂	ArF	KrCl	KrF	XeCl	XeF
λ nm	157	193	222	248	308	351
mJ/impul. à 10 Hz	15	200	100	300	150	100

Le principe du laser à excimère est schématiquement le suivant:

une décharge électrique de haute tension ($\approx 20\text{kV}$) dans un mélange gazeux (halogène, gaz rare et gaz de mélange) crée un complexe excité qui se désactive en émettant une radiation lumineuse. Ce rayonnement est concentré par le système optique de la cavité laser. Dans le cas du mélange fluor-argon dans l'hélium, le processus peut être grossièrement schématisé comme suit:



Le laser utilisé produit des impulsions d'une durée moyenne de 20 ns à une fréquence réglable de 1 à 100 Hz.

1.3- Evaluation de la concentration des espèces créées

La concentration des espèces radicalaires générées par photolyse à chaque impulsion du laser peut être évaluée en appliquant l'approximation de faible densité de Beer-Lambert. Pour une réaction de photolyse du type



où P désigne le précurseur moléculaire, R le radical recherché et X un second fragment, on a:

$$[\text{R}] = [\text{P}] N_p \sigma_\lambda \Phi$$

Dans cette équation,

N_p représente le nombre de photons par unité de surface,

σ_λ la section efficace d'absorption du précurseur à la longueur d'onde λ , et

Φ le rendement quantique de la réaction de photo-dissociation

Le nombre de photons incidents N_p est défini par la relation suivante:

$$N_p = \frac{F_\lambda}{h\nu}$$

où F_λ est le flux énergétique.

III-2 TECHNIQUE DE DÉTECTION ET DE TRAITEMENT DU SIGNAL

2.1- Principe de la fluorescence

La fluorescence est la désactivation d'un état électronique excité vers l'état fondamental par émission radiative, les deux états étant de même multiplicité. La transition est donc permise ce qui donne lieu à des durées de vie de fluorescence de 10^{-9} à 10^{-6} seconde. Le diagramme de Jablonski schématisé figure III-2 représente quelques-uns des processus de désexcitation qui entrent en compétition avec la fluorescence.

Examinons de manière plus précise les paramètres qui conditionnent l'intensité de fluorescence d'une espèce.

Soit un système électronique à deux niveaux: un état fondamental d'énergie E_0 peuplé de N_0 molécules et un état excité d'énergie E_1 et de population N_1 . (Figure III-3)

Nous allons décrire par le traitement d'EINSTEIN les échanges intervenant dans ce système simple lorsqu'il reçoit un rayonnement de densité spectrale E_λ avec $E_1 - E_0 = h \frac{c}{\lambda}$; ces échanges sont représentés par le schéma suivant:

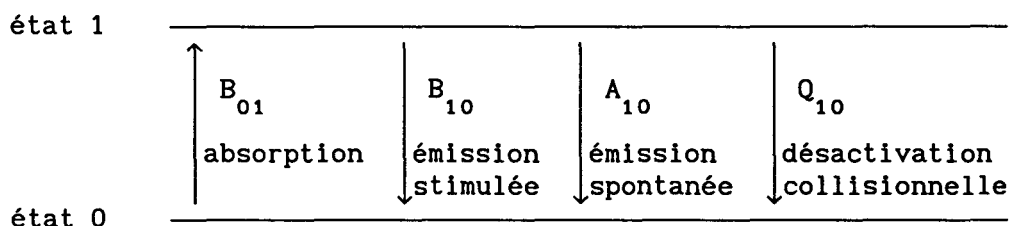


Figure III-3: Système électronique à deux niveaux

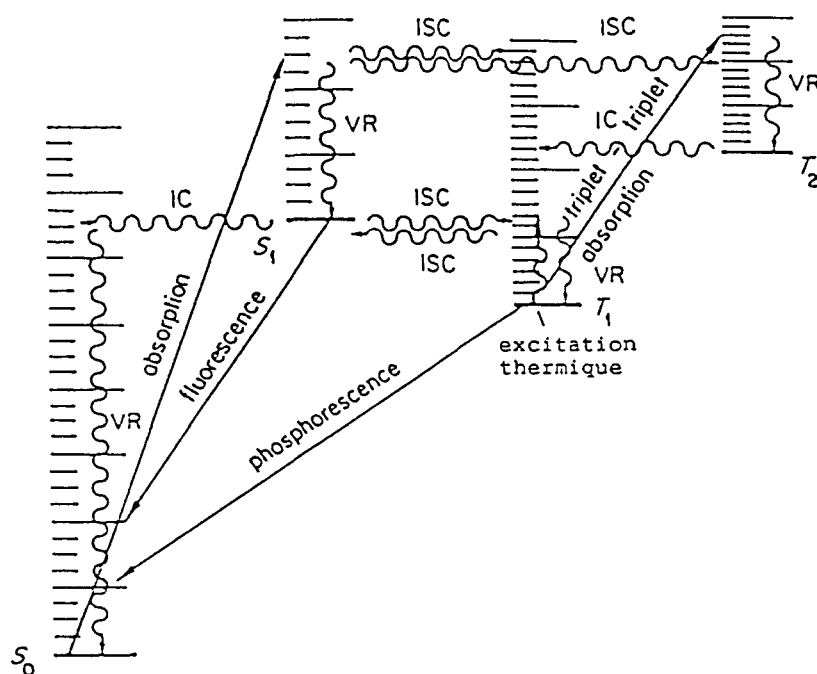
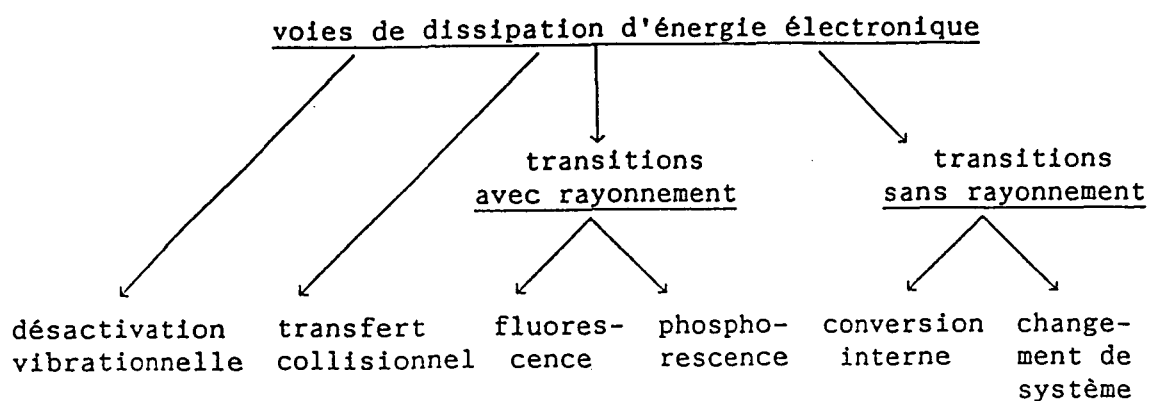


Figure III-2: Voies de dissipation de l'énergie électronique

Diagramme de Jablonski montrant quelques processus, radiatifs ou non, possibles pour les espèces excitées

- VR : désactivation vibrationnelle
- IC : conversion interne
- ISC: changement de système

(2)

La variation instantanée de la population de l'état excité peut s'écrire:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 E_\lambda B_{01} - N_1 (E_\lambda B_{10} + A_{10} + Q_{10}) \quad (\text{III-1})$$

avec E_λ : densité spectrale d'énergie de la radiation excitatrice

B_{01} : coefficient d'Einstein d'absorption

B_{10} : " " d'émission stimulée

A_{10} : " " d'émission spontanée

Q_{10} : " " de désactivation collisionnelle

Posons $N = N_0 + N_1$ population totale du système; celui-ci est initialement à l'équilibre de Boltzmann c'est à dire que $N_0 \gg N_1$. Au temps $t=0$ de la perturbation par le rayonnement, on peut poser $N \approx N_0$ et donc l'intégration de l'équation (III-1) donne:

$$N_1(t) = \frac{N E_\lambda B_{01}}{E_\lambda (B_{01} + B_{10}) + A_{10} + Q_{10}} \left[1 - \exp \left(-t ((B_{01} + B_{10}) E_\lambda + A_{10} + Q_{10}) \right) \right] \quad (\text{III-2})$$

Le rapport qui apparaît dans l'équation (III-2) représente la population maximale que le niveau 1 puisse atteindre lorsque l'on a $t \gg ((B_{01} + B_{10}) E_\lambda + A_{10} + Q_{10})^{-1}$ et le terme entre parenthèses décrit la cinétique de "pompage" du niveau 0 au niveau 1. Le temps de pompage τ_p est défini par l'expression:

$$\tau_p = ((B_{01} + B_{10}) E_\lambda + A_{10} + Q_{10})^{-1} \quad (\text{III-3})$$

L'équation (III-2) peut se simplifier dans deux cas:

- si $t \ll \tau_p$, on peut utiliser le développement limité au premier ordre de la fonction exponentielle et on a donc

$$N_1(t) \approx N E_\lambda B_{01} t \quad (\text{III-4})$$

c'est le régime linéaire en temps

- si $t \gg \tau_p$, on a $\exp(-\frac{t}{\tau_p}) \rightarrow 0$ et donc l'équation (III-2) peut s'écrire, en régime stationnaire:

$$N_{1_{\text{stat}}} \approx \frac{N E_{\lambda} B_{01}}{(B_{01} + B_{10})(E_{\lambda} + E_s)} \quad (\text{III-5})$$

avec $E_s = \frac{A_{10} + Q_{10}}{B_{01} + B_{10}}$: énergie de saturation.

On observe donc que la population du niveau excité, N_1 , est proportionnelle à N , population totale du système.

En régime stationnaire, on distingue deux régimes de fluorescence en fonction de l'intensité du rayonnement exciteur:

- si $E_{\lambda} \ll E_s$, on se trouve dans le régime linéaire en énergie. On constate d'après l'équation (III-5) que $N_{1_{\text{stat}}}$ varie linéairement avec l'énergie d'excitation.

$$N_{1_{\text{stat}}} = \frac{N E_{\lambda} B_{01}}{(B_{01} + B_{10}) E_s} \quad (\text{III-6})$$

soit également en remplaçant E_s par son expression:

$$N_{1_{\text{stat}}} = \frac{N E_{\lambda} B_{01}}{A_{10} + Q_{10}} \quad (\text{III-7})$$

Dans ces conditions de régime linéaire, c'est à dire lorsqu'il n'y a pas saturation de la transition ni absorption multiphotonique, on voit donc que la fluorescence d'une espèce permet de suivre toute variation temporelle de sa concentration.

- si $E_{\lambda} \gg E_s$, on est en régime de saturation; l'équation (III-5) devient

$$N_{1_{\text{stat}}} = \frac{N B_{01}}{B_{01} + B_{10}} \quad (\text{III-8})$$

Lorsque la transition est saturée, la vitesse de transition entre les états est directement limitée par la vitesse des échanges électroniques. Comme le montre l'équation (III-8), le rapport de N_1 à la population totale est alors égal à une constante physique déterminée: le rapport entre le coefficient d'Einstein d'absorption et la somme des coefficients des échanges stimulés.

On voit que dans ces conditions, qui peuvent être atteintes lorsque la source d'excitation est un laser puissant par exemple, la fluorescence ne dépend plus de la désactivation collisionnelle; cette remarquable propriété permet de réaliser des mesures de concentration absolue (3).

Deux conditions essentielles doivent être remplies si l'on souhaite utiliser la fluorescence comme technique de détection d'une espèce radicalaire:

- la première, liée à son principe même, est bien sûr que le radical présente une émission radiative suite à l'absorption d'énergie et ne la transforme pas uniquement en énergie vibrationnelle et rotationnelle.

- la seconde, liée à la technique, est que l'espèce présente une longueur d'onde d'absorption coïncidant avec celle d'une source.

2.2 Réalisation

2.2.1 Source d'excitation

Notre cellule de fluorescence permet d'utiliser comme méthode de détection la fluorescence induite par laser ou la fluorescence de résonance. L'utilisation de la fluorescence de résonance a été choisie afin de valider, dans une première étape, le dispositif expérimental.

Le dispositif optique utilisé pour l'excitation par une lampe de fluorescence est représenté par la figure III-4. Deux lentilles plan-convexes de diamètre 25.4 mm, de focale 75 mm en silice U.V., permettent de former un faisceau convergent d'un diamètre d'une dizaine de millimètres au centre de la cellule; des diaphragmes d'aluminium anodisé de diamètre 9 mm permettent de réduire la quantité de photons parasites reçus par le photomultiplicateur.

2.2.2 Dispositif de collecte du signal de fluorescence

Le montage optique de collection du rayonnement de fluorescence constitue un élément clef du système de mesure. La fluorescence est émise de manière isotrope; il faut donc, pour détecter une faible émission, utiliser une lentille du plus grand diamètre possible, placée aussi près que possible de la zone de fluorescence afin d'avoir l'angle de collection maximal. Il importe également que le trajet optique jusqu'au détecteur soit le plus court possible afin de limiter les pertes de photons de fluorescence.

La figure III-5 représente le système de collection: il est composé de deux lentilles plan-convexes de focale 75 mm, de diamètre 50.8 mm en silice U.V., l'une collectant le rayonnement et l'autre le focalisant sur la photocathode du photomultiplicateur. Il est impératif

d'observer la fluorescence de l'espèce suivie sur une largeur spectrale aussi réduite que possible en évitant toute radiation parasite du laser ou de la lampe de fluorescence. Nous utilisons pour cela un filtre interférentiel ORIEL FS 307 de largeur de bande 10 nm, de transmission 15% à 308,5nm , de diamètre 50 mm, placé entre les deux lentilles.

Comme le montre la figure III-6, les axes optiques de photolyse, d'excitation de fluorescence et de détection sont respectivement perpendiculaires. C'est en effet la configuration optimale permettant de réduire la contribution de l'impulsion de photolyse et celle du faisceau d'excitation (diffusion Rayleigh), au signal détecté.

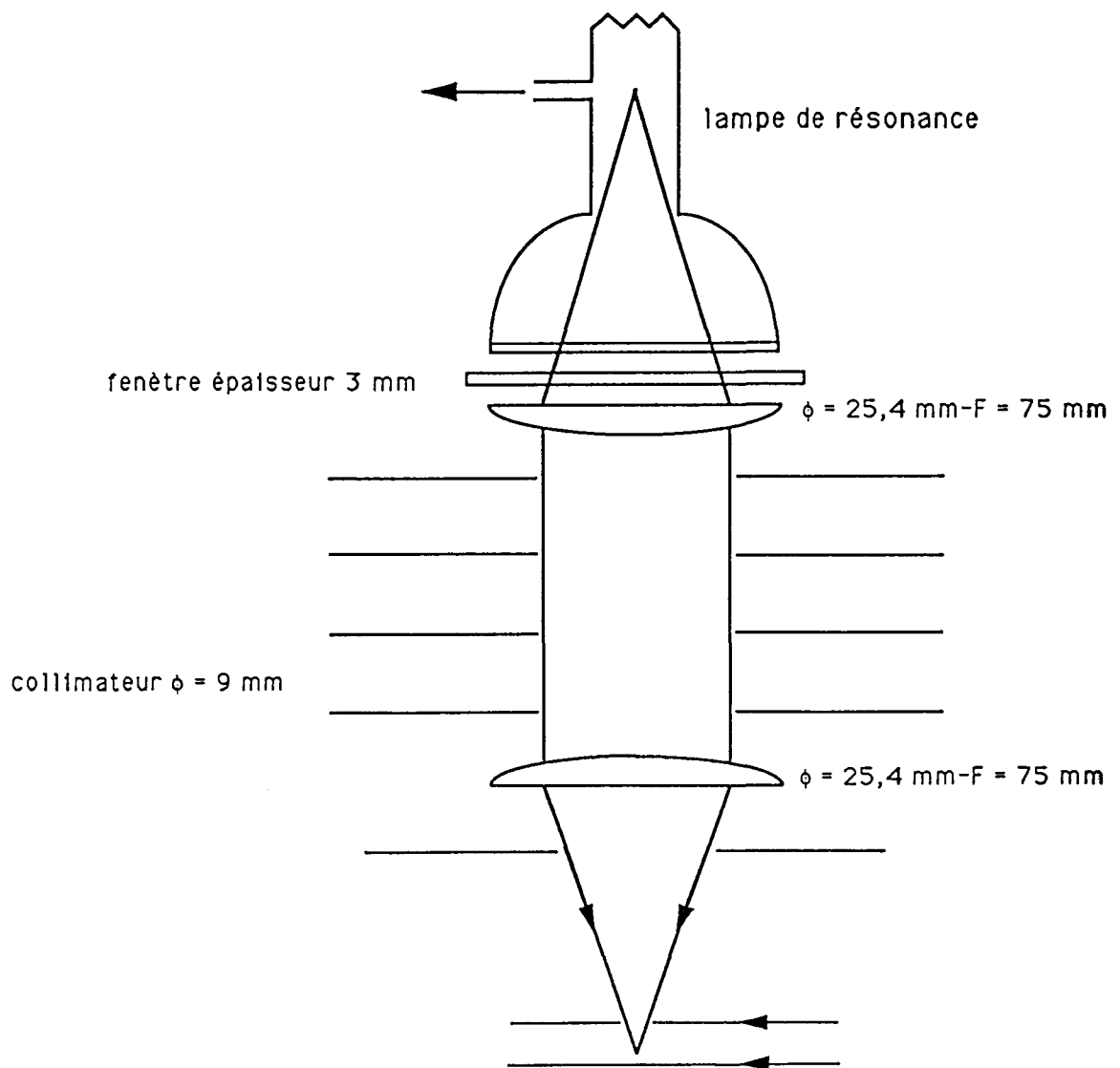


Figure III-4: Montage optique d'excitation de la fluorescence par une lampe de résonance

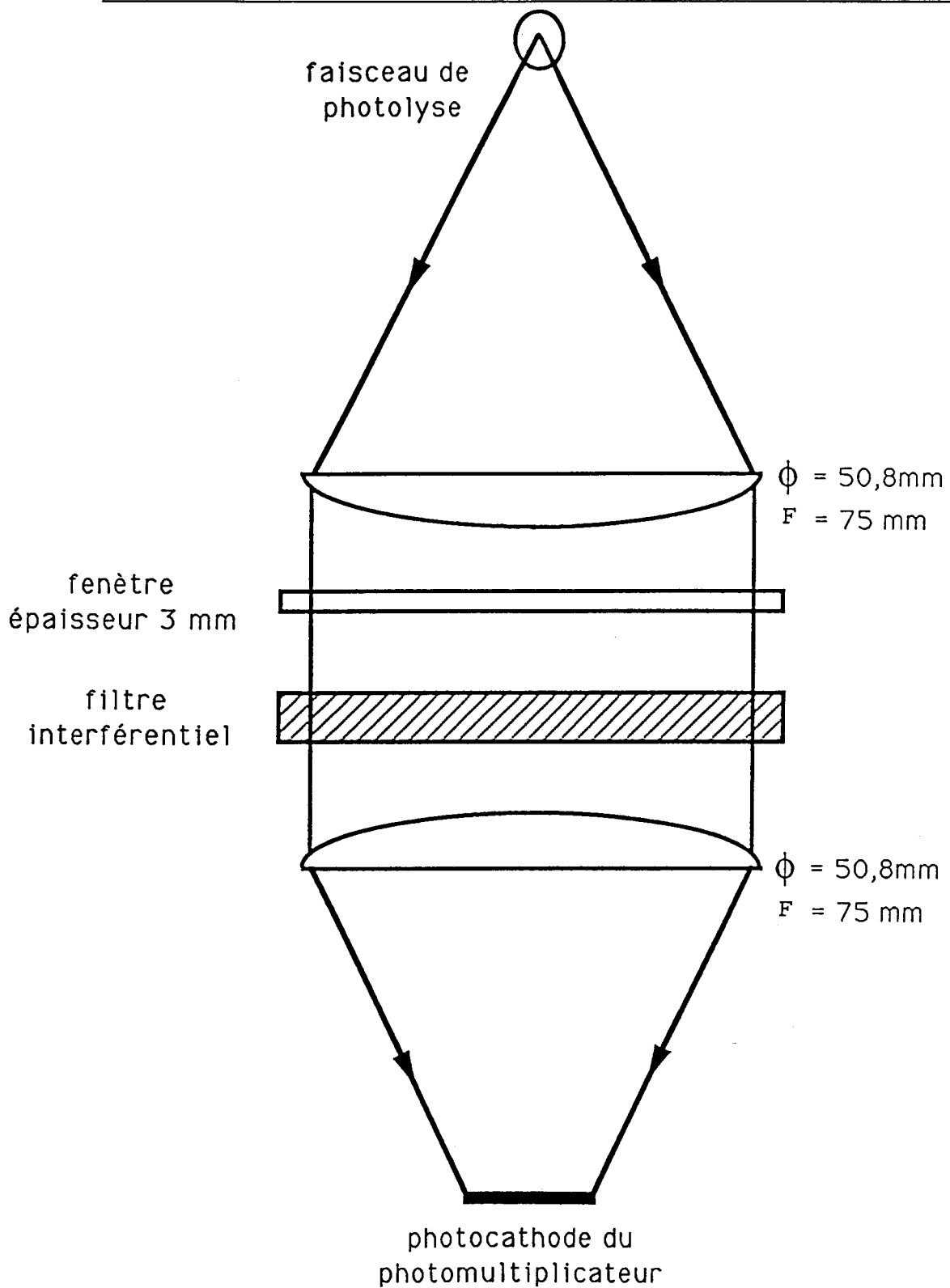


Figure III-5: Montage optique de collection des photons de fluorescence

2.2.3 Acquisition et traitement du signal

La fonction de la chaîne électronique est de réaliser la saisie du phénomène de fluorescence. Pour ce faire, on utilise la succession d'éléments suivante:

a) le photomultiplicateur

Le premier élément de cette chaîne est l'élément photosensible, chargé de convertir le signal optique fugace en un signal électrique plus facilement accessible et amplifiable. Un photomultiplicateur HAMAMATSU R 269 à photocathode frontale de diamètre 30 mm est utilisé. Il est sensible dans la gamme 185-650 nm et a un temps de réponse de 12 ns.

b) l'amplificateur-discriminateur

Le deuxième élément est un amplificateur discriminateur EGG-ORTEC 1182 branché directement à l'anode du photomultiplicateur. Il est composé d'un préamplificateur de gain faible et d'un comparateur de tension à niveau réglable. Les impulsions d'amplitude inférieure à cette valeur seuil peuvent donc être éliminées; le courant d'obscurité du détecteur peut ainsi être soustrait du signal. Après cette discrimination, les impulsions sont amplifiées à nouveau et mises sous forme de créniaux T.T.L. d'une durée de 10ns. Leur fréquence est proportionnelle au nombre de photons reçus par le photomultiplicateur et donc à l'intensité de la fluorescence. Il faut donc compter ces impulsions pendant des intervalles successifs pour observer une évolution du signal.

c) le compteur d'impulsions

Ces créniaux T.T.L. sont envoyés vers un analyseur multicanal ACE-MCS de EGG-ORTEC installé sur un micro-ordinateur TANDON.

Le logiciel associé à cet analyseur permet les opérations suivantes:

- il compte les impulsions T.T.L. sur une succession de canaux temporels, au nombre de 2 à 4096

- ces canaux ont une durée réglable de 2 μ s à 35 mn et il existe un temps de 50 ns entre deux canaux successifs

- sa bande passante est de 100 Mhz, permettant le comptage des impulsions espacées d'au moins 0.1 ns

- la séquence de comptage est déclenchée par une impulsion électrique synchrone à celle du laser de photolyse

Cet analyseur et son logiciel associé permettent donc de digitaliser un signal de fluorescence avec une bonne résolution temporelle, de le visualiser sur l'écran de l'ordinateur et de le stocker sur disque dur. Ce logiciel permet également de lisser les courbes obtenues et de réaliser un ou deux calculs simples sur les valeurs (par exemple d'additionner toutes les impulsions comptées). L'acquisition peut s'effectuer selon deux modes de fonctionnement distincts:

- l'un appelé mode "oscilloscope" dans lequel chaque séquence d'enregistrement efface la précédente à l'écran et en mémoire,

- l'autre, appelé mode "accumulation", dans lequel les séquences d'acquisition se répètent, jusqu'à 32767 fois si besoin est, et les valeurs de chaque canal sont ajoutées aux précédentes.

C'est ce dernier mode qui est employé lors des mesures cinétiques car l'enregistrement du signal issu d'une seule impulsion de photolyse n'est pas suffisamment continu pour être exploitable. Une telle accumulation de signaux permet d'augmenter le rapport signal sur signal de base jusqu'à ce que la courbe résultante puisse être exploitée.

