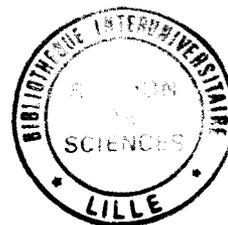


50376
1994
139



50376
1994
139

Numéro d'ordre : 1341

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par

ELMAIMOUNI Lahcen

**ETUDE CINETIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE LES RADICAUX BENZYLE
ET BENZYLPEROXYLE ET MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE
DES REACTIONS DES RADICAUX ETHOXY (AVEC O₂ ET NO) ET
HYDROXYLE (AVEC CH₃CFCl₂)**

soutenue le 21 juin 1994 devant la Commission d'Examen

- Président du Jury - J-P. Sawerysyn, Professeur à l' USTL, Lille.
- Rapporteurs - G. Le Bras - Directeur de recherche au CNRS, Orléans.
- M. Rossi - Directeur de recherche à l'EPFL, Lausanne.
- Membres - Y. Gershenzon, Professeur à l'Institut de Chimie Physique, Moscou.
- G. Moortgat, Directeur de Recherche au Max Planck Institute für
Chemie, Mayence (Allemagne).
- P. Devolder, Chargé de Recherche au CNRS, Lille.

A mon père
 ma mère
 mes frères et soeurs

A P. Devolder
témoignage de reconnaissance

*L'Homme est un apprenti, la
douleur est son maître et nul
ne se connaît tant qu'il n'a
pas souffert*

Alfred. De Musset

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (Unité de Recherche associée au CNRS n° 876) dirigé par Monsieur L.R. SOCHET, Directeur de Recherche au CNRS à qui j'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements pour son accueil et son soutien.

Je tiens à manifester ma sincère gratitude à Monsieur P. DEVOLDER, Chargé de Recherche au CNRS pour m'avoir initié à la recherche et d'avoir bien voulu m'encadrer continuellement avec une grande compétence scientifique. Ses qualités humaines et sa disponibilité ont grandement facilité ce travail. Il m'a entre autre montré que patience, et ténacité sont indispensables pour mener à bien une recherche expérimentale.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur J.P. SAWERYSYN, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui m'a fait l'honneur d'avoir examiné cette thèse. Ses conseils précieux tout au long de ce travail m'ont toujours été très utiles ; je le remercie pour avoir bien voulu présider le Jury.

Je tiens à montrer ma gratitude à Messieurs G. LE BRAS, Directeur de Recherche au CNRS et M. ROSSI, Directeur de Recherche à l'EPFL de Lausanne, qui ont accepté d'être rapporteurs, ainsi qu'à Messieurs Y. GERSHENZON, Professeur à l'Institut de Chimie Physique de Moscou et G. MOORTGAT, Directeur de Recherche au Max Planck Institute für Chemie de Mayence d'avoir bien voulu examiner ce mémoire.

Mon témoignage d'humble reconnaissance va à Messieurs A. ALLOUCHE, Chargé de Recherche au CNRS à Marseille et M. HNACH, Maître de Conférence à l'Université des Sciences de Meknes (Maroc), responsables du stage de mon DEA pour leur confiance et leurs recommandations auprès de mon responsable de thèse. Je n'oublie pas de remercier Monsieur A. GOUMRI pour son aide au début de ce travail ainsi que Mademoiselle C. BOURBON.

Je voudrais remercier vivement Messieurs B. MERIAUX et R. MINETTI, Maîtres de Conférences à Lille, ainsi que Monsieur J.F. PAUWELS et Mademoiselle C. FITSCHEN, Chargés de Recherche au CNRS pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues. Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire ayant collaboré aux travaux décrits ici et plus particulièrement à mes collègues chercheurs pour l'ambiance qui a régné et la sympathie qu'ils m'ont témoigné durant la réalisation de ce travail. J'exprime mes chaleureux et amicaux remerciements à Mesdemoiselles P. DESGROUX, Chargée de Recherche au CNRS, pour les conseils qu'elle m'a apportés ainsi que son expérience des lasers dont elle m'a fait profiter et V. BERTHE pour son aide au niveau du secrétariat, ainsi qu'à Messieurs 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 pour l'aide technique, L. SAINT-LEGER pour l'impression et B. BAILLEUL pour sa sympathie.

Je n'oublie pas d'évoquer les moments pleins d'émotion et de soutien que j'ai passés avec mes collègues et amis. Je pense à A. ABOULMOUHAJIR, A. TALHAOUI,

Remerciements

H. RAHMOUNE, Y et N HAMOUTOU, A. ANOUAR A. LACHRAI, et S. NADIR et surtout à Mademoiselle S. BOUCHAR pour son soutien moral dans les moments difficiles. J'exprime ma profonde reconnaissance à la famille ELFOUZARI et plus particulièrement à Madame MLIH Zahra pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi.

Enfin je ne saurais oublier mes parents, mes frères et sœurs qui ont porté beaucoup d'espoir et grande patience.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

p. 1

CHAPITRE I

Mesure cinétique en tube à écoulement rapide. Détection par fluorescence

I. Introduction	p. 3
II. Notions théoriques concernant l'écoulement en tube cylindrique	p. 4
<i>II.1. Nombres de Knudsen et de Reynolds</i>	p. 4
II.1.a Nombre de Knudsen Kn	p. 4
II.1.b. Nombre de Reynolds Re	p. 5
<i>II.2. Loi de Poiseuille et profil radial de la vitesse d'écoulement vitesse moyenne</i>	p. 6
II.2.a. Profil radial de la vitesse d'écoulement	p. 6
II.2.b. Existence et mesure du gradient axial de pression	p. 7
<i>II.3. Zone d'établissement du régime stationnaire</i>	p. 8
<i>II.4. Equation de continuité de l'écoulement en présence d'une réaction chimique</i>	p. 9
II.4.a. Compétition entre la réaction chimique et les réactions hétérogènes	p. 9
II.4.b. Influence de la diffusion sur la mesure de la constante de vitesse	p. 11
III. Principe du protocole expérimental	p. 13
<i>III.1 Principe général de mesure d'une constante de vitesse élémentaire</i>	p. 13
<i>III.2. Calcul des valeurs corrigées de pression et de vitesse</i>	p. 14

III.2.a. Approximation de l'écoulement-piston	p. 14
III.2.b. Pression corrigée P_C	p. 14
III.2.c. Vitesse corrigée v_C	p. 15
III.2.d. Principe de mesure des débits	p. 17
III.2.e. Calcul des concentrations des espèces stables	p. 17
<i>III.3. Procédure expérimentale standard</i>	p. 19
IV. Dispositif expérimental	p. 20
<i>IV.1 Tube à écoulement rapide</i>	p. 20
<i>IV.2. Alimentation en gaz et produits chimiques</i>	p. 20
V. Systèmes de détection par fluorescence	p. 21
<i>V.1.Système laser Yag 481C+TDL50</i>	p. 21
<i>V.2. Systèmes de détection en fluorescence induite par laser</i>	p. 23
V.2.a. Boxcar moyeneur (PAR 162/165)	p. 23
V.2.b. Oscilloscope : (Philips PM 3320)	p. 25
<i>V.3. Fluorescence de résonance</i>	p. 25
V.3.a. Principe	p. 25
V.3.b. Lampe de fluorescence de résonance	p. 25
V.3.c. Système de détection par comptage de photons	p. 25
Bibliographie du chapitre I.	p.26

CHAPITRE II

Etude de la réaction avec O_2 des radicaux benzyle et parafluorobenzyle dans la gamme de température (298 - 573K). Mise en évidence de l'équilibre.

I. Introduction	p. 27
II. Bibliographie	p. 30
II.A. Etude bibliographique : la réaction d'oxydation des hydrocarbures	
$R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^\bullet$ et l'équilibre $R^\bullet + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} RO_2^\bullet$	p. 30

II.A.1. Généralités sur le rôle des radicaux RO_2^\bullet	p. 30
II.A.2. Généralités sur la constante de vitesse k_1 et le mécanisme réactionnel, illustration avec la réaction $C_2H_5 + O_2 \rightarrow$ produits	p. 31
II.B. Observations directes de l'équilibre $R^\bullet + O_2 \leftrightarrow RO_2^\bullet$: étude bibliographique	p. 33
II.B.1. Cas où R^\bullet est un radical saturé	p. 34
II.B.2. Cas où R^\bullet est un radical conjugué	p. 34
II.C. Constante de vitesse à température ambiante de la réaction du radical de type benzyle avec l'oxygène : travaux antérieurs	p. 35
III. Conditions expérimentales de l'étude	p. 37
III.A. Génération du radical de type benzyle	p. 37
III.B. Identification du radical de type benzyle	p. 40
a) Absorption des radicaux benzyle et parafluorobenzyle dans le visible	p. 40
b) Durée de vie de fluorescence	p. 40
III.C. Conditions expérimentales particulières du réacteur à écoulement	p. 41
IV. Résultats cinétiques	p. 42
IV.A. Etude de la réaction $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} \text{Produits}$ de 298 à 373K avec R = benzyle et parafluorobenzyle	p. 42
IV.A.a. Résultats cinétiques	p. 42
IV.A.b. Conclusion	p. 43
IV.B. Etude de la réaction $R^\bullet + O_2 \leftrightarrow RO_2^\bullet$ entre 393 - 433K mise en évidence de l'équilibre	p. 49
IV.B.a. Mise en évidence de l'équilibre	p. 49
IV.B.b. Procédure suivie pour déterminer les constantes d'équilibre K_c et K_p	p. 51
IV.C. Etude de la réaction $R^\bullet + O_2 \rightarrow$ Produits à $T \geq 473K$	p. 58
V. Interprétation qualitative et tests de confirmation de l'équilibre	p. 59
V.A. Tests de confirmation des observations expérimentales	p. 59

<i>V.A.a. Test n° 1 : possibilité de régénération de R[•] par réaction chimique</i>	p. 60
<i>V.A.b. Test n° 2 : réaction du radical de type Byle avec d'autres réactants que O₂.</i>	p. 60
V.B. Rôle des autres réactions chimiques dans la détermination de K _p	p. 61
VI. Détermination et discussion de la thermochimie de l'équilibre Calcul de ΔH°₂₉₈ et ΔS°₂₉₈ dans le cas des deux radicaux benzyle et parafluorobenzyle	p. 62
<i>VI.1. Application de la première variante</i>	p. 65
<i>VI.2. Estimation à priori des enthalpies et entropies de réaction ; applications de la 2^{ème} variante</i>	p. 67
<i>VI.2.a. Estimation de l'enthalpie de réaction (exemple du radical benzyle)</i>	p. 67
<i>VI.2.b. Estimation de l'entropie de réaction (exemple du radical benzyle)</i>	p. 68
VII. Conclusion et discussion	p. 68
VIII. Bibliographie du chapitre II	p. 75
Abréviation :	radical <u>benzyle</u> C ₆ H ₅ CH ₂ : <u>Byle</u> . radical <u>parafluorobenzyle</u> C ₆ H ₄ FCH ₂ : <u>p-f-Byle</u> .

CHAPITRE.III

Mesure par fluorescence de résonance de la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec CH₃CFCl₂ dans la gamme de températures 298 - 423K.

I. Introduction	p. 80
I.1 Préambule	p. 80
I.2 Généralités: le mécanisme chimique du trou d'ozone	p. 80
I.3 Conséquences ; le potentiel de destruction d'ozone des substitués .	p. 82
II. Résultats expérimentaux	p. 86
<i>II.1. Conditions expérimentales</i>	p. 86

<i>II.1.a. Vérification de la linéarité et mesure de la sensibilité du dispositif expérimental</i>	p. 87
<i>II.1.b Vérification de la fiabilité du dispositif expérimental par mesure de la constante de vitesse d'une réaction de référence : la réaction OH + éthane → produits</i>	p. 88
<i>II.1.c.Pureté des produits utilisés</i>	p. 89
II.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction dans la gamme de température 295 et 393K	p. 91
III. Discussion et Conclusion	p. 97
III.1. Simulations du mécanisme réactionnel	p. 97
III. 2. Discussion	p. 98
III. 3. Impact atmosphérique	p. 99
III.4. Conclusion	p. 100
IV. Bibliographie. du chapitre III	p. 102

CHAPITRE.IV

Mesure par fluorescence induite par laser de la constante de vitesse de la réaction du radical éthoxy (C₂H₅O) avec l'oxygène et le monoxyde d'azote dans la gamme de température 298 - 393 K.

IV A. Introduction	p. 105
IV.B. Données bibliographiques concernant la réactivité des radicaux RO	p. 106
<i>IV.B.1. Constante de vitesse avec O₂</i>	p. 106
<i>IV.B.2. Constante de vitesse avec NO</i>	p. 108
<i>IV.B.3. Constante de vitesse avec NO₂</i>	p. 108
IV.C. Résultats expérimentaux	p. 112
IV.C.1. Conditions opératoires	p. 112
<i>a) Génération du radical éthoxy</i>	p. 112
<i>b) Caractérisation et Identification du radical</i>	p. 112

IV.C.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction C_2H_5O avec le monoxyde d'azote entre 298 K et 393K	p. 113
IV.C.3. Mesure de la constante de vitesse de la réaction C_2H_5O avec l'oxygène entre 295K et 393 K	p. 116
IV.D. Discussion et conclusion	p. 120
D.1. Réaction avec O_2	p. 120
D.1. Réaction avec NO	p. 120
D.1. Réaction avec NO_2	p. 122
IV.E. Bibliographie	p. 124

CONCLUSION GENERALE

p. 127

Annexe A : Calcul du coefficient de diffusion d'une espèce dans l'hélium

A.1. Cas d'un mélange pur	p. 129
A.2. Cas d'un mélange binaire	p. 130
Bibliographie	p. 134

Annexe B : Forme générale de la variation de la concentration d'un radical en présence d'un équilibre ; procédure adoptée pour déterminer la constante d'équilibre

B.1. Principe : équations de base	p. 135
B.2. Procédure suivie pour extraire les paramètres cinétiques	p. 137
Bibliographie	p. 141

Annexe C : Loi de Poiseuille et gradient axial de pression

C.1. Rappel de la loi de Poiseuille	p. 142
C.2. Mesure du gradient de pression pour l'hélium	p. 142
Bibliographie	p. 144

**Annexe D : Intervention de la désactivation par collision (inhibition)
dans les mesures cinétiques par fluorescence**

D.1. Principe du phénomène d'inhibition **p. 145**

D.2. Estimation de la constante d'inhibition du radical OH par
 CH_3CFCl_2 **p. 147**

Bibliographie **p. 149**

**Annexe E : Principe et étalonnage du dispositif de mesure des débits
par la méthode absolue**

E.1. Principe de l'étalonnage du volume étalon **p. 150**

E.2. Principe de la mesure des débits **p. 151**

TITRE :

ETUDE CINÉTIQUE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE LES RADICAUX BENZYLE ET BENZYLPEROXYLE ET MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE DES RÉACTIONS DES RADICAUX ÉTHOXY (AVEC O₂ ET NO) ET HYDROXYLE (AVEC CH₃CFCl₂).

RESUME : Dans cette thèse sont présentées des études cinétiques de réactions élémentaires d'intérêt atmosphérique ou combustionnel. Il s'agit de 3 études distinctes : d'abord l'étude cinétique de l'équilibre entre radicaux benzyle (C₇H₇) et benzylpéroxy, ensuite la réaction du radical OH avec le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (CH₃CFCl₂), enfin, la réaction du radical éthoxy (C₂H₅O) avec l'oxygène et le monoxyde d'azote.

Toutes les mesures cinétiques sont effectuées au moyen de la technique absolue du tube à écoulement rapide et décharge micro-ondes associée à une détection des espèces labiles soit par fluorescence induite par laser soit par fluorescence de résonance.

Pour la réaction du radical benzyle avec O₂, les mesures en fonction de la température entre 393 et 433K ont permis de mettre en évidence l'équilibre et d'en déterminer pour la première fois les paramètres thermochimiques. Pour les deux autres réactions, la constante de vitesse a été déterminée en fonction de la température entre 298 et 393K, ce qui a permis d'en déduire les expressions d'Arrhénius.

Nos résultats sont discutés et comparés avec les quelques autres mesures faisant appel à d'autres techniques expérimentales.

MOTS CLES

Réactions élémentaires
Tube à Ecoulement Rapide
Chimie atmosphérique
Constante de vitesse
Constante d'équilibre

Radicaux de type benzyle
Radical éthoxy
CH₃CFCl₂ (HCFC-141b)
Fluorescence Induite par Laser
Fluorescence de Résonance

TITLE :

KINETIC STUDY OF THE EQUILIBRIUM BETWEEN BENZYL AND BENZYLPEROXY RADICALS, AND RATE CONSTANT MEASUREMENTS OF THE REACTIONS OF THE ETHOXY RADICAL (WITH O₂ AND NO) AND OF THE HYDROXY RADICALS (CH₃CFCI₂).

SUMMARY : Kinetic studies of a few elementary reactions relevant to atmospheric and combustion chemistry are presented. Three distinct investigations have been carried out :

- (i) Kinetics of the equilibrium between benzyl (C₇H₇) and benzylperoxy radicals.
- (ii) Rate constant of the reaction of OH radicals with the 1,1-dichloro-1-fluoroethane (CH₃CFCI₂).
- (iii) Rate constant of the reaction of ethoxy (CH₃CH₂O) radicals with O₂ and NO.

All these measurements were performed by the absolute technique of the discharge flow tube coupled either with Laser Induced Fluorescence or Resonance Fluorescence for monitoring labile species.

For the first time, the equilibrated reaction of benzyl radical with O₂ has been observed over the temperature range comprised between 393 and 433K and the corresponding thermochemical data determined.

The temperature dependance of the rate coefficients for the reactions (ii) and (iii) have been determined between 298 and 393K and the corresponding Arrhenius expressions deduced.

The results of this study have been discussed and compared with the few other published results obtained by different techniques.

KEY WORDS :

**Elementary Reaction
Fast Flow Tube
Atmospheric Chemistry
Rate Constant
Equilibrium Constant**

**Benzyl type radicals
Ethoxy radical
CH₃CFCI₂ (HCFC-141b)
Laser Induced Fluorescence
Resonance Fluorescence**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Dans le domaine de la cinétique chimique, la mesure de constantes de vitesse de réactions élémentaires a indiscutablement connu une impulsion en raison, nous semble-t-il, de la conjonction de plusieurs facteurs :

Dans le domaine de l'environnement, la chimie atmosphérique, au sein de laquelle la cinétique joue un rôle pivot, a fait l'objet d'un intérêt croissant dans les dernières décennies ; les raisons objectives en sont largement connues ; rappelons-en les quelques manifestations les plus connues :

- on a observé une diminution récurrente de la couche d'ozone antarctique, dont les émissions anthropogéniques sont la cause directe.

- on peut s'attendre à un réchauffement global de la biosphère, en liaison avec l'augmentation inexorable des espèces à effet de serre.

Dans le domaine des processus de combustion, le souci de tendre vers le moteur "propre" et "économe" suppose une compréhension intime et exhaustive du mécanisme chimique de la combustion dans le moteur à combustion interne ; ceci implique en particulier la connaissance d'un grand nombre de constantes de vitesse dans de larges domaines de température et de pression.

Comme pour la chimie atmosphérique, le recours croissant aux modélisations numériques pour simuler les processus de combustion bute sur l'écueil d'une méconnaissance de nombreuses constantes de vitesse.

Enfin, bien que les théories "a priori" de prévision des constantes de vitesse acquièrent de plus en plus un caractère prédictif, la confrontation avec l'expérience restera probablement encore longtemps incontournable.

Toutes ces raisons expliquent "l'inflation" des mesures de constantes de vitesse, phénomène en partie facilité par l'avènement de techniques nouvelles en particulier associées aux lasers.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique "réactions élémentaires" du laboratoire de cinétique et chimie de la combustion.

Le premier chapitre décrit la technique expérimentale utilisée pour la réalisation de ce travail : à savoir celle du Tube à Écoulement Rapide couplée à une détection soit par Fluorescence de Résonance soit par Fluorescence Induite par Laser.

Le deuxième est consacré à l'étude cinétique de la réaction avec l'oxygène des radicaux benzyle et parafluorobenzyle dans la gamme de température de 298 - 573K et à la mise en évidence de l'équilibre entre le benzyle (p-f-benzyle) et

benzylpéroxyle (p-f-benzylpéroxyle). Comme la possibilité d'observation de cet équilibre était prévue par la théorie, nous en avons recherché les conditions expérimentales propres à permettre la mesure des constantes de vitesse des réactions élémentaires directe et inverse. L'étude parallèle avec le radical parafluorobenzyle a été entreprise aux fins de contrôle et de confirmation.

Le troisième chapitre du travail concerne la mesure de la constante de vitesse du radical OH avec l'un des substitués des fréons : la molécule 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (CH_3CFCl_2).

La dernière partie s'inscrit dans le cadre de nos études concernant les radicaux alcoxy (du type $\text{R-CH}_2\text{O}^\bullet$) ; dans une première étape, nous avons mesuré les constantes de vitesse avec O_2 et NO du radical éthoxy $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ entre 298 et 393K.

Le mémoire est complété par cinq annexes. La première décrit le principe de la méthode adoptée pour calculer les coefficients de diffusion d'une espèce dans l'hélium. La deuxième expose la procédure suivie pour déterminer la constante d'équilibre. La loi de poiseuille et le gradient axial de pression sont traités dans la troisième annexe. La quatrième illustre l'intervention du phénomène d'inhibition par collision dans les mesures cinétiques par fluorescence et la dernière décrit le principe de notre mesure des débits des réactifs par une méthode absolue.

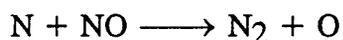
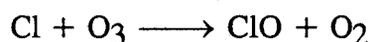
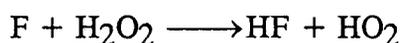
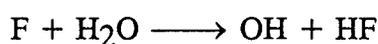
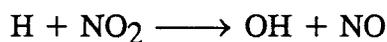
CHAPITRE.I

**Mesure cinétique en tube à écoulement rapide. Détection
par fluorescence.**

I. Introduction.

Dans les dernières décennies, on a assisté à une augmentation considérable de la connaissance concernant les systèmes réactionnels évoluant en phase gazeuse ; par exemple, une place de tout premier plan (en termes de travaux scientifiques ou d'intérêt journalistique) a été dévolue à l'étude spatio-temporelle de l'immense réacteur photochimique que constitue notre atmosphère ; la cinétique des réactions chimiques ayant lieu au sein de notre atmosphère (de la troposphère et de la stratosphère) aux températures ambiante et subambiante a donc été puissamment stimulée ; par ailleurs, la compréhension des mécanismes de formation des polluants lors des phénomènes de combustion à température élevée a également nécessité la connaissance d'un nombre toujours plus grand de constantes de vitesse dans de larges gammes de température.

La technique dite du Tube à Ecoulement Rapide (l'acronyme TER sera utilisé pour la désigner) et décharge micro-ondes constitue, à côté de la technique dite de photolyse par éclair, l'une des deux sources majeures de telles données cinétiques [Kaufman, 1961 ; Howard, 1979 ; Keyser, 1984]. Cette technique a permis la mesure absolue d'un grand nombre de constantes de vitesse pour une large palette de réactions bimoléculaires du type (radical (ou atome) + molécule stable) ou (radical + radical) dans le domaine compris entre 10^{-16} et 10^{-10} $\text{cm}^3\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$, la limite supérieure d'environ quelques 10^{-10} $\text{cm}^3\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$ correspondant à la fréquence de collisions. Ces atomes (O, H, Cl, F, etc...) sont souvent produits par dissociation de la molécule à l'aide d'une décharge micro-ondes, la molécule étant fortement diluée dans un gaz inerte (He ou Ar)). A partir de ces atomes, des réactions rapides de transfert du type (atome + molécule \rightarrow radical) peuvent être utilisées pour générer ensuite divers radicaux (OH, ClO, HO₂ etc...) au sein du tube à écoulement rapide ; par exemple :



La gamme des températures accessibles par la technique du TER s'étend grosso modo de 200 à 700K à cause de l'augmentation importante des réactions hétérogènes non quantifiables aux très hautes ou basses températures. En outre, l'inconvénient majeur de cette technique reste le domaine très réduit de pressions utilisables, environ de 0,5 à 10 Torr, (1 Torr = 133 Pa) qui tient à la conjonction de plusieurs facteurs parmi lesquels :

i) La nécessité d'obtenir un écoulement visqueux et laminaire afin d'extraire les paramètres cinétiques d'une manière simple et directe (voir § III).

ii) La difficulté d'obtenir un bon rendement de la décharge en termes de production de radicaux aux pressions élevées.

II. Notions théoriques concernant l'écoulement en tube cylindrique.

II.1. Nombres de Knudsen et de Reynolds.

Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement les concepts fondamentaux de l'écoulement gazeux en tube cylindrique ainsi que leur application à nos conditions opératoires particulières. Selon la vitesse d'écoulement linéaire du gaz et le rayon du tube utilisé, l'écoulement gazeux s'effectue soit en régime visqueux ou moléculaire, soit en régime laminaire ou turbulent. Avant de définir ces divers types d'écoulement, introduisons 2 nombres sans dimension : le nombre de Knudsen Kn et le nombre de Reynolds Re .

II.1.a. Nombre de Knudsen Kn

Il s'exprime comme suit :

$$Kn = \frac{\lambda}{2 \times R} \quad (I.1)$$

R = rayon du tube (en cm)

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

λ peut être exprimé pour une espèce donnée par l'expression suivante [Melville, 1964]:

$$\lambda = \frac{k_B \times T}{\sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2 \times P} \quad (I.2)$$

k_B : constante de Boltzman = $1,0347 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Torr molec}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : température régnant dans le TER (en Kelvin)

P : pression (en Torr)

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

ce qui donne, en tenant compte de la valeur de k_B :

$$\lambda = 2,331 \cdot 10^{-20} \frac{T}{P \cdot \sigma^2} \quad (I.3)$$

Appliquée à l'hélium, qui a toujours été notre gaz vecteur dans ce travail, ($\sigma_{He} = 2,576 \times 10^{-8} \text{ cm}$), l'expression (I.3) devient alors, à $T = 298\text{K}$:

$$\lambda = \frac{1,047 \cdot 10^{-2}}{P} \quad (\text{cm}) \quad (I.4)$$

Deux cas distincts peuvent se présenter suivant la valeur de Kn :

a) Si $Kn \leq 10^{-2}$ [Ouziaux, 1982] l'écoulement est dit **visqueux** ; il est caractérisé par le fait que le libre parcours moyen des particules qui le constituent est petit devant la dimension transversale du tube.

b) A l'inverse , pour des valeurs du libre parcours moyen telles que $Kn \geq 1$, le gaz connaît un écoulement dit **moléculaire** ; ceci correspond à des pressions inférieures à $5,2 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Entre ces deux valeurs du nombre de Knudsen (10^{-2} et 1) s'établit un **régime intermédiaire** d'écoulement dépendant des deux précédents (moléculaire et visqueux).

Avec notre dispositif expérimental, pour un diamètre du TER voisin de 2 cm et des pressions variant de 0,71 à 4 Torr , on obtient alors :

$$1,301 \cdot 10^{-3} \leq \lambda \leq 5,230 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Soit

$$0,65 \cdot 10^{-3} \leq Kn \leq 2,6 \cdot 10^{-3}. \quad (I.5)$$

Ce qui confirme le caractère visqueux de l'écoulement dans notre TER.

II.1.b. Nombre de Reynolds Re.

Un écoulement turbulent présente un caractère instationnaire, les molécules (ou particules) voisines n'ayant pas des trajectoires parallèles ; les particules prennent un mouvement désordonné et finissent, grâce à la viscosité et après un trajet plus ou moins long, par dissiper en chaleur l'énergie cinétique correspondant aux composantes de leur vitesse perpendiculaires à la vitesse moyenne d'écoulement [*B5,IV, Techniques de l'Ingénieur*].

Au contraire, dans un écoulement laminaire, les particules fluides voisines progressent avec des vecteurs vitesse parallèles ; dans un tel écoulement on peut découper, par la pensée, des filets entre lesquels il n'y a pas d'échange de fluide. Du fait de la viscosité du gaz, chaque filet tend à freiner ceux des filets voisins qui sont plus rapides, les forces de frottement développées étant proportionnelles au coefficient de viscosité et au gradient de vitesse [*B5,IV, Techniques de l'Ingénieur*]. Pour déterminer la frontière entre ces deux types d'écoulements, un nombre sans dimension appelé nombre de Reynolds Re est défini par la relation ci-dessous (I.6) que l'on compare à une constante expérimentale, le nombre de Reynolds critique noté Rec. Par définition du nombre de Reynolds, on a :

$$Re = \frac{\text{quantité. d'accélération}}{\text{forces. de viscosité}}$$

On peut montrer que Re vaut aussi :

$$Re = \frac{2R \times \rho}{\mu} \times v \quad (I.6)$$

ρ : masse volumique du fluide (g cm^{-3}).

R : rayon du tube (cm).

μ : viscosité cinématique du fluide ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$).

v : vitesse moyenne de l'écoulement (cm s^{-1}).

Reynolds a adopté $Re = 2000$ comme valeur critique au-delà de laquelle l'écoulement devient turbulent. Autrement dit :

Si $Re < Rec$: le régime est laminaire

Si $Re \geq Rec$: le régime est turbulent.

Dans notre cas d'un courant d'hélium s'écoulant à une vitesse moyenne de 3500 cm s^{-1} sous une pression de 1 Torr, on a $\rho_{\text{He}} = 2,16 \cdot 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{He}} = 1,966 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Melville, 1964], ce qui donne pour un tube de 1 cm de rayon :

$$Re = 7,69 \quad (I.7)$$

Notre TER est donc bien le siège d'un écoulement du type **visqueux laminaire**. Qui plus est, l'écoulement est en régime stationnaire c'est-à-dire caractérisé par la nullité de la dérivée partielle par rapport au temps de toutes les variables (pression, vitesse, etc..) définies en un point fixe du TER.

II.2. Loi de Poiseuille et profil radial de la vitesse d'écoulement ; vitesse moyenne d'écoulement.

II.2.a. Profil radial de la vitesse d'écoulement.

On démontre (voir annexe C) que pour un problème de symétrie cylindrique, la composante axiale de la vitesse radiale en un point s'exprime par :

$$v(r) = 2v_{\text{moy}} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (I.8)$$

r : paramètre radial.

R : rayon du tube.

v_{moy} : vitesse moyenne d'écoulement ; $v_{\text{moy}} = \int_0^R v(r) 2\pi r dr = \frac{Q}{S} = \frac{1}{8\mu} \frac{\Delta P}{\Delta z} R^2$

où Q représente le débit volumique total et S la section du tube.

$\frac{\Delta P}{\Delta z}$ est le gradient axial de pression.

L'équation (I.8) montre que la vitesse radiale d'un écoulement visqueux et laminaire présente un profil parabolique en fonction du rayon du tube ; Elle est maximale au centre du TER ($r = 0$) et nulle à la paroi ($R = r$).

II.2.b. Existence et mesure du gradient axial de pression.

Sous sa forme simple rappelée dans l'annexe C, la loi de Poiseuille exprime le gradient de pression axial lors d'un écoulement dans un tube (la pression décroît dans le sens de l'écoulement). Si les dimensions transversales sont nettement inférieures à la longueur du tube, en première approximation, ce gradient est constant ; d'après Howard [Howard, 1979], il s'exprime numériquement par la formule ci-dessous, où v_{moy} désigne la vitesse "moyenne" d'écoulement et μ la viscosité cinématique :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\mu \times v_{\text{moy}}}{R^2} \quad (\text{Torr / cm}) \quad (\text{I.9})$$

Appliquée à l'hélium ($\mu = 1,966 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $T = 298\text{K}$) avec $R = 1 \text{ cm}$, l'équation (I.9) permet de calculer un coefficient de gradient théorique $\phi_{\text{th}} = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ tel que:

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \phi_{\text{th}} \times v_{\text{moy}} \quad (\text{Torr} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (\text{I.10})$$

Dans nos conditions expérimentales, ce gradient de pression n'est aucunement négligeable puisqu'il peut se traduire par une variation de pression d'environ 10% sur une distance de 50 cm au sein de notre TER. Ceci peut induire une incertitude de même ordre de grandeur sur la constante de vitesse mesurée, ce qui explique que nous ayons directement mesuré ce gradient de pression (voir annexe C).

Par commodité, nous avons choisi d'exprimer ce gradient (mesuré expérimentalement) en fonction de la vitesse d'écoulement v_0 (calculée) au niveau de la cellule de fluorescence, c-à-d en fin de TER, selon la formule suivante :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \phi_{\text{exp}} \times v_0 \quad (\text{Torr} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (\text{I.11})$$

Une série de mesures a permis de trouver la valeur moyenne suivante :

$$\phi_{\text{exp}} = (0,90 \pm 0,03) \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$$

l'incertitude affectée à la valeur moyenne représente seulement l'écart-type des diverses mesures.

Notre valeur $\phi_{\text{exp}} = (0,90 \pm 0,03) \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ est inférieure du quart à celle calculée à partir de l'expression théorique de la loi de Poiseuille, laquelle est égale à $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$; ce désaccord est qualitativement expliqué dans l'annexe C.

Insistons toutefois sur le fait que c'est notre valeur ϕ_{exp} qui permet de déduire la pression qui règne effectivement en tout point du TER.

II.3. Zone d'établissement du régime stationnaire.

En pratique, le profil parabolique "parfait" du champ de vitesses (équation I.8) ne s'établit au sein du TER (ou après toute perturbation) qu'au bout d'une certaine distance appelée distance d'entrée l_e . Il est possible d'estimer la valeur de cette distance à partir de la formule suivante [Langhaar, 1942]:

$$l_e = 0,115 \times R \cdot Re \quad (\text{cm}) \quad (\text{I.12})$$

R : rayon du tube (cm)

Re : nombre de Reynolds

L'ordre de grandeur de l_e est de **0,9 cm** dans nos conditions expérimentales habituelles.

En tube à écoulement rapide, le réactant moléculaire est souvent introduit pur par l'intermédiaire d'un injecteur central. Il faut donc un certain temps pour qu'après injection, celui-ci se mélange et se dilue d'une façon homogène avec l'hélium qui contient l'espèce labile. L'obtention de cette homogénéité dépend du coefficient de diffusion binaire du réactant i dans d'hélium (D_{i-He}) à la pression considérée. Taylor [Taylor, 1953] propose une formule pour estimer ce temps "temps de mélange" (noté $t_{\text{mél}}$) nécessaire pour obtenir par diffusion radiale un mélange homogène dans toute la section droite du TER :

$$t_{\text{mél}} = \frac{R^2}{5 \times D_{i-He}} \quad (\text{s}) \quad (\text{I.13})$$

D_{i-He} : coefficient de diffusion binaire du réactant i dans He ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Dans ce travail, les divers réactants utilisés ont été les suivants : O_2 , NO , NO_2 , C_2H_6 ou CH_3CFCl_2 . Puisque les coefficients de diffusion des quatre premiers réactants sont très supérieurs à celui du dernier, ils induiront des temps de mélange plus courts. Pour en avoir une limite supérieure, nous avons calculé $t_{\text{mél}}$ dans le cas le plus défavorable de CH_3CFCl_2 . On a trouvé :

$$t_{\text{mél}} \approx 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (\text{I.14})$$

Le coefficient de diffusion $D_{\text{CH}_3\text{CFCl}_2-He}$ utilisé a été calculé selon la méthode décrite dans l'annexe A ; à $T = 298\text{K}$ et $P_{\text{mes}} = 1 \text{ Torr}$, la valeur calculée de $D_{\text{CH}_3\text{CFCl}_2-He}$ vaut $275 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Cette valeur du temps de mélange suggère donc que les études cinétiques ne peuvent être envisagées que pour des temps de réaction supérieurs à 0,7 ms, ce qui ne pose aucun problème pratique.

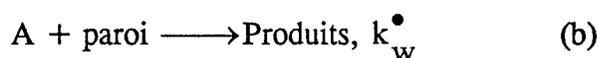
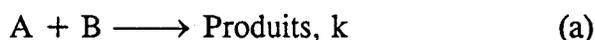
II.4. Equation de continuité de l'écoulement en présence d'une réaction chimique.

Le traitement des données expérimentales dans le cadre de l'approximation de l'écoulement-piston (défini ultérieurement § IV.2.a : Approximation de l'écoulement -piston) suppose que toutes les particules ont le même temps de séjour dans le TER. Or, deux phénomènes importants tendent à contrecarrer cette approximation : d'une part la diffusion axiale et radiale de l'espèce labile et d'autre part sa recombinaison hétérogène sur les surfaces rencontrées. L'intervention de chacun de ces deux processus affecte la constante de vitesse déterminée expérimentalement d'un terme correctif que de nombreux auteurs ont cherché à définir [Taylor, 1954 ; Howard, 1979 ; Keyser, 1984].

Nous allons donc développer brièvement l'influence de ces deux facteurs sur la valeur de la constante de vitesse mesurée.

II.4.a. Compétition entre la réaction chimique homogène et les réactions hétérogènes.

Soit le système chimique comprenant un réactif A qui réagit avec un réactant B tout au long de l'écoulement dans le TER : A représente une espèce labile qui peut être un atome ou un radical polyatomique et B une molécule stable (par exemple NO, C₂H₆, O₂, etc, ...). Cette réaction est régie par une constante de vitesse homogène k. Si on opère avec une concentration initiale [B]₀ largement excédentaire devant la concentration initiale [A]₀, il y a dégénérescence d'ordre par rapport à B. Dans ces conditions, la consommation de A résulte donc à la fois de sa réaction chimique avec B et de sa recombinaison à la paroi du tube , avec une constante de vitesse k_w^\bullet (s⁻¹) (le w est celui de "wall" dans la notation anglo-saxonne consacrée).



Afin de varier les conditions expérimentales , nous avons utilisé deux versions complémentaires de la technique de TER : la version avec injecteur simple ou celle avec injecteur double, qui diffèrent légèrement au niveau du traitement des données expérimentales. Envisageons successivement ces 2 versions.

Dans les deux cas, la décharge micro-ondes est placée dans une canalisation latérale en amont du TER ; l'extrémité de l'injecteur (par laquelle le réactant est débité) se trouve à la distance z du point de mesure (détection).

a) Système avec simple injecteur (fig I.1).

Dans cette variante, l'espèce labile A est formée en un point fixe en amont du réacteur. Ultérieurement, le réactant B est introduit par un injecteur central unique ; les radicaux formés en amont du réacteur se recombinaient à la fois sur la paroi interne du tube (longueur fixe l) avec une constante de vitesse

notée $k_{w,t}^\bullet$ (t pour tube) et sur celle de l'injecteur central (longueur variable $l - z$) avec la constante notée $k_{w,i}^\bullet$ (i pour injecteur). En outre, en aval du point d'injection, s'y ajoute la réaction chimique avec le réactant sur une longueur z . Soit $K = k[B]_0$ la constante de pseudo-premier-ordre correspondante. Il est facile de vérifier que ceci conduit à une variation de la concentration en radicaux A au bout du tube qui s'exprime par la relation suivante :

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -(K - k_{w,i}^\bullet) \frac{z}{v} - \frac{l}{v} (k_{w,i}^\bullet + k_{w,t}^\bullet) \quad (\text{I.15})$$

Expérimentalement, on constate bien qu'en absence de réactant B, il y a augmentation de $[A]$ lorsque la distance z de réaction augmente. Dans un tube cylindrique le terme k_w^\bullet de recombinaison hétérogène (c'est à dire sur la paroi) est défini par l'expression suivante [Langhaar, 1942 ; Melville, 1964 ; Keyser, 1984] :

$$k_w^\bullet = \frac{\gamma \cdot \omega \cdot S}{4V} = \frac{\gamma \cdot \omega}{2R} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{I.16})$$

γ : fraction de collision efficace en radicaux A avec la paroi (γ dépend de l'état de la surface du tube).

ω : vitesse moyenne de l'espèce labile A

S et V représentent respectivement la surface et le volume du tube par unité de longueur, ($S/V = 2/R$ dans ce cas)

En pratique, la formule (I.15) ci dessus sert de base à la détermination de la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k .

b) Système avec double injecteur .

Dans ce cas, un système de deux injecteurs solidaires et coaxiaux avec le réacteur permet l'introduction successive d'un précurseur de A et du réactant B. A est donc formé en un point variable du TER. En aval du point d'introduction du précurseur de A, il y a formation très rapide (quelques cm) de radicaux A, grâce à des réactions de transfert telles que celles présentées dans l'introduction de ce chapitre (I.Introduction). Il y a ensuite, 3 à 6 cm plus en aval, introduction de l'espèce B en large excès par rapport à A. Outre la réaction homogène, les espèces labiles disparaissent cette fois par recombinaison hétérogène uniquement à la paroi interne du tube avec une constante de recombinaison k_w^\bullet . Si on admet que la concentration initiale de A : $[A]_0$ ne dépend pas de la position de l'injecteur, on peut montrer que l'évolution de $[A]$ depuis sa formation jusqu'à la cellule de fluorescence vaut :

$$\text{Ln}[A] = \text{Ln}[A]_0 - (k_w^\bullet + K) \frac{z}{v} \quad (\text{I.17})$$

Un exemple de schéma de cette version à injecteur double est représenté sur la figure.II.2 (chapitre II).

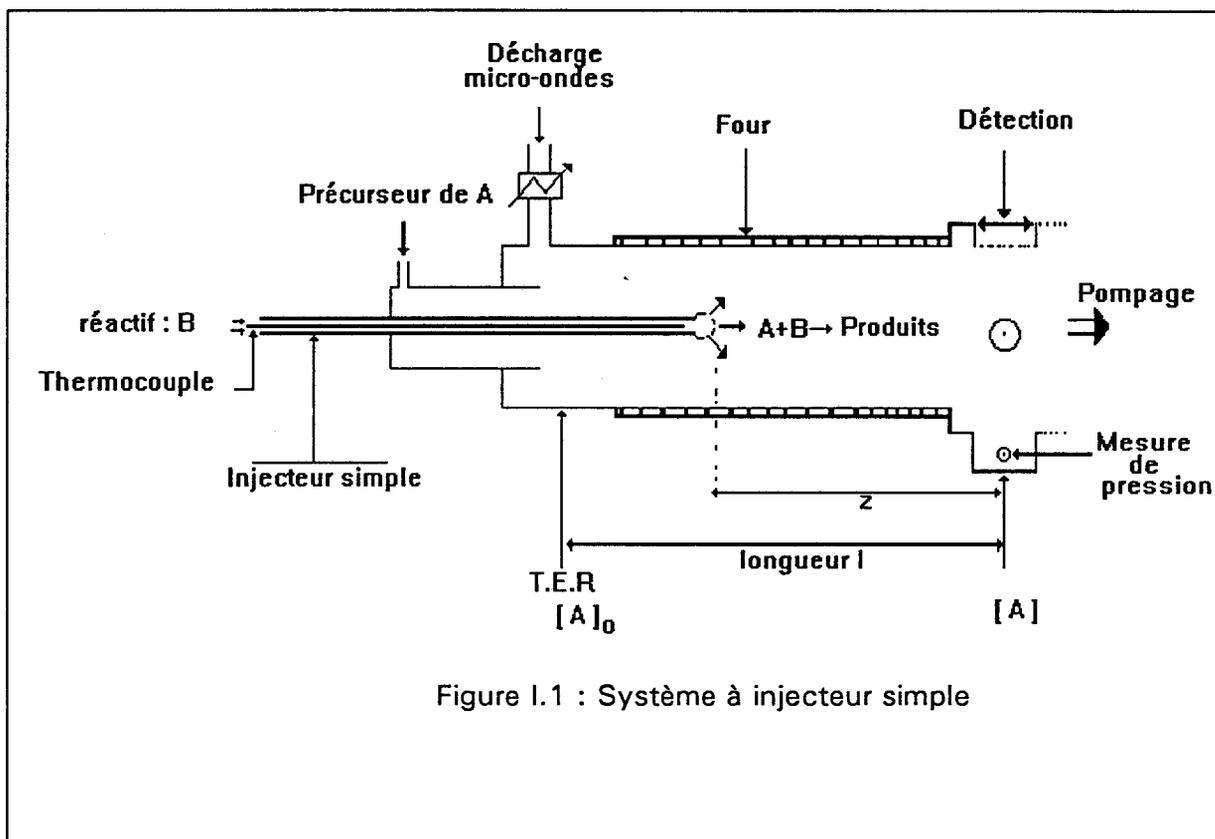


Figure I.1 : Système à injecteur simple

II.4.b. Influence de la diffusion sur la mesure de la constante de vitesse.

Considérons à présent l'influence de la diffusion de l'espèce A sur la détermination de la constante de vitesse homogène k. En prenant en considération la distribution parabolique du profil radial de vitesse (équation (I.8)), on peut montrer que l'équation globale exprimant la variation de la concentration de A, connue sous le nom de l'équation de continuité, s'exprime par [Keyser, 1984] :

$$v(r)\left(\frac{d[A]}{dz}\right) - D\left\{\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d[A]}{dr}\right)\right\} - D\frac{d^2[A]}{dz^2} + K[A] = 0 \quad (I.18)$$

D : coefficient de diffusion binaire (cm² s⁻¹) de l'espèce A dans le gaz vecteur (He dans ce cas).

Le premier terme exprime simplement la variation de [A] convoluée avec le profil radial de vitesse ; le second terme définit la diffusion radiale, le troisième, la diffusion axiale et le dernier représente la variation de la concentration du radical due à la réaction chimique.

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

négliger les variations radiales de concentrations devant les variations axiales ($\frac{d[A]}{dr} \ll \frac{d[A]}{dz}$). En prenant la valeur moyenne de la vitesse v_{moy} , l'équation I.18 devient alors :

$$v_{\text{moy}} \left(\frac{d[A]}{dz} \right) - D \frac{d^2[A]}{dz^2} + K[A] = 0 \quad (\text{I.19})$$

Dans ce qui suit, nous noterons simplement v : la vitesse moyenne d'écoulement.

L'équation (I.19) est une équation différentielle linéaire à coefficients constants ; la seule solution physiquement acceptable ($[A] \rightarrow 0$ à $z \rightarrow \infty$) est l'expression suivante :

$$[A] = C \cdot \exp(-r' \cdot z) \quad (\text{I.20})$$

avec

$$-r' = \frac{v^2}{2D_{\text{A-He}}} \left(\sqrt{1 + \frac{4KD_{\text{A-He}}}{v^2}} - 1 \right)$$

La constante de pseudo-premier-ordre apparente K_{app} directement issue de l'expérience (c'est à dire mesurée par déplacement de l'injecteur) est définie par :

$$K_{\text{app}} = -\frac{d\text{Ln}[A]}{dt} = -v \frac{d\text{Ln}[A]}{dz} \quad (\text{I.21})$$

D'après I.20, on a donc :

$$K_{\text{app}} = v \cdot r'$$

En exprimant K_{app} en fonction de la constante de vitesse de pseudo-premier-ordre K (s^{-1}) de l'équation (I.19) on arrive à :

$$K = K_{\text{app}} \left(1 + \frac{K_{\text{app}} D_{\text{A-He}}}{v^2} \right) \quad (\text{I.22})$$

Il faut donc appliquer un facteur correctif $\left(1 + \frac{D_{\text{A-He}} \cdot K_{\text{app}}}{v^2} \right)$ à la valeur de K_{app} pour obtenir la constante K . Ce terme, qui peut devenir important à faible vitesse d'écoulement, a été estimé dans nos conditions expérimentales les plus défavorables (voir tableau I.1 ci-après).

espèce radicalaire	D_{i-He} $cm^2.s^{-1}$	v_c $cm.s^{-1}$	K_{app} s^{-1}	$\frac{D_{i-He} \cdot K_{app}}{v^2}$
benzyle	200	3500	800	$\approx 0,08$
éthoxy	384	3500	500	$\approx 0,02$
trifluoro-méthoxy	550	3500	400	$\approx 0,02$
hydroxyle	730	1500	80	$\approx 0,03$

Tableau I.1 : Estimation du terme correctif $\frac{D_{i-He} \cdot K_{app}}{v^2}$ pour quelques espèces radicalaires dans les conditions opératoires les plus défavorables ($P = 1\text{Torr}$, $T=298\text{K}$).

Ce tableau.I.1 montre que les valeurs du facteur correctif s'étalent entre 1,02 et 1,08 ; ceci explique le fait qu'on ait parfois omis de faire cette correction mineure lorsqu'elle est inférieure à 2 % .

III. Principe du protocole expérimental.

III.1. Principe général de mesure d'une constante de vitesse élémentaire.

On a vu dans le paragraphe II.4 que la variation de la concentration de A se ramène toujours à une expression telle que I.23 :

$$\text{Ln}[A] = -(K \pm k_w^\bullet) \frac{z}{v} + \text{cste} \quad (\text{I.23})$$

avec $K = k[B]_0$

Expérimentalement, il suffit donc de suivre l'évolution temporelle de la concentration de l'espèce minoritaire A - au travers d'un signal qui lui est directement proportionnel- pour déterminer la constante $(K \pm k_w^\bullet)$; en répétant cette procédure pour diverses valeurs de $[B]_0$, on en déduit ensuite la valeur de la constante bimoléculaire k recherchée.

Avec la technique du TER, ceci revient en pratique à suivre la variation de $\text{Ln}[A]$ en faisant varier séparément les deux paramètres suivants:

- * le temps de réaction (par variation de distance de réaction).
- * la concentration initiale du réactant B : $[B]_0$.