2.3- Intensité de la fluorescence

L'intensité de la fluorescence est, par définition, le nombre de photons de fluorescence émis par unité de temps; cette vitesse d'émission I s'écrit, avec les notations du paragraphe 2.1:

$$I = N_1 (A_{10} + E_{\lambda} B_{10})$$

I_f , l'intensité de fluorescence détectée et traitée par le système décrit au paragraphe précédent, n'est qu'une partie de I . On peut écrire:

$$I_f = F_a \times I = F_a N_1 (A_{10} + E_{\lambda} B_{10})$$

où F_a est le coefficient de proportionnalité dit "facteur d'appareil" qui dépend en particulier de l'angle solide de collection des photons de fluorescence.

Dans nos conditions expérimentales, nous excitions les radicaux en continu, à l'aide d'une lampe de résonance; ces conditions sont celles du régime stationnaire en temps ($t \gg \tau_p$) et linéaire en énergie ($E_{\lambda} \ll E_s$), le signal détecté varie comme la puissance micro-ondes appliquée à la lampe). D'après les équations (III-5) et (III-7), on a donc:

$$I_f = F_a \frac{N E_{\lambda} B_{01} (A_{10} + E_{\lambda} B_{10})}{A_{10} + Q_{10}} \quad (\text{III-9})$$

Il est important de noter que l'intensité de fluorescence diminue lorsque la désactivation collisionnelle Q_{10} augmente. Ce coefficient Q_{10} dépend de la nature des espèces désactivantes et de la fréquence de leur collisions avec les radicaux excités, donc de la pression. Dans nos conditions expérimentales, à pression constante, la désactivation collisionnelle n'est significative que pour certaines espèces

majoritaires dont la concentration peut être considérée comme constante; par conséquent, Q_{10} reste également constant au cours de la cinétique. Dans ces conditions, l'équation (III-9) montre que la vitesse de décroissance du signal I_f n'est pas affectée par la désactivation, seule son intensité globale est réduite.

III-3 LA CELLULE DE PHOTOLYSE LASER

3.1 Description - Figure III-6

Deux possibilités se présentaient pour le choix du matériau constituant la cellule: le métal et le verre. Parce qu' il présente des caractéristiques d'usinabilité, de conduction thermique et de solidité nettement meilleures que le verre, c'est le métal qui a été choisi; le "Pyrex" ou le quartz sont parfois préférés parce qu'ils sont plus inertes vis à vis de certains réactifs.

La cellule est constituée d'un cube d'acier inoxydable 18/10 de 90 mm de côté percé de part en part suivant les trois axes sur 63 mm de diamètre. Sur l'axe horizontal principal, celui d'introduction des faisceaux laser de photolyse, d'excitation et d'écoulement du mélange gazeux, sont soudés deux tubes d'acier inoxydable de 30 cm de long et de 63 mm de diamètre intérieur. Dans le plan perpendiculaire, quatre tubes longs de 8 cm sont soudés sur le cube. A l'extrémité de chaque bras sont placées des brides de 100 mm de diamètre sur lesquelles sont vissés les supports des divers éléments optiques.

Deux pièces de Duralumin portant des fenêtres en incidence de Brewster sont ainsi fixées aux extrémités des bras horizontaux longs. Les deux bras courts dans le plan horizontal sont porteurs l'un de l'ensemble de collection du rayonnement de fluorescence (cf. §-2.2.2), l'autre d'un couple thermo-électrique NiCr-Ni rétractable qui permet

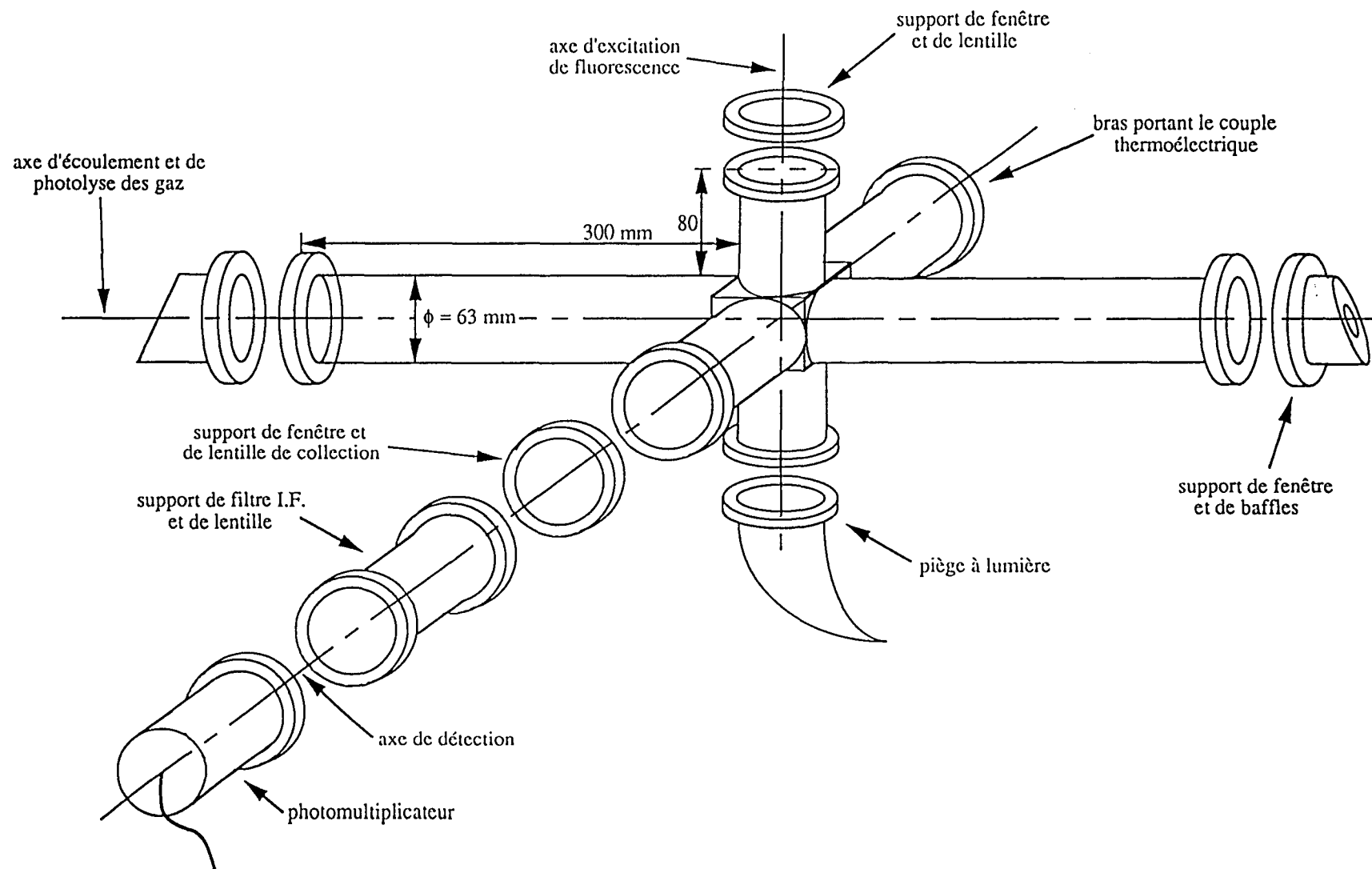


Figure III-6a: Schéma de la cellule de photolyse

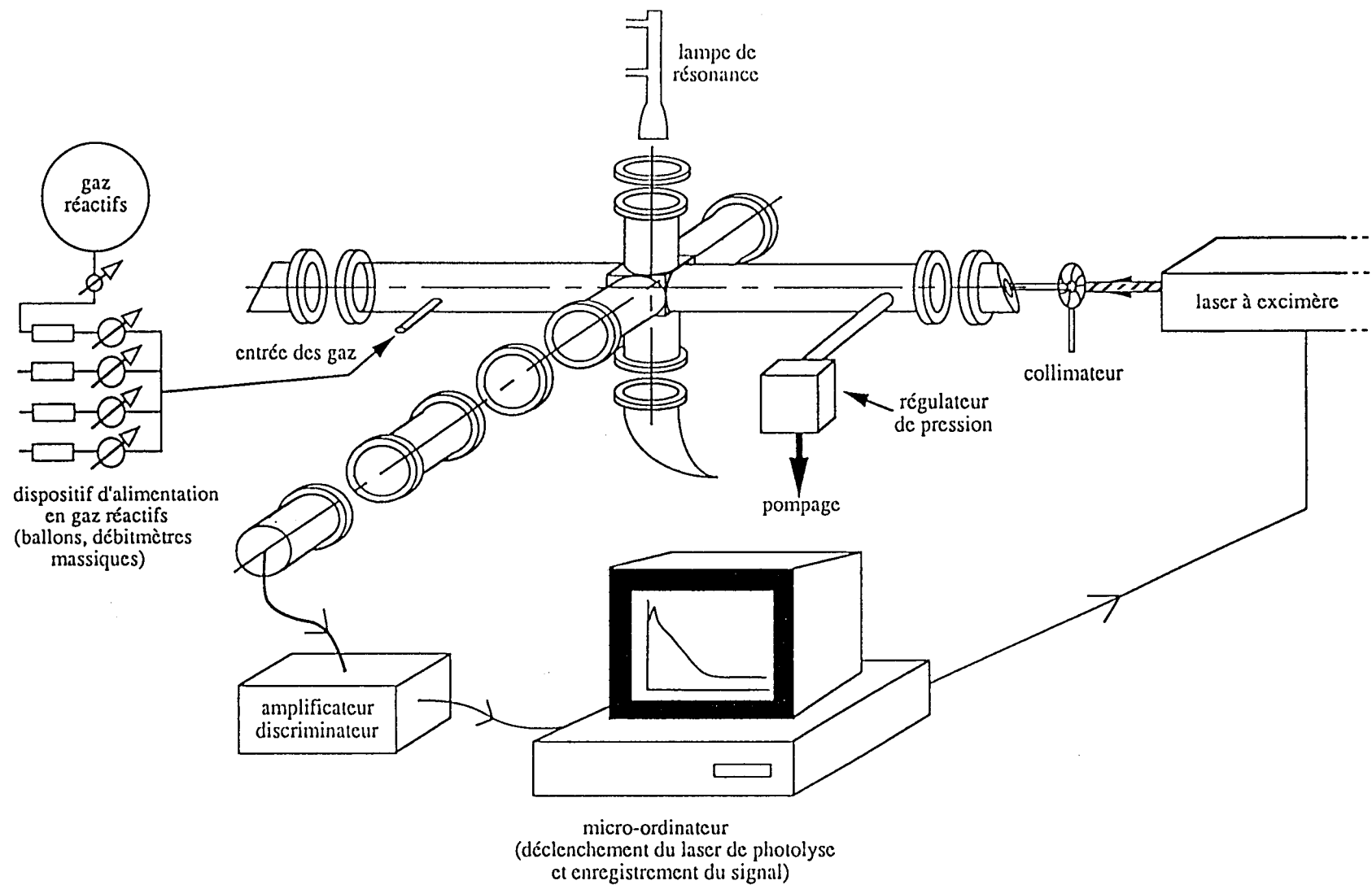


Figure III-6b: Schéma de l'ensemble du système expérimental

de mesurer la température de l'écoulement gazeux dans le faisceau de photolyse. Les bras verticaux sont porteurs, l'un d'une fenêtre de silice U.V. par laquelle pénètre le faisceau de la lampe et l'autre, d'un piège à rayonnements optiques appelé aussi corne de Wood.

La cellule de fluorescence est placée dans l'axe du faisceau du laser de photolyse. Ce faisceau laser rectangulaire de 2.5 x 0.7 cm est simplement collimaté par une ouverture circulaire de 5 mm de diamètre avant son entrée dans la cellule. Deux cônes d'acier de 12 mm servent de baffle à lumière après les fenêtres de la cellule. La réalisation de cette cellule a été inspirée par des travaux de l'équipe du Pr. R. Zellner à Göttingen (4).

3.2 Régulation de température

La cellule est chauffée par des enroulements d'éléments chauffants sur chaque bras (Thermocoax de $\varnothing=3$ mm à extrémités froides). Pour obtenir un meilleur échange thermique et un positionnement plus facile en évitant les points chauds, des gorges hélicoïdales de profondeur 1.5 mm ont été réalisées sur chaque bras. Pour limiter les pertes caloriques, ces éléments chauffants sont couverts par des cordons isolants de céramique eux-mêmes serrés dans des coques de tôle d'acier inoxydable. Un régulateur WEST M3500, fonctionnant en mode P.I.D., assure la régulation de température. Celle-ci est mesurée par un couple thermo-électrique sonde (NiCr-Ni) placé sur la paroi extérieure de la cellule. L'alimentation électrique de puissance des éléments Thermocoax est un rhéotor SOFAIR. La puissance maximale de chauffe de cet ensemble est d'environ 3750 Watt.

Pour éviter toute dégradation thermique des joints toriques en Viton assurant l'étanchéité de la cellule, un refroidissement est assuré par une circulation d'eau à l'extrémité de chaque bras.

3.3 Conditions d'écoulement et de pression:

Il est nécessaire de maintenir un écoulement lent des gaz dans la cellule pour renouveler le mélange entre deux impulsions de photolyse. La vitesse linéaire d'écoulement peut varier de 20 à 60 cm s⁻¹. Elle s'exprime par l'équation suivante:

$$v = \frac{D}{S} \quad (\text{III-10})$$

où D est le débit total de l'écoulement gazeux dans nos conditions paramétriques et S la section d'écoulement.

Dans les conditions (P,T) habituelles de l'expérience, la vitesse est de 25 cm s⁻¹. Le pompage des gaz est assuré par une pompe ALCATEL 2012 A d'une capacité de 15 m³h⁻¹. La pression à l'intérieur de la cellule est maintenue constante par un régulateur à membrane LEYBOLD HERAEUS MR16. Cette pression est mesurée au moyen de jauges capacitives MKS 222A dans les gammes 0-100 Torr et 0-1000 Torr.

III-4 EXPLOITATION DU SIGNAL

Comme on peut l'observer sur les figures III-7a et 7b, le signal $S=f(t)$ enregistré par l'analyseur multicanal peut schématiquement se décomposer en trois parties distinctes.

-la première partie est un pic intense mais de courte durée, de l'ordre de 100 μ s à 20 Torr avec $\lambda = 193$ nm. Ce signal est dû à une fluorescence parasite provoquée par l'impulsion laser (cf. IV-3).

-la seconde partie représente l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence de l'espèce suivie. Cette section comporte parfois une partie croissante, reflétant la formation du radical OH (non instantanée), puis une partie décroissante, reflétant sa disparition (figure III-7a). Lorsque le radical suivi est produit directement par photolyse (figure III-7b), on n'observe que la décroissance de l'intensité du signal de fluorescence. Cette partie est la seule ayant un intérêt cinétique. Dans les conditions expérimentales généralement mises en oeuvre, c'est une décroissance exponentielle du type

$$S = S_0 \exp -(k[B]_0 + k')t$$

où B est le réactif majoritaire.

- la troisième partie présente un signal S_b que nous appelons "signal de base", d'intensité constante, au bruit de fond près. Ce signal est dû à l'émission continue de la lampe de résonance; le photomultiplicateur reçoit en permanence des photons réfléchis. La valeur de S_b est proportionnelle à l'intensité lumineuse de la lampe de fluorescence.

Signal de OH type, observe avec generation
des OH par photolyse de N_2O/H_2O a 193nm

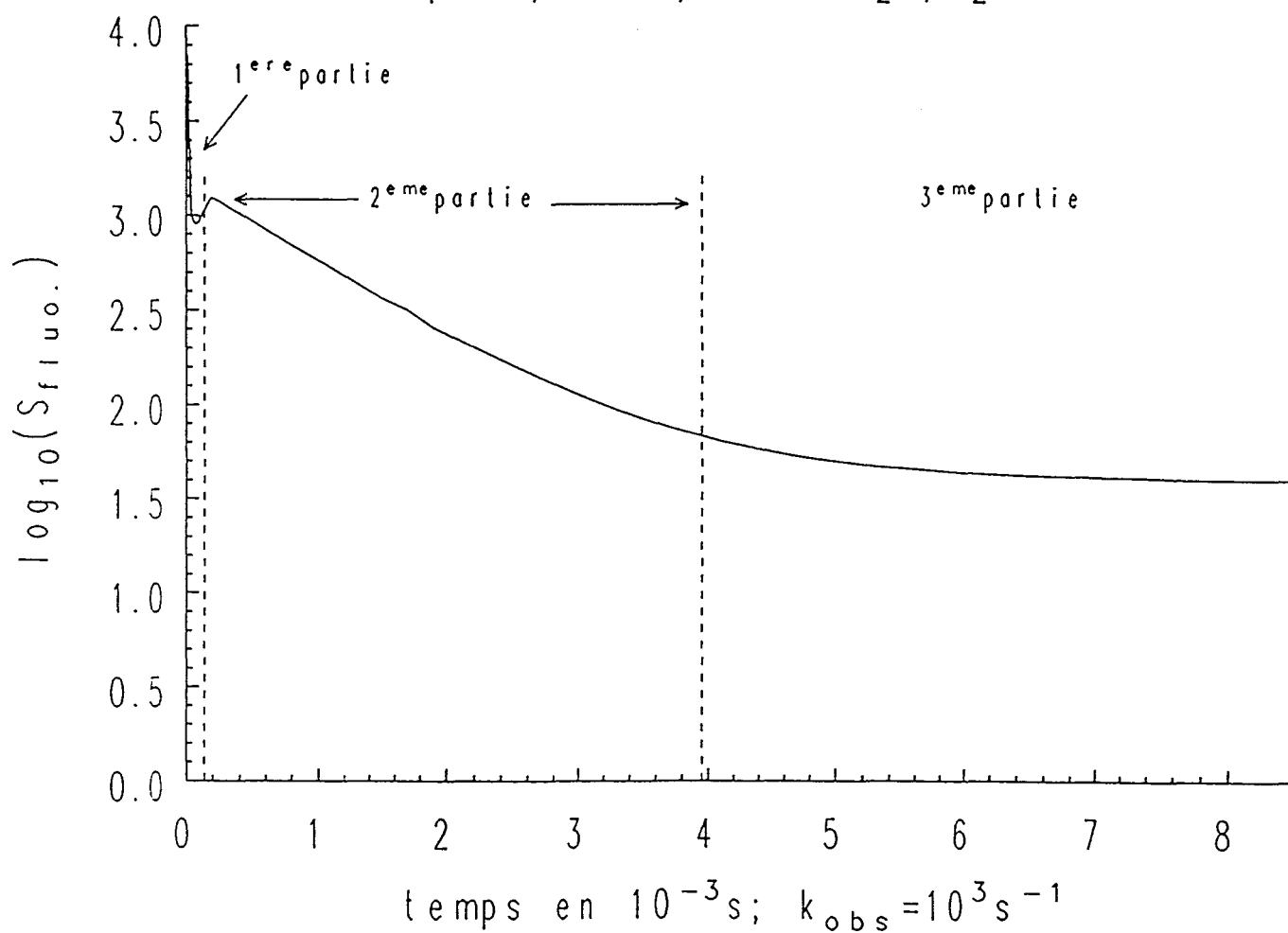


Figure III-7a: Signaux typiques obtenus avec notre système expérimental à une pression de 20 Torr:

- les radicaux OH sont générés par photolyse d'un mélange N_2O/H_2O à 193 nm

Signal de OH type, observe avec generation
des OH par photolyse de HNO_3 a 248nm

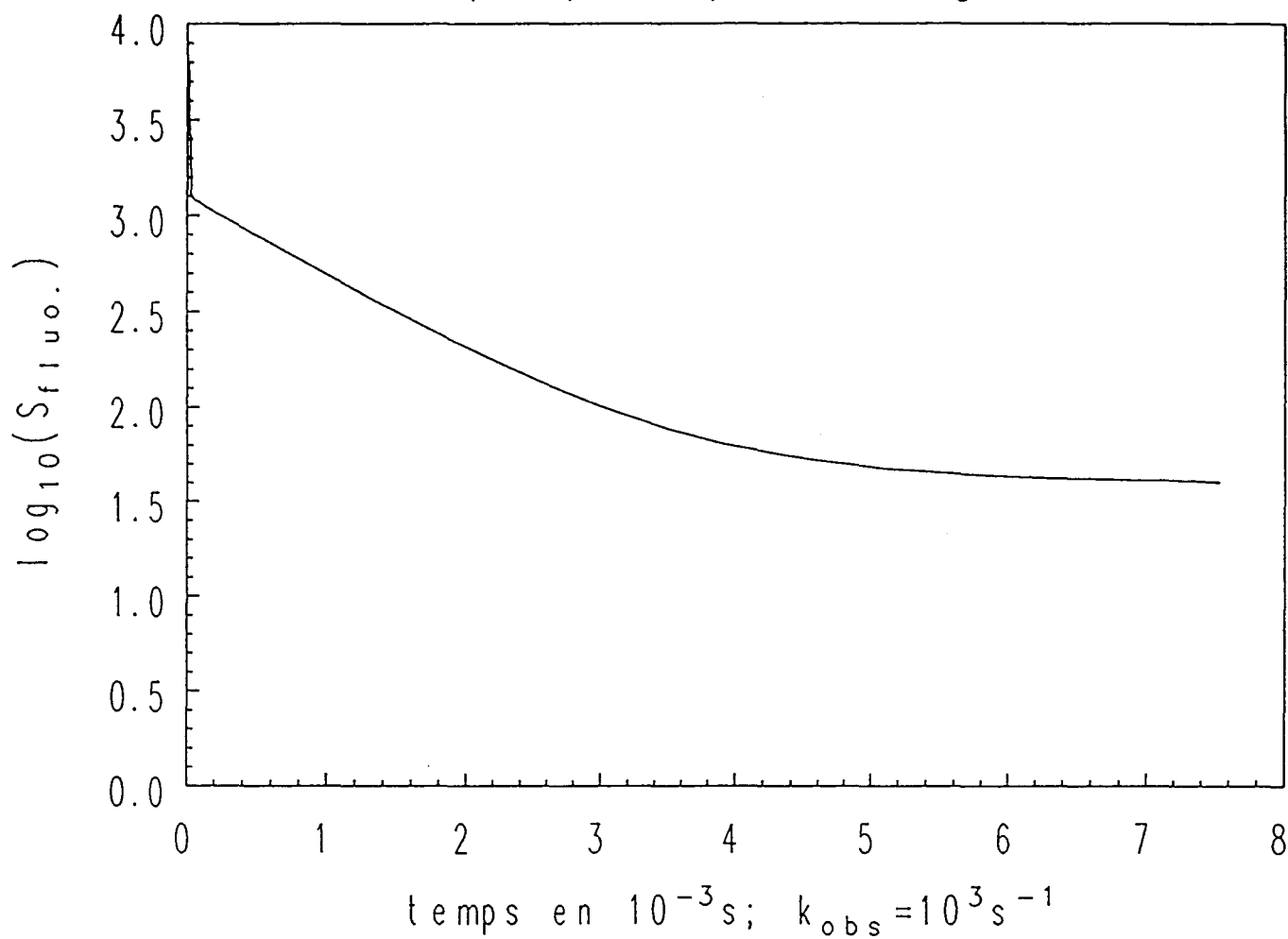


Figure III-7b: les radicaux OH sont produits par photolyse de HNO_3 à 248 nm

L'exploitation d'une courbe expérimentale $S=f(t)$ se déroule donc en trois étapes:

1^{ère} étape: calcul "automatique" de S_b

On adopte comme valeur de S_b la moyenne du signal calculée sur les trente derniers canaux enregistrés.

2^{ème} étape: définition de la zone d'exploitation

On choisit la partie de l'enregistrement significative du point de vue cinétique. En déplaçant un curseur sur l'écran, on sélectionne visuellement le premier canal de cette partie en éliminant le pic parasite et éventuellement la partie croissante du signal. Le dernier canal est choisi lorsque $S \approx S_b$.

3^{ème} étape: régression linéaire

Le programme effectue une régression linéaire sur les points choisis, ayant pour abscisse le temps de réaction et pour ordonnée le logarithme de $S-S_b$. La pente de la droite obtenue représente la constante de pseudo-premier ordre $k[B]_0 + k'$.