Toutefois, la variation du paramètre "temps de réaction" a deux limites physiques :

a) Une limite inférieure, liée au temps nécessaire pour que les deux espèces A et B soient mélangées d'une manière homogène dans l'écoulement d'hélium avant que soit possible toute analyse. En outre, dans notre cas, à l'étendue spatiale de la zone de détection au niveau de la cellule de fluorescence (section du faisceau laser ou de la lampe de fluorescence, angle solide de collection de la fluorescence) correspond une incertitude temporelle d'environ 1 ms dans nos conditions opératoires habituelles . Par ailleurs, pour les mesures aux températures différentes de celle de la pièce, il faut tenir compte de la zone à température non

régulée au bord du four : le premier point de mesure est donc celui à partir duquel le profil de température du four est constant, c-à-d de 3 à 4 cm à l'intérieur du bord aval, soit donc de 6,5 à 7,5 cm du centre de la cellule de fluorescence.

b) Une limite supérieure imposée par deux contraintes :

i) la course limitée du déplacement de l'injecteur à savoir 45 cm.

ii) la sensibilité du dispositif expérimental : pour chaque radical il existe une certaine valeur en dessous de laquelle le signal de fluorescence se trouve très proche de celui du bruit de fond S_0 .

En conclusion de la discussion précédente, il existe donc des limites pour la gamme de valeurs possibles du temps de réaction ; dans notre cas celui-ci peut varier de 2,5 à 20 - 40 ms. La plupart de nos mesures se sont ainsi effectuées pour des distances de réaction comprises entre $z_{\min} = 5$ cm et $z_{\max} = 50$ cm.

EN RESUME, pour déterminer une constante de vitesse k , il suffit donc de connaître les paramètres suivants : la pression, la vitesse de l'écoulement et la concentration du réactant B en un point du TER que nous avons choisi arbitrairement au milieu de la zone utile de travail c'est-à-dire à la distance de réaction $z_c = z_{\max} / 2$. Nous appellerons grandeurs corrigées (notées P_c , v_c , $[B]_c$) les valeurs de la pression, de la vitesse et de la concentration de B calculées au milieu de cette zone de travail.

III.2. Calcul des valeurs corrigées de pression et de vitesse.

III 2.a Approximation de l'écoulement-piston.

Le mélange gazeux est dit en écoulement-piston lorsqu'on considère qu'il progresse à vitesse constante dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière, à la manière d'un piston dans un cylindre. Dans cette approximation les variables d'état sont constantes tout au long du TER : pression, vitesse, débit volumique d'hélium. En conséquence, toutes les particules entrées ensemble ont le même temps de séjour dans le réacteur. C'est dans le cadre de cette approximation de l'écoulement-piston que nous nous sommes placés afin de pouvoir extraire simplement nos paramètres cinétiques. On convient alors de calculer des valeurs dites "corrigées" de la pression " P_c " et de la vitesse d'écoulement " v_c " qui sont celles du milieu de la zone de travail, ce qui revient donc à admettre que notre TER est le siège d'un écoulement-piston à vitesse v_c sous la pression P_c .

III.2.b. La pression corrigée.

La loi de Poiseuille permet de calculer la pression corrigée au niveau de la zone utile à partir du gradient axial de pression mesuré au préalable (voir annexe C) :

$$P_c = P_{\text{mes}} + \left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| \times \frac{z_{\max}}{2} \quad (\text{I.24})$$

P_{mes} représente la pression mesurée au niveau du centre de la cellule de fluorescence (voir fig I.2).

III.2.c. La vitesse corrigée v_c .

Elle se calcule à partir du débit total (somme du débit d'hélium et des débits des réactants) et de la pression corrigée P_c . Si Q est le débit volumique total ($\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) des gaz s'écoulant dans le TER à la pression corrigée P_c et à la température T , la vitesse corrigée v_c est donnée par l'expression suivante :

$$v_c = \frac{Q}{S} \text{ cm s}^{-1} \quad (\text{I.25})$$

S : représente la section du tube (cm^2).

Si on ramène Q ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) à la pression et à la température standards ($P_0 = 760 \text{ torr}$ et $T_0 = 273\text{K}$) on obtient le débit total STP noté D_t ; par définition on a :

$$D_t = D_{He} + \sum_i D_i \quad (\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{ STP}) \quad (\text{I.26})$$

i : espèces autres que He.

Signalons que D_t est une constante de l'écoulement (au contraire de Q) et s'obtient à partir des indications des débitmètres massiques de l'hélium et des autres espèces. On a alors :

$$Q = D_t \times \frac{P_0 \times T}{P_c \times T_0}$$

D'où :

$$v_c = D_t \times \frac{P_0 \times T}{P_c \times T_0} \times \frac{1}{\pi R} \times \frac{1}{60} \quad \text{cm s}^{-1} \quad (\text{I.27})$$

Dans notre cas ($R = 1 \text{ cm}$), on obtient :

$$v_c = 0,014769 \times \frac{D_t \times T}{P_c} \quad \text{cm s}^{-1} \quad (\text{I.28})$$

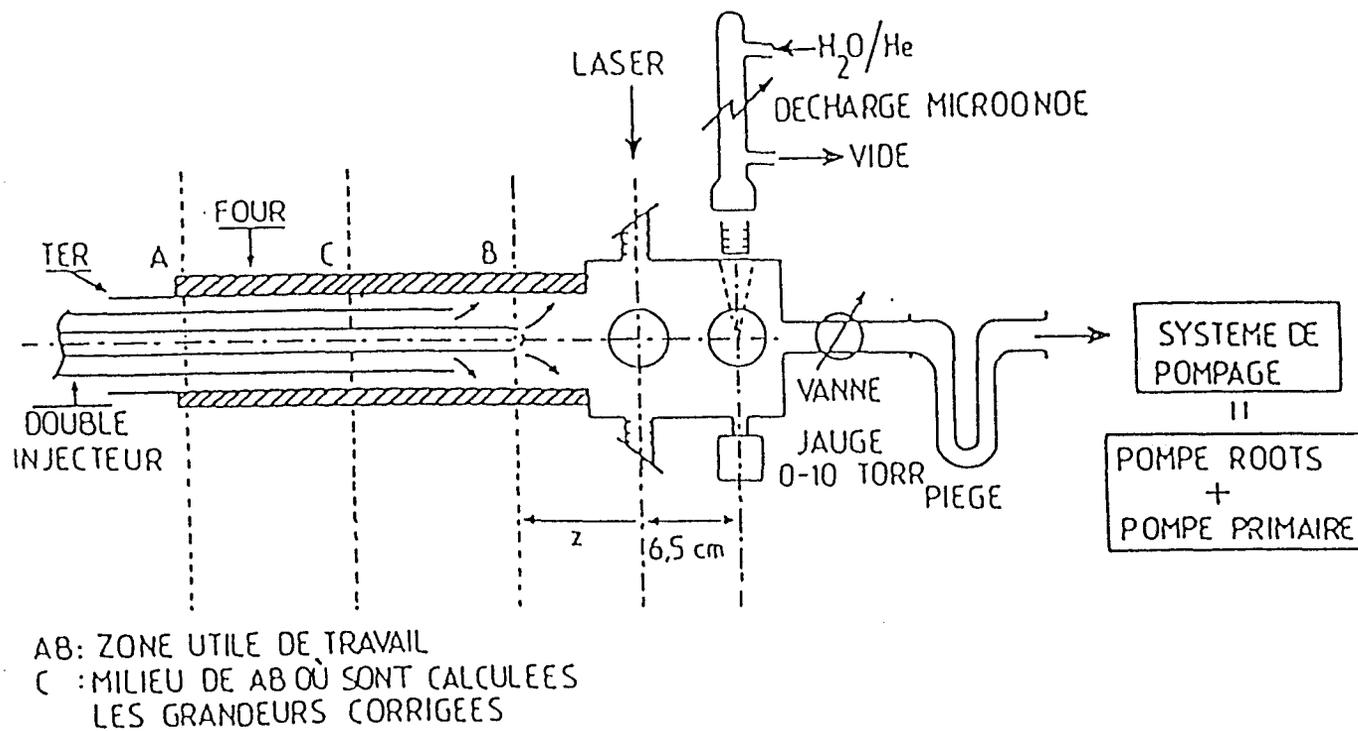


Figure I.2 : Schéma synoptique du dispositif expérimental : le Tube à Ecoulement Rapide ; la lampe de fluorescence est située dans le plan vertical.

III.2.d. Principe du contrôle et de la mesure des débits.

Les débits des divers réactants (hydrocarbures, O₂, NO₂ et NO) utilisés dans ce travail sont mesurés par la méthode absolue de détente dans un volume étalon V_e ; ceux des espèces qui sont gazeuses dans les conditions normales de température et de pression (par exemple : CF₄, F₂, et Cl₂) sont asservis à l'aide de régulateurs de débit massique. Ces derniers servent à contrôler la stabilité et l'ordre de grandeur du débit délivré (voir figure I.3 : Circuit d'alimentation du TER). Notons que le principe de fonctionnement d'un débitmètre est basé sur la conductivité thermique du gaz. Chaque débitmètre est donc calibré par le constructeur pour un gaz bien précis, mais peut être aussi utilisé pour un autre gaz après application d'un facteur de conversion.

Dans notre travail, nous avons adopté une méthode absolue de mesure des débits dont le principe est décrit dans l'annexe E. On débite le réactant dans V_e et on mesure l'intervalle de temps Δt' nécessaire pour une augmentation fixe de pression.

$$D_i = \frac{D_o \times T_o}{\Delta t' \times T} \quad (I.29)$$

D_o : constante caractéristique de notre dispositif expérimental (cm³ s⁻¹ min⁻¹), déterminée par un étalonnage préalable (pour plus de détails voir l'annexe E).

Δt' : temps nécessaire pour une variation de pression ΔP = 1 Torr (secondes).

T : température à l'intérieur du ballon étalon V_e (on a toujours admis que T était égale à la température de la pièce).

III.2.e. Calcul des concentrations des espèces stables.

En utilisant la loi des gaz parfaits, les concentrations des espèces stables sont calculées à partir de la valeur corrigée de concentration totale de l'hélium : [He]_c ; Celle-ci est elle même calculée à la pression corrigée P_c à partir de l'expression ci-dessous :

$$[\text{He}]_c = \frac{P_c}{RT} \quad (\text{molec cm}^{-3}) \quad (I.30)$$

R est la constante des gaz parfaits (R = 1,0347 × 10⁻¹⁹ cm³ Torr molec⁻¹ K⁻¹).
soit :

$$[\text{He}]_c = 9,66 \times 10^{18} \times \frac{P_c}{T} \quad \text{molec cm}^{-3} \quad (I.31)$$

Dans certaines expériences, la somme des débits des espèces autres que l'hélium n'est pas négligeable devant celui de ce dernier ; La concentration de ces espèces est alors calculée à partir de la concentration corrigée du mélange total : [M]_c des gaz par :

$$[\text{M}]_c = \frac{P_c}{R \cdot T} \quad \text{molec cm}^{-3}$$

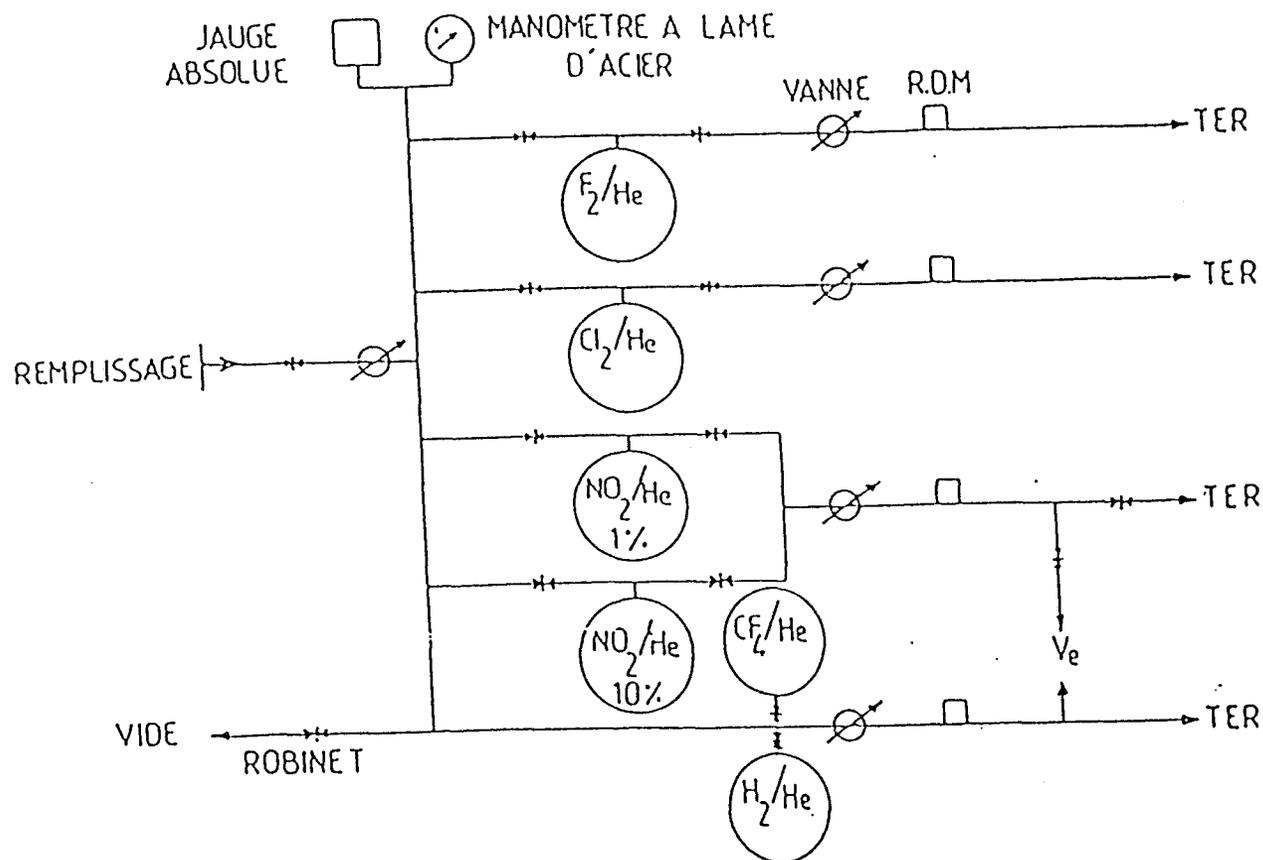


Figure I.3 : Schéma du dispositif d'alimentation du Tube à Ecoulement Rapide en réactif ;
 RDM = Régulateur de Débit Massique ; V_e = Volume étalon utilisé pour la
 mesure absolue des débits. Plusieurs jauges absolues, (de gamme 0-10
 torr, 0-100 torr ou 0-1000 torr) peuvent être placées au choix selon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

On déduit ainsi la concentration de l'espèce quelconque i à partir de son débit STP D_i et de son facteur de dilution dans l'hélium θ_i :

$$\begin{aligned} [i]_c &= \theta_i \cdot \frac{D_i}{D_t} [\text{He}]_c \quad \text{molec cm}^{-3} \quad (\text{I.32}) \\ \text{ou } [i]_c &= \theta_i \cdot \frac{D_i}{D_t} [M]_c \quad \text{molec cm}^{-3} \end{aligned}$$

III.3. Procédure expérimentale standard.

1. Dans un TER initialement sous vide, on envoie un débit connu d'hélium à une pression mesurée P_{mes} ce qui nous permet de calculer la vitesse corrigée à l'aide des formules (I.24 et I.27).

2. En l'absence du réactant B, le déclin du signal de A est régi uniquement par sa recombinaison à la paroi. La variation logarithmique de ce signal en fonction de la distance de réaction z , permet d'obtenir k_w^\bullet (s^{-1}) :

$$k_w^\bullet = -v_c \left[\frac{d \ln [A]}{dz} \right]_{[B]=0} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{I.33})$$

3. On envoie ensuite un débit mesuré donc une concentration connue de B, et on déplace l'injecteur comme dans l'étape précédente en augmentant la distance de réaction par paliers successifs ; ceci permet alors de calculer la valeur $(K + k_w^\bullet)$ à partir de la relation suivante :

$$K + k_w^\bullet = -v_c \left[\frac{d \ln [A]}{dz} \right]_{[B] \neq 0} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{I.34})$$

4. En répétant la procédure 3 pour différentes valeurs de $[B]$ (en fait, $[B]_c$ selon I.32), on obtient enfin la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k comme la pente de la régression linéaire suivante :

$$k = \frac{d(K + k_w^\bullet)}{d[B]} \quad \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{I.35})$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite donne en outre la valeur de la constante de recombinaison à la paroi k_w en présence de B. Nous avons remarqué tout au long de notre travail que cette valeur est légèrement supérieure à celle mesurée expérimentalement, (c-à-d $k_w > k_w^\bullet$) ; ceci peut s'expliquer par l'augmentation des réactions hétérogènes à la paroi en présence du réactant B. Dans

le cas où k_w s'avère très différent de k_w^\bullet , on rejette l'expérience considérée car ceci est l'indice de phénomènes incontrôlés à la paroi.

IV. Dispositif expérimental.

IV.1. Tube à écoulement rapide.

Le TER utilisé durant nos expériences est un tube en pyrex recouvert intérieurement de cire halocarbonée ou lavé à HF (solution à 5%), de 2 cm de diamètre intérieur ; il est placé dans un four électrique de forme cylindrique (de 55 cm de longueur) qui permet d'atteindre une température de ≈ 700 K ; le profil de température est mesuré et asservi à l'aide d'un système de thermocouple Chromel-Alumel placé à l'intérieur du tube de l'injecteur central. La distance de réaction z (cm) est rendue variable grâce à un coulisage du double ou simple injecteur à l'intérieur du tube. L'ensemble des gaz est pompé par un système de deux pompes Leybold : une pompe de débit nominal $60 \text{ m}^3/\text{h}$ servant à faire le vide primaire dans une pompe Roots ($150 \text{ m}^3/\text{h}$). La pression dans le TER est ajustée par une vanne et les produits condensables sont piégés dans un piège à azote liquide avant d'atteindre le groupe de pompage (fig .I.2).

IV.2. Alimentation en gaz et produits chimiques.

He : L'hélium (l'air liquide, qualité 99,999 %) est envoyé, après détente, directement dans le TER à travers un régulateur de débit massique de gamme $0 - 2000 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP (ASM) ; on en élimine les éventuelles traces d'impuretés (par exemple H_2O) par passage sur un tamis moléculaire à 77 K en amont du débitmètre (c-à-d sous une pression de quelques bar), complété par un piège à 77 K en aval du débitmètre (sous basse pression).

NO : il provient de Alphagaz (NO, 99%) ; les traces de NO_2 qu'il contient sont éliminées lors du remplissage du ballon soit par passage à travers un tube rempli de ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) suivi d'un autre rempli avec du charbon actif puis par un piège refroidi à -70°C (mélange d'acétone / azote liquide) [Cazier *et al*, 1990] , soit tout simplement par passage sur un tamis moléculaire à -110°C à faible débit de NO. Il est stocké dans un ballon de 25 litres.

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

Pour les études cinétiques, le NO_2 est stocké dans 2 ballons opaques de dix litres (pour éviter sa photolyse) ; les concentrations habituellement utilisées sont : 10% , 5 % ou 1% dans l'hélium.

O₂ (Alphagaz N45, 99,995%) est utilisé directement comme réactant par détente directe du gaz comprimé ; son débit est varié par une vanne de réglage Edwards. Récemment, un régulateur de débit massique a été installé à la place de cette vanne (voir figure I.5).

CF₄ (R14) (Alphagaz, 99,995%) ; il est dilué à 5% puis est stocké dans un ballon de 10 litres sans purification.

Le fluor (F₂) et le Chlore (Cl₂) : le premier est fourni par Alphagaz dilué à 5% dans de l'hélium, le deuxième par la même compagnie à 2%. Ils sont stockés dans des ballons de dix litres pour les besoins des expériences.

Les hydrocarbures aromatiques utilisés (Aldrich ou Prolabo) sont de qualité spectroscopique ou de la meilleure pureté disponible. Ils sont dégazés avant leur utilisation.

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

V. Systèmes de détection par fluorescence.

Notre dispositif est équipé d'un système de détection constitué de deux cellules de fluorescence usinées dans un même bloc en laiton et percées par deux axes optiques parallèles distants de 6,5 cm à la fois verticalement et horizontalement. La première cellule sert à la détection des radicaux par fluorescence induite par laser (FIL) et la deuxième à la détection du radical OH par fluorescence de résonance. Ce dispositif est schématisé sur les figures I.2 et I.5.

V.1. Système laser Yag 481C + TDL50.

Pour les manipulations concernant les radicaux de type benzyle et le radical éthoxy, nous avons utilisé un laser pulsé Quantel du type Yag 481C servant à pomper un laser à colorant Quantel TDL50 ; le laser Yag comporte deux étages : un oscillateur et un amplificateur, optimisés pour une cadence de 10Hz. Il délivre un faisceau à 1064 nm (≈ 800 mJ par impulsion, largeur de l'impulsion = 10 ns). Cette fréquence est doublée par un cristal KDP qui permet d'avoir une énergie par impulsion d'environ 320 mJ à 532 nm. Ce faisceau vert à 532 nm sert ensuite à pomper le laser à colorant Quantel TDL50. Les colorants utilisés sont choisis en fonction de la nature du radical à étudier ; la Rhodamine 590 et la fluorescéine 27 pour exciter les radicaux benzyle et p-fluorobenzyle ; le DCM est utilisé dans le cas de radical éthoxy.

Dans le cas des radicaux de type benzyle, nous avons utilisé le changement de fréquence par l'effet Raman stimulé [Goumri *et al*, 1992] pour atteindre les bandes d'absorption de ces radicaux situées dans le visible ; En pratique, on les excite dans la bande la plus intense dont la longueur d'onde vaut $\lambda = (447 \pm 1)$ nm pour le radical benzyle et (449 ± 1) nm pour le parafluorobenzyle. Le faisceau excitateur, qui correspond au 1^{er} Anti-Stokes, est obtenu après passage du faisceau du laser à colorant (le colorant utilisé est la fluoresceine 27) à travers une cellule Raman de longueur 100 cm remplie avec de l'hydrogène gazeux sous forte pression (18 bar).

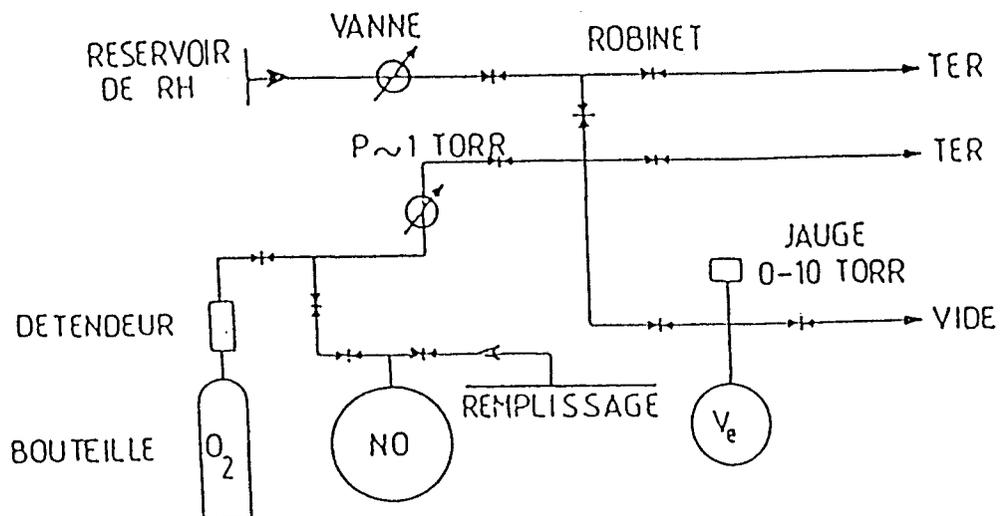


Figure I.4 : Dispositif d'alimentation en hydrocarbure aromatique (RH) et en réactif (O₂ ou NO) ; circuit de mesure de leur débit par la méthode absolue (ΔP , Δt) : V_e est le volume étalon.

A la sortie de cette cellule, le 1^{er} Anti-Stokes (dont le nombre d'onde est $\sigma = (\frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} + 4155)\text{cm}^{-1}$) est séparé des autres Anti-Stokes, des Stokes et de la diffusion Rayleigh par un prisme de Pellin Broca en suprasil.

Le radical éthoxy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) est directement excité après avoir doublé le fondamental du colorant par un cristal doubleur DCC_2 (zone couverte en longueur d'ondes : 295 - 365 nm). Le faisceau fondamental est séparé du faisceau doublé par le prisme de Pellin Broca.

V.2. Système de détection en fluorescence induite par laser (fig:1.5).

La fluorescence du radical est focalisée sur la photocathode du photomultiplicateur par deux lentilles plan convexes ($f = 4$ cm) en Suprasil. Elle est filtrée spatialement par un collimateur et spectralement par un filtre interférentiel compatible avec la longueur d'onde de fluorescence de chaque radical : le tableau I.2 regroupe l'ensemble des filtres optiques utilisés dans ce travail. Divers photomultiplicateurs Hamamatsu ont été utilisés, soit à fenêtre latérale (R928 ou R212) ou à fenêtre frontale (R374). Le signal détecté par le PM est envoyé simultanément sur un oscilloscope Philips PM 3320 (pour visualisation, $Z_e = 1 \text{ M}\Omega$) et sur un boxcar PAR 162/165 pour moyennage ($Z_e = 50\Omega$).

radical	filtre utilisé	bandes passantes des filtres (nm)
OH	Oriel	309 ± 10
radical de type benzyle	Oriel	500 ± 20 ou 480 ± 10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	Schott WG 360	$\lambda > 360$

Tableau I.2 : L'ensemble des filtres optiques utilisés dans ce travail

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

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

Le temps d'ouverture de la porte est choisi en fonction de la durée de vie de la fluorescence du radical (5, 15, 50 ou 500 ns). On choisit ensuite une valeur minimale du paramètre " Aperture Delay " (de 50 à 250 ns suivant le radical étudié) compatible d'une part avec l'élimination de la lumière parasite due à l'impulsion laser excitatrice et d'autre part avec la durée de vie de fluorescence du radical.

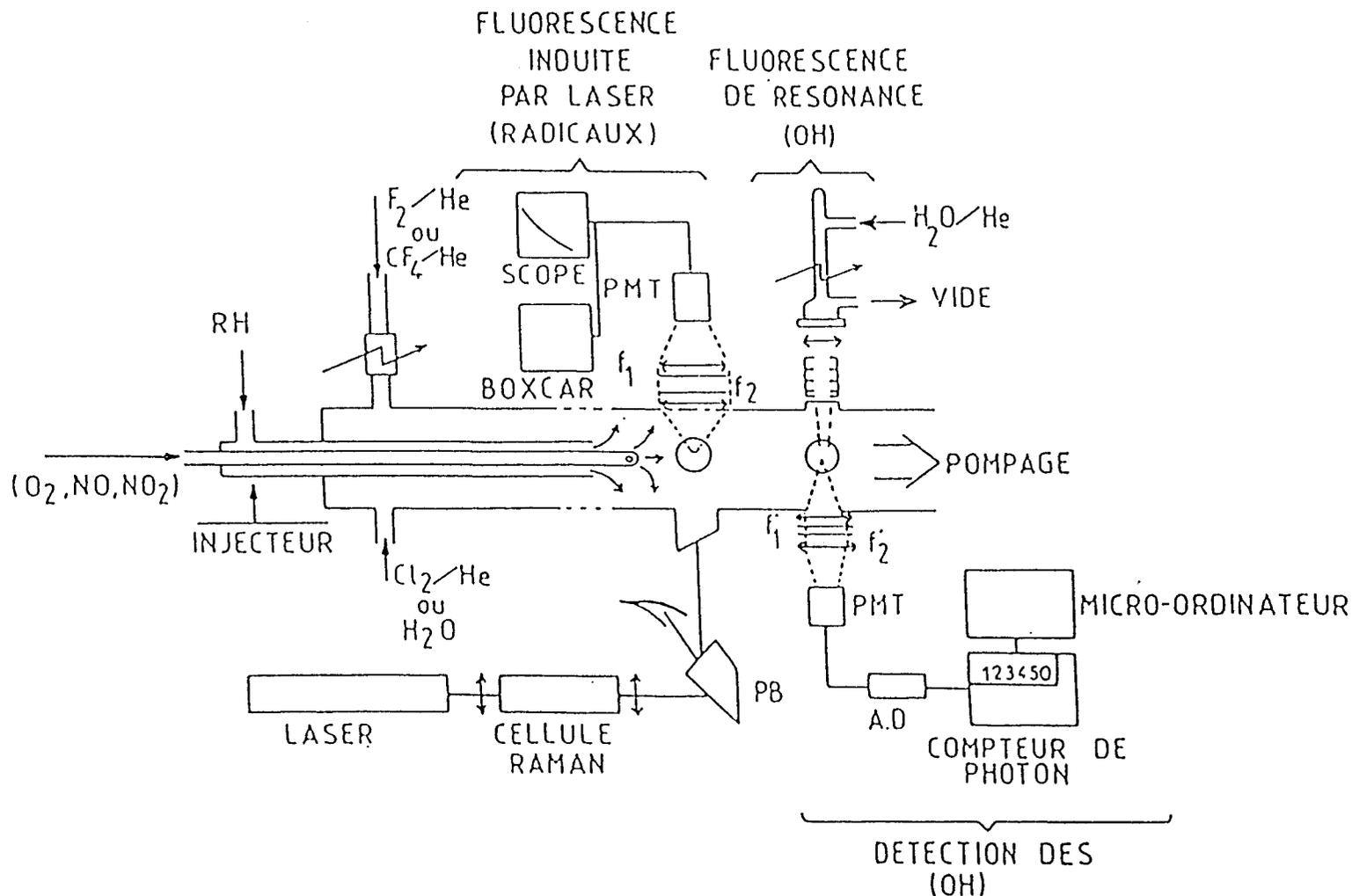


Figure I.5 : Schéma de principe du dispositif de détection des radicaux (benzylé ou OH) par Fluorescence Induite par Laser et des radicaux OH par Fluorescence de Résonance. Par commodité, l'ensemble est représenté dans le même plan ; en fait, la lampe de fluorescence et le P.M de détection de la fluorescence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

La visualisation du signal à l'oscilloscope permet d'ajuster au mieux l'ensemble de réglages du boxcar. La constante de temps du tiroir intégrateur (PAR 165) du boxcar est choisie égale à 1 ou 10 μs selon le nombre de signaux à moyenner pour obtenir un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ correct.

V.2.b : Oscilloscope : (Philips PM 3320).

C'est un oscilloscope numérique de fréquence d'échantillonnage 250 MHz, et de bande passante 200 MHz. Outre la visualisation du signal de fluorescence en temps réel, l'oscilloscope est utilisé pour mesurer la durée de vie des radicaux au moyen de son option " moyennage " associée à l'existence de deux curseurs mobiles.

V.3 . Fluorescence de résonance.

V.3.a : Principe.

Ainsi comme nous l'avons dit auparavant dans ce paragraphe, la deuxième cellule de fluorescence sert à la détection des radicaux OH par une méthode continue : la fluorescence de résonance [Bourmada , *Thèse d'Université* , 1989]. Dans ce cas, la radiation absorbée et la réémission concernent la même bande spectrale ($A^2 \Sigma^+, v'=0 \leftrightarrow X^2\Pi, v''=0$). La source d'excitation est une lampe de résonance et la détection du signal se fait à l'aide de la technique de comptage de photons.

V.3.b: Lampe de fluorescence de résonance.

La lampe résonante est formée d'un tube en Pyrex placé verticalement (longueur 15 cm et diamètre 8 mm) avec une fenêtre en quartz collée à l'extrémité du côté de la cellule de fluorescence. Elle sert à produire un plasma par décharge micro-ondes dans un mélange eau - hélium à faible pression (quelques torr). Ceci permet de produire des radicaux OH dans leur premier état excité $A^2 \Sigma^+, v'=0$ qui en retombant dans leur état fondamental ($X^2\Pi, v''=0$) fournissent le rayonnement de résonance de longueur d'onde $307 \leq \lambda \leq 310 \text{ nm}$; ce dernier sert ensuite à exciter les radicaux OH présents dans leur état électronique fondamental au sein du TER.

Cette lampe est intégrée à un montage optique qui permet de focaliser légèrement le faisceau vers le centre de la cellule de fluorescence à l'aide d'une lentille convergente ($f = 5 \text{ cm}$). Le faisceau est ensuite soigneusement colimaté.

V.3.c: Système de détection par comptage de photons.

Les photons résonants sont détectés dans un axe perpendiculaire au plan défini par l'axe de l'écoulement et la lampe de fluorescence. Le signal de fluorescence est collecté par une lentille convergente de distance focale ($f = 5 \text{ cm}$), filtré de la lumière parasite par un filtre interférentiel (Oriel $\lambda = (309 \pm 10) \text{ nm}$) et ensuite focalisé sur la photocathode d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R585). Ce signal de photomultiplicateur, formé d'impulsions successives très rapides (quelques ns), est amplifié et mis en forme par un amplificateur-discriminateur (EGG n° 1182) ; les impulsions TTL sont ensuite comptées par un compteur timer Ortec 996 interfacé à un micro-ordinateur (Tandon AT, liaison RS 232). Le traitement des données cinétiques est assuré à l'aide d'un programme en Quick-basic implanté sur le même micro-ordinateur .

Bibliographie

- Bourmada, N.
Thèse d'Université ; Constantes de vitesse des réactions du radical OH avec C₂H₆, C₆H₁₂ et C₆H₆ par fluorescence de résonance en tube à écoulement rapide.;
(1989) n° d'ordre 444 (Lille)
- Cazier.F.
Thèse d'Université ; Mise au point de méthodes d'analyse des polluants organiques et azotés de l'atmosphère (1990) n° d'ordre:556 (Lille)
- Goumri,A ; Elmaimouni,L ; Sawerysyn,J,P.; Devolder.P.
Reaction rates at (297 ± 3) of four benzyl type radicals with O₂, NO, NO₂ by discharge flow / laser induced fluorescence
J. Phys. Chem, 96, (1992) p. 5395
- Howard, C.J.
Kinetic measurements using flow tubes.
J. Phys. Chem, 83, (1979), p.3.
- Kaufman, F.
Reactions of oxygen atoms.
Prog. React. Kinet.; 1, (1961), p.1
- Keyser, L.F.
High- pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 torr
J. Phys. Chem., 88, (1984),p 4750
- Langhaar, H. L.
Am.Soc.Mech.Eng.Trans., 64, A55, (1942).
- Lee,Y.P. ; Stimpfle,R.M. ; Perry,R.A. ; Mucha,,J.A. ; Evenson, K.M. ; Jennings, D.A. and Howard, C.J.
Int. J. Chem. Kinet. , 14 (1982), p.711.
- Melville,H.and Gowenlock, B.G.
Kinetics theory of gases ; Experimental methods in gas reactions ; New York, St Marten's Press, 5nd edition (1964).
- Ouziaux, R. ; Perrier, J.
Mécanique des fluides appliquée ; 3^{eme} édition, Ed : Dunod, (1982).
- Taylor, G.
Conditions under which dispersion of a solute in stream of solvent can be used to measure molecular diffusion
Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, (1954),p.225.
- Techniques de l'ingénieur, traité de mécanique des fluides appliqué ; volume.B5.IV.

CHAPITRE II

Etude de la réaction avec O₂ des radicaux Benzyle et parafluorobenzyle dans la gamme de température (298 - 573K). Mise en évidence de l'équilibre.

I. Introduction.

Les émissions anthropogéniques mondiales des hydrocarbures non méthaniques sont estimées à environ 115 MT.an⁻¹ [Académie des sciences, 1993] dont 70 MT.an⁻¹ sous forme d'alcanes, 30 MT.an⁻¹ sous formes d'oléfines, 3,5 MT.an⁻¹ sous forme d'acétylène et 10 MT.an⁻¹ sous forme de composés aromatiques (benzène, toluène et xylène). Les estimations des émissions naturelles à l'échelle globale varient de 150 MT.an⁻¹ à 900 MT.an⁻¹ [Académie des sciences, 1993] suivant les auteurs. En ce qui concerne les Composés Organiques Volatils (COV) présents dans les atmosphères urbaines, les composés aromatiques représentent une part importante des émissions; et parmi eux on considère que le toluène représente un tiers de ces émissions [Goumri, Thèse, 1992].

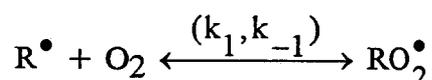
Les deux principales sources de ces hydrocarbures aromatiques sont : d'abord une source anthropique qui regroupe essentiellement la combustion des fuels (rejets automobiles [Lonnenan, 1986, Zweidinger 1988]), les émissions de gaz naturels et les installations industrielles et chimiques (évaporation des produits pétroliers ou des solvants organiques [Becker et al, 1990]). Ensuite une deuxième source formée par le brûlage de la biomasse dans les régions tropicales. On note que si la plupart de ces émissions proviennent des gaz d'échappement, cette situation devrait évoluer très sensiblement avec l'utilisation croissante de pots catalytiques [Cornille, thèse, 1992 ; Académie des sciences, 1993].

L'utilisation d'essence sans plomb par des véhicules démunis de pots catalytiques entraîne une augmentation des émissions de composés aromatiques [Cornille, thèse, 1992], composés qui jouent le rôle anti-détonant joué auparavant par les additifs à base de plomb.

Le radical Benzyle C₆H₅CH₂[•] est une espèce radicalaire intervenant dans l'oxydation du toluène. Ce radical apparaît également dans le mécanisme de pyrolyse ou de combustion du toluène [Robaugh et Tsang, 1986 ; Litzinger et al, 1986].

Notre travail a porté sur l'étude cinétique des réactions avec O₂ de deux radicaux : le radical Benzyle C₆H₅CH₂[•] et le radical parafluorobenzyle C₆H₄FCH₂[•] dans respectivement les gammes de température suivantes 298 - 673K et 298 - 573K ; on adoptera dans ce qui suit les notations condensées suivantes : Byle pour le radical benzyle et p-f-Byle pour le radical parafluorobenzyle.

En anticipant sur la suite du chapitre, on peut annoncer que nous avons pu mettre en évidence dans les 2 cas (R[•] = Byle ou p-f-Byle) l'existence d'un équilibre entre R[•] et RO₂[•].



Comme la valeur de k_{-1} augmente très vite avec T, l'existence de l'équilibre n'est expérimentalement perceptible qu'au-dessus d'une certaine température, de l'ordre de 393K (120° C) dans notre cas ; Celui-ci se manifeste par une courbe classique d'approche à l'équilibre.

Par souci de clarté, on a arbitrairement présenté les résultats expérimentaux en trois parties :

(i) à température ambiante et jusqu'à environ 373/393K, on a $k_{-1} \ll k_1[O_2]$, donc la disparition de R^{\bullet} est conforme à une cinétique classique de pseudo-premier-ordre. Autrement dit, comme à température ambiante, $\ln[R^{\bullet}]_0 / [R^{\bullet}]$ varie linéairement en fonction de $[O_2]$ et du temps de réaction sur une plage suffisamment large de temps de réaction pour permettre une détermination directe de $k_1(T)$.

(ii) Dans la gamme de température 393 - 433 K , l'observation d'une courbe d'approche à l'équilibre $[R^{\bullet}] = f(t)$ ne permet plus la mesure directe de k_1 ; au contraire le calcul des valeurs de k_1 , k_{-1} et de la constante d'équilibre $K_c = k_1 / k_{-1}$ implique le passage par une étape d'ajustement de la courbe expérimentale à un schéma cinétique simple.

(iii) Au dessus d'environ 473K (200°C), on n'observe plus d'approche à l'équilibre ; puisque $k_{-1} \gg k_1[O_2]$, l'équilibre est très rapidement atteint et la cinétique de consommation de R^{\bullet} ne résulte apparemment plus que des réactions à la paroi (de R^{\bullet} ou RO_2^{\bullet}) ; on a alors, comme à température ambiante, un comportement de pseudo-premier-ordre mais indépendant de $[O_2]$: $\ln[R^{\bullet}]_0 / [R^{\bullet}]$ varie en $+ K.t$, avec K constant et voisin de la recombinaison à la paroi en l'absence d'oxygène : $K \approx k_w^{\bullet}$.

A l'inverse du radical Byle, le radical p-f-Byle n'a pas d'intérêt atmosphérique intrinsèque puisque le parafluorotoluène n'existe pas au sein de notre environnement ; cependant nous avons choisi d'étudier, dans une première étape, ce radical pour les raisons suivantes :

(i) La présence d'un atome de fluor se traduit par l'augmentation du rendement de fluorescence et par un déplacement des spectres d'excitation et de fluorescence vers le rouge [Bowen, 1968]. On constate en effet qu'à concentration égale , le signal de fluorescence du radical p-f-Byle est plus intense que celui du radical Byle , ce qui rend sa détection beaucoup plus facile. Par ailleurs, le léger déplacement vers le rouge du spectre d'absorption coïncide avec le maximum de rendement du colorant utilisé dans le laser à colorant.

(ii) L'étude des réactions de ce radical nous a permis de bien maîtriser la technique expérimentale (génération et détection des radicaux de type benzyle) et d'optimiser périodiquement notre dispositif en vue d'étudier la réaction du radical Benzyle. En outre, les résultats cinétiques antérieurs [Goumri, thèse 1992] ont

montré que le radical p-f-Byle pourrait être considéré comme un bon modèle du radical Byle.

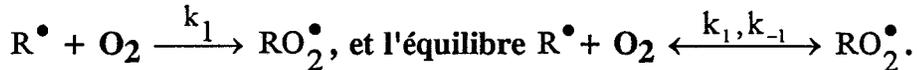
Afin de clarifier notre présentation, ce chapitre II sera présenté comme suit :

* Nous présentons d'abord dans le paragraphe II, une brève revue bibliographique sur la réaction d'oxydation des hydrocarbures ainsi sur les quelques observations directes des équilibres entre R[•] et RO₂[•] ; nous exposons ensuite les travaux cinétiques antérieurs concernant la réaction du radical de type benzyle avec l'oxygène.

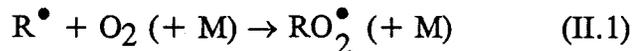
* Le paragraphe III est consacré à la description des conditions expérimentales.

* Les paragraphes IV et V présentent les résultats cinétiques dans les trois gammes de température spécifiées ainsi que quelques tests de confirmation de l'existence de l'équilibre.

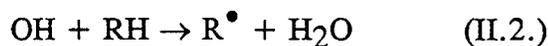
* La détermination et la discussion des grandeurs thermochimiques de l'équilibre sont présentées dans le paragraphe VI.

II. Bibliographie.**II.A. Etude bibliographique : La réaction d'oxydation des hydrocarbures****II.A.1. Généralités sur le rôle des radicaux RO₂[•].**

Le processus d'oxydation de tout hydrocarbure RH procède invariablement par la réaction de formation d'un radical peroxyde RO₂[•] :

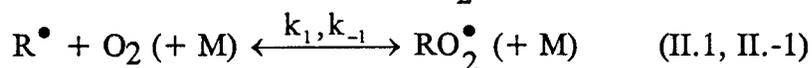


Cette réaction joue donc un rôle central dans deux domaines d'intérêt pratique considérable pour la civilisation humaine : l'environnement d'un côté et l'énergétique de l'autre. Dans le premier domaine et plus particulièrement pour ce qui concerne la chimie atmosphérique, la réaction (II.1.) fait immédiatement suite à la réaction initiale d'abstraction par le radical OH ; c'est en effet cette dernière réaction qui amorce tout processus d'oxydation d'un Composé Organique Volatil présent dans la troposphère :



La faible concentration stationnaire du radical OH dans la troposphère (une concentration moyenne de [OH] ≈ 10⁵ à 10⁶ moléc cm⁻³) [Hard et al , 1984 ; Felton et al, 1988 ; Fraser et al , 1991] , est compensée par une réactivité très supérieure à celle d'autres oxydants , tels que O₃ [Atkinson et Aschmann, 1988a] ou le radical NO₃. L'oxydation du méthane peut être considérée comme un exemple d'illustration ; en tenant compte de la constante de vitesse k₁(CH₃ + O₂ (+ M) → CH₃O₂ (+ M)) ≈ 10⁻¹² cm³molec⁻¹ s⁻¹ [Atkinson, 1990] et de la concentration en O₂ ([O₂] = 5.10¹⁸molec cm⁻³) au niveau du sol, on calcule que le radical méthyle a une durée de vie de 0,2 μs, ce qui exclut tout autre réaction.

D'autre part, il est patent que la réaction (II.1.) joue également un rôle central dans le domaine de la combustion : dans ce cas, les radicaux alcoyles R[•] sont au préalable formés par amorçage thermique. Toutefois, la situation se complique par le fait que cette réaction (II.1.) est modérément exothermique ; le tableau II .1 rassemble les valeurs estimées par Benson des enthalpies et entropies de réaction ΔH°₂₉₈ et de ΔS°₂₉₈ pour toute une série de réactions d'oxydation de radicaux alcoyles [Benson, 1965]. Cet auteur propose une valeur générique de ΔH°₂₉₈ ≈ -30 kcal mol⁻¹ pour l'ensemble des radicaux alcoyles saturés. Il s'ensuit que l'existence de l'équilibre entre R[•] et RO₂[•] :



peut jouer un rôle dans une gamme de températures qui recoupe celles rencontrées effectivement en combustion " pratique" ; en suivant toujours Benson [Benson, 1965] une température moyenne dite température de plafond " notée" T_c, pour laquelle la réaction inverse (II -1) devient significative, peut se définir par ([R[•]] = [RO₂[•]]) en fonction de la concentration d'oxygène. Le tableau II.1 rassemble des

valeurs estimées de T_c à la pression d'oxygène de 0,1 atmosphère (76 Torr) pour quelques radicaux R[•] : on constate que ces valeurs de T_c s'étalent autour d'environ 750K pour les radicaux alcoyles.

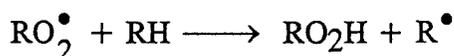
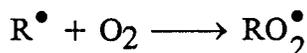
R [•]	- ΔH° ₂₉₈ (kcal mol ⁻¹)	- ΔS° ₂₉₈ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	T _c (K)
CH ₃	30,38	30,14	862
C ₂ H ₅	28,71	32,3	778
i-C ₃ H ₇	30,86	34,45	776
t-C ₄ H ₉	31,34	39,71	709
C ₃ H ₅	17,94	29,31	547
C ₆ H ₅ CH ₂	16,75	23,31	503

Tableau II.1 : Valeurs estimées de ΔH°₂₉₈, ΔS°₂₉₈ et de T_c pour l'équilibre
R[•] + O₂ $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$ RO₂[•] sous une pression de 0,1 atm d'oxygène (d'après
Benson, 1965)

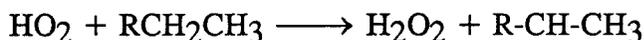
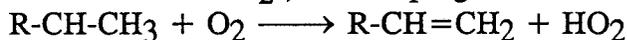
Remarquons dès à présent que ces estimations des valeurs de T_c pour les radicaux stabilisés par résonance tels que allyle et benzyle sont environ 200K sous les valeurs correspondantes pour les radicaux alcoyles (R[•] = méthyle, éthyle, propyle, etc..) ; ceci est directement lié aux valeurs plus faibles de l'enthalpie de réaction pour ces radicaux conjugués (ΔH°₂₉₈ ≈ -17 kcal mol⁻¹ [Benson, 1965]).

L'existence de cet équilibre (réaction II.1 et II.-1 permet aussi à Benson de distinguer 2 types de mécanismes d'oxydation :

- Jusqu'aux environs de 473K (200°C), l'oxydation des hydrocarbures passe par la chaîne suivante :



- A partir d'environ 523K (250°C), une autre voie réactionnelle, avec formation d'un alcène et du radical HO₂, devient progressivement prépondérante :



II.A.2 Généralités sur la constante de vitesse k₁ et le mécanisme réactionnel, illustration avec la réaction C₂H₅ + O₂ → Produits.

Les valeurs de la constante de vitesse de la réaction avec O₂ à température ambiante pour toute une série de radicaux sont rassemblées dans le tableau II.2 directement extrait de la revue récente d'Atkinson [Atkinson, 1990]. On constate que ces valeurs sont toutes dans la gamme 10⁻¹² - 10⁻¹¹ cm³ molec⁻¹ s⁻¹. Selon Atkinson, seules les valeurs pour le méthyle et l'éthyle n'ont pas atteint

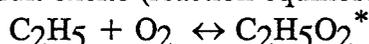
leur limite haute pression dès la pression de quelques Torr ; pour ces 2 derniers, les valeurs des paramètres de Troe k_0 , k_∞ et F sont les suivantes :

méthyle : $k_0 = 8 \times 10^{-31} (T/300)^{-3,3} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $200 \leq T \leq 600\text{K}$
 $k_\infty = 2,2 \times 10^{-12} (T/300) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $F = 0,27$ à $T = 298\text{K}$

éthyle : $k_0 = 2 \times 10^{-28} (T/300)^{-3,8} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($200 \leq T \leq 400\text{K}$)
 $k_\infty = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $F = 0,27$ à $T = 298\text{K}$.