La répétition de ces opérations pour plusieurs valeurs de la concentration du réactif majoritaire B permet de déterminer les valeurs de k (constante de la réaction étudiée) et k' (cf. § IV-5.2). Ces valeurs sont en effet respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en portant les valeurs des différentes constantes de pseudo-premier ordre en fonction des valeurs correspondantes de $[B]_0$.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- H. Okabe - "Photochemistry of small molecules" - 1978, p63
Wiley Intersc. Publ.
- (2)- J.A. Barltrop, J.D. Coyle - "Principles of photochemistry"
John Wiley & Sons - 1978, p64
- (3) - A.C. Eckbreth, P.A. Bonczyk, J.F. Verdick
Prog. Energy Combust. Sci. - 1979, vol.5, p 253
- (4) - J. Karthäuser - Thèse - Université de Göttingen - 1990

CHAPITRE IV

CARACTERISATION, EVOLUTION ET VALIDATION

DU SYSTEME EXPERIMENTAL

Ce chapitre est consacré à la validation du dispositif expérimental décrit au chapitre précédent. Pour ce faire, nous avons mesuré la constante de vitesse d'une réaction test bien connue: la réaction $\text{OH} + \text{éthane} \rightarrow \text{produits}$. Afin de bien définir et de vérifier les diverses étapes du protocole expérimental adopté, nous avons mesuré cette constante de vitesse en fonction de quelques paramètres expérimentaux tels que la température, la pression, le mode de génération des radicaux hydroxyle, etc..

Au préalable, nous présentons et discutons des mérites des divers précurseurs envisageables pour la formation du radical hydroxyle par photolyse.

IV-1 MODE D'EXCITATION DE LA FLUORESCENCE DU RADICAL HYDROXYLE (OH)

Ce radical, détectable par fluorescence de résonance, a été l'objet d'un nombre considérable d'études utilisant cette méthode de détection.

La source excitatrice est une lampe de résonance micro-ondes. Elle est composée d'un tube de Pyrex de diamètre intérieur 10 mm et d'environ 30 cm de long dont une extrémité est évasée jusqu'à un diamètre de 25 mm. Une fenêtre de quartz de 2 mm d'épaisseur, 25 mm de diamètre est collée sur cette partie par de l'"Araldite". Une entrée et une sortie latérales permettent de faire circuler dans le tube un mélange gazeux constitué d'hélium saturé en vapeur d'eau sous pression réduite (quelques Torr). Afin d'obtenir un débit d'eau parfaitement stable, la source de vapeur d'eau est maintenue à température constante par une circulation d'eau. Un résonateur micro-ondes alimenté par un générateur Sairem (GMP 03KE) à une fréquence de 2.45 GHz (P.moy.util. $\approx$ 150W) entretient un plasma dans le mélange gazeux. Les

radicaux OH excités dans ce plasma émettent des radiations dans l'ultra-violet de 306 nm à 312 nm; la figure IV-1 reproduit un exemple de spectre d'émission d'une telle lampe de résonance. Cette émission est celle de la transition du premier état électronique excité vers l'état fondamental du radical ($A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0$).

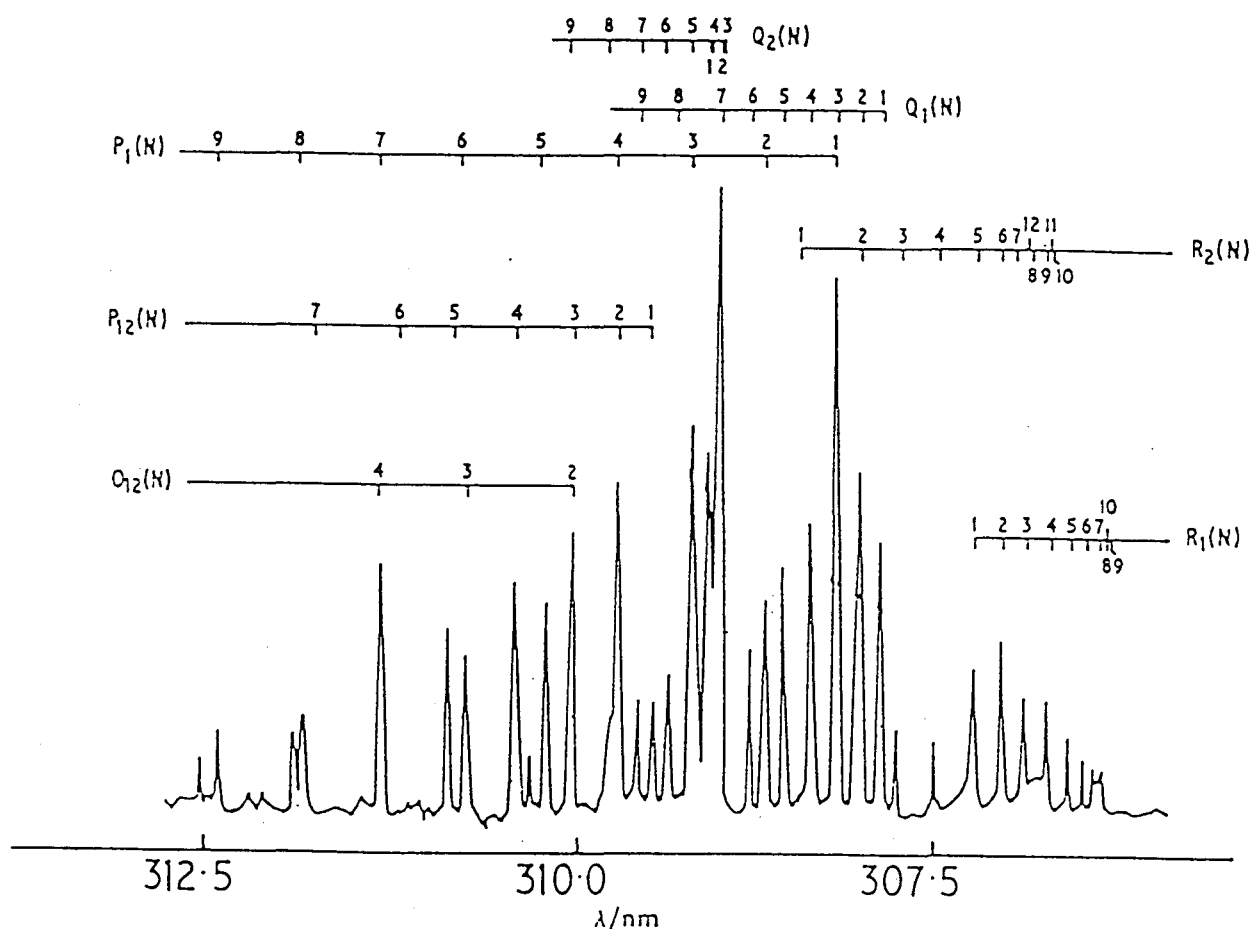


Figure IV-1: Spectre d'émission d'une lampe de résonance de OH;

l'excitation est réalisée par une décharge micro-ondes à 2450 MHz, 50 W dans de l'argon saturé d'eau à $P=0,5$ Torr la transition mise en jeu est $X^2\Pi, v''=0 \leftarrow A^2\Sigma^+, v'=0$ (1)

IV-2 DIFFÉRENTES SOURCES DE RADICAUX HYDROXYLE

Nous avons recherché une méthode de production de radicaux OH à partir d'un précurseur moléculaire dont la photolyse soit, autant que possible efficace et "propre", c'est à dire produisant un minimum de fragments et de réactions secondaires.

A titre de comparaison, nous avons rassemblé dans le tableau IV-a les sources de radicaux OH les plus couramment utilisées et leurs principales caractéristiques. Dans ce tableau nous indiquons pour chaque précurseur P:

- la longueur d'onde de photolyse utilisable avec un laser à excimère
- la section efficace d'absorption σ à cette longueur d'onde,
- le rendement quantique de photolyse Φ , défini par rapport au nombre moyen de radicaux OH formés par quantum absorbé par le précurseur,
- les principales réactions chimiques mises en jeu au cours de la photolyse (réactions primaires de OH avec P et secondaires de OH avec des produits de photolyse)(a),
- les valeurs des constantes de vitesse(b) à 298K des principales réactions secondaires intervenant dans le système-source utilisé,
- la concentration de P:

pour $P = H_2O$ ou N_2O , la concentration initiale du précurseur P est fixée à $5 \cdot 10^{15} \text{ moléc.cm}^{-3}$. Au contraire, lorsque les radicaux OH réagissent avec le précurseur, la concentration [P] est alors fixée à une valeur telle que la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + P \rightarrow \text{produits}$, soit égale à 100 s^{-1} à 298K.

- enfin, le flux énergétique nécessaire pour obtenir une concentration de 10^{11} radicaux OH par cm^3 à partir de la concentration initiale du précurseur.

(a) Pour une concentration initiale en radicaux OH de $10^{11} \text{ moléc. cm}^{-3}$ la réaction de recombinaison radicalaire $\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2$ demeure négligeable à 298K puisque sa valeur limite K_∞ est égale à $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc. s}^{-1}$ à cette température.

(b) Lorsque la constante de vitesse de la réaction secondaire dépend de la pression, la valeur indiquée dans le tableau est la valeur maximale K_∞ ou, si cette limite n'est pas atteinte à pression atmosphérique, la valeur K_0 [M] correspondant à cette pression.

précurseur P	λ nm	σ $\times 10^{18}$ cm^2	Φ	réactions importantes	K_{298} $\times 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[] $\times 10^{-12}$ cm^{-3}	flux μJ cm^{-2}
H_2O (F_2)	157	2,8	1	$\rightarrow \text{H} + \text{OH}$ désactivation par H_2O	680	5000	4
HNO_2 (XeF)	351	0,3	>0,9	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ $\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$ $\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_2$	5 15	20	10^4
H_2O_2 (KrF)	248	0,1	1,7	$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,7	60	7850
HNO_3 (KrF)	248	0,02	0,95	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$ $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	0,15 24	700	6000
O_3 (KrF)	248	10	1,55	$\rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	220 $7 \cdot 10^{-3}$	5000 5000	1
N_2O (ArF)	193	0,1	0,68	$\rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{NO}$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ $\rightarrow 2\text{NO}$ $\text{O}(^1\text{D}) \xrightarrow{\text{He}} \text{O}(^3\text{P})$	220 50 70 10^{-3}	5000 5000	300

Tableau IV-a: Principales sources de radicaux hydroxyle utilisées et leurs caractéristiques

Il nous paraît utile de compléter les données présentées dans le tableau IV-a par les commentaires suivants, spécifiques à chaque précurseur:

2.1- H_2O

La photolyse de l'eau est très utilisée car elle nécessite un faible flux énergétique et produit peu de fragments(2-7). A la longueur d'onde de 157 nm, la photolyse de H_2O produit environ 99 % de $\text{OH}(X^2\Pi)$ (8). Cependant, nous n'avons pas retenu cette méthode car à cette longueur d'onde la plupart des molécules d'intérêt atmosphérique sont également photolysées. De plus, la désactivation collisionnelle de la fluorescence de OH par l'eau est très efficace (9).

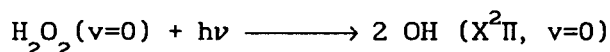
2.2- HNO_2

La photolyse de l'acide nitreux produit des radicaux OH avec un rendement quantique proche de l'unité. Cette méthode s'avère en fait peu intéressante car les conditions expérimentales d'utilisation sont assez contraignantes (10). De plus, la section efficace d'absorption de HNO_2 et la présence de réactions secondaires, nécessitent un flux énergétique élevé pour obtenir 10^{11} radicaux par cm^3 . Enfin, HNO_2 est instable en phase gazeuse: il ne peut être obtenu pur mais en équilibre avec NO, NO_2 , H_2O , N_2O_3 , N_2O_4 et des traces d'acide nitrique (8).

2.3- H_2O_2

La molécule de peroxyde d'hydrogène présente un spectre d'absorption U.V. constitué de continua successifs de 125 à 300 nm (annexe 2). C'est une source de radicaux OH couramment utilisée. La liaison O-O de cette molécule est assez faible, $49.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$, ce qui correspond à l'énergie d'un photon de longueur d'onde 576 nm.

Le principal processus de photolyse à 248 nm est:



L'autre processus, $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$

représente 20% du processus global à 193 nm alors qu'il est négligeable à 248 nm (8,11).

Le choix de cette molécule comme précurseur de radicaux OH présente les inconvénients suivants :

- décomposition hétérogène sur les surfaces métalliques selon la stoechiométrie: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{paroi}} 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, ce qui implique un recouvrement du réacteur de Teflon et/ou de cire halocarbonée (12) et une période de passivation des parois,
- réaction secondaire avec le radical hydroxyle (13),
- présence d'eau conduisant à une réduction importante du signal de fluorescence de OH par désactivation.

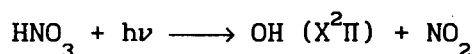
Pour toutes ces raisons, nous n'avons pas retenu le peroxyde d'hydrogène comme précurseur.

2.4- HNO_3

Comme le montre son spectre d'absorption (cf.annexe 2), la section efficace d'absorption de l'acide nitrique varie fortement avec la longueur d'onde (diminution d'un rapport 10^3 de 193 à 248 nm). Sur le plan pratique, il est préférable de travailler à 248 nm plutôt qu'à 193 nm pour les raisons suivantes:

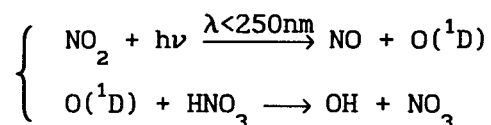
- des radicaux OH peuvent être produits à l'état électronique excité $A^2\Sigma$ à 193nm (14,15),
- les rendements quantiques $\Phi(\text{OH})$ à 193nm et à 248nm sont respectivement égaux à 0,33 et 0,95,
- les rendements quantiques en atomes d'oxygène $\Phi[\text{O}(^3\text{P})+\text{O}(^1\text{D})]$ sont

respectivement égaux à 0,81 et 0,03 aux mêmes longueurs d'onde soit $\Phi(O(^1D))=0,28$ à 193nm d'après l'étude de Turnipseed et coll. (16). Dans la gamme de 200 à 300 nm, le processus de photodissociation est principalement:



Des travaux récents (16) ont confirmé les travaux plus anciens de Johnston et Coll. (17) en montrant que le rendement quantique de cette réaction est proche de l'unité à 248 nm.

Les deux principales réactions secondaires responsables de la disparition des radicaux OH formés sont portées dans le tableau IV-a. Elles sont inévitables puisqu'elles font intervenir le précurseur et un produit primaire. La photolyse secondaire de NO_2 pourrait également jouer un rôle par l'intermédiaire des réactions suivantes:



mais elle est négligeable lorsque moins de 1% de l'acide nitrique est photodissocié (8).

2.5- $O(^1D)$

Les dernières méthodes apparaissant dans le tableau reposent sur la production par photolyse d'atomes d'oxygène à l'état 1D en présence de donneurs d'hydrogène tels que H_2O , H_2 , CH_4 ...

La réactivité des $O(^1D)$ est très élevée ($K \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$), aussi, bien que résultant d'une réaction secondaire, la formation des radicaux OH peut être quasi instantanée du point de vue cinétique (18,19). Différentes molécules précurseurs de $O(^1D)$ sont envisageables: O_3 et N_2O sont les plus utilisées.

- O₃

La photolyse de l'ozone à 248 nm produit des atomes O(¹D) avec un rendement quantique très proche de l'unité (8). Ces atomes réagissent rapidement avec le donneur d'hydrogène introduit avec l'ozone; lorsque ce donneur est l'eau, cette réaction conduit à un rendement quantique, défini par rapport à la génération des radicaux OH, voisin de 2. En raison de son mode de production, l'ozone se trouve généralement dilué dans de l'oxygène. Il peut présenter une forte réactivité avec de nombreuses molécules et conduire, avec certaines d'entre elles, à des produits instables (explosifs: ozonides)(20). Pour des raisons de sécurité, il doit être stocké sous forme très pure et à basse température (195 K) (21). Sa réaction avec certains composés, en particulier les alcènes, peut donner une chimiluminescence (20,22).

- N₂O

L'azote produit par sa photolyse à 193 nm étant chimiquement inerte, la photolyse de N₂O en présence de vapeur d'eau constitue une source de radicaux OH particulièrement "propre" à cette longueur d'onde. D'après la littérature (19), il est possible de travailler dans des conditions expérimentales telles que la conversion des O(¹D) soit de 95% en moins de 50 μs et que plus de 95% de ces O(¹D) forment effectivement des radicaux hydroxyle.

L'oxyde de diazote étant thermiquement stable dans la gamme de température utilisable pour notre cellule de photolyse, notre choix s'est donc porté sur cette méthode de génération des radicaux OH pour tester l'installation expérimentale mise en place.

IV-3 EVOLUTION DU SYSTEME ET GÉNÉRATION DES RADICAUX HYDROXYLE

La première difficulté rencontrée lors des essais a été l'absence d'un quelconque signal lié à l'impulsion laser. En effet, le niveau du signal de base S_b était au départ si élevé qu'aucune variation n'était observable (S_b est le signal permanent détecté sans impulsion du laser de photolyse mais avec le rayonnement continu de la lampe de fluorescence). Cette valeur excessive du signal de base a été attribuée aux réflexions multiples de photons d'excitation sur les parois d'acier de la cellule. Pour résoudre ce problème, un chemisage du coeur de la cellule en Duralumin anodisé noir a été réalisé. Cette solution a permis de réduire l'intensité du signal de base dans un rapport de 80.

Après ces modifications, le signal de fluorescence étant quinze fois supérieur à S_b , nous avons pu observer une émission initiale assez intense dans la gamme 300-315 nm, dont la durée était de 100 μ s environ à 193 nm. Cependant, cette émission n'est pas attribuable à la fluorescence du radical hydroxyle que nous cherchons à détecter. En effet, ce signal existe que la lampe de résonance fonctionne ou pas et il persiste quand la cellule est sous vide. L'intensité de ce signal varie comme l'énergie de l'impulsion laser. Nous avons également observé qu'il augmentait légèrement avec la pression des gaz en écoulement dans la cellule. Ces observations suggèrent que l'émission initiale observée pourrait provenir de la fluorescence du matériau constituant les éléments optiques du système. Ce signal parasite limite donc l'exploitation de la fluorescence de OH à des temps supérieurs à 100 μ s après l'impulsion de photolyse à 193 nm. Notons qu'à 248 nm, la durée de ce signal parasite est beaucoup plus courte (10 à 30 μ s).

Afin d'observer un signal de fluorescence exploitable, nous avons dû rapprocher au maximum la lampe de résonance du centre de la cellule, améliorer la collimation et la focalisation du faisceau d'excitation obtenu avec le montage décrit au paragraphe III-3. Au centre de la cellule, le faisceau a un diamètre d'une douzaine de mm et présente une tache centrale plus intense ($\phi \approx 3\text{mm}$). Il croise perpendiculairement le faisceau de photolyse et forme un volume d'excitation d'environ 0.2 cm^3 . Un exemple du signal de fluorescence observé, sans le bruit, est représenté figure III-7 (p69).

Variation du signal de fluorescence avec $[\text{N}_2\text{O}]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$

D'autres difficultés sont apparues lors de l'utilisation du mélange $\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ pour produire des radicaux OH. En raison des réactions mises en jeu (tableau IV-a), à concentration d'eau et énergie de photolyse fixées, la quantité de radicaux OH doit croître avec la concentration de N_2O , passer par un maximum puis se stabiliser ou décroître selon l'importance des réactions secondaires. La courbe IV-2 représente l'évolution du signal de fluorescence à $300\text{ }\mu\text{s}$ en fonction de la concentration en N_2O , à énergie de photolyse et concentration d'eau constante. En excès d'eau, on observe effectivement une augmentation pratiquement linéaire du signal puis une lente décroissance lorsqu'on se trouve en excès de N_2O .

Notre objectif est d'opérer dans des conditions permettant d'obtenir:

- un rapport signal/bruit aussi élevé que possible
- un temps de création des radicaux OH aussi court que possible.

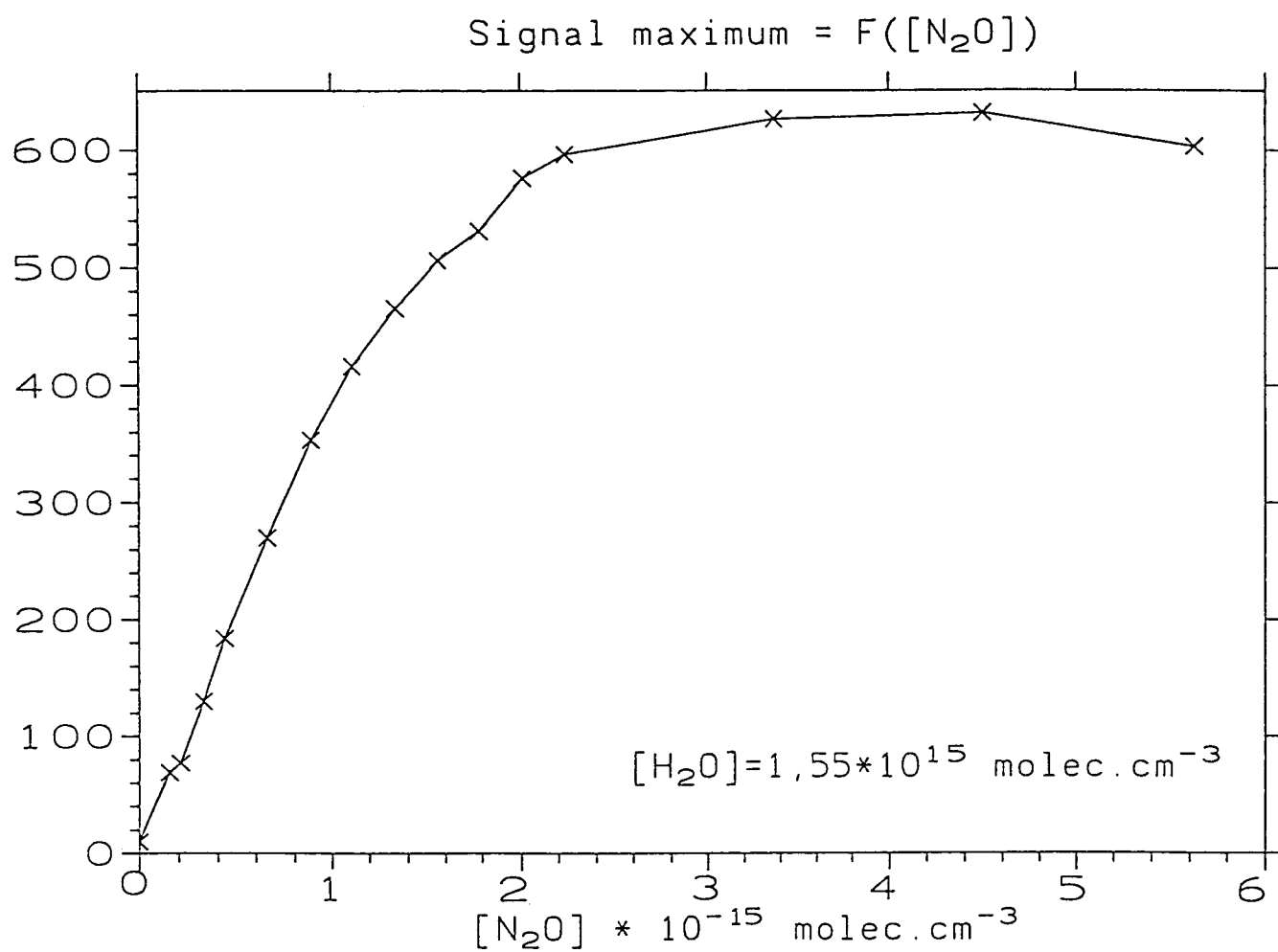


Figure IV-2: Evolution du signal maximum en fonction de $[N_2O]$ à T_{amb} .
P=20 Torr - énergie moyenne du faisceau à 193 nm: 200 mJ

Au vu des constantes de vitesse des réactions impliquées, ces conditions sont en principe réalisées en opérant avec des rapports $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]}$ très supérieurs à l'unité (19).

Afin d'ajuster les proportions relatives de H_2O et N_2O , il s'est avéré nécessaire de disposer d'une source de vapeur d'eau stable en concentration et capable de délivrer des débits variables.

Pour des raisons de commodité, nous avons utilisé une source "statique" de mélange. Les mélanges gazeux sont préparés dans des ballons de 20 litres en Pyrex par la méthode des pressions partielles en utilisant des jauges capacitives (0-100 et 0-10000 Torr).

Nous avons constaté que l'emploi d'un mélange $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}}/\text{He}$ nécessite une période de saturation des diverses parois de l'ordre d'une heure avant de pouvoir procéder aux mesures cinétiques.

La figure IV-3 présente trois courbes d'évolution du signal maximum obtenu en fonction de la concentration calculée en H_2O pour trois concentrations différentes d'oxyde de diazote. D'après ces courbes, on constate que le signal passe par un maximum, puis décroît au-delà d'une certaine quantité d'eau dans le mélange. Ce maximum résulte probablement de la compétition entre le processus de formation des radicaux OH et celui de désactivation collisionnelle de ces radicaux par l'eau, et donc de diminution de leur signal de fluorescence. L'examen de ces courbes montre que, dans nos conditions opératoires, le rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]}$ optimal est approximativement compris entre 1 et 3.