Le mécanisme réactionnel de la réaction ($\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Produits}$), est parmi les mieux connus. En outre, l'éthane est l'alcane le plus simple qui donne lieu à la formation d'un alcène parmi les produits. Une étude exhaustive récente de Wagner et al [*Wagner et al, 1990*] permet de proposer le mécanisme suivant :

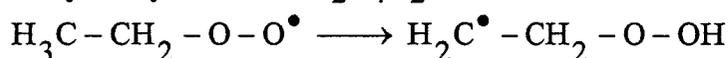
- Formation d'un adduit excité (réaction équilibrée) :



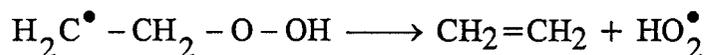
- Cet adduit peut : - Soit être stabilisé par collision



- Soit subir un réarrangement interne pour donner le radical hydroperoxyd'éthyle isomère $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$:



- Cette dernière réaction est suivie par l'étape de formation de l'éthène :

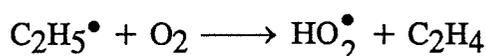


L'analyse théorique de Wagner et al [*Wagner et al, 1990*], qui recoupe celle de Bozzelli et Dean [*Bozzelli et al, 1990*] , permet de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales [*Wagner et al, 1990* ; *Kaiser et al, 1990*] à savoir :

i) la vitesse de disparition de C_2H_5 diminue avec la température (coefficient négatif de température) et croît avec la pression, ce qui est bien escompté dans le cas de la formation réversible d'un adduit. L'adduit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}^\bullet$, majoritairement stabilisé à basse température, se redissocie en réactants initiaux quand la température augmente ; ceci est à l'origine du coefficient négatif de température observé dans l'oxydation des hydrocarbures.

ii) le rendement de la voie réactionnelle qui forme $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ diminue avec la pression et augmente avec la température.

Ajoutons que ces analyses théoriques ne font pas appel à la réaction de métathèse directe :



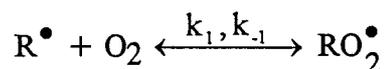
pourtant couramment utilisée dans les schémas cinétiques de combustion, par exemple ceux de Pitz et Westbrook [*Pitz , 1986*] ou de Cox et Cole [*Cox et al , 1985*].

Radical	10 ¹² .k _∞ (*)	références
Methyle	2,2 ^{+2,2} _{-1,1}	<i>Atkinson et al ,1989</i>
"	1,0 (**)	"
Ethyle	5 ⁺⁵ _{-2,5}	"
"	4,8 (**)	"
1-Propyle	6,0 ⁺⁶ ₋₃	"
2-Propyle	15 ⁺¹⁵ _{-7,5}	"
1-Butyle	7,5 ± 1,4	<i>Lenhardt et al, 1980</i>
2-Butyle	16,6 ± 2,2	"
2-Methyl-2-propyle	23,4 ± 3,9	"
2-Methyl-1-propyle	2,9 ± 0,7	<i>Wu and Bayes ,1986</i>
2,2-Dimethyl-1-propyle	2,4 ± 0,4	<i>Xi et al, 1988</i>
Cyclopentyle	17 ± 3	<i>Wu and Bayes, 1896</i>
Cyclohexyle	14 ± 2	" "
3-Hydroxy-2-Butyle	28 ± 18	<i>Lenhardt et al, 1980</i>
CH ₃ CO	5,0 ⁺¹⁵ _{-3,3}	<i>Atkinson et al, 1989</i>
C ₆ H ₅ CO	5,7 ± 1,4	<i>McDade et al, 1981</i>
Benzyle	0,99 ± 0,07	<i>Ebata et al, 1981</i>
"	1,12 ± 0,11	<i>Nelson et McDonald, 1982</i>
2-Methylbenzyle	1,2 ± 0,07	<i>Ebata et al, 1981</i>
4-Methylbenzyle	1,1 ± 0,10	"

Tableau II.2 : Valeurs de la constante de vitesse haute pression k_∞ de la réaction d'addition de quelques radicaux avec O₂ ; (*) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹, (**) valeurs à 760 Torr calculées à partir de l'expression de fall-off.(revue d'Atkinson, 1990).

II.B. Observations directes de l'équilibre R[•] + O₂ ↔ RO₂[•] : étude bibliographique.

Bien que directement prévue par les données thermochimiques (estimations de ΔH°₂₉₈ et ΔS°₂₉₈ de réaction), l'observation directe de l'équilibre:



revêt un intérêt indiscutable ; l'enregistrement des courbes de consommation de R[•] ou (et) de formation de RO₂[•] permet de mesurer directement les paramètres thermochimiques de réaction avec une bonne précision par la méthode de Van't Hoff. Dans ce paragraphe et dans le tableau II.3, nous présentons et discutons brièvement les quelques observations expérimentales directes d'équilibre R[•] ↔ RO₂[•]. En outre, la mesure de la constante de vitesse de la réaction

directe ($R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^\bullet$) hors de la zone de l'équilibre (aux températures inférieures ou supérieures) permet de proposer un schéma réactionnel phénoménologique applicable à une grande variété de processus de combustion. Dans ce qui suit, nous distinguerons le cas où le radical R^\bullet est un radical saturé ($R^\bullet =$ méthyle, éthyle,...) de celui où R^\bullet est un radical conjugué stabilisé par résonance ($R^\bullet =$ allyle, benzyle...).

La plupart des études cinétiques directes de l'équilibre $R^\bullet + O_2 \xrightleftharpoons{k_1, k_{-1}} RO_2^\bullet$ ont été accomplies par l'une de ces deux techniques :

* La Photolyse par Laser (ou par Eclairs) associée au suivi en temps réel de R^\bullet ou (et) RO_2^\bullet par spectroscopie d'absorption Ultra-Violette (PL-UV).

* La Photolyse par Laser associée au suivi de la concentration radicalaire par la Spectrométrie de Masse à photo-ionisation.

II.B.1. Cas où R^\bullet est un radical saturé.

Khachatryan et al [1982] ont étudié l'équilibre entre CH₃ et CH₃O₂ par une méthode indirecte : piégeage en matrice du radical CH₃O₂ et détermination de la concentration du radical méthyle par détection d'éthane ($2CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6$). L'enthalpie et l'entropie de réaction déterminées sont : $\Delta H^\circ_{298} = (-32,2 \pm 1,5) \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ_{298} = -25,7 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$. L'étude de la même réaction a été reprise par l'équipe de Gutman [Slagle et al, 1985a], en utilisant la photo-ionisation couplée à la spectrométrie de masse pour suivre, en temps réel, la variation de la concentration de CH₃. Les paramètres thermochimiques de la réaction sont en bon accord avec les premières déterminations indirectes de Khachatryan : $\Delta H^\circ_{298} = (-32,4 \pm 0,7) \text{ kcal mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ_{298} = (-30,92 \pm 0,35) \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$.

Avec la même technique expérimentale, Slagle et al [Slagle et al, 1984] ont étudié l'équilibre $C_2H_5 \xrightleftharpoons{k_1, k_{-1}} C_2H_5O_2$ entre 609 et 654K. Leurs résultats thermochimiques sont : $\Delta H^\circ_{298} = (-35,24 \pm 1,50) \text{ kcal mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ_{298} = (-35,83 \pm 0,7) \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$. Au cours de la même étude, les données thermochimiques ont également été obtenues pour l'équilibre $t-C_4H_9 \xrightleftharpoons{k_1, k_{-1}} t-C_4H_9O_2$ entre 550 et 580K : $\Delta H^\circ_{298} = (-36,74 \pm 1,89) \text{ kcal mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ_{298} = (-41,03 \pm 2,01) \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$.

Les mêmes auteurs [Slagle et al, 1985b] ont observé l'équilibre entre $i-C_3H_7$ et $i-C_3H_7O_2$ dans un domaine de température de 592 à 692K.

II.B.2. Cas ou R^\bullet un radical conjugué

Le radical allyle C₃H₅ est souvent considéré comme le modèle des espèces radicalaires conjuguées ; c'est la raison pour laquelle il a été l'objet de plusieurs études cinétiques, notamment par les groupes de recherche de Pilling, de Bayes et de Gutman. La constante d'équilibre a été déterminée à T = 348 K [Ruiz et al, 1981], entre 382 et 453K [Morgan et al, 1982] et de 348 à 409 K [Slagle et al, 1986]. Dans la première étude réalisée par Ruiz et al, l'entropie de réaction

(ΔS°_{298}) a été estimée en utilisant la méthode d'additivité de groupes ; la valeur adoptée est $\Delta S^\circ_{348} = -26,43 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ce qui donne une valeur à $T = 300\text{K}$ de $\Delta H^\circ_{300} = -17,22 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dans les deux dernières mesures (*Morgan et al ; Slagle et al*) les valeurs de ΔH°_{298} et de ΔS°_{298} ont été directement calculées à partir de la loi de Van't Hoff. Leurs valeurs sont respectivement d'environ $-18 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour ΔH°_{298} et $-29 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour ΔS°_{298} . D'autres études faites par Morgan et al (1982) ont montré qu'à très haute température (573 -673K), aucune réaction entre le radical C₃H₅ et O₂ ne se produit.

En 1991, Gutman et al [*Gutman et al , 1991*] ont présenté une étude concernant la réaction avec O₂ du radical insaturé butadiényle (C₄H₅). Selon la température, trois comportements distincts ont été relevés :

- la réaction est clairement de pseudo-premier-ordre à basse température ($d\text{Ln}[R]/dt$ est proportionnel à [O₂]).
- Entre 369 et 406K, un comportement typique de l'établissement de l'équilibre entre C₄H₅ et C₄H₅O₂ a été observé.
- A haute température, la réaction retrouve le premier comportement observé à basse température.

Les données cinétiques obtenues dans la zone d'équilibre ont permis de calculer les grandeurs thermochimiques de réaction : $\Delta H^\circ_{298} = (-18,7 \pm 0,80) \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_{298} = (-29,8 \pm 2,20) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

En ce qui concerne le radical benzyle, à l'exception des estimations par Benson [*Benson, 1965*], aucune détermination expérimentale de l'enthalpie de réaction n'existait avant ce travail.

Le **tableau II.3** rassemble l'ensemble des valeurs de ΔH°_{298} de réaction pour les divers équilibres déjà étudiés par des techniques absolues.

II.C. Constante de vitesse à température ambiante de la réaction du radical de type benzyle avec l'oxygène : travaux antérieurs.

Au sein de notre laboratoire, des travaux ont antérieurement été consacrés à la mesure des constantes de vitesse de quelques radicaux de type benzyle (dont les radicaux Byle et p-f-Byle) avec O₂, NO et NO₂ [*Goumri et al, 1990, 1992*]. Les résultats avec l'oxygène à température ambiante ont abouti à une valeur de $k_1 = 0,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le cas du radical Byle. Cette valeur est inférieure aux valeurs déterminées par Ebata et al ($k_1 = 0,99 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [*Ebata et al 1981*], par Nelson et Macdonald ($k_1 = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [*Nelson et Macdonald, 1982*] et plus récemment par Lesclaux et al ($k_1 = (1,43 \pm 0,45) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [*Fenter et al, 1994*]. Il faut ajouter que la valeur proposée par Nelson et Macdonald représente la moyenne d'une série de mesures faites en fonction de la température (298 à 373K) et de la pression (3 à 15 Torr d'azote). D'après ces auteurs, il semble donc que la constante de vitesse soit indépendante de la température et de la pression.

équilibre $R^{\bullet} \longleftrightarrow RO_2^{\bullet}$	gamme de T (K)	technique	ΔH°_{298} (kcal mol ⁻¹)	Référence
radicaux saturés				
CH ₃ ↔ CH ₃ O ₂ " " " " "	706 - 786 694 - 811	indirecte PL - SM	-(32,2 ± 1,5) -(32,4 ± 0,7)	[<i>Khachatryan et al, 1982</i>] [<i>Slagle et al, 1985 a</i>]
C ₂ H ₅ ↔ C ₂ H ₅ O ₂	609 - 654	" "	-(35,2 ± 1,5)	[<i>Slagle et al, 1984</i>]
i-C ₃ H ₇ ↔ i-C ₃ H ₇ O ₂	592 - 692	" "	-(37,7 ± 1,8)	[<i>Slagle et al, 1985 b</i>]
t-C ₄ H ₉ ↔ t-C ₄ H ₉ O ₂	550 - 580	PL - SM	-(36,7 ± 1,9)	[<i>Slagle et al, 1986</i>]
radicaux conjugués				
C ₃ H ₅ ↔ C ₃ H ₅ O ₂ " " " " "	382 - 453 348	PL - UV PL - SM	-(18,2 ± 0,5) -17,2	[<i>Morgan et al, 1982</i>] [<i>Ruiz et al, 1981</i>]
" " " " "	380 - 430	PL - SM	-(18,9 ± 1,5)	[<i>Slagle et al, 1986</i>]
C ₄ H ₅ ↔ C ₄ H ₅ O ₂	369 - 409	PL - SM	-(18,7 ± 0,8)	[<i>Gutman et al, 1991</i>]
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ ↔ C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ O ₂	estimation	-	-20,2	[<i>Nangia et al, 1980</i>]

Tableau II.3 : Sélection de données expérimentales pour quelques équilibres : gamme de température dans laquelle l'équilibre est observé et valeur de l'enthalpie de réaction (ΔH°_{298}) ; PL : Photolyse par laser , SM : Spectrométrie de Masse ; UV : absorption Ultra-Violette.

Récemment, Bartels et al [*Bartels et al, 1988*] ont proposé la valeur de $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ comme valeur limite inférieure pour k_1 (à T = 298K, P = 1 Torr) ; la technique adoptée dans cette dernière étude est celle du TER et décharge micro-ondes associée à une détection par spectrométrie de masse.

Concernant le radical p-f-Byle, la valeur suivante a été proposée par Goumri et al : $k_1 = (0,82 \pm 0,04) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [*Goumri et al, 1992*]. Notre travail a concerné l'étude cinétique de la réaction avec O₂ à haute et à basse température des deux radicaux suivants :

- le radical benzyle , dans la gamme de température 298 - 673K.
- le radical p-f-benzyle, dans la gamme de température 298 - 573K.

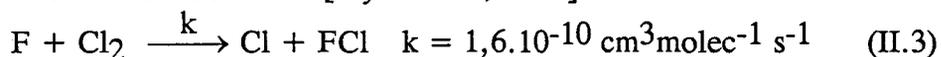
Nous allons ensuite présenter l'ensemble de nos résultats ; comme on l'a déjà mentionné dans le paragraphe précédent, on peut distinguer trois gammes de températures correspondant chacune à un comportement particulier :

- Entre 298 - 373 / 393K, la réaction est strictement de pseudo-premier-ordre.
- De 393 à 433K , une approche à l'équilibre entre R[•] et RO₂[•] apparait.
- Au delà de 473K , il n' y a pas de réaction apparente.

III. Conditions expérimentales de l'étude.

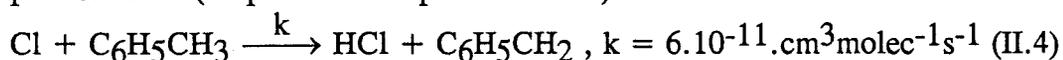
III.A. Génération du radical de type benzyle.

Les réactions d'abstraction par le chlore atomique avec respectivement le toluène et le parafluorotoluène ont été utilisées pour générer le radical Byle et le radical p-f-Byle. Pour ce faire, les atomes de chlore sont d'abord produits par la réaction de transfert suivante [Clyne *et al* , 1975] :



Les atomes de fluor sont produits dans une canalisation latérale située en amont du TER, par passage d'un courant de F₂ ou de CF₄ dilué dans l'hélium (à 5 %) à travers une décharge micro-ondes ; afin de limiter l'attaque du pyrex par le fluor atomique au niveau de la décharge, le tube de celle-ci contient un tube intérieur en Al₂O₃ [Hoffbauer , 1985].

Le Chlore est envoyé en léger excès au début du TER (voir fig II.1). Au moyen d'un système classique de double injecteur, on introduit successivement le précurseur du radical (le toluène ou le p-f-toluène) puis le réactant (O₂, NO, NO₂). Les radicaux Byle ou pf-Byle sont ainsi créés par la réaction d'abstraction rapide suivante (on prend l'exemple du toluène) :



Cette réaction étant très rapide [Bartels *et al* , 1988], une distance d'environ 5 cm à la vitesse d'écoulement $v_c \approx 3500 \text{ cm s}^{-1}$ suffit pour qu'elle soit totale.

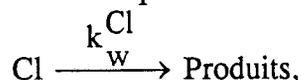
Pour suivre l'évolution de la concentration du radical de type benzyle en fonction de la distance de réaction z , on distingue trois zones d'écoulement qui sont représentées sur la figure II.1 (on désigne par l la longueur du TER).

i) Zone A.

La concentration initiale du chlore atomique est égale à celle du fluor atomique sortant de la décharge et arrivant au TER :

$$[Cl]_0 = [F]_0 \quad (\text{II.a})$$

Cette zone A de longueur $(l - z - 5)$ cm correspond à l'écoulement du chlore atomique en amont de la zone de mélange, zone le long de laquelle les atomes de chlore subissent leur recombinaison à la paroi :



k_w^{Cl} : est la constante de vitesse de recombinaison globale sur la paroi interne du TER et la paroi externe du double injecteur ; on a donc :

$$\text{Ln}\left(\frac{[Cl]}{[Cl]_0}\right) = -k_w^{Cl} \left(\frac{1-z-5}{v_c}\right) \quad (\text{II.b})$$

ii) Zone B.

Cette zone d'environ 5 cm de longueur est la zone de formation du radical de type benzyle par la réaction (II.4). Sa concentration initiale est égale à celle du chlore atomique restant après écoulement le long de la zone précédente. On a donc

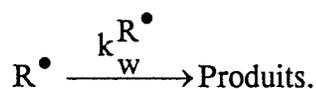
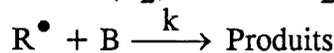
$$\text{Ln}[R^\bullet]_0 = \text{Ln}[Cl]_0 - k_w^{Cl} \left(\frac{1-z-5}{v_c}\right) \quad (\text{II.c})$$

Compte tenu de la relation (II.a), L'équation (II.c) devient :

$$\text{Ln}[R^\bullet]_0 = \text{Ln}[F]_0 - k_w^{Cl} \left(\frac{1-z-5}{v_c}\right) \quad (\text{II.d})$$

iii) Zone C.

Dans cette zone de longueur variable z , le radical de type benzyle subit à la fois sa recombinaison à la paroi interne du TER ($k_w^{R^\bullet}$) et sa réaction chimique avec le réactant B (O₂, NO ou NO₂)



la loi de vitesse s'écrit donc :
$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = -\left(k[B] + k_w^{R^\bullet}\right)[R^\bullet]$$

ou encore, sous forme intégrée :

$$\text{Ln}[R^\bullet] = \text{Ln}[Cl]_0 - k_w^{Cl} \left(\frac{1-5}{v_c}\right) - \left(k_w^{R^\bullet} - k_w^{Cl} + k[B]\right) \frac{z}{v_c} \quad (\text{II.e})$$

L'équation (II.e) ci-dessus montre qu'en portant $\text{Ln}[R^\bullet]$ en fonction de la distance de réaction z , on obtiendra une droite de pente p :

$$p = \left(\frac{k_w^{R\bullet} - k_w^{Cl} + k[B]}{v_c} \right) \quad (\text{II.f})$$

Comme déjà indiqué dans le chapitre I, la régression linéaire de p en fonction de $[B]$ fournit la constante de vitesse bimoléculaire recherchée et l'ordonnée à l'origine la valeur de la constante de recombinaison à la paroi de R : $k_w^{R\bullet}$ (généralement k_w^{Cl} est faible, inférieure à 10 s^{-1} [Mellouki *et al*, 1989]).

III.B. Identification du radical de type benzyle.

a) Excitation du radical benzyle et parafluorobenzyle dans le visible.

Dans cette région spectrale, les radicaux de type benzyle présentent une faible bande d'absorption dont la bande 0-0 est située à environ 454 nm pour le radical benzyle et 464,5 nm pour le p-f-Byle. Thrush *et al* [Thrush *et al*, 1986] ont établi le spectre d'excitation de la fluorescence en phase gazeuse pour le radical parafluorobenzyle, alors que le spectre d'absorption du radical benzyle a été établi antérieurement par Porter *et al* [Porter *et al*, 1964]. Les deux radicaux étudiés sont excités dans les raies les plus intenses ; les longueurs d'ondes d'excitation utilisées dans ce travail sont les suivantes :

- radical Byle : $\lambda_{\text{excit}} = (447 \pm 1) \text{ nm}$.
- radical p-f-Byle : $\lambda_{\text{excit}} = (449 \pm 1) \text{ nm}$.

b) Durée de vie de fluorescence :

Outre le spectre d'excitation de fluorescence, la durée de vie de fluorescence (τ_f) constitue un autre élément pour s'assurer de l'identité du radical étudié. Le tableau II 5 rassemble les durées de vies de fluorescence mesurées dans ce travail et celles relevées dans la littérature (en phase gazeuse).

Radical	λ_{excit} (nm)	τ (ns)	référence
Byle	447,7	879 (*)	<i>Thrush et al, 1982</i> <i>ce travail</i>
	447 ± 1	612 ± 40	
p-f-Byle	464,5 (0,0)	600 ± 60	<i>Goumri, 1992</i>
	" "	532 ± 5	<i>Thrush, 1986</i>
	" "	608 ± 20	<i>ce travail</i>
	448 ± 1	406 ± 10	" "
	447	432 ± 5	<i>Thrush, 1986</i>

Tableau II.5 : Durée de vie de fluorescence des radicaux Byle et p-f-Byle mesurées dans ce travail ($P = 1 \text{ Torr}$) et celles de la littérature ; (*) : valeur extrapolée à $P = 0 \text{ Torr}$

III.C. Conditions expérimentales particulières du réacteur à écoulement

Pour des raisons évidentes, il est important d'avoir une paroi aussi inerte que possible vis à vis des espèces réactives dont on mesure la constante de vitesse homogène.

Dans ce travail, nous avons utilisé suivant le domaine de température divers traitements pour la surface interne du TER et externe de l'injecteur :

i) La cire halocarbonée a été utilisée à des températures comprises entre 298 et 403K ; avec ce type de revêtement, la constante de recombinaison du radical p-f-Byle k_w^\bullet est de l'ordre de 100 à 300 s⁻¹, celle du radical Byle est de l'ordre de 200 à 450 s⁻¹ ; signalons que dans quelques expériences, pour des raisons non élucidées, certaines valeurs de k_w^\bullet pour le radical Byle sont anormalement élevées (jusqu'à 600 s⁻¹). Toutefois dans les deux cas, l'ordonnée à l'origine de la droite de régression $K = f([O_2])$: k_w est toujours voisine à celle mesurée expérimentalement en l'absence de réactant (k_w^\bullet). Cette valeur importante ne pose pas de problème pour faire des études cinétiques puisque les valeurs de la constante de pseudo-premier-ordre sont dans la gamme de 300 à 1200 s⁻¹. Par ailleurs, on ne peut pas utiliser la cire à des températures supérieures à 403K, car non seulement elle devient trop liquide, mais ses vapeurs peuvent aussi se déposer sur les pièces optiques de la détection en réduisant alors la sensibilité du dispositif expérimental.

ii) A plus haute température (jusqu'à 673K) nous avons utilisé le plus souvent un simple lavage du tube pyrex avec de l'acide fluorhydrique (en solution diluée à 5%), parfois un revêtement à l'acide orthophosphorique (H₃PO₄). Les valeurs typiques de recombinaison à la paroi k_w^\bullet sont respectivement de l'ordre de 100 à 200 s⁻¹ pour HF et de 100 à 150 s⁻¹ pour H₃PO₄. Dans les quelques expériences de contrôle visant à connaître l'influence de la constante de recombinaison à la paroi du radical Byle (p-f-Byle) k_w^\bullet , l'acide orthophosphorique a été sélectionné pour générer les radicaux par attaque directe des atomes de chlore sur le précurseur (les surfaces de H₃PO₄ sont connues pour leur très faible inertie vis à vis des atomes de chlore). On n'a jamais constaté une quelconque dépendance des paramètres cinétiques selon la nature du revêtement du TER.

D'après les valeurs de k_w^\bullet , il semblerait que le traitement du TER avec HF (ou H₃PO₄) soit meilleur qu'avec de la cire ; cependant lors de nos expériences, notamment jusqu'à 403K, le tube à écoulement et le système d'injection sont souvent traités avec de la cire pour les raisons suivantes :

i) Le signal de fluorescence évolue rapidement vers la valeur d'équilibre après chaque modification (allumage de la décharge, déplacement d'injecteur, etc...).

ii) Au contraire avec HF, on doit attendre plusieurs minutes après la remise en marche de la décharge micro-ondes pour que le signal atteigne sa valeur initiale.

iii) A haute température, l'acide orthophosphorique devient trop liquide et peut alors détruire des composantes du dispositif expérimental tels que les joints.

Toutes nos mesures ont été faites à basse pression (très souvent 1 Torr d'hélium) ; les ordres de grandeurs des concentrations des différentes espèces moléculaires utilisées au cours de ce travail sont dans les plages suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{He}]_c &= 2,5 \text{ à } 3 \cdot 10^{16} \text{ molec cm}^{-3} \\ [\text{F}_2] &= 2 \text{ à } 9 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3} ; [\text{CF}_4] = 2 \text{ à } 5 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3} \\ [\text{Cl}_2] &= 0,4 \text{ à } 1,1 \cdot 10^{13} \text{ molec cm}^{-3} \\ [\text{RH}] &= 0,63 \text{ à } 4,5 \cdot 10^{14} \text{ molec cm}^{-3}, \text{ avec RH} = \text{toluène ou p-f-toluène.} \end{aligned}$$

Avec un débit d'hélium de 1000 cm³ mn⁻¹ STP, on obtient une vitesse d'écoulement typique de 50 m s⁻¹, ce qui correspond à un temps moyen de réaction d'environ 10 ms.

IV. Résultats expérimentaux.

IV.A. Etude de la réaction $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{Produits de 298 à 373K avec } \text{R}^\bullet = \text{Byle ou p-f-Byle}.$

IV.A.a. Résultats cinétiques.

Les conditions expérimentales et les résultats de ces diverses mesures sont rassemblés dans les tableaux II.6 et II.7 respectivement dans le cas du radical benzyle et parafluorobenzyle. La concentration d'oxygène moléculaire varie de 0,91 à 1,6 · 10¹⁵ molec cm⁻³, ce qui donne des constantes de pseudo-premier ordre dans la gamme de 300 à 1040 s⁻¹ à T = 298K et de 300 à 780 s⁻¹ à T = 353K dans le cas du radical benzyle.

Dans cet intervalle de température, les courbes de variation du signal de fluorescence (Ln (S-S₀)) en fonction de la distance de réaction restent des droites sur une large portion de temps de réaction ; elles ne commencent à s'écarter de la linéarité que pour des températures voisines de 353/373K et pour des temps de réaction supérieurs à 8 ms. Il est donc possible de déterminer avec assez de précision la valeur de la constante de vitesse k₁ dans toute cette gamme de température.

Quelques exemples de courbes expérimentales de consommation du radical Byle ou p-f-Byle en fonction de la distance de réaction z (cm) et des courbes de pseudo-premier-ordre correspondantes sont reproduites sur les figures suivantes :

- figures II.5a et II.5b : réaction avec O₂ du radical Byle à température ambiante.
- figures II.6a et II.6b : réaction avec O₂ du radical p-f-Byle à 298K.
- figures II.7a et II.7b : réaction avec O₂ du radical Byle à 353K.
- figures II.8a et II.8b : réaction avec O₂ du radical p-f-Byle à 353K.

date	T(K)	P (Torr)	v _c (cm.s ⁻¹)	k _w [•] (s ⁻¹)	k ₁ (*)
22/10/91	297	1,00	4131	600	0,725
9/7/92	298	1,00	4163	250	0,735
8/7/91	303	1,00	4243	250	0,68
9/9/91	313	1,00	4372	630	0,63
25/10/91	323	0,75	5637	480	0,61
10/7/91	353	"	4884	245	0,47
11/7/91	353	1,00	4884	260	0,44
25/10/91	353	1,00	4866	432	0,43
11/7/91	393	"	5385	220	0,29
13/9/91	393	0,74	7337	460	0,33

Tableau II.6 : Radical benzyle : résultats de mesure de k₁ (C₆H₅CH₂ + O₂ → Produits) dans la gamme 298 - 393K (*) : k₁ en 10⁻¹² cm³molec⁻¹s⁻¹.

date	T (K)	P (Torr)	v _c (cm s ⁻¹)	k _w [•] (s ⁻¹)	k ₁ (*)
22/11/90	297	3,00	2957	254	0,82
5/12/90	333	1,00	4399	174	0,59
29/11/90	343	3,00	3288	100	0,35
27/11/90	343	1,00	4517	120	0,42
30/11/90	"	"	"	135	0,50
5/12/91	353	0,74	4695	345	0,45
30/11/90	363	1,00	4750	170	0,44
16/11/90	393	0,72	6096	135	0,34
15/5/90	393	0,85	6094	140	0,24

Tableau II.7 : Radical p-f-byle : résultats de mesure de k₁ (C₆FH₄CH₂ + O₂ → Produits) dans la gamme 298 - 393K ; (*) : k₁ en 10⁻¹² cm³molec⁻¹s⁻¹.

IV.A.b.Conclusion.

Jusqu'à environ 373K pour le radical benzyle (C₆H₅CH₂) et 393K pour le p-f-benzyle (C₆H₄FCH₂), le comportement de pseudo-premier-ordre domine encore et la constante de vitesse k₁ mesurée décroît quand la température augmente. [ELmaimouni et al, 1991]. Ceci correspond donc à un coefficient de température négatif. Par ailleurs, l'examen des figures II.7a et II.8a révèle que le dernier point expérimental n'est jamais sur la droite Ln(S-S₀) = f(z), ce qui traduit l'amorce de l'approche à l'équilibre. Si on veut représenter ces résultats de k₁ sous une forme d'Arrhenius (figures II.9, pour le radical Byle et II.10 pour le p-f-Byle) on trouve les expressions suivantes :

$$i) R^{\bullet} = \text{Byle} : k_1 = 0,244_{-0,040}^{+0,047} \times 10^{-13} \times \exp\left(\frac{1017 \pm 60}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$ii) R^{\bullet} = \text{p-f-Byle} : k_1 = 0,123_{-0,053}^{+0,097} \times 10^{-13} \times \exp\left(\frac{1254 \pm 194}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

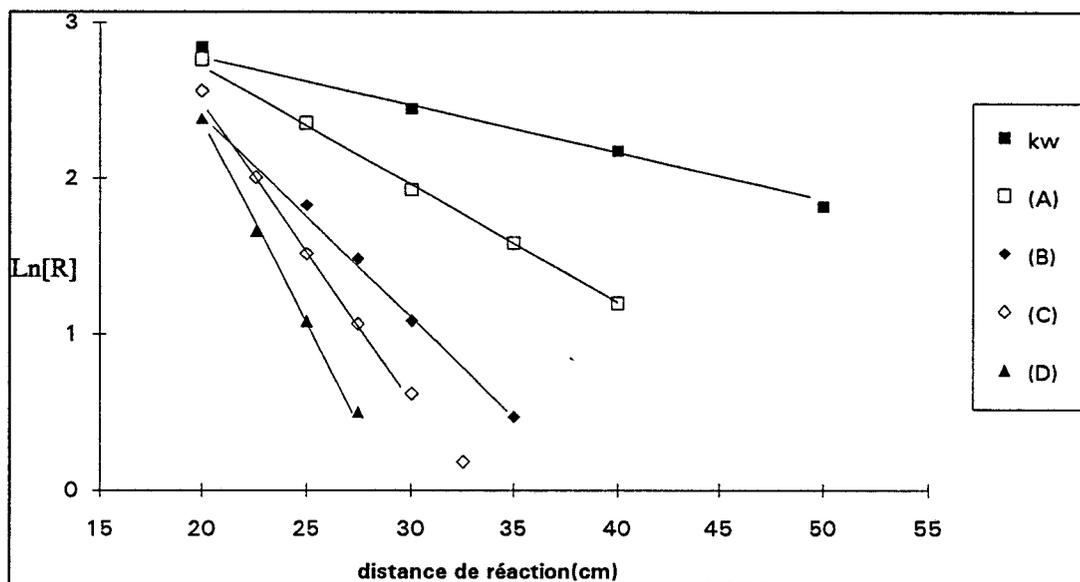


Figure II.5a : Exemples de consommation du radical Byle en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations d'oxygène ; conditions expérimentales : T = 298K, P = 1 Torr, v_c = 4163 cm s⁻¹, la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (en s⁻¹) est entre crochets et la concentration de O₂ (en 10⁻¹⁴ molec cm⁻³) est entre parenthèses : k_w[•] [190] (0) ; A [319] (1,1) ; B [805] (7,5) ; C [870] (10,3) et D [1038] (11,0).

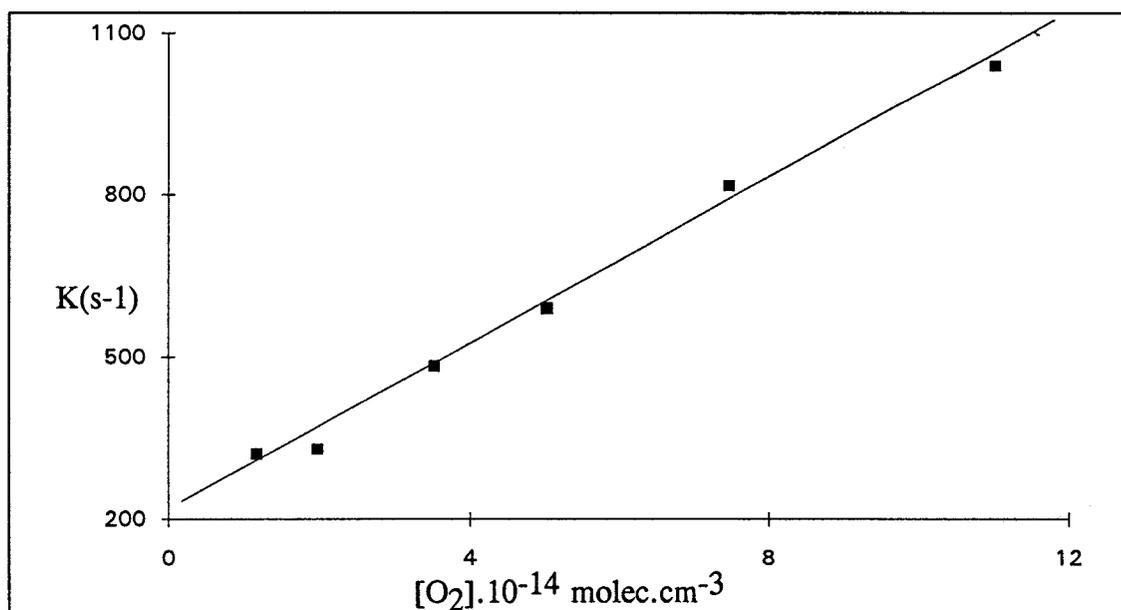


Figure II.5b : Radical Byle : constante de pseudo-premier-ordre K(s⁻¹) en fonction de la concentration de O₂, T = 298K, P = 1Torr , la valeur mesurée dans cette expérience est de k₁ = (0,75 ± 0,03).10⁻¹² cm³molec⁻¹s⁻¹ , k_w = (220 ± 20)s⁻¹ (k_w[•] = 190 s⁻¹).



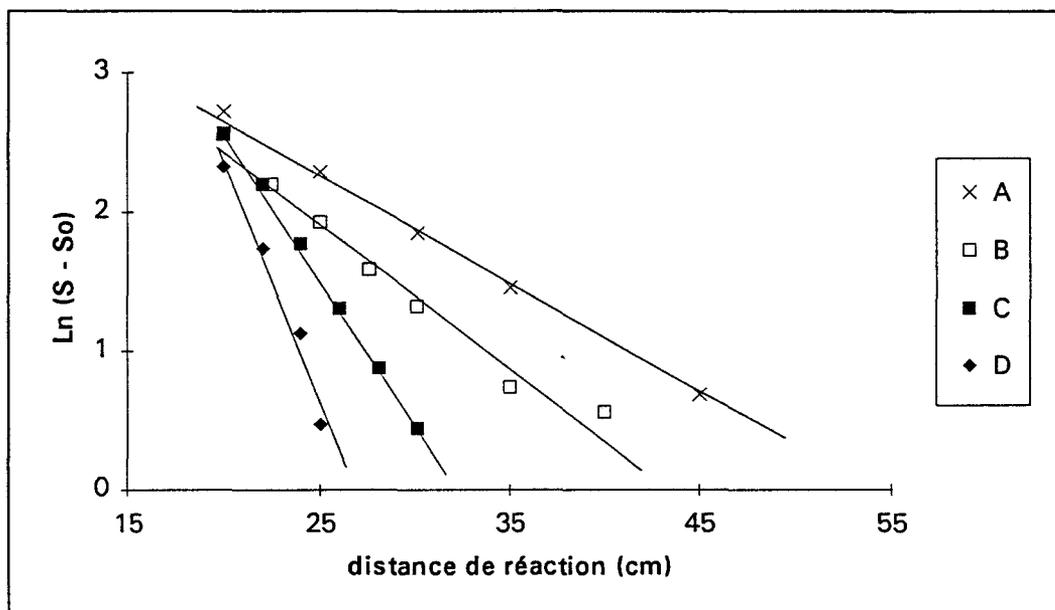


Figure II.6a : Exemples de consommation du radical p-f-Byle en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations d'oxygène ; conditions expérimentales : T = 297K, P = 3 Torr, $v_c = 2957 \text{ cm s}^{-1}$, la valeur de la constante de pseudo-premier ordre (en s^{-1}) est entre crochets et la concentration de O₂ (en $10^{-14} \text{ molec.cm}^{-3}$) est entre parenthèses : A (k_w^\bullet) [254] (0) ; B [353] (1,75) ; C [633] (4,26) ; D [866] (8,01)

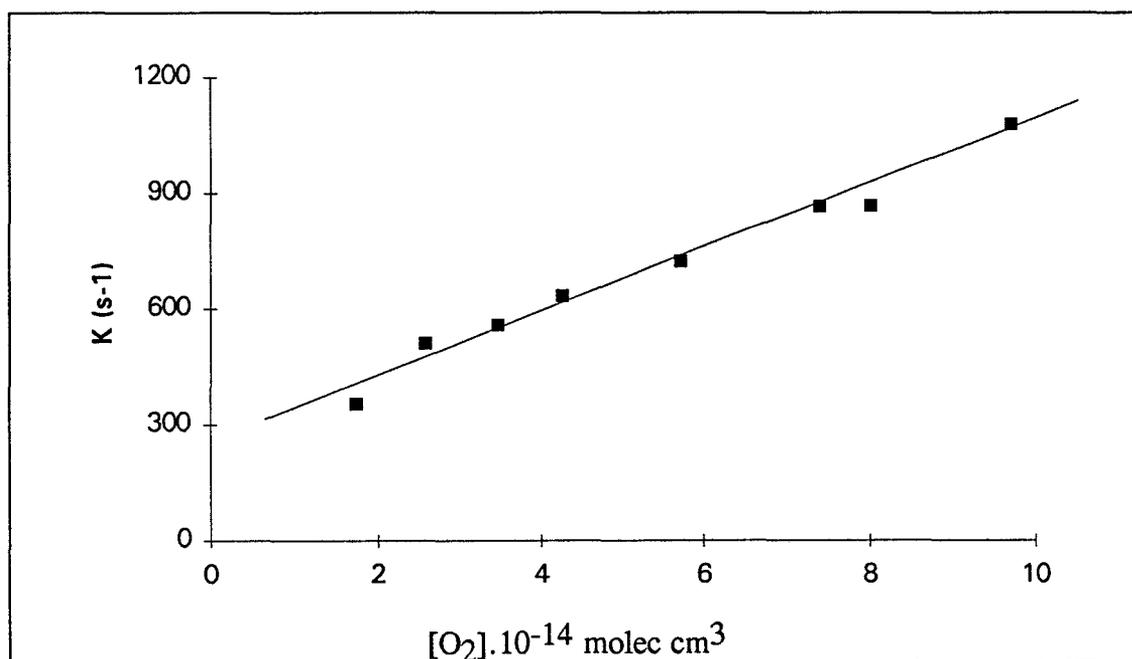


Figure II.6b : Radical p-f-Byle : constante de pseudo-premier ordre $K(\text{s}^{-1})$ en fonction de la concentration de O₂, T = 297K, P = 3 Torr, la valeur mesurée dans cette expérience est de $k_1 = (0,82 \pm 0,03) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_w = (273 \pm 20) \text{ s}^{-1}$ ($k_w^\bullet = 254 \text{ s}^{-1}$).

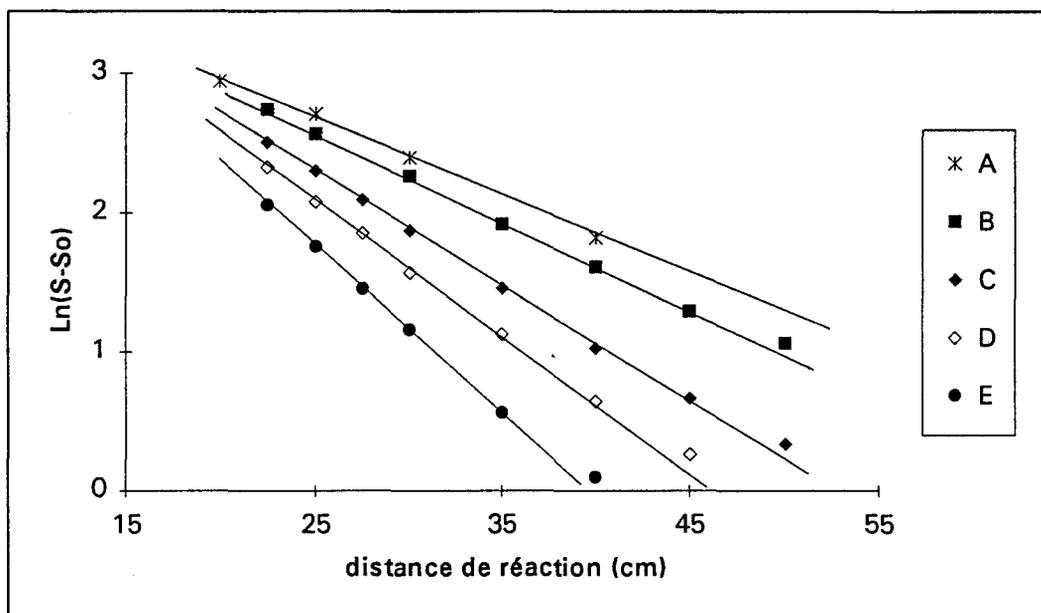


Figure II.7a : Exemples de consommation du radical Byle en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations d'oxygène ; conditions expérimentales : T = 353K, P = 1 Torr, $v_c = 4884 \text{ cm s}^{-1}$; la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (s^{-1}) est entre crochets et la concentration de O₂ (en $10^{-14} \text{ molec cm}^{-3}$) est entre parenthèses :

A (k_w^\bullet) [266] (0) ; B [306] (0,98) ; C [410] (3,02) ; D [478] (4,34) ; E [589] (7,75)

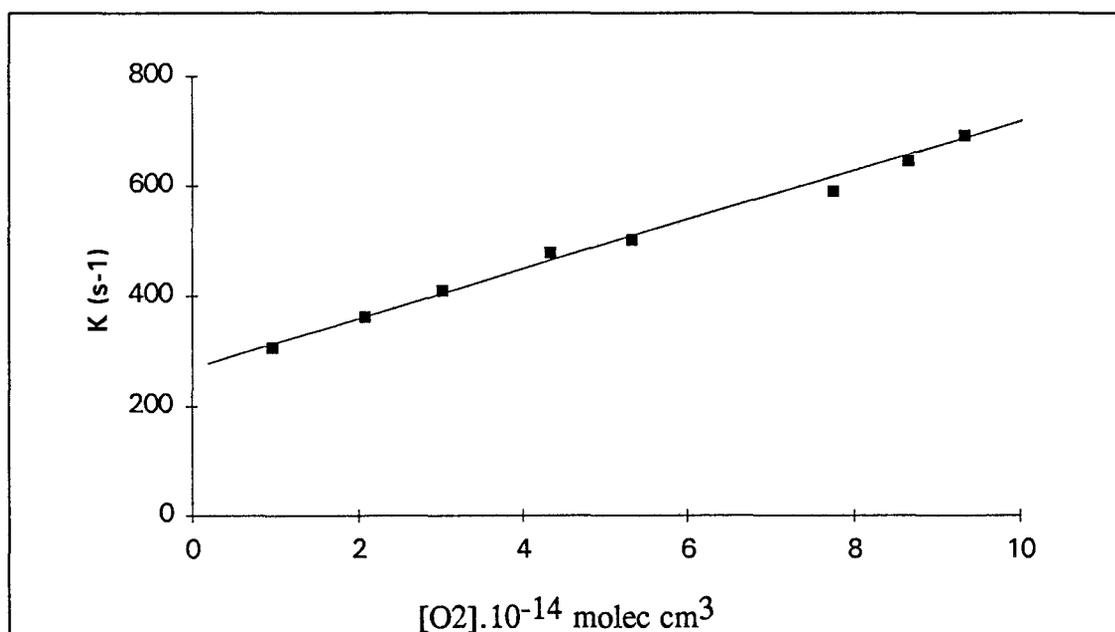


Figure II.7b : Radical Byle : constante de pseudo-premier-ordre $K(\text{s}^{-1})$ en fonction de la concentration de O₂, T = 353K, P = 1Torr ; la valeur mesurée dans cette expérience est de $k_1 = (0,43 \pm 0,02) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_w = (273 \pm 8) \text{ s}^{-1}$ ($k_w^\bullet = 266 \text{ s}^{-1}$).

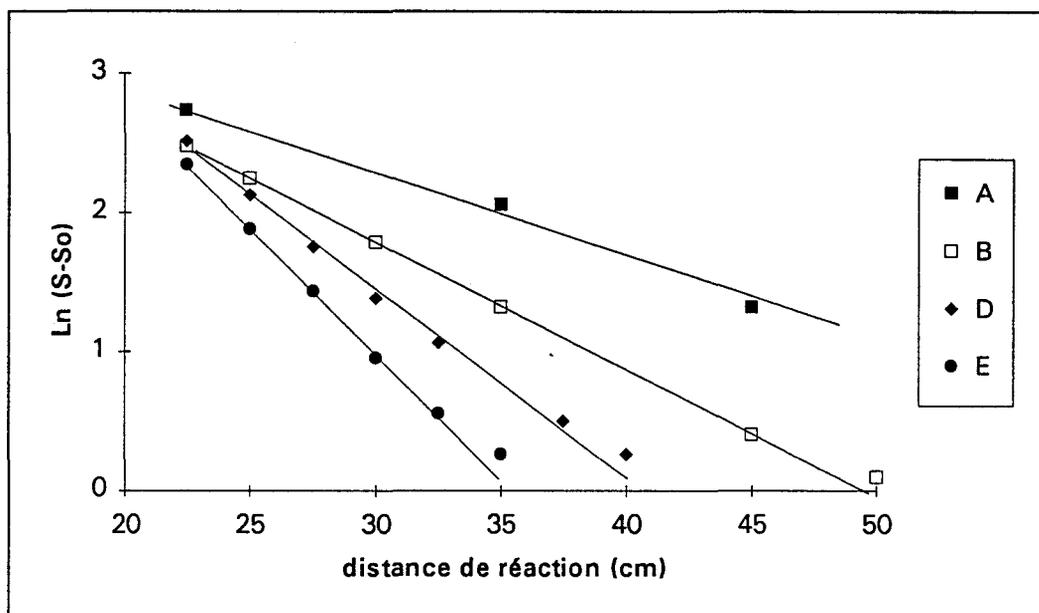


Figure II.8a : Exemples de consommation du radical p-f-Byle en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations d'oxygène ; conditions expérimentales : T = 353K, P = 0,84 Torr, v_c = 4695 cm s⁻¹; la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (en s⁻¹) est entre crochets et la concentration de O₂ (en 10⁻¹⁴ molec cm⁻³) est entre parenthèses : A (= k_w[•]) [345](0) ; B [435] (1,53) ; C [658] (6,91) ; D [860] (11,15).

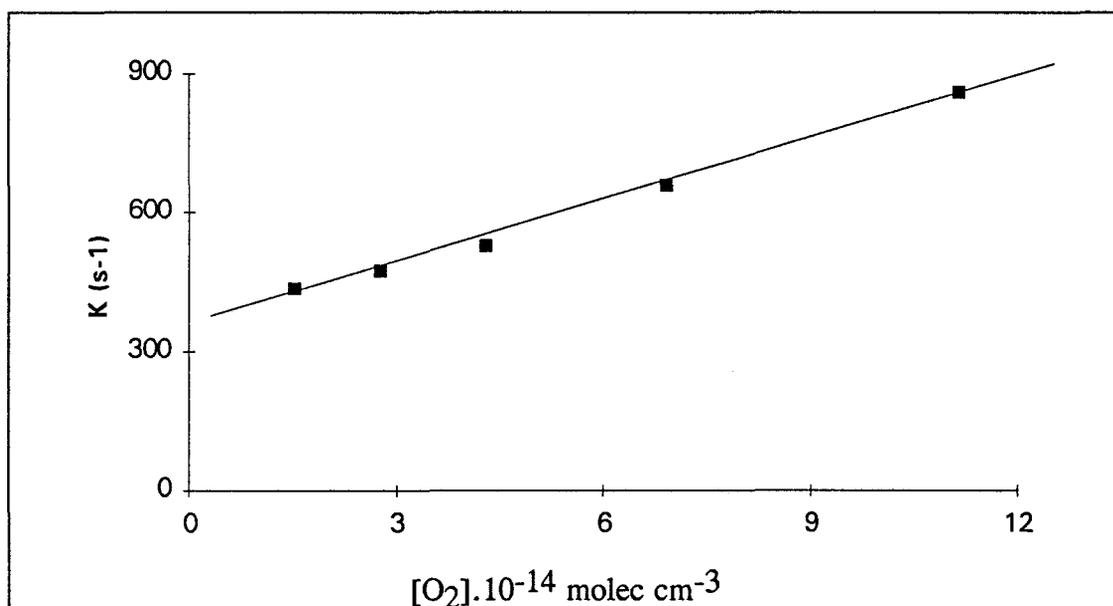


Figure II.8b : Radical p-f-Byle : constante de pseudo-premier-ordre K(s⁻¹) en fonction de la concentration de O₂, T = 353K, P = 0,84 Torr ; la valeur mesurée dans cette expérience est de k₁ = (0,45 ± 0,05).10⁻¹² cm³molec⁻¹s⁻¹ , k_w = (350 ± 10) s⁻¹ (k_w[•] = 345 s⁻¹).