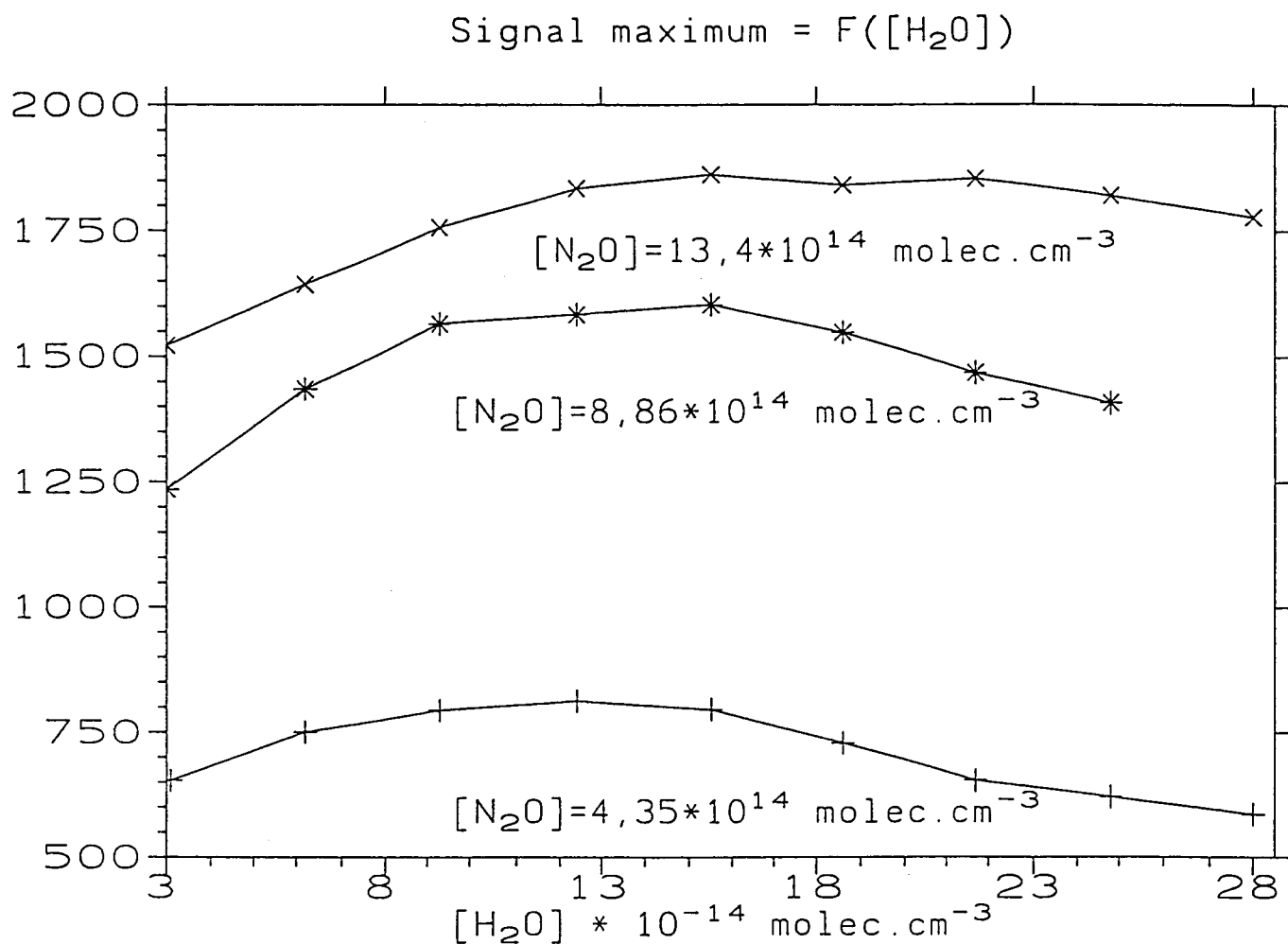


Figure IV-3: Evolution du signal maximum en fonction de $[H_2O]$ à T_{amb} .

$P=20$ Torr - énergie moyenne du faisceau à 193 nm: 200 mJ

IV-4 CARACTÉRISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE

4.1 Domaine utilisable de température

La température des gaz est mesurée au centre de la cellule au moyen d'un couple thermo-électrique de type K. Ce capteur est retiré de la zone optique lors des mesures. Avec un écoulement d'hélium à pression atmosphérique, la température maximale atteinte a été de 850 K. Mentionnons qu'à cette température, la puissance de chauffe n'était que de 80% de sa valeur limite. Cependant, en raison de l'adjonction de chemises en Duralumin anodisé au coeur de la cellule, la température maximale réalisable a été limitée à 630K. Ainsi pratiquement, le domaine utilisable de température de notre cellule s'étend de 300 à 630 K environ.

Le tableau IV-b donne un profil de température obtenu pour une température de 473K mesurée au centre d'un écoulement d'hélium circulant à 25 cm s^{-1} sous une pression de 20 Torr. Pour notre faisceau de photolyse de 5mm de diamètre, on note que la température est mesurée à $\pm 1\text{K}$ sur sa section.

distance au centre (mm)	0	2,5	5	7,5	10
température (K)	473	472	471	470	469

Tableau IV-b

4.2- Domaine réalisable de pression

La pression maximale actuellement réalisable dans la cellule est limitée à 130 Torr en raison de la gamme des débitmètres massiques utilisés. A cette pression, le signal de fluorescence du radical hydroxyle est encore suffisamment intense pour effectuer des mesures

cinétiques. La pression inférieure limite accessible dans la cellule est de l'ordre de 0,5 Torr.

4.3- limite de détection

La sensibilité d'une technique de détection d'espèces est définie par rapport à la concentration minimale détectable de l'espèce choisie comme référence. On admet en général que la limite de sensibilité est atteinte lorsque le signal détecté est double du signal de base.

Nous avons évalué la limite de détection de notre système en faisant varier la concentration d'acide nitrique et en suivant l'évolution du signal moyen à 300 μ s.

Dans les conditions expérimentales suivantes:

-température:	298 K
-pression:	20 Torr
-concentration du précurseur de OH:	$[\text{HNO}_3] = 3 \times 10^{13} \text{ moléc. cm}^{-3}$
-énergie du laser à 248nm:	300 mJ
-nombre d'accumulations du signal:	200

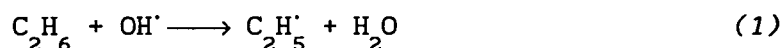
la valeur limite de détection du radical hydroxyle est:

$$[\text{OH}] = 6.6 \times 10^{10} \text{ molec cm}^{-3}.$$

IV-5 VALIDATION

5.1- Objectifs

Afin de tester la fiabilité du système expérimental, nous avons choisi d'étudier la cinétique de la réaction du radical hydroxyle avec l'éthane car la constante de vitesse de cette réaction est bien établie dans une vaste gamme de température. De plus, cette constante de vitesse est indépendante de la pression (23,24) puisque c'est une réaction d'abstraction directe:



Les objectifs de cette étape de validation étaient les suivants:

- déterminer la constante de vitesse k_1 à température ambiante sous différentes pressions: 20,50 et 100 Torr
- mesurer k_1 à pression constante et à différentes températures
- effectuer des mesures en utilisant différents précurseurs afin de vérifier que leur nature est sans influence sur les résultats.

Deux sources différentes de radicaux hydroxyle ont été utilisées:

- la première est basée sur la photolyse du N_2O à 193 nm avec une énergie moyenne du faisceau de 200 mJ (mesurée en sortie du laser) et un rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]}$ calculé de l'ordre de 2,5
- la seconde est la photolyse de l'acide nitrique à 248 nm avec une énergie moyenne du faisceau de 300 mJ. Il faut noter que l'éthane n'absorbe pas de façon significative à ces longueurs d'onde, $\sigma < 10^{-21} \text{ cm}^2$ (25).

5.2- Résultats

L'ensemble de ces mesures de k_1 a été réalisé dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à OH, c'est à dire que $[C_2H_6]_0 \gg [OH]_0$. Le tableau IV-c rassemble les principaux paramètres expérimentaux et les résultats de ces mesures.

Nous avons vérifié que cette réaction est bien indépendante de la pression (23,24). En effet, les mesures réalisées à température ambiante à 20, 50 et 100 Torr ont donné les valeurs moyennes suivantes de k_1 :

$$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à 20 Torr}$$

$$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à 50 Torr}$$

$$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à 100 Torr}$$

Compte tenu des incertitudes expérimentales ($\geq \pm 2\sigma$), ces valeurs de k_1 sont identiques. On peut adopter la valeur moyenne suivante pour nos mesures à 297 K:

$$k_1 = (2,7 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les droites présentées sur la figure IV-4 représentent la variation des constantes de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en éthane aux pressions de 20, 50 et 100 Torr.

Les résultats du tableau IV-c montrent bien que les valeurs de k_1 obtenues sont indépendantes du précurseur de radicaux hydroxyle utilisé, aux incertitudes expérimentales près.

Température Kelvin	$[OH]_0$ $\times 10^{-12}$ moléc. cm^{-3}	$[C_2H_6]_0$ $\times 10^{-14}$ moléc. cm^{-3}	$(k_1 \pm 2\sigma) \times 10^{13}$ cm^3 moléc. $^{-1}s^{-1}$
297	5,4	8-20	2,70 $\pm$ 0,40
298	1,8 [*]	3-50	3,00 $\pm$ 0,12
323	1,8 [*]	3-50	4,66 $\pm$ 0,13
348	1,8 [*]	3-50	5,55 $\pm$ 0,13
348	5,4	2-17	5,58 $\pm$ 0,28
373	1,8 [*]	3-50	6,46 $\pm$ 0,19
377	5,4	8-23	7,20 $\pm$ 0,80
423	5,4	2-17	8,27 $\pm$ 0,61
473	5,4	6-20	11,70 $\pm$ 1,08
573	5,4	4-19	14,05 $\pm$ 1,03

Tableau IV-c: Déterminations de la constante de vitesse k_1 de la réaction $(OH + C_2H_6 \longrightarrow \text{produits})$ à 20 Torr à différentes températures

$[N_2O] = 8 \times 10^{14}$ moléc. cm^{-3} ; $[H_2O] \approx 2 \times 10^{15}$ moléc. cm^{-3}

^{*} : le précurseur utilisé est HNO_3 à 8×10^{14} moléc. cm^{-3}

$$K_{obs} = F([C_2H_6]_0) \quad T=297K, P=20T \quad *, P=50T \quad +, P=100T \quad x$$

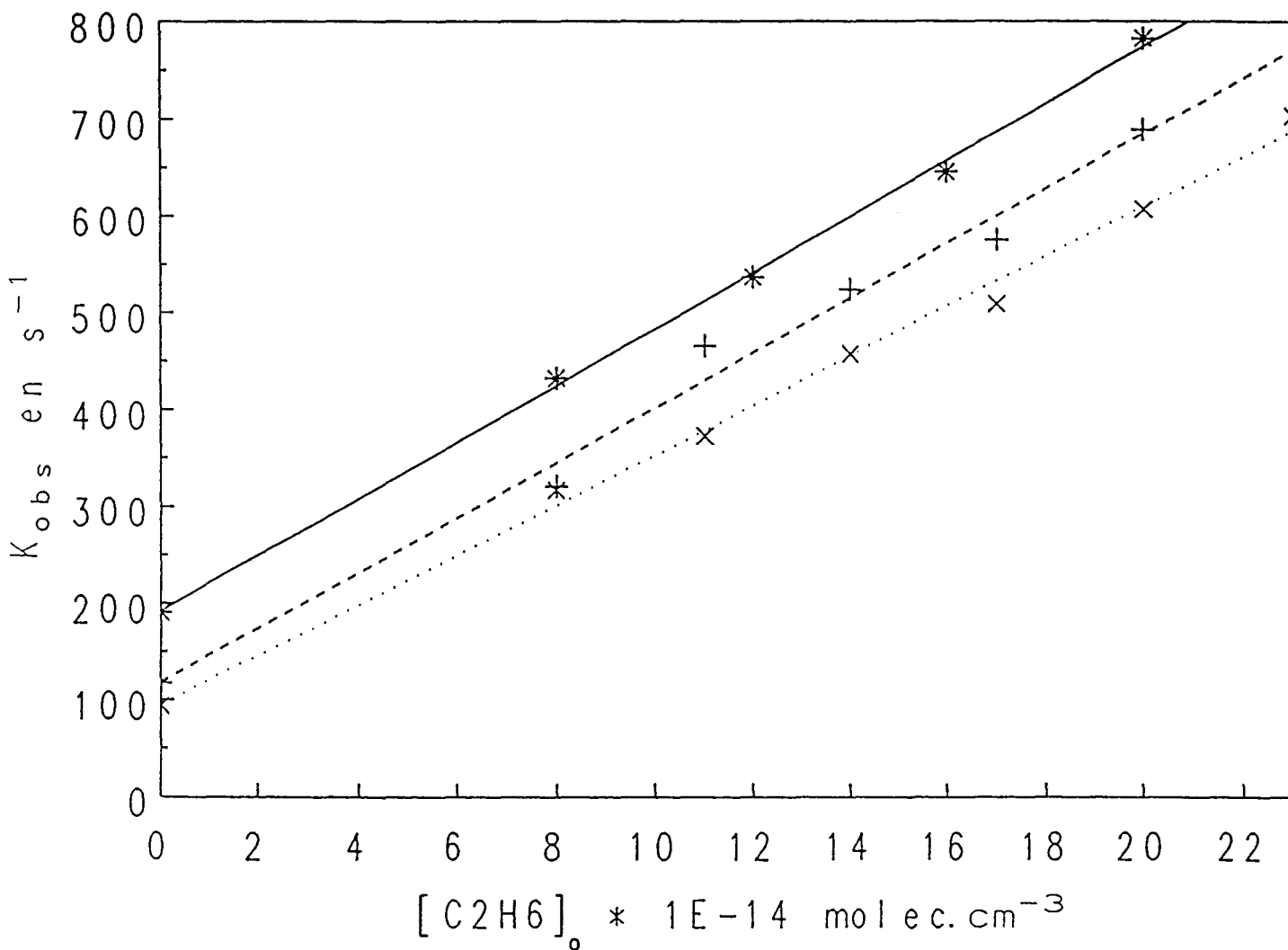


Figure IV-4: Variation des constantes de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + C_2H_6$ en fonction de la concentration en éthane à différentes pressions

L'éthane est un désactivateur collisionnel important du radical OH ($A^2\Sigma^+$) puisqu'il présente une section efficace de désactivation de $77 \text{ \AA}^2$ pouvant être comparée à celle de l'eau ($80 \text{ \AA}^2$) qui est l'un des désactivateurs les plus efficaces (26). Cela explique notre observation de la diminution du signal de fluorescence d'un tiers environ en présence d'une concentration d'éthane de l'ordre de $10^{14} \text{ moléc.cm}^{-3}$. Le compromis intensité d'excitation-désactivation n'étant pas favorable aux pressions les plus élevées (diminution du rapport signal/signal de base), et la réaction étant indépendante de la pression, nous avons décidé d'étudier la variation de k_1 avec la température à la pression de 20 Torr (tableau IV-c).

La figure IV-5 montre quelques-unes des droites obtenues en portant $\frac{d(\ln(S-S_b))}{dt}$, la constante de pseudo-premier ordre, en fonction de $[C_2H_6]_0$. En général, on observe une faible dispersion des points expérimentaux autour de la droite de régression correspondante ($r \approx 0,99$). L'ordonnée à l'origine de ces droites, k' , représente la constante de vitesse de décroissance du signal en absence de réactif; la diminution lente du signal que l'on observe dans ces conditions est imputable à la diffusion hors du volume d'observation et à la réaction des radicaux OH avec les espèces présentes (précurseurs, photofragments, impuretés). On remarque que la valeur de k' est de l'ordre de 200 s^{-1} à température ambiante à 20 Torr, qu'elle augmente avec la température ($k' \approx 700 \text{ s}^{-1}$ à 573 K) et diminue avec la pression ($k' \approx 100 \text{ s}^{-1}$ à 100 Torr-figure IV-4). Ces évolutions pourraient suggérer que la diffusion contribue de façon importante à la valeur de k' . Ainsi, lorsque le précurseur de radicaux hydroxyle est l'acide nitrique, nous calculons que la contribution de la réaction $OH + HNO_3$ à la valeur de k' est de l'ordre de 120 s^{-1} , soit près du tiers de sa valeur mesurée.

$$K_{obs} = F([C_2H_6]_0) \quad P=20 \text{ Torr}$$

* T=297 K, + T=377 K, x T=473 K, o T=573 K

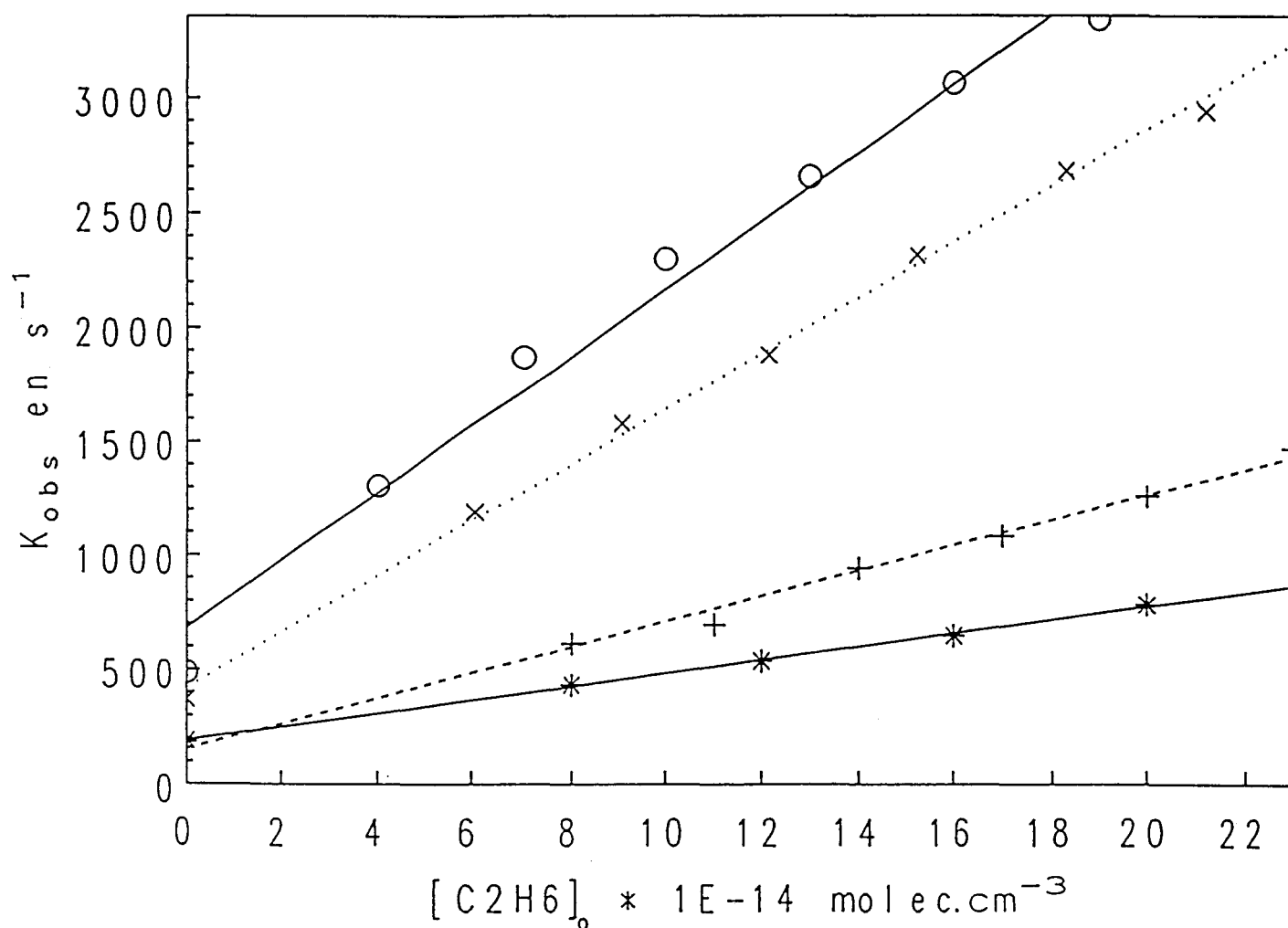


Figure IV-5: Variation des constantes de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + C_2H_6$ en fonction de la concentration d'éthane pour différentes températures

Enfin, la figure IV-6 rassemble l'ensemble des constantes du second ordre sous forme d'un diagramme d'Arrhénius. On aboutit à l'expression suivante de la constante de vitesse en fonction de la température:

$$k_1(T) = (10,2 \pm 1,8) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{-1043 \pm 62}{T}\right)$$

exprimée en $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$, les incertitudes représentent $\pm 2\sigma$.

Cette expression conduit à une valeur extrapolée à température ambiante de $3,08 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$, sensiblement plus élevée que la valeur moyenne de $(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$ déterminée expérimentalement.

5.3- Discussion

Nous avons présenté dans le tableau IV-d quelques-uns des nombreux résultats publiés concernant la constante de vitesse k_1 . On remarque par exemple que, à température ambiante, les constantes déterminées par différentes méthodes, varient de $2,31 \times 10^{-13}$ à $3,5 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$. D'autre part, on note que la valeur recommandée par Atkinson en 1989 (32) est $(2,68 \pm 0,7) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$. De même, on peut remarquer qu'une valeur recommandée n'est pas définitive; ainsi, les valeurs de k_1 recommandées par le Jet Propulsion Lab. en 1990 et en 1992 sont $(2,80 \pm 0,56) \times 10^{-13}$ et $(2,40 \pm 0,24) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce qui représente une variation de 15 % (33,34). Par conséquent, compte tenu du nombre restreint de nos mesures, on peut considérer que nos valeurs sont en accord acceptable avec celles publiées antérieurement. L'expression d'Arrhénius est également compatible avec les diverses valeurs mesurées ou recommandées.

Les résultats de nos mesures de la constante de vitesse de la réaction ($\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{produits}$) semblent montrer que notre système expérimental et son protocole d'utilisation sont corrects.

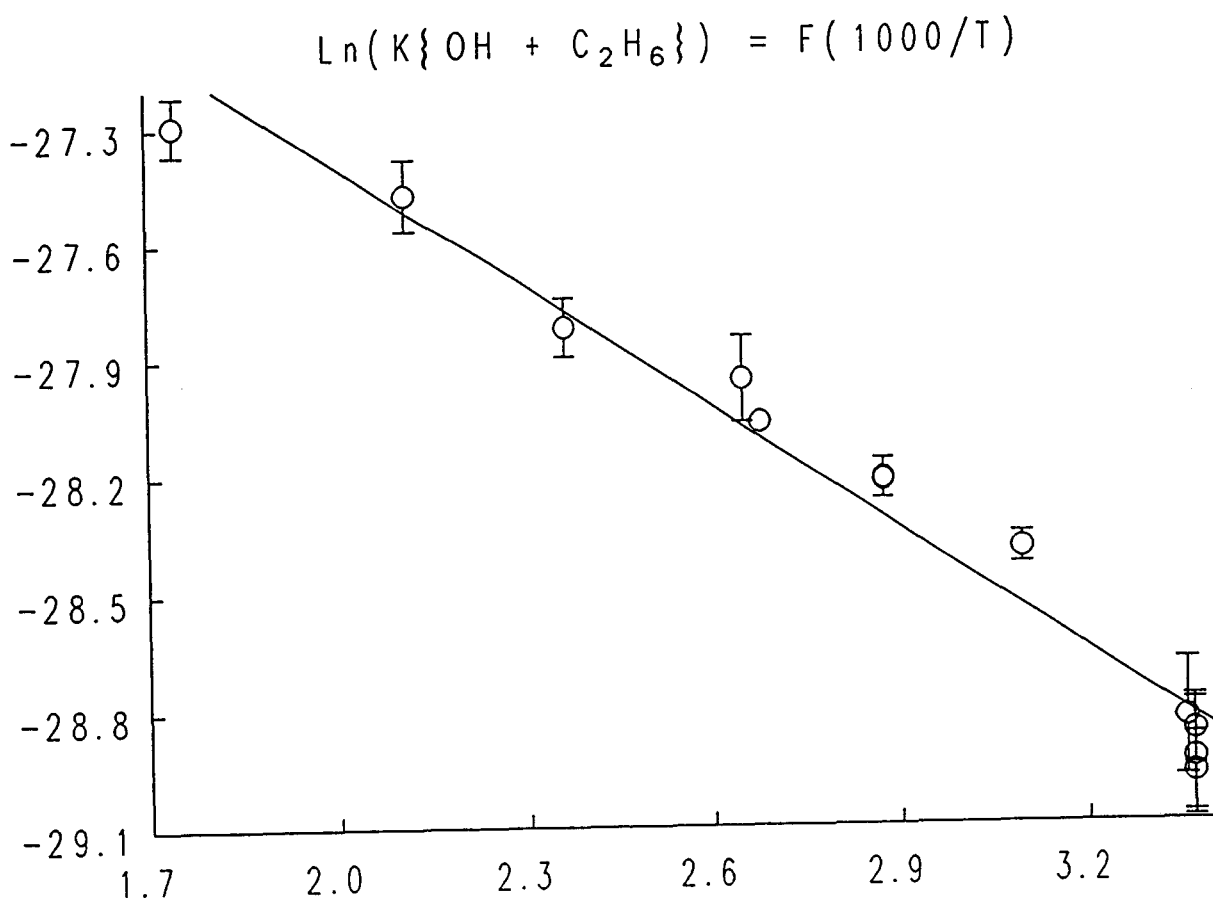
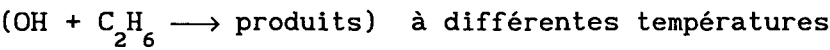


Figure IV-6: Diagramme d'Arrhénus ($\text{Ln}(k)=F(1000/T)$) des valeurs de k_1 déterminées à 20 Torr à différentes températures; deux méthodes de génération de OH ont été utilisées: la photolyse de N_2O en présence d'eau à 193 nm et celle d' HNO_3 à 248 nm.

$k_{298} \times 10^{13}$ $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$	Température Kelvin	Pression Torr	$A \times 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{E}{R}$ Kelvin	Techn.	Réf.
2,6 ±0,4	298	0,8-2,7			DF/MS	(27)
2,31±0,4	295	1,8-3			DF/RF	(28)
3,5	300-400		13,4	1087	VIS-UV	(29)
3,1 ±0,6	248-472	≤10	6,1 ±1,2	886 ±71	DF/RF	(26)
2,67±0,16	295	2,2			DF/RF	(30)
2,67±0,7	230-300		7,4 ±1,9	991 ±99	Rev.	(31)
2,38±0,32	297	7,3-381			DF/LIF	(24)
2,7±0,4	297-573	20	10,2 ±1,8	1043 ±62	LP/RF	*

Tableau IV-d: Valeurs de la constante de vitesse de la réaction



*: ce travail

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- J.P. Burrows, T.J. Wallington, R.P. Wayne
J.Chem.Soc.Farad.Trans.2 1983, vol.79, p111
- (2)- P.H.Wine, N.M.Kreutter, A.R.Ravishankara
J.Phys.Chem. 1979, vol.83, n°25, p3191
- (3)- A.R.Ravishankara, J.M.Nicovich, R.L.Thompson, F.P.Tully
J.Phys.Chem. 1981, vol.85, n°17, p2499
- (4)- M.J. Howard, I.W. Smith
J.Chem.Soc. Far.Trans.II, 1981, 77, p 997
- (5)- A.J. Hynes, P.H. Wine, D.H. Semmes
J.Phys.Chem. 1986, vol.90, n°17, p4148
- (6)- G.L. Vaghjiani, A.R. Ravishankara
J.Phys.Chem. 1989, vol.93, n°5, p1948
- (7)- R. Koch - Thèse - Université de Hannover - 1992 - p18
- (8)- H. Okabe
"Photochemistry of small molecules" - p203
Ed. Wiley Interscience 1978
- (9)- I.J. Wysong, J.B. Jeffries, D.R. Crosley
J.Chem.Phys. 1990, vol.92, n°9, p5218
- (10)-R.D. Kenner, F. Rohrer, F. Sthul
J.Phys.Chem. 1986, vol.90, n°12, p2635
- (11)-G.L.Vaghjiani, A.A.Turnipseed, R.F.Waren, A.R.Ravishankara
J.Chem.Phys. 1992, vol.96, n°8, p5878
- (12)-A.J.Hynes, P.H.Wine, A.R.Ravishankara
J.Geophys.Res. 1986, vol.91, n°D11, p815
- (13)-U.C.Sridharan, B.Reimann, F.Kaufman
J.Chem.Phys. 1980, vol.73, n°3, p1286



- (14)-R.D. Kenner, F. Rohrer, F. Stuhl
Chem.Phys.Lett. 1985, vol.116, p374
- (15)-D. Hartmann - Thèse - Université G. August de Göttingen
1989, p 37
- (16)-A. A. Turnipseed, G. L. Vaghjiani, J. E. Thompson, A. R. Ravishankara
J.Chem.Phys. 1992, vol.96, n°8, p5887
- (17)-H.S. Johnston, S.-G. Chang, G. Whitten
J.Phys.Chem. 1974, vol.78, n°1, p 1
- (18)-P.H. Wine, A.R. Ravishankara
Chem.Phys.Lett. 1981, vol.77, n°1, p 103
- (19)-F.P. Tully, A.T. Droege, M.L. Koszykowski, C.F. Melius
J.Phys.Chem. 1986, vol.90, p 691
- (20)-S. Toby - Chem.Rev. 1984, vol.84, n°3, p 277
- (21)-G.T. Gatwood, G.F. Murphy - J.Chem.Educ. 1969, vol.46, pA103
- (22)-B.J. Finlayson, J.N. Pitts, R. Atkinson
J.Amer.Chem.Soc. 1974, vol.96, n°17, p 5356
- (23)-R. Atkinson
Chem.Rev. 1986, vol.86, p 69
- (24)-J.P.D. Abbatt, K.L. Demerjian, J.G. Anderson
J.Phys.Chem. 1990, vol.94, n°11, p 4566
- (25)-G.H. Mount, H.W. Moos Astrophys.J. 1978, vol.224, p L35
- (26)-K.-M. Jeong, K.-J. Hsu, J.B. Jeffries, F. Kaufmann
J.Phys.Chem. 1984, vol.88, p.1222
- (27)-M.-T. Leu - J.Chem.Phys., 1979, vol.70, p.1662
- (28)-J.H. Lee, I.N. Tang - J.Chem.Phys., 1982, vol.77, p.4459
- (29)-O.J. Nielsen, P. Pagsberg, A. Sillesen
Phys.Chem.Behav.Atmos.Pollut. - 1984, p283
Ed. Versino & Angeletti

(30)-D. Baulch, I.M. Campbell, S.M. Saunders

J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 1985, vol.81, p.259

(31)-R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A.Kerr

J. Troe

J.Phys.Chem. Ref.Data 1989, vol.18, p881

(32)-R. Atkinson - J.Phys.Chem.Ref.Data, monograph 1, 1989, p 44

(33)-W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, M.J. Molina,

R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara

Jet Propulsion Laboratory 1990-1

(34)-W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson,

M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb,

M.J. Molina

Jet Propulsion Laboratory 1992-20

CHAPITRE V

ETUDES CINETIQUES

INTRODUCTION

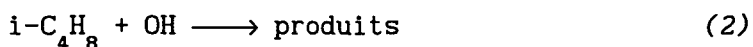
Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats cinétiques obtenus lors de l'étude de la réaction des radicaux hydroxyle avec trois molécules appartenant à trois familles de composés de type éthylénique présents dans la troposphère:

-le méthyl-2 propène (ou isobutène, $i-C_4H_8$): famille des mono-alcènes acycliques

-le 2 méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène, C_5H_8): famille des di-alcènes acycliques

-le cyclohexène (C_6H_{10}): famille des mono-alcènes cycliques.

Responsable de l'initiation de la plupart des processus de photo-oxydation des polluants hydrocarbonés présents dans la troposphère, la réaction des radicaux OH avec les hydrocarbures a fait l'objet d'un nombre considérable d'études cinétiques. Toutefois, en ce qui concerne les trois molécules sélectionnées, ces études ont généralement été réalisées à température ambiante et souvent par des méthodes relatives. Par exemple, concernant les mesures consacrées à l'isoprène, Atkinson mentionne cinq mesures relatives et une seule mesure absolue (1). Afin d'illustrer les performances de notre installation, nous nous sommes donc proposés d'entreprendre l'étude cinétique des trois réactions suivantes:



en fonction de la température, ces réactions n'ayant fait l'objet que d'un nombre relativement restreint de travaux.

V-1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1.1- Choix du précurseur de OH

L'examen des spectres U.V. des trois alcènes retenus pour notre étude, présentés dans l'annexe 2, montre que les deux premiers composés présentent une absorption significative aux longueurs d'onde inférieures à 230 nm et inférieures à 270 nm pour le troisième. Il est donc exclu a priori d'utiliser -comme dans le cas de notre étude de la réaction $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{produits}$ - le couple $\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur de radicaux OH; chaque impulsion laser à 193 nm risque de photodissocier l'alcène étudié et les photo-fragments formés seraient susceptibles de réagir avec les radicaux OH. Par ailleurs, ces photo-fragments peuvent être excités à un niveau électronique supérieur et émettre un signal de fluorescence dans la zone spectrale d'observation du signal de fluorescence caractéristique des radicaux OH ($\lambda \approx 308\text{nm}$). Nous avons d'ailleurs effectivement observé expérimentalement de telles émissions au cours d'essais de photolyse à 193 nm du propène et de l'isobutène. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la photolyse de l'acide nitrique à 248 nm pour générer les radicaux hydroxyle en présence de ces alcènes.

Le cas du cyclohexène est particulier: le spectre d'absorption U.V. en phase vapeur qui a été enregistré montre la présence d'une large bande d'absorption autour de 250 nm; par ailleurs une série de mesures de l'absorption de ce composé en phase gazeuse à 254 nm nous a permis de déterminer la section efficace d'absorption suivante:

$\sigma = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ moléc.}^{-1}$. Cette valeur n'est pas négligeable, aussi, avant de réaliser des mesures cinétiques sur la réaction du radical hydroxyle avec cet alcène, nous nous sommes assuré qu'il n'existait

aucune émission à 308 nm suite à son éventuelle photolyse à 248 nm. Aucun signal n'a été détecté et ce quelque soit l'énergie du laser. D'autre part, nous avons constaté que la cinétique observée n'était pas modifiée -aux incertitudes de mesure près- en faisant varier l'énergie du laser de photolyse dans un rapport 4. Les photo-fragments éventuellement formés ne semblent donc pas perturber les mesures cinétiques entreprises avec cet alcène.

1.2- Conditions paramétriques

1.2-1 Domaine de température

Comme nous l'avons indiqué au chapitre IV, le domaine de température actuellement utilisable de la cellule de photolyse s'étend de la température ambiante à environ 630 K. Nous avons limité l'étude des réactions OH + alcènes aux températures comprises entre 298 et 373K pour éviter toute possibilité de décomposition de l'acide nitrique.

1.2-2 Domaine de pression

Les nombreuses études cinétiques entreprises sur la réaction des radicaux hydroxyle avec l'éthène (1-5), le propène (1,4,5,7) et certains aromatiques (1) ont montré qu'aux températures inférieures à 400K environ la réaction procédait de façon prépondérante par addition du radical OH sur une double liaison plutôt que par abstraction d'un atome d'hydrogène comme dans le cas des alcanes. Selon l'exothermicité de cette réaction d'addition et le nombre de degrés de liberté caractérisant le complexe d'addition formé ("adduit"), ce dernier peut être formé dans un état vibrationnellement excité facilitant sa redécomposition en alcène + OH. Le formalisme simplifié permettant de décrire les phénomènes observés en présence d'un adduit excité relève

du mécanisme classique de Lindeman-Hinshelwood. Ce schéma réactionnel, qui sert de base aux principales théories proposées pour interpréter l'évolution d'une réaction unimoléculaire avec la pression, conduit à définir trois zones de pression:

- la zone dite de basse pression, où la constante de vitesse appelée k_{uni} tend vers une valeur limite k_0 , l'ordre global de la réaction devenant égal à 2

- la zone dite de haute pression, où la constante de vitesse atteint une valeur limite k_{∞} indépendante de la pression, la réaction est alors d'ordre 1

- et une zone intermédiaire entre la haute et la basse pression appelée zone de "fall-off" dans laquelle la constante de vitesse observée dépend de la pression. La réaction n'admet pas d'ordre.

Afin de fournir aux modélisateurs des grandeurs cinétiques directement utilisables, il est donc nécessaire de vérifier si les constantes de vitesse sont déterminées

- dans la région du "fall-off", où l'ordre de la réaction n'est pas définissable,

- ou bien dans un domaine où la réaction ne dépend plus de la pression et se comporte alors comme une réaction bi-moléculaire.

A température ambiante, en utilisant l'hélium comme diluant, la pression limite au-delà de laquelle la réaction d'addition de OH sur l'alcène devient indépendante de la pression est de l'ordre de 400 Torr pour l'éthène (3,4,5), de 100 Torr pour le propène (4,5). Elle serait inférieure au Torr pour les alcènes supérieurs (15,12).

Les études cinétiques réalisées dans ce travail ont été effectuées à une pression de 20 Torr, avec une concentration initiale de HNO_3 égale à $8 \times 10^{14} \text{moléc.cm}^{-3}$, conduisant à une concentration de radicaux OH pouvant être estimée à $1,7 \times 10^{12} \text{moléc.cm}^{-3}$. Pour chaque réaction étudiée, nous avons également déterminé, à température ambiante, la constante de vitesse à une ou plusieurs pressions supérieures à 20 Torr afin de vérifier que la constante de vitesse de la réaction d'addition OH + alcène avait bien atteint sa valeur limite haute pression à 20 Torr.

V-2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1- Etude de la réaction OH + isobutène $\longrightarrow$ produits (2)

2.1.1- Mesures de k_2 à température ambiante

Les mesures réalisées à 301 K et aux pressions totales de 20, 50 et 90 Torr ont permis d'obtenir respectivement les valeurs suivantes de la constante du second ordre:

$$(5,7 \pm 0,2) \times 10^{-11}, (5,2 \pm 0,5) \times 10^{-11}, (6,0 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

On constate que, compte tenu de leur incertitude ($\pm 2\sigma$), ces constantes ne diffèrent pas de façon significative et que par conséquent, la constante de vitesse correspondante a bien atteint sa valeur limite k_∞ à température ambiante pour $P \geq 20$ Torr. En conséquence, on peut adopter la valeur moyenne suivante:

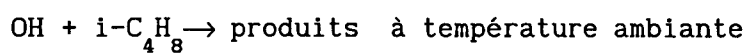
$$k_{2,\infty} = (5,6 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{moléc}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{à } 301 \text{ K.}$$

Le tableau V-a rassemble les valeurs de k_2 de ce travail et celles relevées dans la littérature.

On constate que nos valeurs sont, compte tenu des incertitudes, en bon accord avec celles précédemment déterminées par des méthodes relatives ou absolues (11).

$(k_2 \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ (cm ³ moléc. ⁻¹ s ⁻¹)	Température (Kelvin)	Pression (Torr)	Méthode	Références
6,46±1,6	300	2	relative /OH + C ₃ H ₆	(10)
5,07±0,51	297	50(Ar)	FP/RF	(11)
5,02±1,25	303	760	relative /OH+cis-2 butène	(12)
6,17	300	760	relative /OH + C ₂ H ₄	(13)
5,47±0,2	298	760	relative /OH+2méth. 2 butène	(14)
5,23±0,24	295	735	relative /OH + C ₃ H ₆	(15)
5,6 ±0,5	301	20-90(He)	LP/RF	ce travail

Tableau V-a: Valeurs de la constante de vitesse de la réaction



2.1.2- Mesures de k_2 en fonction de la température

Nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction à différentes températures et à une pression constante de 20 Torr. Ces mesures sont présentées dans le tableau V-b suivant, avec celles de Atkinson et coll.(11) qui, à notre connaissance, constituent la seule étude réalisée en fonction de la température (à P=50 Torr d'argon).

Température (Kelvin)	$(k \pm \text{erreur globale}) \times 10^{11}$ par (11)	$(k \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ ce travail
297,2	5,07±0,51	
301		
323	3,9 ±0,39	5,6 ±0,5
345,5		4,8 ±0,3
348		
373		3,9 ±0,3
423,9		3,3 ±0,4
	3,05±0,31	

Tableau V-b: Valeurs en $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$ de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{isobutène} \longrightarrow \text{produits}$ à différentes températures

L'ensemble des mesures de k_2 a été effectué selon le protocole expérimental suivant: pour chacune des cinq concentrations différentes d'isobutène (de 2,8 à $10 \times 10^{13} \text{moléc.cm}^{-3}$), on procède à plusieurs mesures de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre. Etant

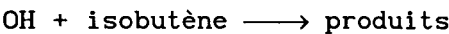
donnée la valeur élevée de la constante de vitesse, les cinétiques de décroissance du signal de fluorescence de OH sont très rapides; pour ces concentrations, le signal atteint la valeur du signal de base en des temps de 0,8 à 2 ms environ.

La figure V-1 présente la variation des constantes du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en isobutène à différentes températures. Les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre varient de 1200 à 6200 s⁻¹. On constate le faible écart entre les points expérimentaux et les droites de régression obtenues; celles-ci ont généralement un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,99. On observe également que la valeur de l'ordonnée à l'origine de ces courbes, k', reste de l'ordre de 400±150 s⁻¹ ce qui est en accord avec l'absence de variation de la constante de vitesse de la réaction OH + HNO₃ dans la gamme de température utilisée.

La figure V-2 présente, sous forme d'un diagramme d'Arrhénius, l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température observée dans ce travail et dans celui de Atkinson et coll.(11). Les paramètres d'Arrhénius correspondant à ces deux déterminations sont présentés dans le tableau V-c suivant:

$A \times 10^{12}$ cm ³ molec. ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{E}{R}$ Kelvin	température Kelvin	pression Torr	méthode	référence
9,2	-503 ±151	297-424	50 (Ar)	FP/RF	(11)
3,5±0,3	-820 ± 26	301-373	20 (He)	LP/RF	ce travail

Tableau V-c: Paramètres d'Arrhénius obtenus pour la réaction



$$K_{obs} = F([i-C_4H_8]_0) \quad P=20 \text{ Torr}, \quad *: T=301 \text{ K}$$

$$+: T=323 \text{ K}, \quad o: T=348 \text{ K}, \quad x: T=373 \text{ K}$$

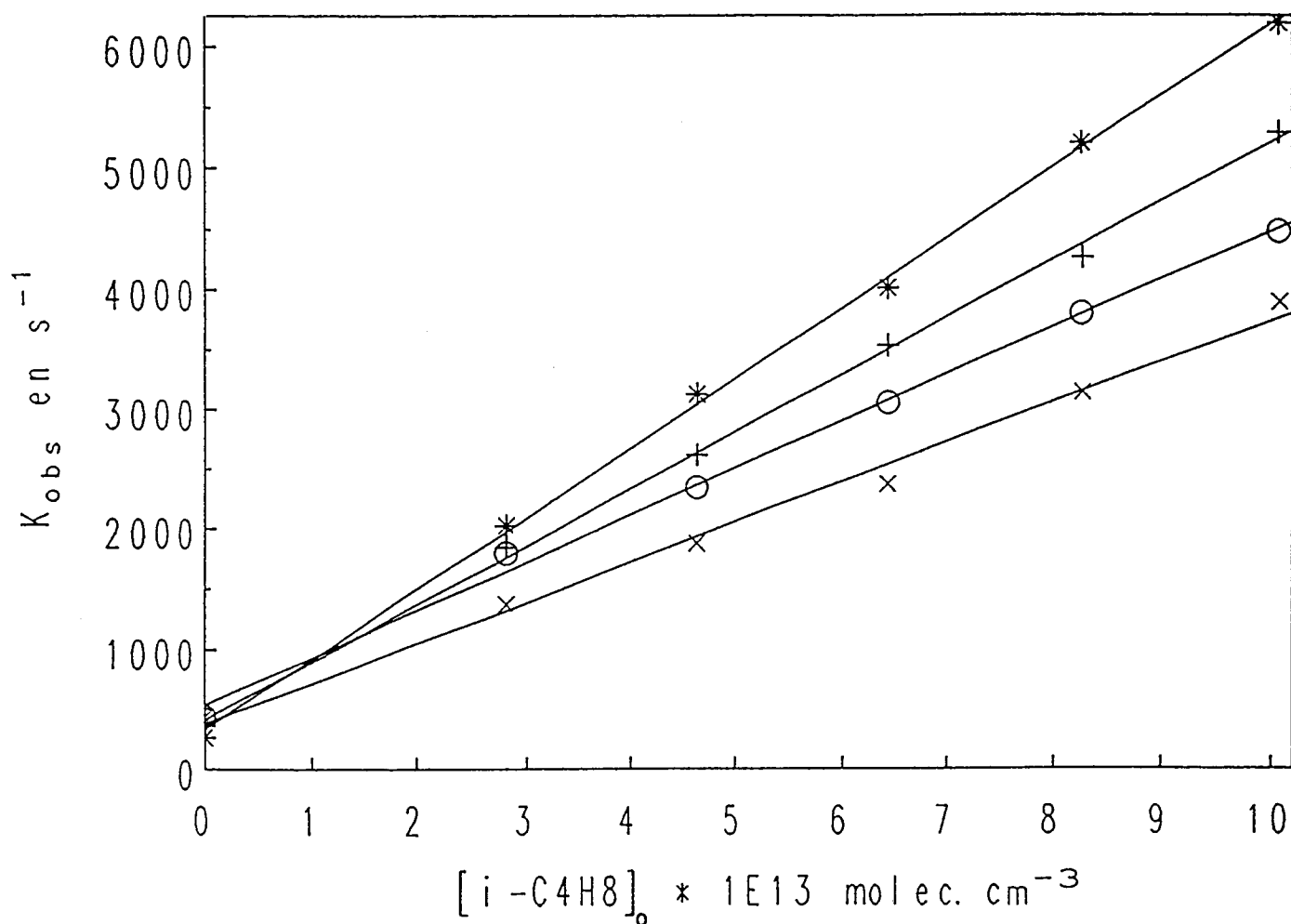


Figure V-1: Variation des constantes de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + i-C_4H_8$ en fonction de la concentration en isobutène pour différentes températures

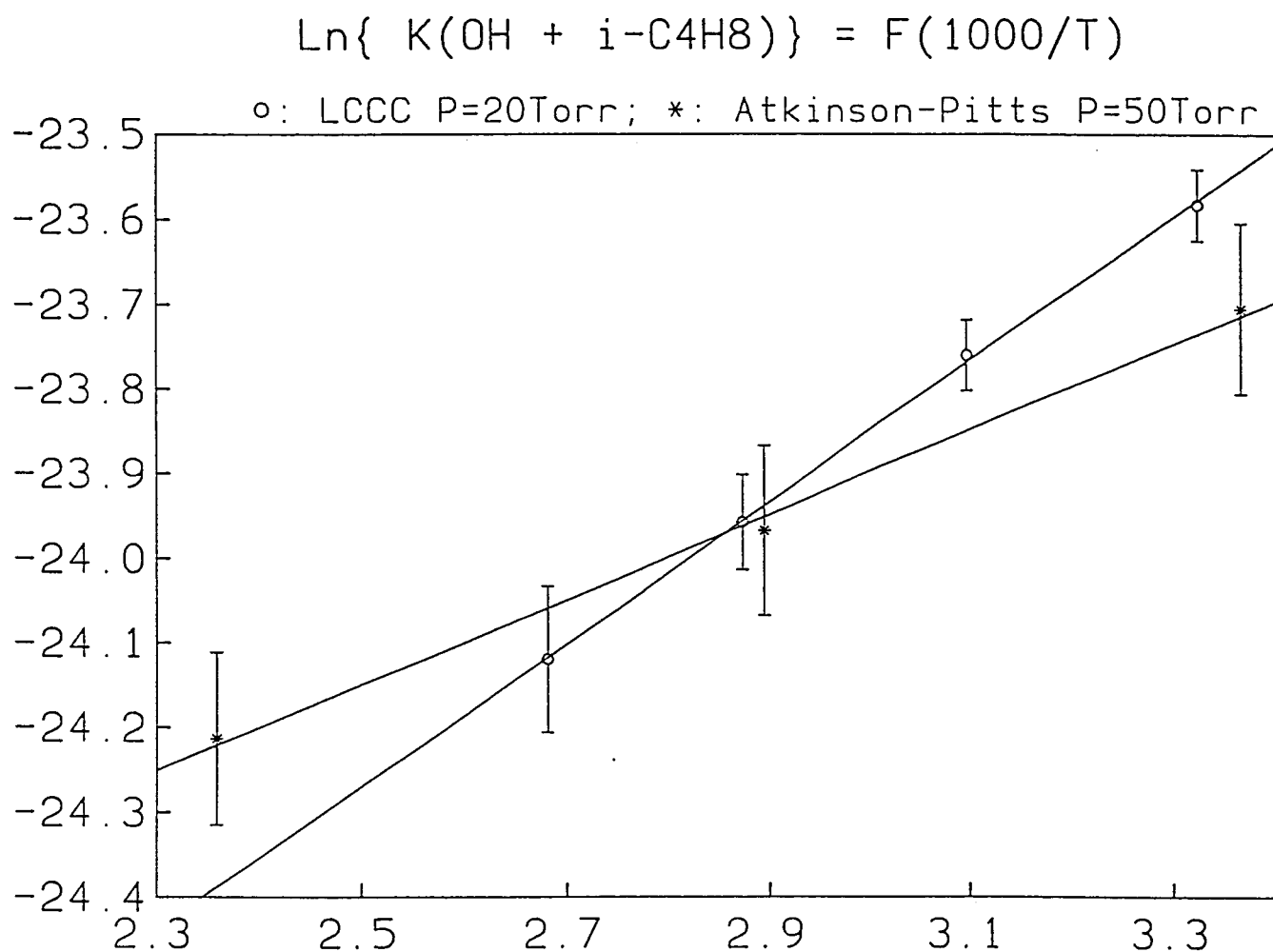


Figure V-2: Diagramme d'Arrhénius ($\text{Ln}(k)=F(1000/T)$) des valeurs de k_2 déterminées à 20 Torr par ce travail et celles déterminées à 50 Torr par Atkinson et Pitts (11).