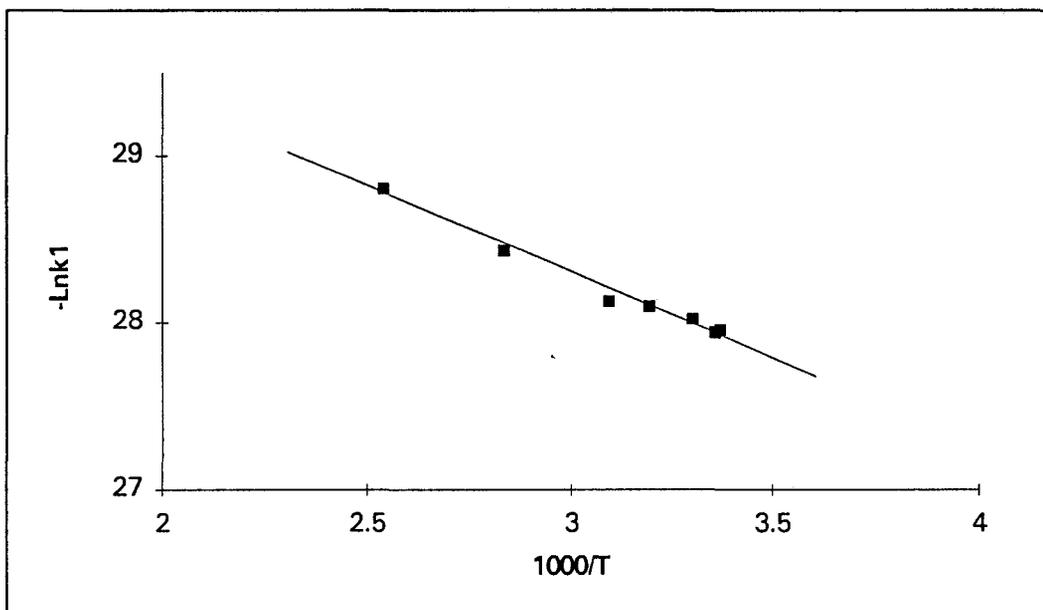


Figure II.9 : R[•] = benzyle, droite d'Arrhénius (-Ln k₁ en fonction de 1/T) dans la gamme de température 298 - 393K .

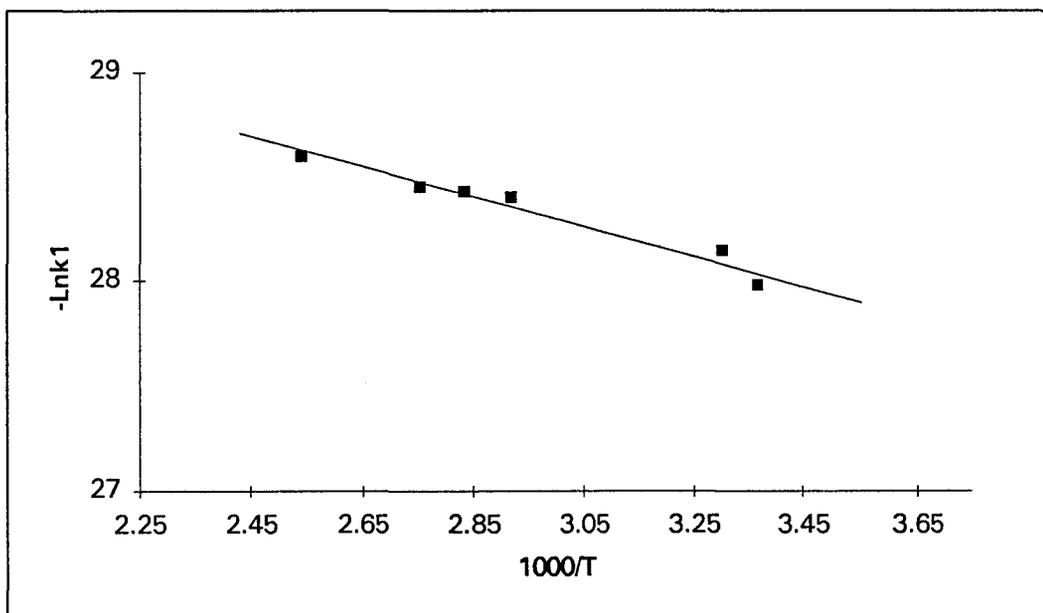


Figure II.10 : R[•] = p-f-byle, droite d'Arrhénius (-Ln k₁ en fonction de 1/T) dans la gamme de température 298 - 393K.

IV.B. Etude de la réaction $R^\bullet + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} RO_2^\bullet$ entre 393 - 433K :
mise en évidence de l'équilibre.

IV.B.a. *Mise en évidence de l'équilibre.*

Ainsi que nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, la variation temporelle de $\ln[R^\bullet]$ s'éloigne du strict pseudo-premier-ordre dans la gamme de température 393 - 433K ; ceci se manifeste par une cinétique d'approche à l'équilibre dont les figures II.11a, II.11b, II.11c et II.11d donnent des exemples représentatifs.

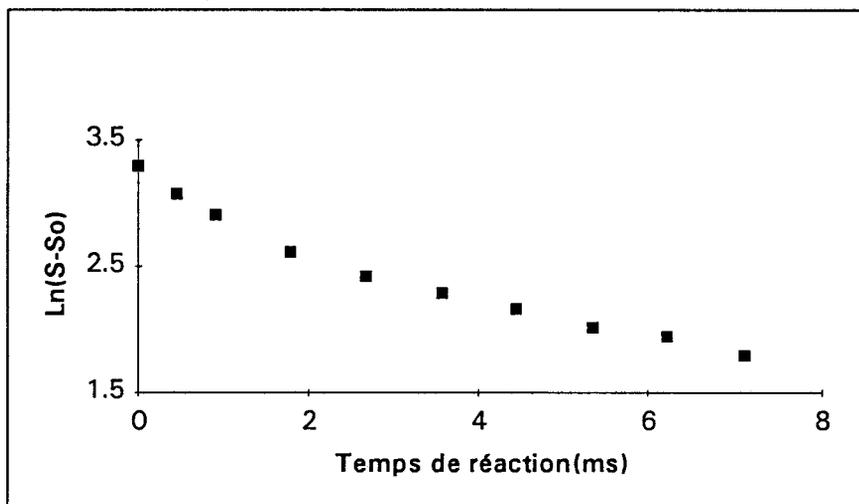


Figure II.11a : Exemple de courbe expérimentale d'approche à l'équilibre, l'échelle est semi-logarithmique. Conditions opératoires : R^\bullet = p-f-benzyle ; $T = 433K$; $P_c = 1,14$ Torr ; $[O_2] = 1,28 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-3} , $v_c = 5615$ $cm\ s^{-1}$.

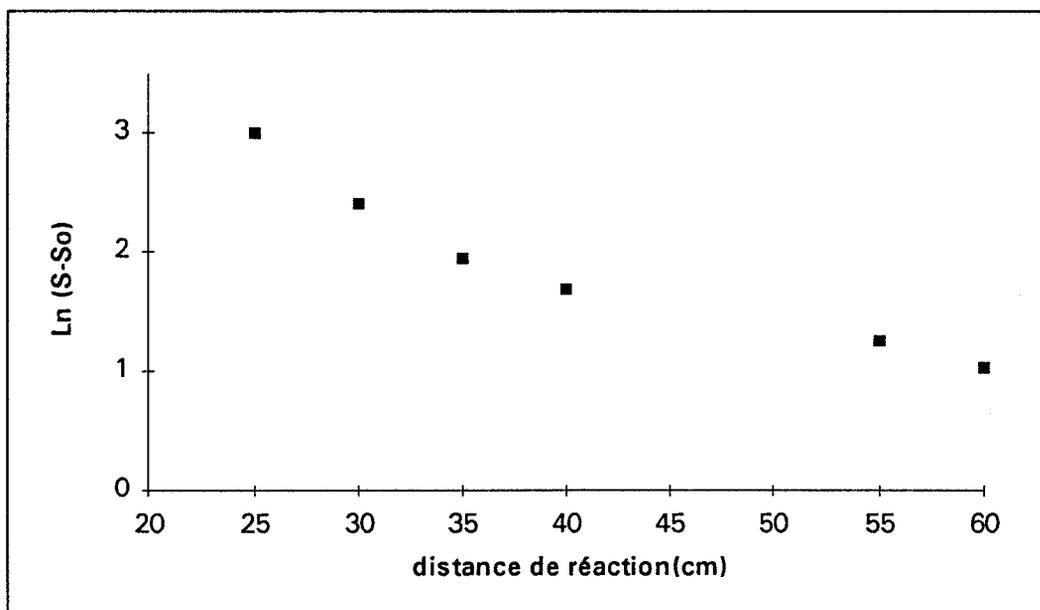


Figure II.11b : Exemple de courbe expérimentale d'approche à l'équilibre, l'échelle est semi-logarithmique. Conditions expérimentales : R^\bullet = benzyle ; $T = 432K$; $P_c = 1,14$ Torr ; $[O_2] = 1,6 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-3} , $v_c = 5572$ $cm\ s^{-1}$ (8/11/91).

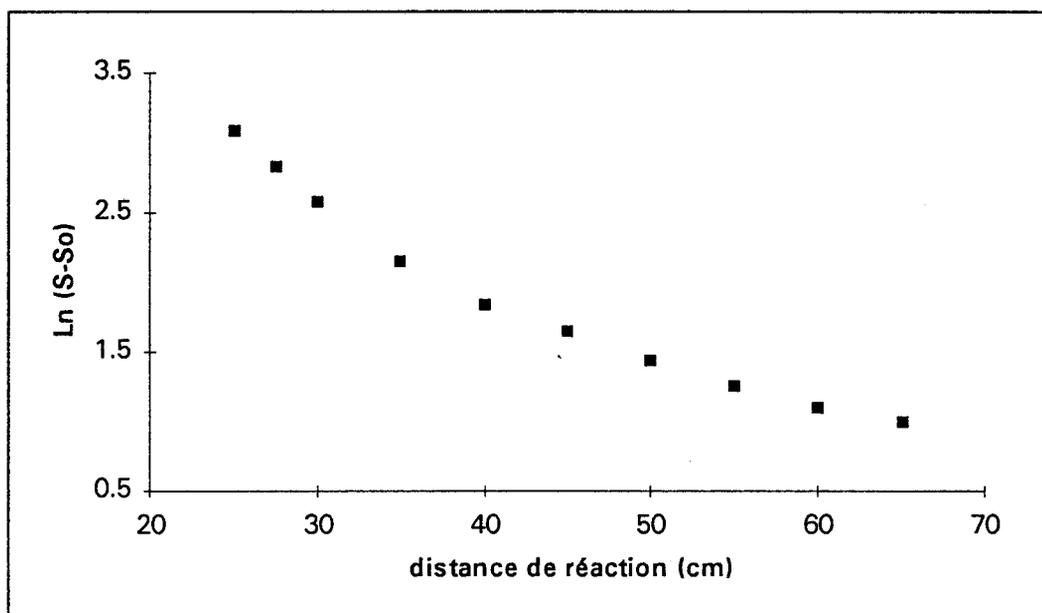


Figure II.11c : Exemple de courbe expérimentale d'approche à l'équilibre. l'échelle est semi-logarithmique. Conditions expérimentales : $R^\bullet = p\text{-f-byle}$; $T = 423\text{K}$; $P_c = 1,14$ Torr ; $[O_2] = 1,87 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$, $v_c = 5572 \text{ cm s}^{-1}$; $K_c = 1,22 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$

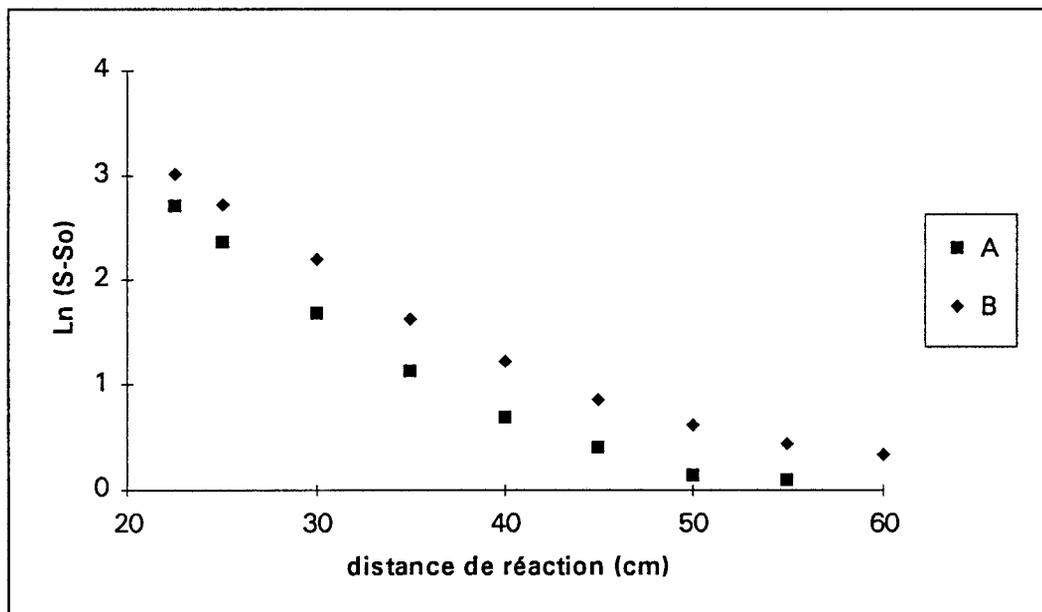
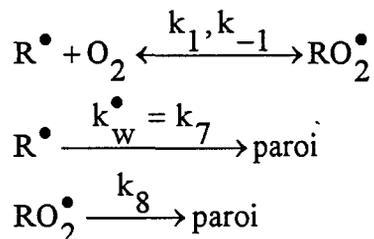


Figure II.11d : Exemple de courbes expérimentales d'approche à l'équilibre , l'échelle est semi-logarithmique Conditions expérimentales : $R^\bullet = \text{benzyle}$; $T = 393\text{K}$; $P_c = 1,14$ Torr, $v_c = 5566 \text{ cm s}^{-1}$: A : $[O_2] = 1,21 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$,
B : $[O_2] = 0,73 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$

IV.B.b. Procédure suivie pour déterminer les constantes d'équilibre

 K_c et K_p

Les valeurs des constantes d'équilibre $K_c = k_1/k_{-1}$ et K_p ont été déduites des courbes d'approche à l'équilibre telles que celles des figures II.11a, II.11b, II.11c et II.11d ; l'approche utilisée repose sur le mécanisme réactionnel simplifié suivant :



On démontre dans l'annexe B que le système réactionnel ci-dessus conduit à un profil temporel de la concentration radicalaire sous la forme de la somme de deux exponentielles

$$\boxed{\left[R^\bullet \right] / \left[R^\bullet \right]_0 = ((\lambda_1 + \gamma) \times \exp(\lambda_1 \times t) - (\lambda_2 + \gamma) \times \exp(\lambda_2 \times t)) / (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (1)}$$

Rappelons que la procédure adoptée pour le calcul de K_c et K_p est également décrite d'une manière détaillée dans l'annexe B. Dans ce paragraphe nous nous contenterons de rappeler brièvement le protocole.

Le logiciel "GRAPHPAD" permet d'ajuster chaque profil expérimental de concentration radicalaire à l'expression suivante à quatre paramètres A, B, C, et D :

$$\boxed{\left[R^\bullet \right] = A \times \exp(-B \times t) + C \times \exp(-D \times t). \quad (2)}$$

La comparaison des deux expressions (1) et (2) permet de déduire les valeurs des paramètres λ_1 , λ_2 et γ en fonction des paramètres "ajustés" A, B, C, et D, et ensuite la constante d'équilibre K_c ($K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$). La constante d'équilibre

K_p est enfin calculée à partir de la relation suivante :

$$\boxed{K_p = \frac{K_c}{R' \times T}}$$

avec $R' = 1,36 \cdot 10^{-22} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Les résultats de l'ensemble de nos mesures sont rassemblés respectivement dans les tableaux II.10a, II.10b pour le radical Byle et dans les tableaux II.11a et II.11b pour le radical p-f-byle. Plus précisément, les tableaux II.10a et II.11a contiennent les paramètres expérimentaux alors que les tableaux II.10b et II.11b contiennent les grandeurs calculées correspondantes.

Un exemple d'ajustement de courbe expérimentale est reporté sur les fig II.12a pour le radical Byle et II.12b pour le radical p-f-Byle. Les grandeurs statistiques associées à ces deux courbes sont respectivement regroupées dans les tableaux II.8 et II.9.

Paramètres	valeurs de l'ajustement	Erreur standard	% d'erreur sur les valeurs calculées
A	14,05	0,91	6,5 %
B (s ⁻¹)	811,2	62,89	7,8 %
C	5,75	0,92	15,5 %
D (s ⁻¹)	101,1	23,99	26,1 %

Tableau II.8 : Résultats finals de l'ajustement de la courbe représentée (figure II.12a) par l'algorithme non linéaire ; expérience du 8/11/91 , benzyle + O₂ ↔ benzylpéroxy

Paramètres	valeurs de l'ajustement	Erreur standard	% d'erreur sur les valeurs calculées
A	6,67	1,46	10,35 %
B (s ⁻¹)	706	109,06	15,4 %
C	9,57	1,44	13,43 %
D (s ⁻¹)	211,1	21,05	10,0 %

Tableau II.9 : Résultats finals de l'ajustement de la courbe représentée (figure II.12b) par l'algorithme non linéaire ; expérience du 17/1/92 , p-f-benzyle + O₂ ↔ p-f-benzylpéroxy

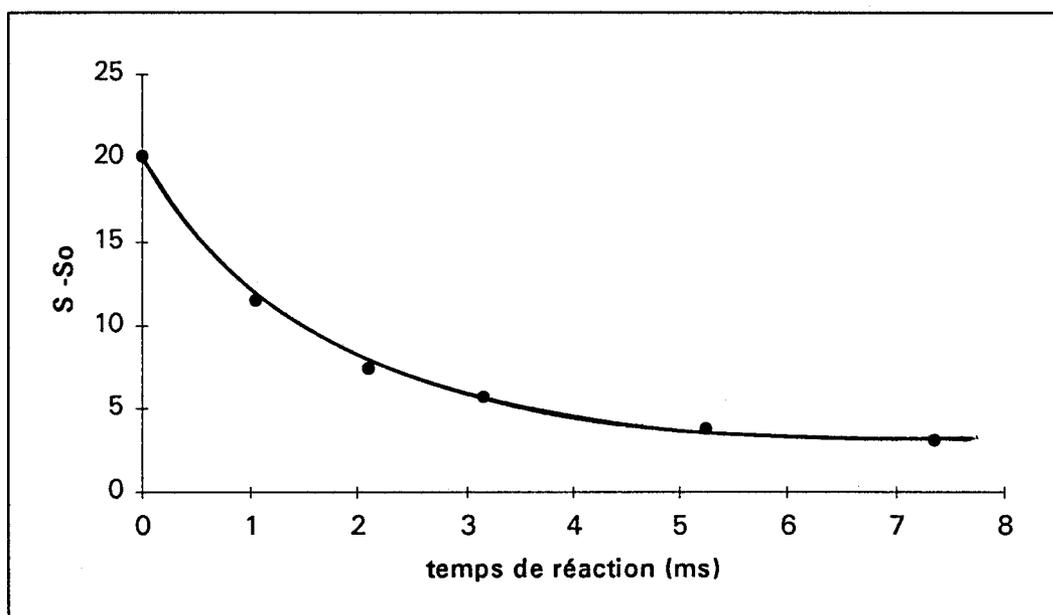


Figure II.12a : Exemple d'ajustement de courbe expérimentale d'approche à l'équilibre ; réaction du radical benzyle + O₂ ↔ benzylpéroxy ; T = 423K, v_c = 4759 cm s⁻¹, P_c = 1,25 Torr, [O₂] = 1,6 10¹⁵ molécules cm⁻³.

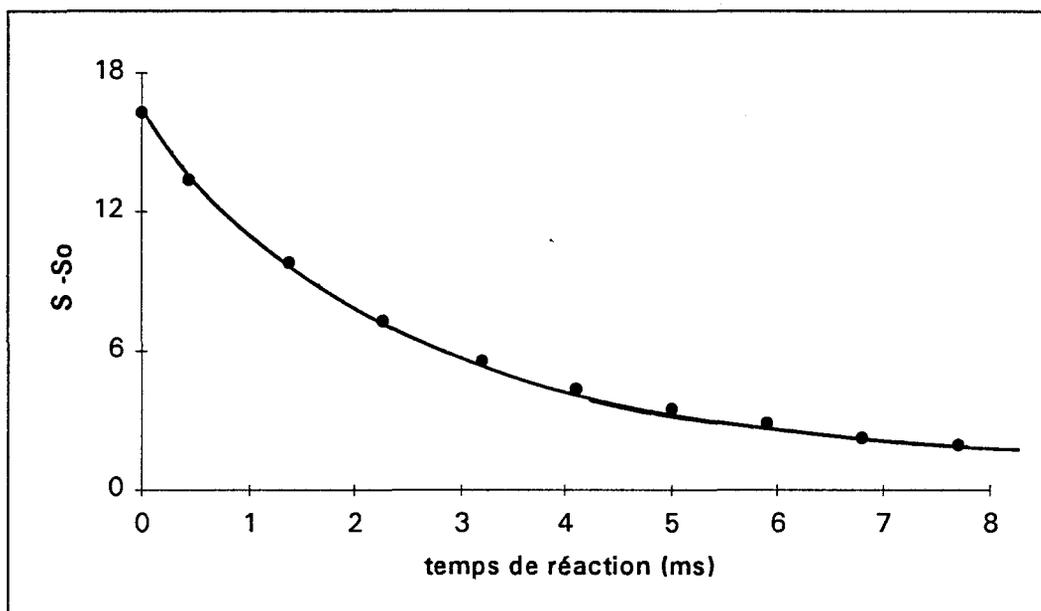
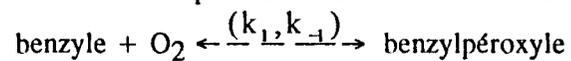


Figure II.12b : Exemple d'ajustement de courbe expérimentale d'approche à l'équilibre ;
réaction du radical p-f-benzyle + O₂ ↔ p-f-benzylpéroxy
T = 403K, v_c = 5489 cm s⁻¹, P_c = 1,09 Torr, [O₂] = 2,63 10¹⁴ molécules cm⁻³.