Bien que les valeurs de k_2 à température ambiante soient en bon accord, on constate que notre coefficient négatif de température est environ 60% plus élevé que celui d'Atkinson et coll.. Ce désaccord est d'autant plus surprenant que les techniques expérimentales sont presque identiques; seules la nature du précurseur de OH (H_2O et HNO_3 respectivement) et les pressions totales diffèrent.

Une erreur grossière sur nos mesures de température semble exclue pour deux raisons:

- le protocole expérimental de mesure de température a été vérifié au vu de ce désaccord (contrôle du thermocouple, faible gradient de température dans la zone réactionnelle)

- pour la réaction $OH + C_2H_6$, les résultats en fonction de la température sont en accord raisonnable avec ceux de la littérature, ce qui semble valider notre protocole expérimental.

Cependant, une interprétation qualitative de ce désaccord pourrait s'envisager sur la base du déplacement de la zone du "fall-off" vers les hautes pressions quand la température augmente (16). Cette valeur plus importante de notre coefficient négatif de température pourrait s'expliquer par le fait que nos mesures ont été réalisées à 20 Torr d'hélium et celles d'Atkinson et coll. à 50 Torr d'argon. En effet, même si expérimentalement nous avons constaté que la constante k_2 était, aux incertitudes de mesure près, indépendante de la pression à température ambiante, notre pression de travail est plus proche du régime de "fall-off" que celle d'Atkinson et coll.. Dans nos conditions expérimentales de pression, la désactivation par collision de l'adduit est plus lente et par voie de conséquence, sa décomposition plus importante; or, le coefficient de température de cette réaction

est négatif, c'est à dire que sa vitesse croît avec la température. Comme cette réaction régénère les radicaux OH, cela a pour effet de diminuer plus rapidement la vitesse globale de disparition des radicaux avec la température. Cela pourrait expliquer le fait que notre coefficient négatif de température soit plus élevé que celui déterminé par Atkinson et coll. (11).

2.2- Etude de la réaction $OH + isoprène \longrightarrow produits$ (3)

A notre connaissance, il n'existe dans la littérature qu'une seule valeur de cette constante de vitesse déterminée par une méthode absolue (17).

2.2.1- Mesures de k_3 à température ambiante

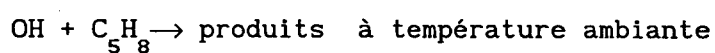
Nos deux déterminations de la constante aux pressions de 20 et 90 Torr ont donné respectivement $(9,7 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ et $(10,1 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ici encore, on peut considérer ces valeurs comme étant identiques aux incertitudes de mesure près et donc représentant la valeur limite haute pression de cette constante, de valeur moyenne

$$k_{3,\infty} = (9,9 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Le tableau V-d permet de comparer ce résultat à ceux déjà publiés.

$(k_3 \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ (cm ³ molec. ⁻¹ s ⁻¹)	Température (Kelvin)	Pression (Torr)	Méthode	Références
7,8	300		relative /OH + C ₂ H ₄	(18)
9,6 ±0,43	299	735	relative /OH + C ₃ H ₆	(19)
9,26±1,5	299	50 (Ar)	FP/RF	(17)
10,02±0,4	295	735	relative /OH + C ₃ H ₆	(15)
10,3±0,3	294	735	relative /OH + 2,3 diméthyl 2-butène	(20)
10,1±0,4	297	735	relative /OH + C ₃ H ₆	(21)
9,9 ±0,6	298	20-90(He)	LP/RF	ce travail

Tableau V-d: Valeurs de la constante de vitesse de la réaction



On constate que nos valeurs sont en excellent accord avec les résultats précédemment obtenus par des méthodes relatives et absolues à l'exception de celle publiée par Cox en 1980 (18).

2.2.2- Mesures de k_3 en fonction de la température

La figure V-3 montre la variation des constantes de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en isoprène aux quatre températures étudiées et à 20 Torr. Les coefficients de corrélation des droites obtenues sont supérieurs ou égaux à 0,99. On peut également constater que la valeur de l'ordonnée à l'origine k' augmente légèrement avec la température, en restant de l'ordre de $500 \pm 200 \text{ s}^{-1}$.

Les valeurs de la constante bimoléculaire k_3 , déduites de la pente de ces droites, sont consignées dans le tableau V-e. Elles sont comparées avec celles de Kleindienst et coll.(17) déterminées à 50 Torr d'argon.

Température (Kelvin)	$(k_3 \pm \text{erreur globale}) \times 10^{11}$ (17)	$(k_3 \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ ce travail
299	9,26±1,50	9,7 ±0,6
323		8,6 ±0,2
349	7,64±1,20	6,5 ±0,5
373		5,9 ±0,7
422	6,21±0,82	

Tableau V-e: Valeurs en $\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$ de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_8 \longrightarrow$ produits à différentes températures

Ces deux séries de valeurs de k_3 en fonction de la température sont paramétrées selon l'expression d'Arrhénius sur la figure V-4. Les paramètres d'Arrhénius correspondant sont rassemblés dans le tableau V-f .

$$K_{obs} = F([C_5H_8]_0) \quad P=20 \text{ Torr}, \quad *: T=298 \text{ K}$$

$$+: T=323 \text{ K}, \quad o: T=348 \text{ K}, \quad x: T=373 \text{ K}$$

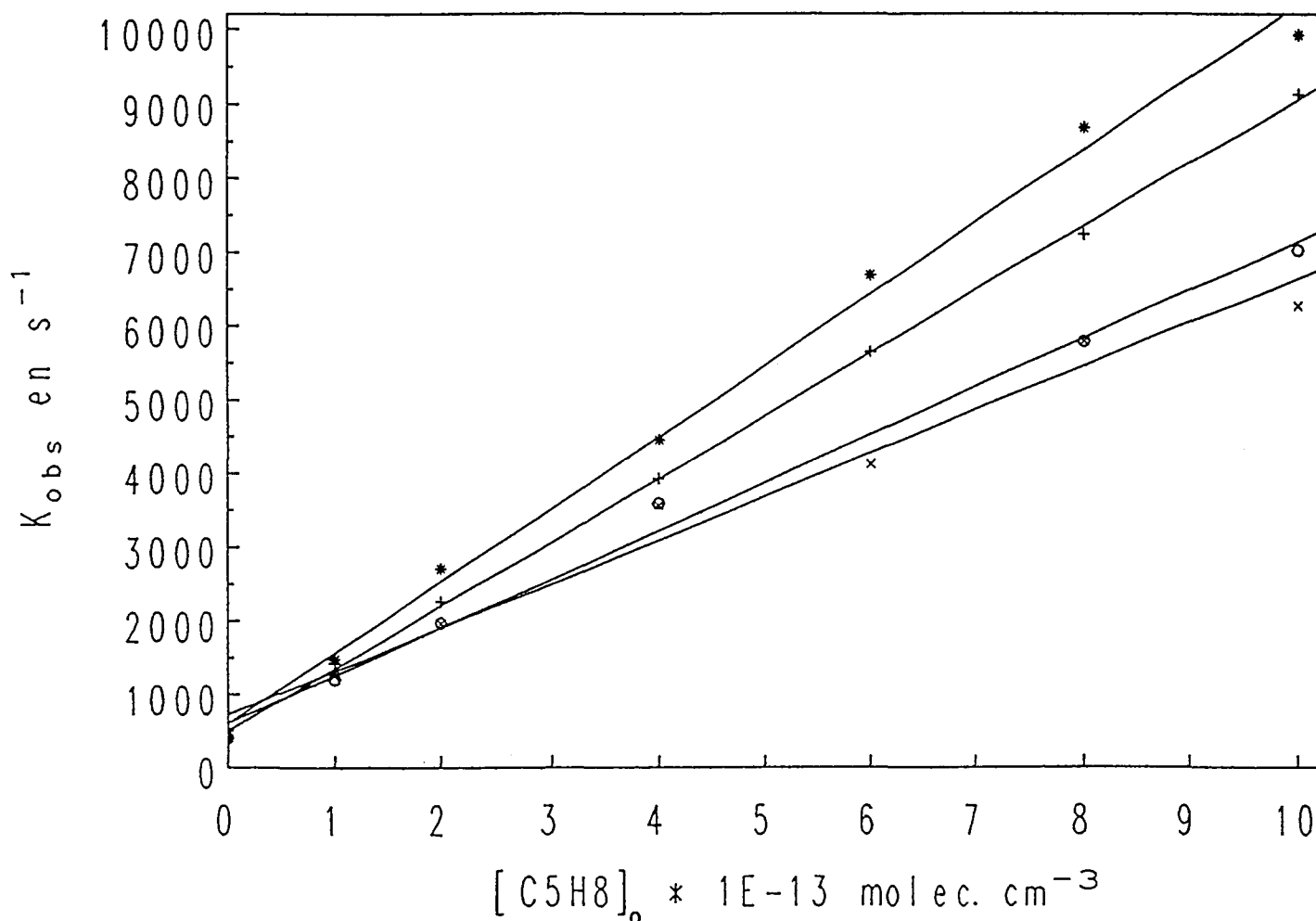


Figure V-3: Variation des constantes de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + C_5H_8$ en fonction de la concentration en isoprène pour différentes températures

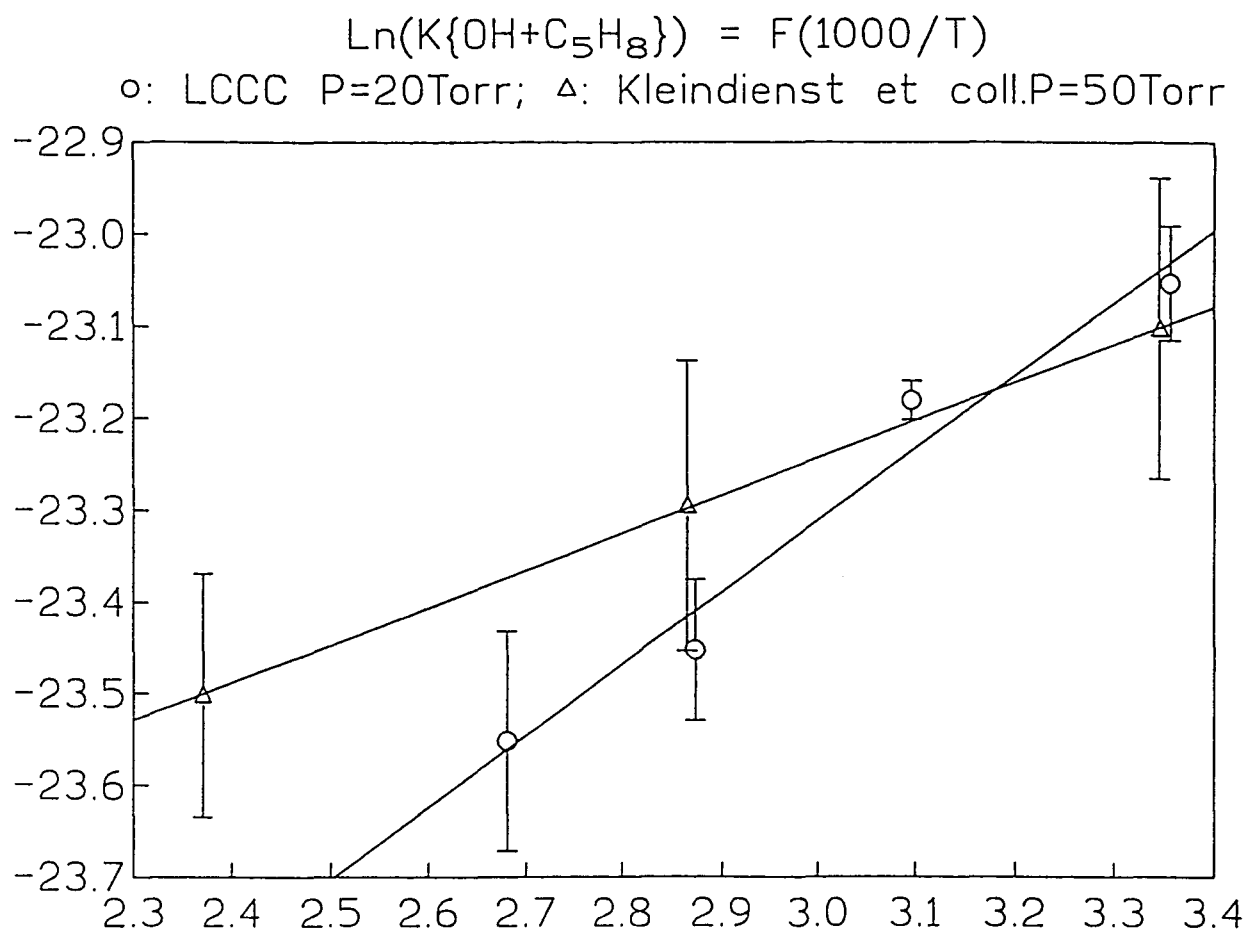
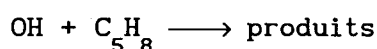


Figure V-4: Diagramme d'Arrhénus ($\text{Ln}(k)=F(1000/T)$) des valeurs de k_3 déterminées à 20 Torr par ce travail et celles déterminées à 50 Torr par Kleindienst et coll. (17).

$A \times 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{molec.}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{E}{R}$ Kelvin	température Kelvin	pression Torr	méthode	référence
2,36	-409 ± 28	299-422	50 (Ar)	FP/RF	(17)
$7,2 \pm 2$	-780 ± 100	298-373	20 (He)	LP/RF	ce travail

Tableau V-f: Paramètres d'Arrhénius obtenus pour la réaction



Ces résultats peuvent faire l'objet des mêmes commentaires que ceux de la réaction OH + isobutène: on constate que si nos résultats à température ambiante sont en bon accord avec ceux de Kleindienst et coll. (17), les évolutions de cette constante en fonction de la température sont différentes, tant par le facteur pré-exponentiel que par le coefficient de température (figure V-4). Ces écarts pourraient faire l'objet de la même interprétation qualitative que dans le cas de l'isobutène.

2.3- Etude de la réaction OH + cyclohexène $\longrightarrow$ produits (4)

2.3.1- Mesures de k_4 à température ambiante

Les valeurs des constantes de vitesse déterminées aux pressions de 20 et 50 torr semblent confirmer que la limite haute pression est effectivement atteinte à température ambiante et que celle-ci serait proche de

$$k_{4,\infty} = (6,7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

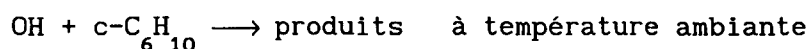
Le tableau V-g permet de comparer notre valeur avec celles déjà parues dans la littérature.

A température ambiante, notre résultat est en excellent accord avec les diverses valeurs déterminées par des méthodes relatives ainsi qu'avec l'unique valeur obtenue par une méthode absolue (Nielsen et coll. (26)).

Notons que toutes les valeurs ont été obtenues sous pression atmosphérique.

$(k_4 \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Température (Kelvin)	Pression (Torr)	Méthode	Référence
6,55±1,6	303	760	relative /OH + cis 2 butène	(12)
7,57±1,51	305	760	relative /OH+i-C ₄ H ₈	(22)
6,2	300	760	relative /OH + C ₂ H ₄	(18)
6,76	300	760	relative /OH + C ₂ H ₄	(13)
6,41±0,25	297	760	relative /OH + 1,5 hexadiène	(23)
6,43±0,17	298	735	relative /OH + C ₅ H ₈	(24)
6,1 ±1	298	760	relative /OH + C ₃ H ₆	(25)
6,18±0,81	298	760	PR/UVabs.	(26)
6,7 ±0,5	300 ±3	20-50(He)	LP/RF	ce travail

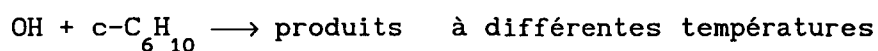
Tableau V-g: Valeurs de la constante de vitesse de la réaction



2.3.2- Mesures de k_4 en fonction de la température

La figure V-5 montre la variation des constantes de pseudo-premier ordre avec la concentration de cyclohexène à différentes températures. Les droites obtenues par régression se caractérisent par des coefficients de corrélation voisins de 0,999. La valeur de l'ordonnée à l'origine est en bon accord avec les valeurs correspondantes déterminées lors des mesures de k_2 et k_3 . Les valeurs de la constante bimoléculaire k_4 , déterminées à partir des pentes de ces droites, sont rassemblées dans le tableau V-h.

Température (Kelvin)	$(k_4 \pm 2\sigma) \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{moléc.}^{-1} \text{s}^{-1}$)
297	6,6 $\pm$ 0,5
323	6,1 $\pm$ 0,2
348	5,5 $\pm$ 0,2
373	4,8 $\pm$ 0,3

Tableau V-h: Valeurs de la constante de vitesse de la réaction

La courbe d'Arrhénius, tracée à partir des constantes obtenues, est portée sur la figure V-6. Les paramètres d'Arrhénius obtenus sont consignés dans le tableau V-i suivant:

$A \times 10^{11}$ $\text{cm}^3 \text{molec.}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{E}{R}$ (Kelvin)	température (Kelvin)	pression (Torr)	méthode	référence
1,32 $\pm$ 0,3	-491 $\pm$ 125	297-373	20 (He)	LP/RF	ce travail

Tableau V-i: Paramètres d'Arrhénius obtenus pour $\text{OH} + \text{c-C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow \text{P}^{\text{ts}}$

$$K_{obs} = F([C_6H_{10}]_0) \quad P=20 \text{ Torr}, \quad *: T=297 \text{ K}$$

$$+: T=323 \text{ K}, \quad o: T=348 \text{ K}, \quad x: T=373 \text{ K}$$

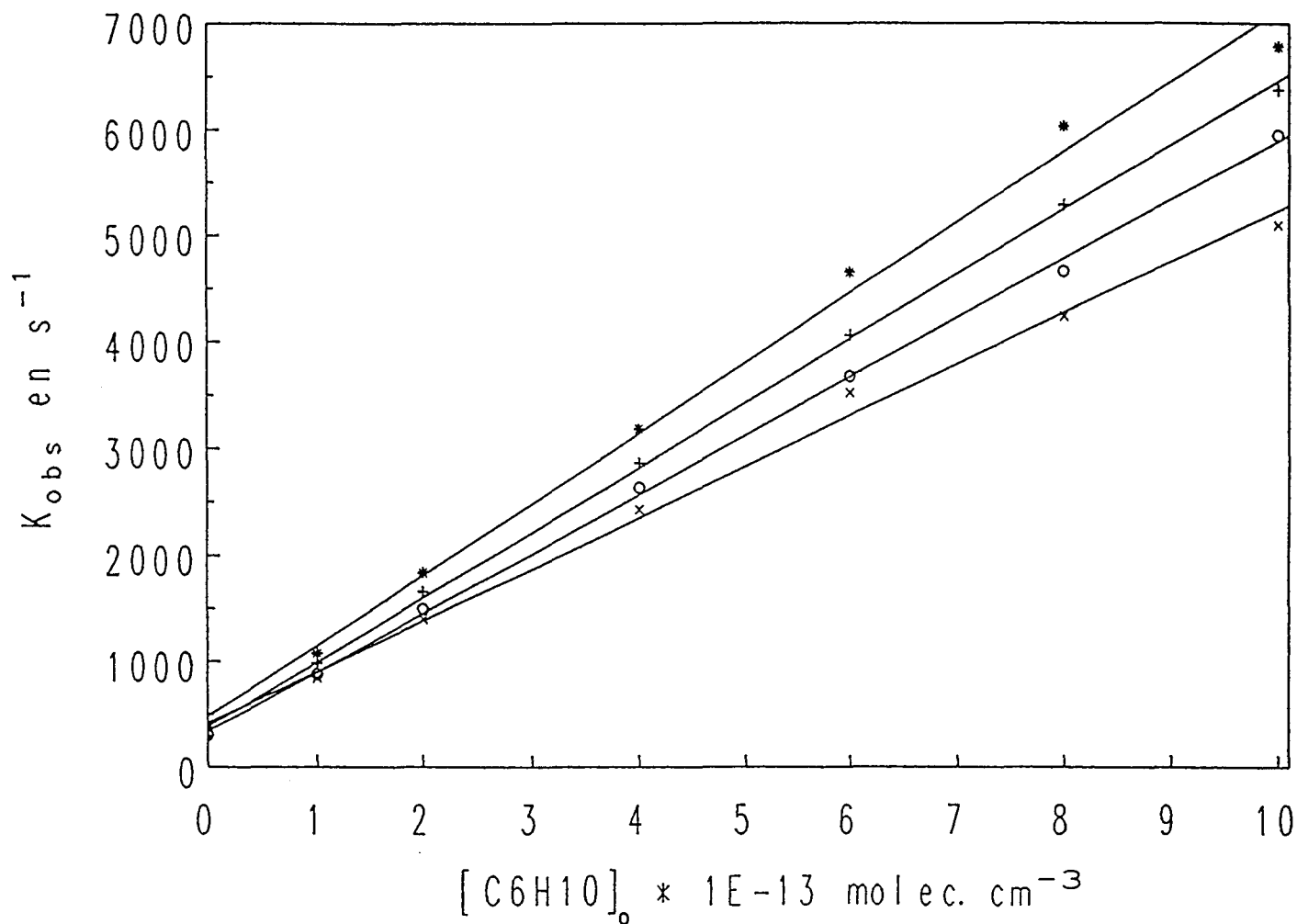


Figure V-5: Variation des constantes de pseudo-premier ordre de la réaction $OH + C_6H_{10}$ en fonction de la concentration en cyclohexène pour différentes températures

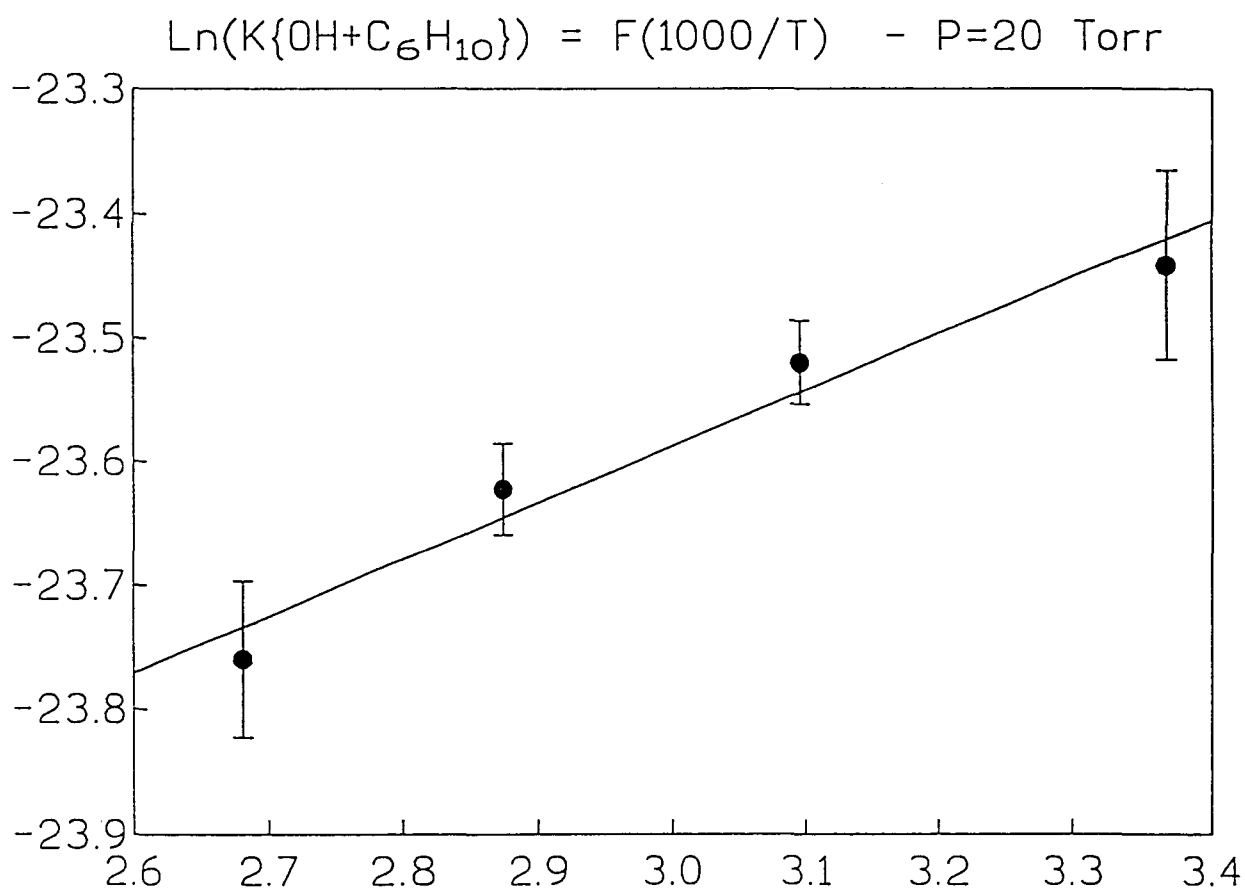


Figure V-6: Diagramme d'Arrhénius des valeurs de k_1 déterminées à 20 Torr (ce travail).

A notre connaissance, notre travail constitue la première étude de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{c-C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow \text{Produits}$, réalisée en fonction de la température.

V-3 CONCLUSION

Les résultats de nos mesures de constantes de vitesse des réactions du radical hydroxyle avec l'isobutène, l'isoprène et le cyclohexène ont été présentés dans ce chapitre.

D'une manière générale, un bon accord est observé entre les valeurs que nous avons déterminées à température ambiante et celles publiées dans la littérature. Cependant, comme le rappelle le tableau récapitulatif suivant:

	littérature	ce travail
isobutène	500 ± 151	820 ± 26
isoprène	409 ± 28	780 ± 100
cyclohexène		491 ± 125

Tableau V-j: Valeurs de $(\frac{-E}{R})$ exprimées en Kelvin déterminées pour les réactions du radical OH avec l'isobutène, l'isoprène et le cyclohexène.

nos mesures de constantes de vitesse effectuées dans la gamme de température 297-373 K conduisent -en ce qui concerne les seules études en fonction de la température réalisées pour l'isobutène et l'isoprène- à des coefficients négatifs de température bien supérieurs à ceux

déjà publiés. N'ayant pu identifier d'erreur systématique pour expliquer ce désaccord, nous avons fait appel à une interprétation basée sur le glissement de la zone de "fall-off" vers les hautes pressions quand la température augmente. Cependant, l'ampleur des différences observées requiert probablement une autre explication.

Des expériences complémentaires seront nécessaires pour comprendre l'origine de ce désaccord; pour ce faire, nous comptons élargir la gamme de pression et comparer les constantes de vitesse obtenues en utilisant soit l'argon soit l'hélium comme gaz diluant. Les premiers résultats semblent confirmer à la fois nos valeurs des constantes de vitesse à température ambiante et celles des coefficients de température mesurées au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. Atkinson - J.Phys.Chem.Ref.Data 1989, monograph 1, p 93
- (2) A.C. Lloyd, K.R. Darnall, A.M. Winer, J.N. Pitts
J.Phys.Chem. 1976, vol.80, p 789
- (3) R. Atkinson, R.A. Perry, J.N. Pitts
J.Chem.Phys. 1977, vol.66, p 1197
- (4) R. Zellner, K. Lorenz - J.Phys.Chem. 1984, vol.88, p 984
- (5) T. Klein, I. Barnes, K.H. Becker, E.H. Fink, F. Zabel
J.Phys.Chem. 1984, vol.88, p 5020
- (6) F.P. Tully - Chem.Phys.Lett. 1988, vol.143, p 510
- (7) F.P. Tully, J.E.M. Goldsmith
Chem.Phys.Lett. 1985, vol.116, p 345
- (8) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird
"Molecular theory of gases and liquids" J.Wiley Inc. 1954
- (10) E.D. Morris, H. Niki J.Phys.Chem. 1971, vol.75, p 3640
- (11) R. Atkinson, J.N. Pitts J.Chem.Phys. 1975, vol.63, p 3591
- (12) C.H. Wu, S.M. Japar, H.Niki J.Env.Sci.Health 1976,A11,191
- (13) I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, E.H. Fink, F. Zabel
Atmos.Environ. 1982, vol.16, p545
- (14) T. Ohta Int.J.Chem.Kinet. 1984, vol.16, p879
- (15) R. Atkinson, S.M. Aschmann
Int.J.Chem.Kinet. 1984, vol.16, p 1175
- (16) A.M. Dean - J.Phys.Chem. 1985, vol.89, p4600
- (17) T.E. Kleindienst, G.W. Harris, J.N. Pitts,
Environ.Sci.Techn. 1982, vol.16, p844
- (18) R.A. Cox, R.G. Derwent, M.R. Williams
Environ.Sci.Techn. 1980, vol.14, p57

- (19) R. Atkinson, S.M. Aschmann, A.M. Winer, J.N. Pitts
Int.J.Chem.Kinet. 1982, vol.14, p507
- (20) R. Atkinson, S.M. Aschmann, J.N. Pitts
Int.J.Chem.Kinet. 1986, vol.18, p287
- (21) E.O. Edney, T.E. Kleindienst, E.W. Corse
Int.J.Chem.Kinet. 1986, vol.18, p1355
- (22) K.R. Darnall, A.M. Winer, A.C. Lloyd, J.N. Pitts
J.Chem.Phys.Lett. 1976, vol.44, p415
- (23) T. Ohta J.Phys.Chem. 1983, vol.87, p1209
- (24) R. Atkinson, S.M. Aschmann, W.P.L. Carter
Int.J.Chem.Kinet. 1983, vol.15, p1161
- (25) J.D. Rogers Environ.Sci.Techn. 1989, vol.23, p177
- (26) O.J. Nielsen, O. Jorgensen, M. Donlon, H.W. Sidebottom
D.J. O'farrell, J. Treacy
Chem.Phys.Lett. 1990, vol.168, p319

Ce travail de thèse avait un double objectif:

- mettre en oeuvre au laboratoire une nouvelle technique d'étude cinétique de réactions élémentaires relevant du domaine de la chimie atmosphérique ou de la combustion : une technique de cellule de photolyse-laser couplée à une méthode de détection par fluorescence.
- appliquer ce dispositif expérimental à la mesure de quelques constantes de vitesse de réaction du radical OH avec des composés de type éthylénique.

Cette technique complète celles déjà en place au laboratoire basées sur la méthode du réacteur à écoulement rapide et à décharge micro-ondes; elle étend de manière significative les domaines de température et de pression utilisables en réacteur à écoulement.

Une cellule d'acier inoxydable a été réalisée. Ses domaines actuels de pression et de température sont respectivement de l'ordre de 5 à 130 Torr et de 295 à 630 K. La photolyse est réalisée à l'aide d'un laser à excimère et l'excitation de la fluorescence du radical hydroxyle est obtenue au moyen d'une lampe de résonance. Un analyseur multicanal et son logiciel associé permettent le traitement du signal de fluorescence, détecté par un photomultiplicateur. Mentionnons que dès sa conception, la cellule de fluorescence mise en oeuvre devait permettre d'utiliser soit la fluorescence induite par laser soit la fluorescence de résonance.

Ce système expérimental a été testé par la mesure de la constante de vitesse de la réaction élémentaire $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$, réaction qui a fait l'objet de très nombreuses études.

A température ambiante et à 20 Torr, nous avons obtenu la valeur moyenne suivante:

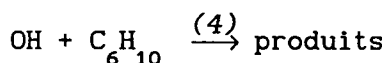
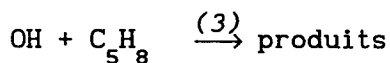
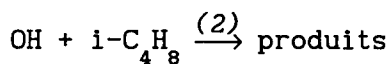
$$k_1 = (2,7 \pm 0,4) 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dans la gamme de température de 297 à 573 K son expression d'Arrhénus est:

$$k_1(T) = (10,2 \pm 1,8) 10^{-12} \exp\left(\frac{-1043 \pm 62}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Ces valeurs sont en accord raisonnable avec celles publiées dans la littérature ce qui permet de valider notre dispositif expérimental.

Nous avons ensuite appliqué notre méthode expérimentale à la mesure des constantes de vitesse des réactions du radical hydroxyle avec trois alcènes: l'isobutène, l'isoprène et le cyclohexène.



Les valeurs moyennes des constantes obtenues par ce travail à température ambiante et à 20 Torr sont:

$$k_2 = (5,6 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (9,9 \pm 0,6) \times 10^{-11} \quad " \quad "$$

$$k_4 = (6,7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \quad " \quad "$$

ces valeurs sont en bon accord avec celles présentées dans la littérature. Les résultats de nos mesures de ces constantes de vitesse à 20 Torr dans la gamme de température de 297 à 373 K conduisent aux expressions d'Arrhénus suivantes:

$$\begin{aligned}k_2(T) &= (3,5 \pm 0,3) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{820 \pm 26}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_3(T) &= (7,2 \pm 2) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{780 \pm 100}{T}\right) \quad " \quad " \\k_4(T) &= (1,32 \pm 0,3) \times 10^{-11} \exp\left(\frac{491 \pm 125}{T}\right) \quad " \quad "\end{aligned}$$

Pour les réactions de l'isobutène et de l'isoprène, le désaccord observé pour nos coefficients de température avec les deux valeurs publiées nécessitera des expériences complémentaires.

Dans un proche avenir, la cellule de photolyse-laser sera pourvue d'une méthode de détection par fluorescence induite par laser.

ANNEXE 1

COMPOSES		THERGAS (1)	THERM (2)	NIST (3)
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ΔH_f°	18,08	21,25	18,00
	S_f°	75,60	80,90	75,20
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ΔH_f°	-40,25*	-50,05	-50,00
	S_f°	87,52	87,54	87,60
$\cdot\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ΔH_f°	7,65*	-1,51	
	S_f°	90,96	91,46	
$\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\overset{\text{H}}{\text{C}}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ΔH_f°	-42,73	-43,25	-42,80
	S_f°	90,61	90,61	92,40
$\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	ΔH_f°	-17,62*	0,52	
	S_f°	91,16	96,09	
$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{ }{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$	ΔH_f°	-43,31*	-48,00	-48,20
	S_f°	90,10	91,62	111,70
$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{ }{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{CH}_2\cdot$	ΔH_f°	1,99*	-0,36	
	S_f°	92,16	95,53	
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	ΔH_f°	-44,25	-44,53	-44,30
	S_f°	91,99	91,53	91,80
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}\cdot-\text{CH}_2\text{OH}$	ΔH_f°	-13,85	1,47	
	S_f°	91,31	94,47	

tableau A1-1: Estimations de ΔH_f° et S_f° à 298 K par THERGAS, THERM et

NIST pour l'isoprène et d'autres composés dérivés

(ΔH_f° en kcal.mole⁻¹ et S_f° en cal.mole⁻¹K⁻¹)

*: grandeur estimée à partir de l'additivité des propriétés de liaison

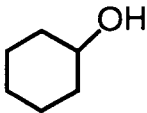
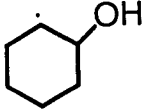
COMPOSES		THERGAS (1)	THERM (2)	NIST (3)	LITTERATURE
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ΔH_f°	-3,80	-3,80	-3,80	-4,00±0,1(4)
	S_f°	70,00	70,00	70,00	70,2 (5)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ΔH_f°	-68,08	-68,30	-68,30	
	S_f°	83,42	83,25	85,30	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ΔH_f°	-24,97	-24,53		
	S_f°	84,73	88,68		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	ΔH_f°	-77,91	-75,10	-75,10	-74,70±0,7(4)
	S_f°	78,15	80,19	78,00	78,00 (5)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	ΔH_f°	-30,00	-26,56		
	S_f°	82,38	84,10		
	ΔH_f°	-1,32	-1,10	-0,80	-1,10±0,1(4)
	S_f°	74,43	74,30	74,50	74,20 (5)
	ΔH_f°	-70,45	-68,35	-69,70	-69,30 (4)
	S_f°	78,51	85,24	84,7	78,40 (5)
	ΔH_f°	-23,44	-22,35		
	S_f°	81,14	88,33		

tableau A1-2: Comparaison des valeurs estimées et mesurées de ΔH_f° et S_f° à 298 K pour l'isobutène, l'isoprène, le cyclohexène et d'autres composés dérivés

ΔH_f° en kcal.mole⁻¹ et S_f° en cal.mole⁻¹K⁻¹

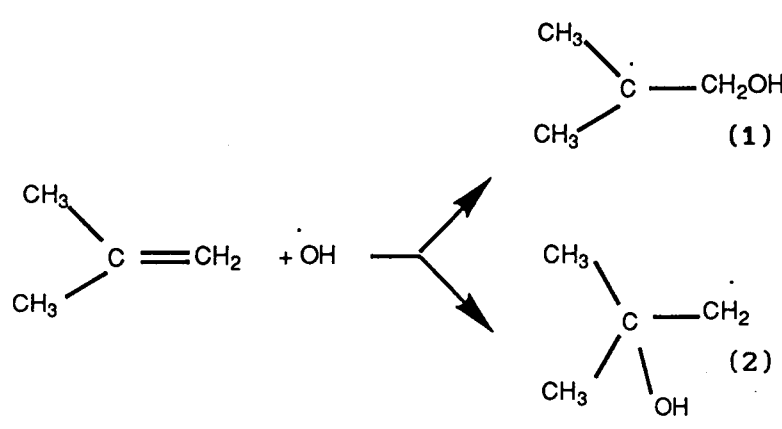
				voie	ΔH_R° kcal.mol. ⁻¹	ΔS_R° cal.mol. ⁻¹ K ⁻¹	ΔG_R° kcal.mol. ⁻¹
				(1)	-30,23	-25,12	-22,74
				(2)	-32,26	-29,70	-23,41

tableau A1-3: Estimation des grandeurs thermodynamiques de la réaction
i-C₄H₈ + OH à 298 K avec les valeurs obtenues à l'aide
de THERM (2).

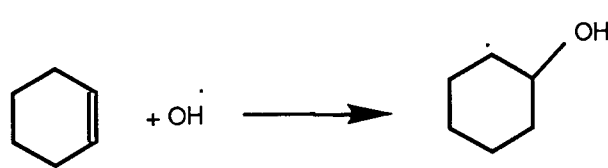
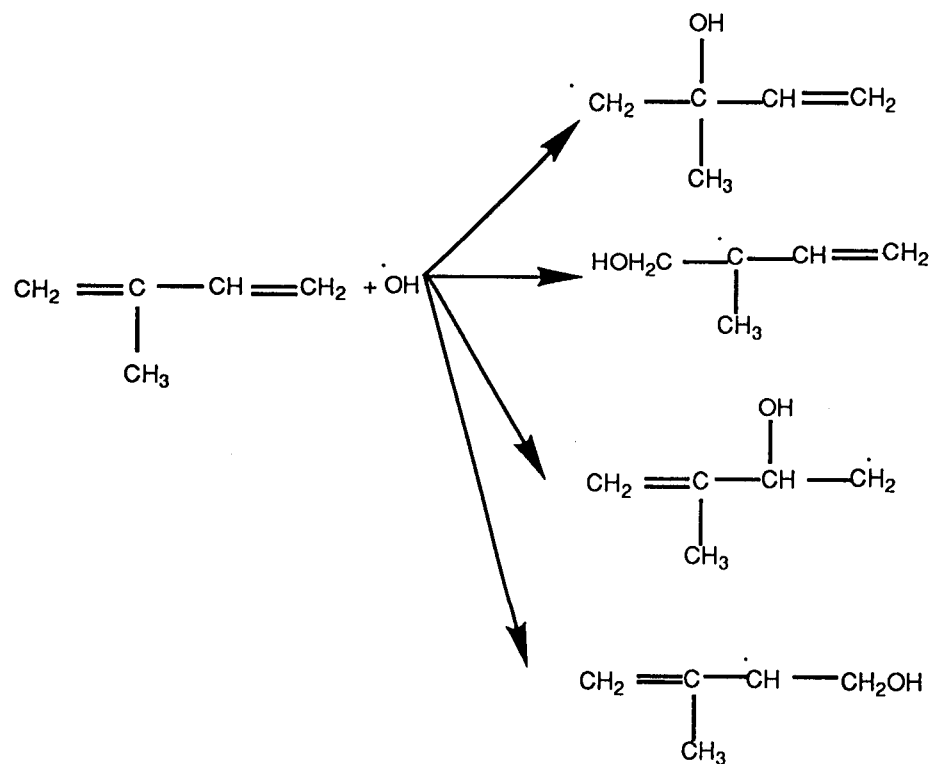
				ΔH_R° kcal.mol. ⁻¹	ΔS_R° cal.mol. ⁻¹ K ⁻¹	ΔG_R° kcal.mol. ⁻¹
				-30,75	-29,85	-21,85

tableau A1-4: Estimation des grandeurs thermodynamiques de la réaction
c-C₆H₁₀ + OH à 298 K avec les valeurs obtenues à l'aide
de THERM (2)



voie	ΔH_R° kcal.mol. ⁻¹	ΔS_R° cal.mol. ⁻¹ K ⁻¹	ΔG_R° kcal.mol. ⁻¹
(1)	-32,26	-33,24	-22,35
(2)	-30,23	-28,61	-21,70
(3)	-31,11	-29,17	-22,42
(4)	-29,28	-30,23	-20,27

tableau A1-5: Estimation des grandeurs thermodynamiques de la réaction
 $\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_8$ à 298 K avec les valeurs obtenues à l'aide de
 THERM (2)

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- G. Scacchi - THERGAS - Communication privée 1993
- (2)- E.D. Ritter
J.Chem.Inform. and Comp.Sciences 1991, vol.31, p400
"THERM: A Computer code for estimating thermodynamic properties
for species important to combustion and reaction modeling"
- (3)- S.E. Stein, J.M. Rukkers and R.L. Brown
The NIST Structures and Properties Database and Chemical
Kinetics Version 1.2 Sept. 1991
- (4)- J.B. Pedley, J. Rylance
"Computer Analysed Thermochemical Data"
University of Sussex - Brighton - 1977
- (5)- D.R. Stull, E.E. Westrum, G.C. Sinke
"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"
John Wiley New York 1969

ANNEXE 2

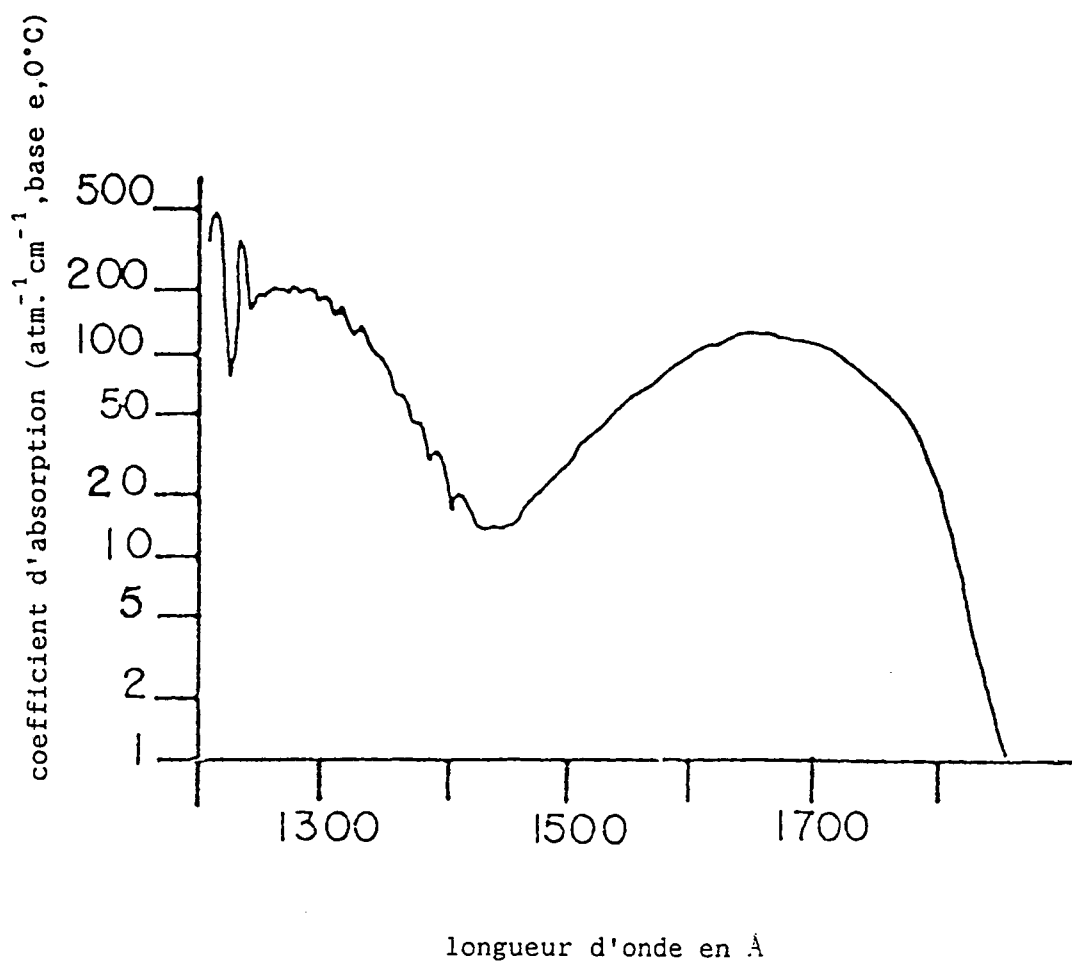


FIGURE 1: Spectre d'absorption de la vapeur d'eau de 1200 à 1900 Å

d'après H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", p202

Ed. Wiley Interscience 1978

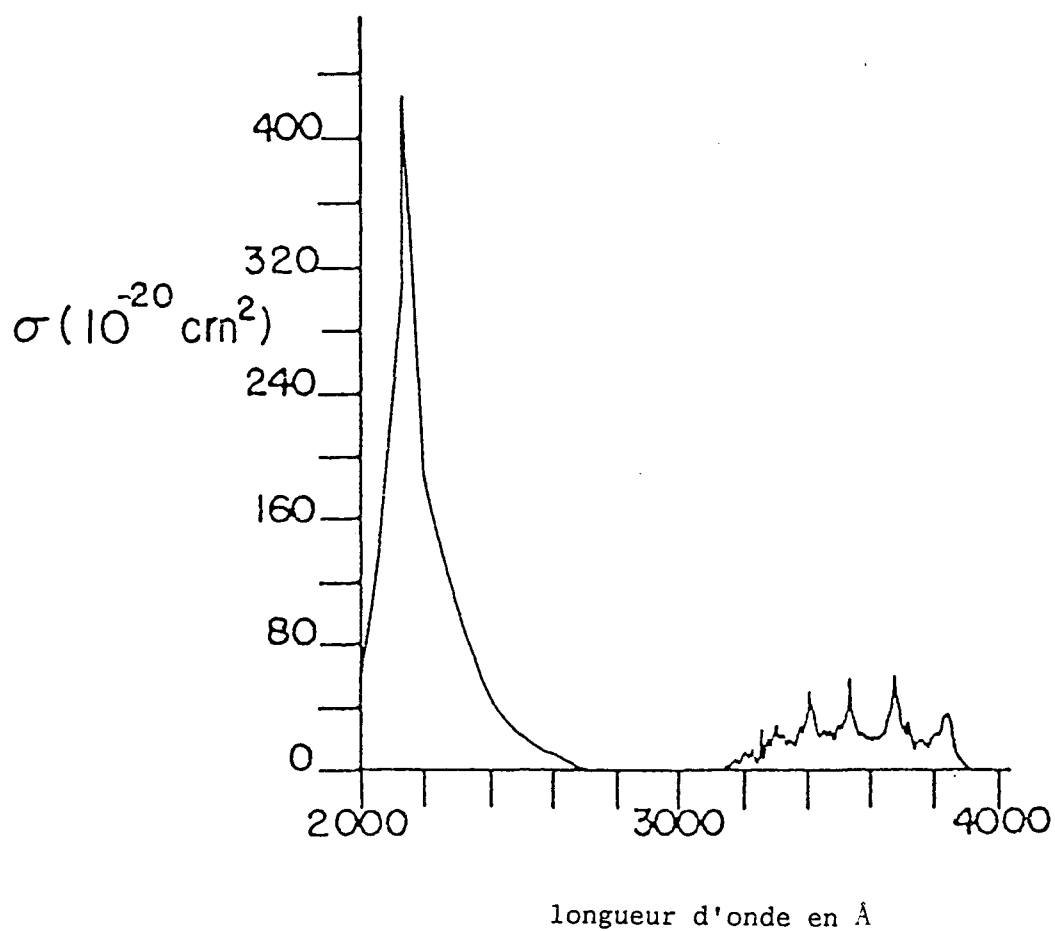


FIGURE 2: Spectre d'absorption de l'acide nitreux (HNO_2) de 2000 à 4000 $\text{\AA}$; la section d'absorption σ est en $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ moléc}^{-1}$, base e, à 298K
d'après H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", p286
Ed. Wiley Interscience 1978

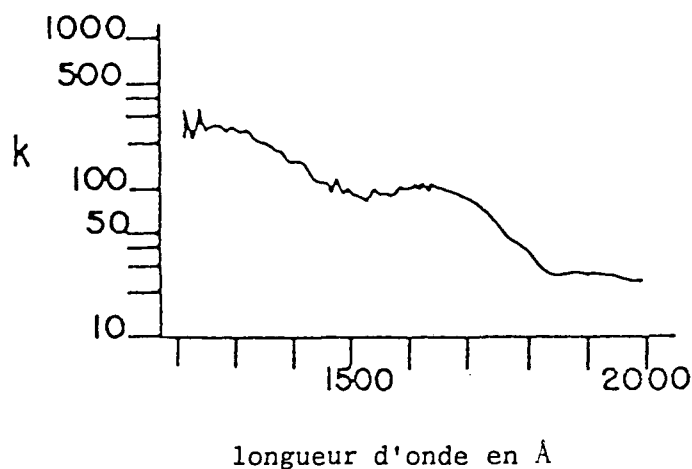
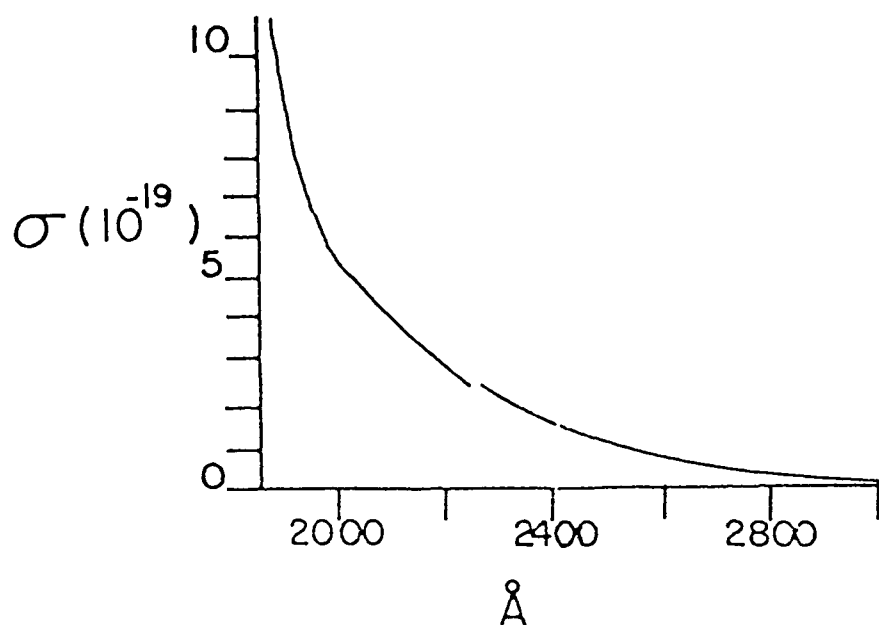


FIGURE 3: Spectres d'absorption du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

- de 2000 à 3000 Å, σ en $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ moléc.}^{-1}$, base e, 298K

- de 1200 à 2000 Å, k en $\text{atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, base e, 298K

d'après H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", p282
Ed. Wiley Interscience 1978

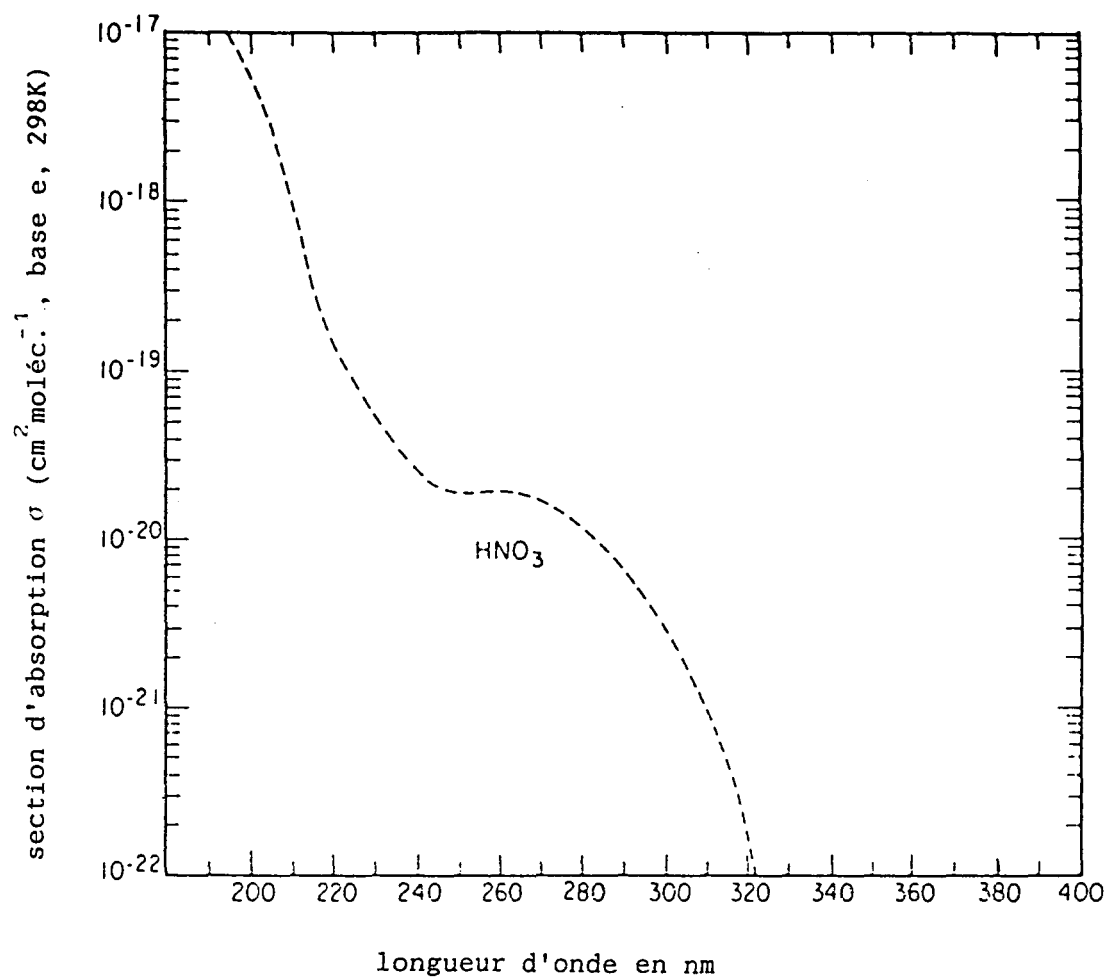


FIGURE 4: Spectre d'absorption de l'acide nitrique (HNO_3) de 180 à 400 nm

d'après H.S.Johnston, R.Graham Can.J.Chem.1974,vol.52,p1415

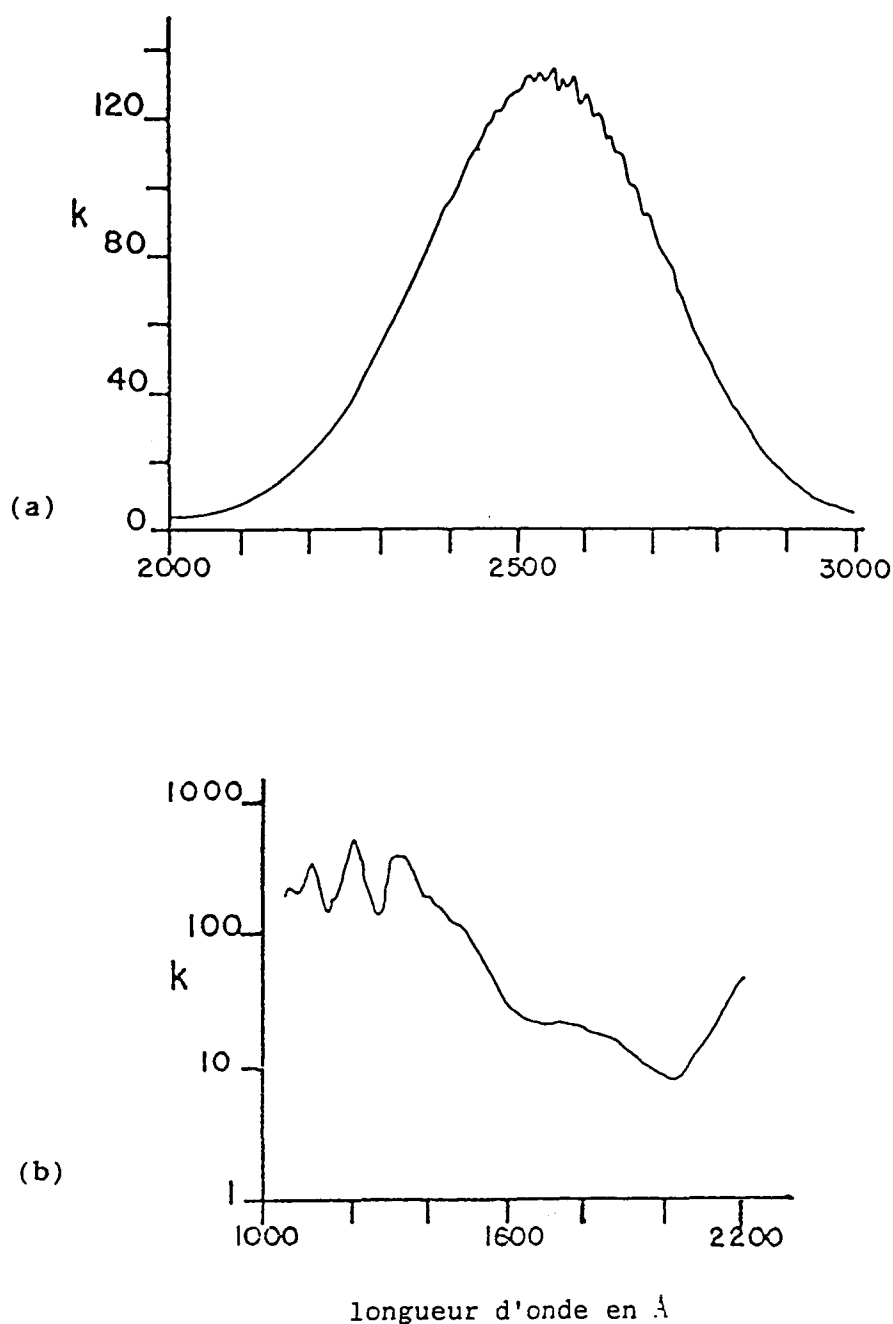


FIGURE 5: Spectre d'absorption de l'ozone (O_3) de 1000 à 3000 $\text{\AA}$

a) Bandes de Hartley - k en $\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 0°C , base 10

b) k en $\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 0°C , base e

d'après H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", p239

Ed. Wiley Interscience 1978

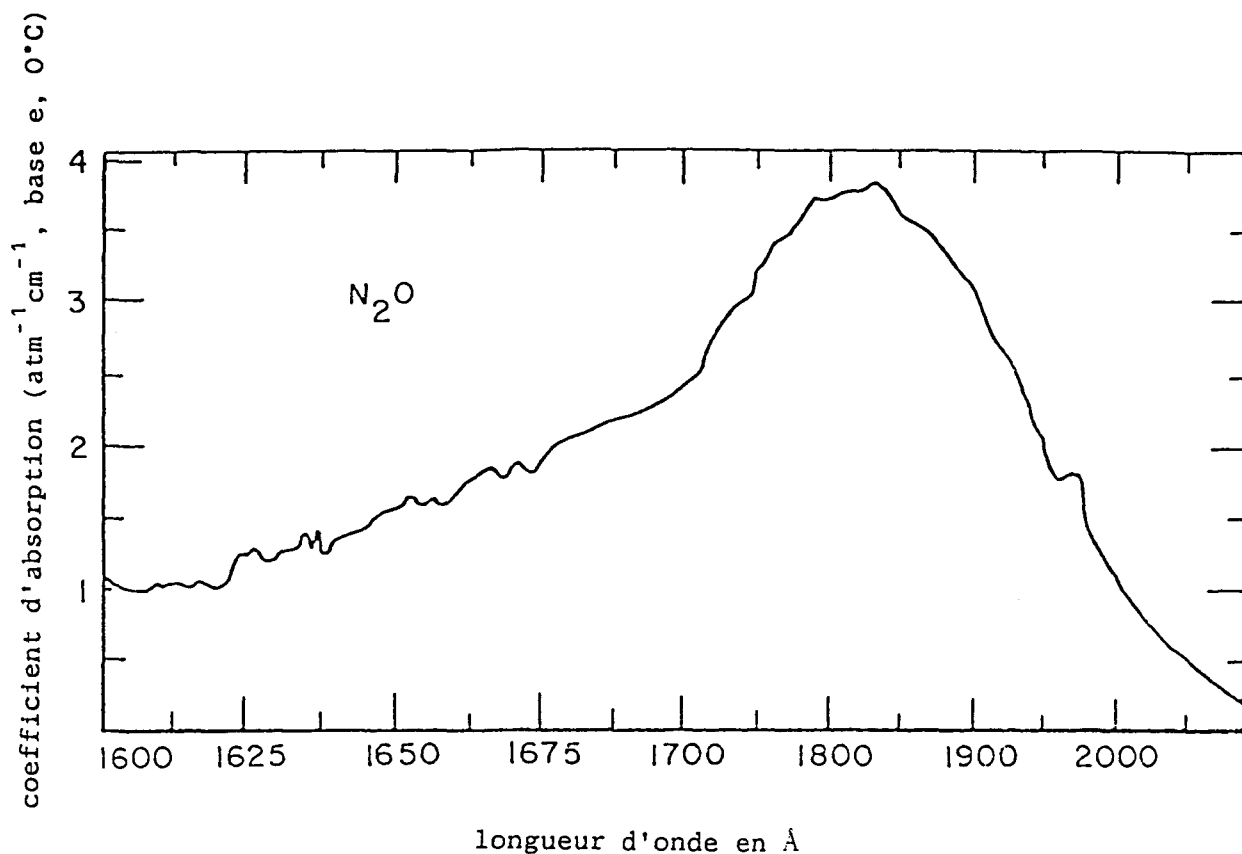


FIGURE 6: Spectre d'absorption de l'oxyde de diazote (N_2O) de 1600 à 2100 Å
d'après H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", p220
Ed. Wiley Interscience 1978

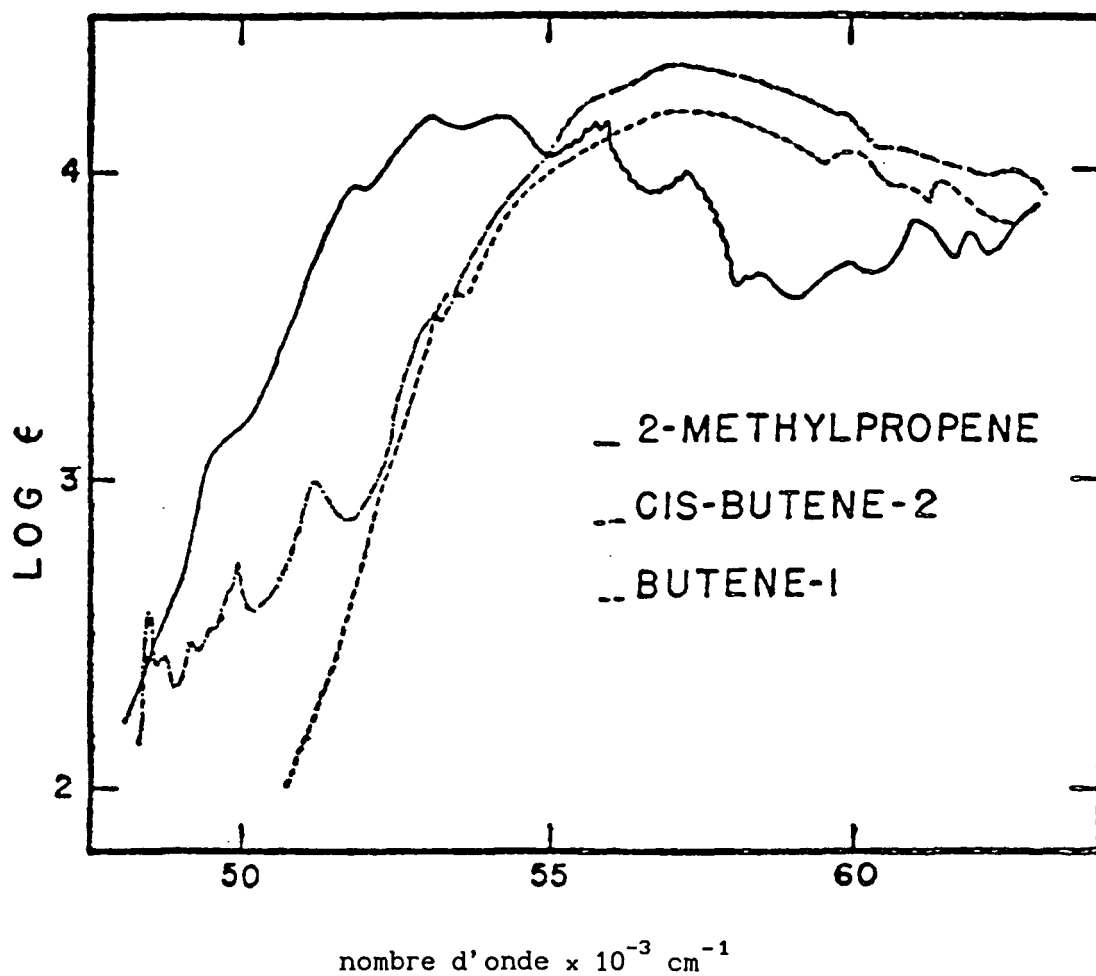


FIGURE 7: Spectres d'absorption d'isomères du butène

d'après J.T. Gary, L.W. Pickett -J.Chem.Phys. 1954, vol.22, p599

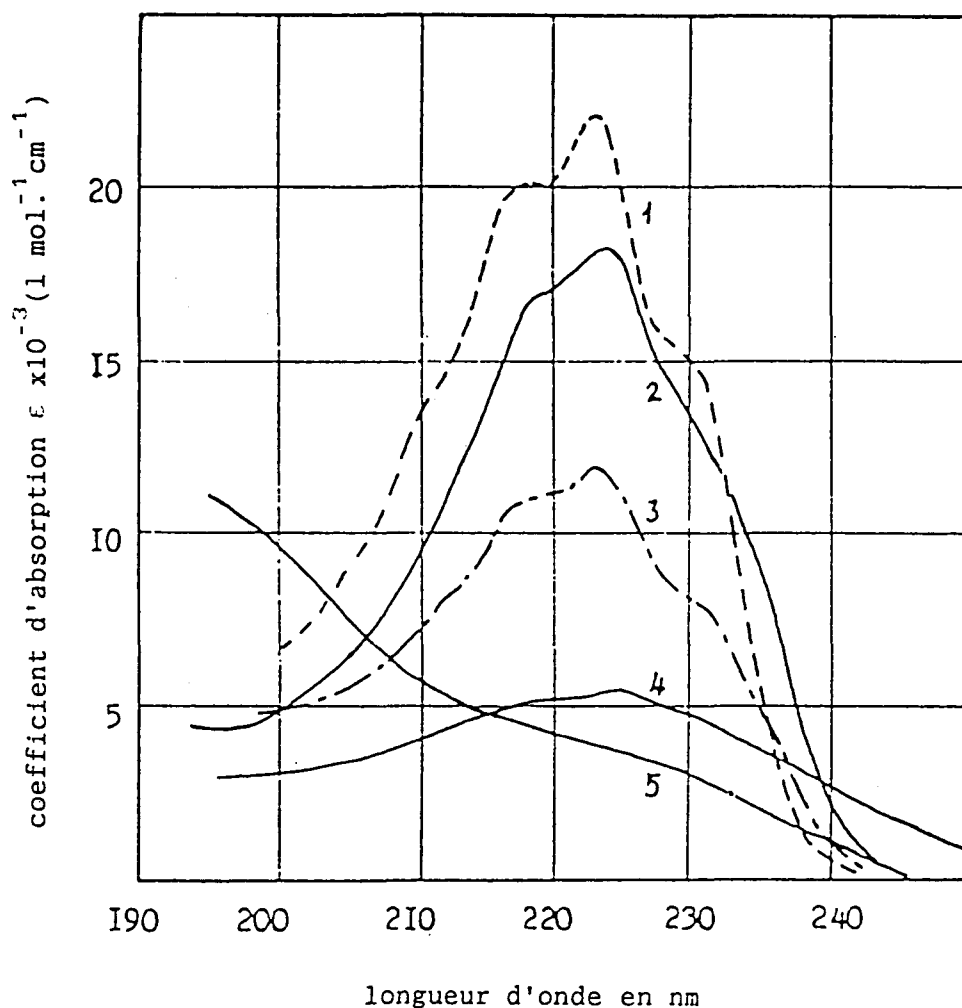


FIGURE 8: Spectres d'absorption d'une série de butadiènes substitués

- de 1700 à 2300 Å:
- 1 2-méthyl-1,3-butadiène
 - 2 2-n propyl-1,3-butadiène
 - 3 2-isopropyl-1,3-butadiène
 - 4 2-tertio butyl-1,3-butadiène
 - 5 2,3-di-isopropyl-1,3-butadiène

d'après A.F. Moskvine, M.M. Kousakov, L.I. Doctorov,

A.A. Lemiélianov - J.Appl.Spect. 1973, vol.19 n°1, p157

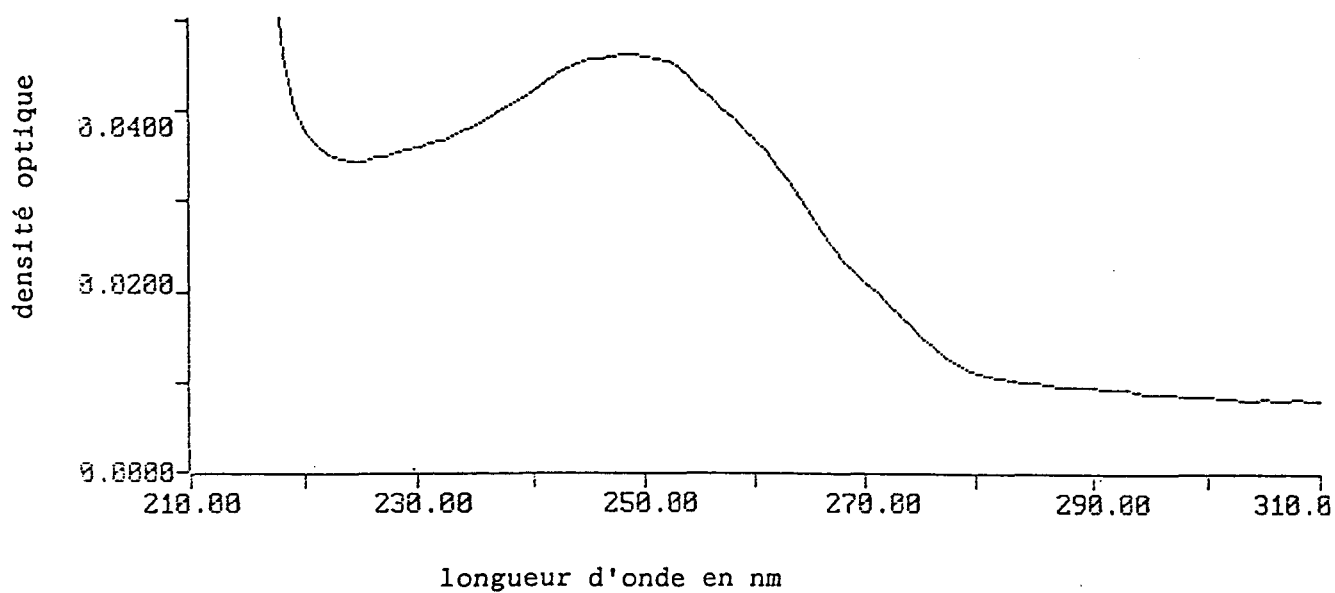


FIGURE 9: Spectre d'absorption du cyclohexène en phase vapeur de 220 à 310 nm

J-C. Merlin - Communication privée