Date	Revêtement	Mode de formation	T (K)	P _c (Torr)	v _c (cm s ⁻¹)	k _w [•] (s ⁻¹)	[RH].10 ⁻¹⁴ molec cm ⁻³	[O ₂].10 ⁻¹⁴ molec cm ⁻³
13/1/92	Cire	CF ₄ / Cl ₂	393	1,126	5154	75	2,45	15,70
13/1/92	"	"	"	"	"	"	"	13,10
28/10/91	"	F ₂ / Cl ₂	"	1,1	5366	290	1,21	1,80
6/11/91	"	F ₂ / Cl ₂	403	1,13	5272	200	1,25	9,86
17/1/92	"	CF ₄ /CL ₂	"	"	"	150	1,24	15,10
14/1/92	"	"	407	"	5319	60	2,88	19,30
"	"	"	"	"	"	"	2,88	15,80
15/1/92	"	"	413	1,14	5480	192	1,63	13,30
"	"	"	"	"	"	"	"	22,70
27/1/92	H3PO4	"	423	"	5572	105	1,7	19,75
8/11/91	HF	"	"	1,1-1,34	5735-4759	190	1,88	16,00
27/1/92	H3PO4	"	433	1,14	5614	105	1,70	14,50
28/1/92	"	"	"	"	5530	100	1,35	18,20

Tableau II.10a : Données expérimentales concernant l'étude de l'équilibre

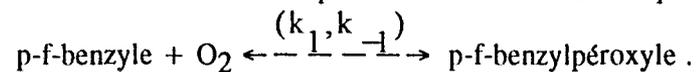


A	B (s ⁻¹)	C	D (s ⁻¹)	10 ¹² .k ₁ (***)	k ₋₁ (s ⁻¹)	k _w (RO ₂),s ⁻¹	10 ¹⁵ .K _c (**)	10 ⁻³ .K _p (*)	T (K)
15,07	830,3	2,39	160,3	0,42	80	172	5,29	98,80	393
14,61	564,4	3,05	134,7	0,32	64	145,5	4,99	93,16	"
11,50	625,9	5,45	186,0	0,38	217	110	4,97	92,82	"
12,12	1177	6,23	228,0	0,60	309	240	2,15	39,16	403
15,90	979,3	6,66	234,6	0,40	189	265	2,13	38,79	"
7,74	968	4,44	222,0	0,33	203	291	1,62	29,22	407
7,62	1035,9	8,20	246,2	0,35	170	380	1,31	23,45	"
8,63	864,9	5,06	202,9	0,32	283,5	209	1,30	23,10	413
9,10	955,2	2,93	177,5	0,25	194	172	1,35	23,99	"
16,66	591,5	9,70	110,4	0,15	174	113,5	0,90	15,62	423
14,05	811,2	5,75	101,1	0,26	250	57	1,03	17,87	"
5,70	902,7	11,35	160,9	0,20	403	251	0,52	8,81	433
7,24	769,9	7,70	77,6	0,17	382	52	0,45	7,63	"

Tableau II.10b : Paramètres calculés correspondants aux données expérimentales du tableau II.10a dans le cas l'équilibre benzyle et benzylpéroxye
(*) : atm⁻¹ , (**) : cm³ molec⁻¹ . (***) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹ .

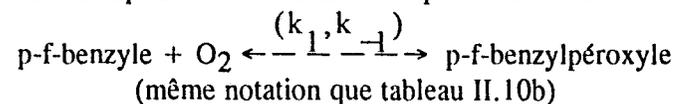
Date	Revêtement	Mode de formation	T (K)	P _c (Torr)	v _c (cm s ⁻¹)	k _w [•] (s ⁻¹)	[RH].10 ⁻¹⁴ molec cm ⁻³	[O ₂].10 ⁻¹⁴ molec cm ⁻³
31/10/91	Cire	F ₂ / Cl ₂	393	1,12	5366	310	4,52	12,3
7/1/92	"	CF ₄ / Cl ₂	"	1,10	5367	120	0,95	17,2
28/10/91	"	F ₂ / Cl ₂	"	1,12	5366	200	3,70	9,10
17/1/92	"	CF ₄ / Cl ₂	403	1,13	5363	180	0,35	19,6
"	"	"	"	"	"	"	"	9,01
27/1/92	H ₃ PO ₄	Cl ₂	413	1,14	5456	180	0,63	18,3
15/1/92	Cire	CF ₄ / Cl ₂	413	1,14	5480	192	0,67	21,0
31/1/92	H ₃ PO ₄	Cl ₂	423	"	5572	80	1,17	18,7
31/1/92	"	"	"	"	"	"	1,17	12,7
29/1/92	"	"	433	1,139	5614	100	1,20	19,1
"	"	"	"	"	"	"	"	10,3
25/4/91	HF	F ₂ / Cl ₂	433	2,06	3183	100	4,41	11,3

Tableau II.11a : Données expérimentales concernant l'équilibre



A	B (s ⁻¹)	C	D (s ⁻¹)	10 ¹² k ₁ (***)	k ₋₁ (s ⁻¹)	k _w (RO ₂), s ⁻¹	10 ¹⁵ · K _c (**)	10 ⁻³ · K _p (*)	T (K)
30,58	1191,0	4,15	156,0	0,60	135,0	131	4,13	77,136	393
15,92	1100,0	2,04	44,0	0,50	131,0	34	3,83	71,533	
14,21	1004,0	3,19	131,0	0,70	177,0	113	3,99	74,521	
15,88	862,0	2,10	80,1	0,30	106,0	65	2,82	51,361	403
20,09	550,2	6,95	137,5	0,33	108,0	97	2,38	43,348	413
12,10	1275,6	5,00	197,9	0,42	308,0	205	1,40	24,881	
7,57	1128,5	2,12	117,3	0,34	244,0	95	1,39	24,703	
14,25	997,1	8,34	162,5	0,32	266,4	204	1,22	21,169	423
14,85	896,0	11,37	140,7	0,38	286,7	181	1,34	23,252	433
7,60	1201,0	5,00	131,0	0,35	405,0	150	0,87	14,747	
5,72	890,4	9,82	122,0	0,29	450,5	157	0,66	11,188	
3,94	682,4	6,80	120,0	0,20	325,0	152	0,62	10,560	

Tableau II.11b : Paramètres calculés correspondants aux données expérimentales du tableau II.11a dans le cas de l'équilibre



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

i) Les valeurs de k_1 diminuent avec la température, tandis que celles de k_{-1} augmentent ; elles présentent toutes deux une dispersion importante mais les variations des quotients $K_c = k_1 / k_{-1}$ restent dans des limites acceptables, du même ordre de grandeur que ce qui est observé chez d'autres auteurs. Ces variations avec la température sont conformes à ce qui est attendu :

- D'une manière générale pour les réactions du type $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^\bullet$, les valeurs de la constante de vitesse k_1 pour toute une série de radicaux alcoyles présentent un coefficient négatif de température (dans notre cas voir tableaux II.6 et II.7).

- La réaction étant exothermique, la constante d'équilibre K_c décroît quand la température augmente (loi de Van't Hoff).

ii) les valeurs calculées de k_1 sont dans la gamme de $0,5/0,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Elles sont bien inférieures à la valeur mesurée à température ambiante qui est par exemple égale à $0,78 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le radical benzyle.

Ces mêmes remarques restent qualitativement valables dans le cas du radical p-f-Byle.

IV.C. Etude de la réaction $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} \text{produits}$ à $T \geq 473 \text{ K}$.

Nous nous sommes contentés de faire quelques expériences à température élevée :

- Pour le radical Byle, à $T = 473, 573, 673 \text{ K}$.
- Pour le radical p-f-Byle à $T = 473 \text{ K}, 573 \text{ K}$.

On observe dès l'addition de O₂, une chute importante du signal de fluorescence de R[•] ; toutefois, la variation temporelle de la concentration de R[•] est à nouveau du pseudo-premier-ordre ($d\ln[R^\bullet]/dt$ est linéaire en fonction de la distance de réaction) avec en outre une constante de pseudo-premier-ordre K indépendante de la concentration en oxygène et voisine de la valeur de k_w^\bullet ; un exemple de telles courbes est représenté sur la figure II.13. Nous avons parfois remarqué que la constante K_1 en présence d'oxygène est inférieure à k_w^\bullet . Le tableau II.12 rassemble toutes ces mesures.

Cette absence de réaction apparente s'interprète qualitativement par le fait que nous n'observons plus que la phase de déclin à la paroi des radicaux (R[•] et RO₂[•]), phase qui fait suite à l'établissement très rapide de l'équilibre (R[•] ↔ RO₂[•]).

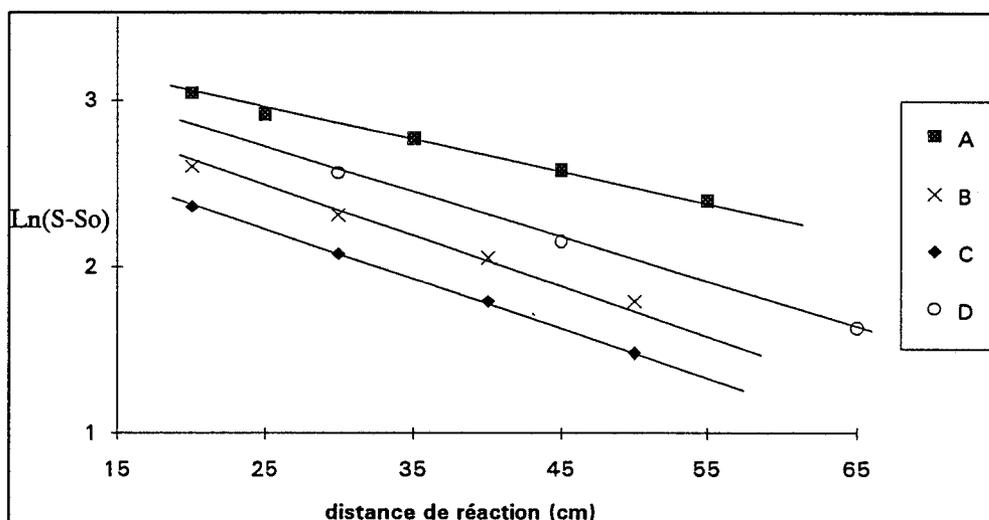


Figure II.13 : Exemple de consommation du radical Byle en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations d'oxygène ; conditions expérimentales : $T = 473$ K, $P = 1$ Torr, $v_c = 6337$ cm s⁻¹ ; la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (s⁻¹) est entre crochets et la concentration de O₂ (10⁻¹⁵ molec cm⁻³) est entre parenthèses .

A : k_w^\bullet [180] (0), B : [185] (0,48), C : [188] (0,665), D : [174] (1,22).

Date	Radical	T (K)	k_w^\bullet (s ⁻¹)	10 ⁻¹⁴ [O ₂] (*)	K (s ⁻¹)	nombre de points
13/11/90	p-f-Byle	473	194 ± 118	4,6 - 15,1	216 ± 40	3
15/10/91	Byle	473	110 ± 10	4,2 - 14,4	115	5
17/10/91	"	473	144 ± 25	4,3 - 12,2	172	7
"	"	573	129	2,4 - 10,1	132	4
"	p-f-Byle	573	139 ± 50	6,26	132 ± 20	2
06/12/91	Byle	673	107 ± 88	3,48	103 ± 51	2

Tableau II.12 : Résultats des mesures à haute température concernant les réactions avec O₂ des radicaux Byle et p-f-Byle ; conditions expérimentales : TER lavé avec HF (5%), radical généré à partir de F + Cl₂, la pression totale est de 1 Torr, (*) : molécules cm⁻³.

V. Interprétation qualitative et tests de confirmation de l'équilibre.

V.A. Tests de confirmation des observations expérimentales.

Les recombinaisons radicalaires à la paroi sont parmi les phénomènes inévitables dans la technique du TER. Ces réactions hétérogènes peuvent parfois induire une déviation par rapport à un strict comportement du pseudo-premier-ordre, déviation qui devient particulièrement apparente pour les faibles valeurs du signal ; ajoutons qu'à notre connaissance, toutes les déterminations expérimentales de constantes d'équilibre ont été jusqu'à présent réalisées par des méthodes indirectes ou par la technique de photolyse par éclairs. Aucune détermination n'a été faite par la technique du TER.

Pour toutes ces raisons, nous avons jugé indispensable de faire des tests pour vérifier si les cinétiques d'approche à l'équilibre que nous observons n'étaient pas dues à des artéfacts.

V.A.a. test n°1 : possibilité de régénération de R[•] par réaction chimique.

Si, dans nos conditions expérimentales, la réaction suivante (RH + RO₂[•] → RO₂H + R[•]) joue un rôle, alors elle pourrait qualitativement rendre compte de cinétiques d'approche à l'équilibre puisqu'elle régénère R[•]. Il était donc important d'exclure cette éventualité. Ceci a été vérifié en diminuant la concentration du précurseur RH d'un ordre de grandeur au cours d'une expérience à température et concentration d'oxygène constantes ; on a ainsi fait varier la concentration du toluène de 1,3 à 12.10¹³ molec cm⁻³ et celle du p-f-toluène de 0,78 à 12.10¹³ molec cm⁻³ ; on n'observe aucune modification de la cinétique d'approche à l'équilibre.

V.A.b. Test n°2 : Réactions du radical de type benzyle avec d'autres réactifs que O₂.

Toujours avec le souci de vérifier que la courbe d'approche à l'équilibre observée dans les réactions avec O₂ n'était pas un artéfact, nous avons observé la cinétique de réaction de ces radicaux avec NO₂ et NO en gardant rigoureusement les mêmes conditions expérimentales qu'avec O₂ ; on a ainsi réalisé les expériences suivantes :

- cinétique de la réaction du radical benzyle avec le dioxyde d'azote (C₆H₅CH₂ + NO₂ $\xrightarrow{k_{\text{NO}_2}}$ produits), à 403K.

- cinétique de la réaction du radical p-f-byle avec le monoxyde d'azote (C₆H₄FCH₂ + NO $\xrightarrow{k_{\text{NO}}}$ produits) à 423K.

Deux exemples de courbes extraites de ces deux expériences sont reproduites figure II.14 ; on constate que dans les deux cas, la cinétique de décroissance est strictement de pseudo-premier-ordre.

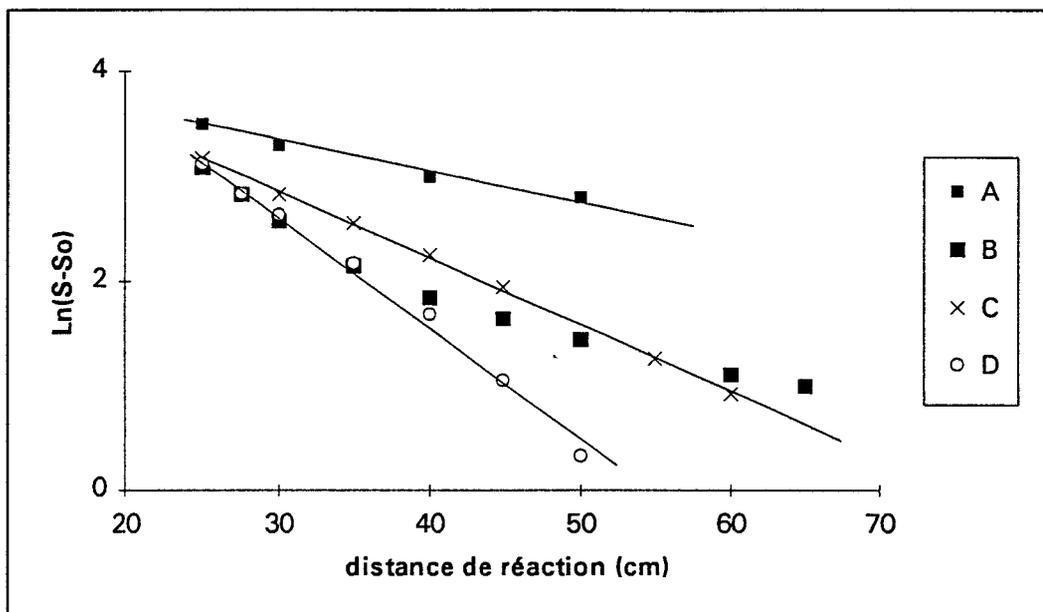


Figure II.14 : Test n° 2 : réaction de radicaux de type benzyle avec d'autres réactants:

A : Pas de réactant, [O₂] = 0 , $k_w^\bullet = 140 \text{ s}^{-1}$.

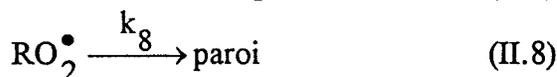
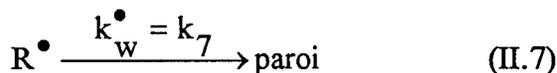
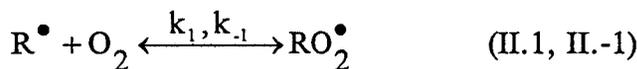
B : p-f-Byle + O₂ à T = 423K, [O₂] = 1,87.10¹⁵ molec.cm⁻³ (courbe d'approche à l'équilibre) , $K_c = 1,2.10^{15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$.

C : p-f-Byle + NO à 423K , 1 torr (comportement de pseudo-premier-ordre)
 $K = 364 \text{ s}^{-1}$, [NO] = 8,5.10¹³ molec cm⁻³.

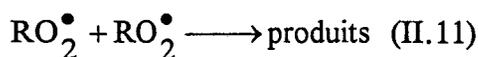
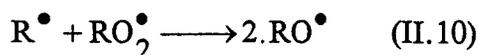
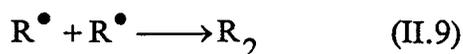
D : Byle + NO₂ ; 403K , 1 torr, (comportement de pseudo-premier-ordre)
 $K = 520 \text{ s}^{-1}$, [NO₂] = 7,7.10¹² molec cm⁻³.

V.B.:Rôle des autres réactions chimiques dans la détermination de Kp.

L'ensemble des paramètres cinétiques: k_{-1} , k_8 , et K_c a été déduit des cinétiques d'approche à l'équilibre à partir des expressions démontrées dans l'annexe B. Comme nous l'avons déjà écrit plus haut, ces dernières sont basées sur l'approximation que seules les réactions suivantes existent dans notre milieu réactionnel :



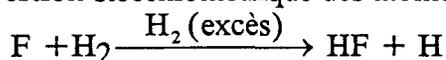
Il est donc important d'envisager les autres réactions possibles et de montrer que notre système chimique peut se réduire, sans perte importante d'information, aux trois réactions précédentes. Ces autres réactions possibles sont les suivantes :



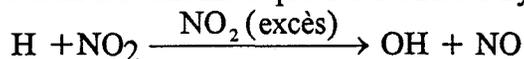
La réaction du radical Byle avec le chlore ($R^\bullet + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl^\bullet$, de constante de vitesse $k = 1,87 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.) [Nelson et MacDonald, 1982] n'est pas prise en compte car elle est immédiatement suivie par une régénération du radical de type Byle par la réaction $RH + Cl^\bullet \longrightarrow R^\bullet + HCl$, ($k = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans un mémoire consacré au radical benzyle [Elmaimouni et al, 1993], nous avons montré que les résultats expérimentaux n'étaient pratiquement pas affectés par les valeurs de k_9 , k_{10} et k_{11} ; pour ce faire on a utilisé la procédure suivante : à partir de valeurs estimées de $k_9 = 4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{10} = 3,10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{11} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on a calculé (à l'aide d'un algorithme de Gear) la cinétique de décroissance de R^\bullet issue de l'ensemble des réactions II.1, II.7, II.8, II.9, II.10 et II.11 ; en retour, cette cinétique permet de calculer une nouvelle valeur de la constante de l'équilibre K_C ; en comparant celle-ci à celle obtenue par la procédure directe ($k_9 = k_{10} = k_{11} = 0$), on a ainsi une estimation de l'influence de ces réactions ; une telle procédure a permis de constater que la variation de K_C , causée par l'introduction de valeurs non nulles de k_9 , k_{10} , k_{11} , était négligeable, du même ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale. Toutefois, il faut reconnaître que nos valeurs estimées de k_9 et k_{10} étaient trop faibles : les mesures directes de Lesclaux et collaborateurs [Fenter et al, 1994] conduisent aux valeurs suivantes à 413K : $k_9 = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{10} = 5,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{11} = 8,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La faible valeur de k_{11} exclut tout rôle pour la réaction II.11.

Au cours d'expériences complémentaires, en utilisant la fluorescence de Résonance sur le radical OH, on a déterminé la valeur de $[F]_0$ au moyen de la séquence suivante des deux réactions de titration :

* conversion stoechiométrique des atomes de fluor en atomes d'hydrogène :



* conversion stoechiométrique des atomes d'hydrogène en radicaux OH:



Les radicaux OH sont alors détectés et dosés par fluorescence de résonance. On a trouvé $[F]_0$ de l'ordre de $2 \text{ à } 5 \cdot 10^{12} \text{ atomes cm}^{-3}$.

VI. Détermination et discussion de la thermochimie de l'équilibre : Calcul de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} dans le cas des deux radicaux benzyle et parafluorobenzyle.

Les tableaux II.13 et II.14 rassemblent l'ensemble de nos résultats concernant la variation de K_p avec la température dans les cas respectifs du radical benzyle et du radical parafluorobenzyle. Chaque valeur de la constante d'équilibre K_p , présentée dans ces deux tableaux est en fait la valeur moyenne d'une série de

valeurs de K_p pour différentes concentrations d'oxygène dans une même expérience à une température bien déterminée. Il est illusoire d'y adjoindre une incertitude expérimentale vu la complexité du protocole de détermination de K_p .

Les paramètres thermochimiques ΔH°_{298} et ΔS°_{298} des réactions ont été déterminés à partir de deux variantes de la loi de Van't Hoff. La première variante, appelée "deuxième loi" (second law) en terminologie anglo-saxonne, est basée sur l'égalité ci-dessous qui exprime, à un terme correctif près $\varepsilon(T)$, la variation de la constante d'équilibre K_p à la température T en fonction des enthalpies et entropies standard de réaction à 298K :

$$F(T) = \ln K_p + \frac{\Delta C_p}{R} \left\{ \ln \frac{298}{T} + \left(\frac{T-298}{T} \right) \right\} = \ln K_p + \varepsilon(T)$$

$$= -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$$

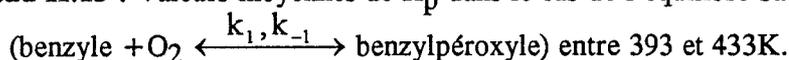
avec le terme correctif $\varepsilon(T) = \frac{\Delta C_p}{R} \left\{ \ln \frac{298}{T} + \left(\frac{T-298}{T} \right) \right\}$

et

$$\Delta C_p = C_p(\text{RO}_2^\bullet) - (C_p(\text{R}^\bullet) + C_p(\text{O}_2))$$

date	T (K)	$10^{-3} \cdot K_p$ (atm ⁻¹)
28-10-91	393	85,54
13-01-92	393	95,44
06-11-91	403	45,35
17-01-91	403	34,06
14-01-92	407	28,46
15-01-92	413	24,17
08-11-91	423	16,88
27-01-92	423	13,71
27-01-92	433	7,80
29-01-92	433	8,98

Tableau II.13 : Valeurs moyennes de K_p dans le cas de l'équilibre suivant :



date	T (K)	10 ⁻³ .K _p (atm ⁻¹)
28-10-91	393	79,38
30-10-91	393	76,46
07-01-92	393	74,71
17-01-92	403	52,45
15-01-92	413	24,53
27-01-92	413	21,15
31-01-92	423	22,21
06-03-92	423	16,49
25-04-91	433	10,66
29-01-92	433	13,39

Tableau.II.14 : Valeurs moyennes de K_p concernant l'équilibre
(p-f-benzyle + O₂ $\xrightleftharpoons{k_1, k_{-1}}$ p-f-benzylpéroxy) entre 393 et 433K.

Si on parvient à calculer ou estimer la variation ΔC_p de réaction, il est alors possible, en portant F(T) en fonction de 1/T, de déduire $-\frac{\Delta H^\circ_{298}}{R}$ comme pente et $+\frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$ comme ordonnée à l'origine (à 1/T = 0). Pour calculer le terme correctif ϵ (T), nous avons adopté la valeur $\Delta C_p = -4,3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ suggérée par Benson [Benson, 1965] ; notons que ce terme correctif ϵ (T) ne constitue dans notre cas qu'une correction très mineure (inférieure à 1%), ce qui pourrait justifier son abandon eu égard aux incertitudes expérimentales.

La seconde variante, appelée " troisième loi " (third law) en terminologie anglo-saxonne, repose sur l'estimation d'une valeur crédible de ΔS°_{298} ; on obtient alors la valeur de $-\frac{\Delta H^\circ_{298}}{R}$ comme pente de la droite F(T) = f(1/T) qui passe par les points expérimentaux et a pour ordonnée à l'origine la valeur $\frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$.

L'intérêt de cette deuxième variante de la loi de Van't Hoff apparait clairement à l'examen des figures II.15a et II.16a (présentées ultérieurement) y montrant l'ampleur de l'extrapolation nécessaire pour déterminer $\frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$ avec la première variante.

Nous avons utilisé l'une et l'autre variante pour le calcul des données thermochimiques des deux réactions étudiées. Pour l'emploi de la deuxième variante, nos estimations de l'entropie de réaction étaient basées sur la méthode d'additivité de Benson [Benson, 1976], soit directement à partir de son ouvrage de référence, soit indirectement à l'aide du logiciel THERM [Ritter et Bozzelli, 1991] également écrit à partir des principes de cette méthode de Benson.

Toutefois, depuis lors, une étude de ce même équilibre entre benzyle et benzylpéroxy a été accomplie par Lesclaux et ses collaborateurs au laboratoire de Photophysique et Photochimie moléculaire de l'Université de Bordeaux [Fenter *et al.*, 1994] ; leur étude très complète, sur une plage de températures beaucoup plus large que la notre (398 - 525 K), avec la technique de photolyse éclair / absorption U.V, a permis de déterminer avec davantage de précision les valeurs de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} ; on a donc décidé d'utiliser aussi leur valeur de ΔS°_{298} pour le calcul de l'enthalpie de réaction avec nos propres données expérimentales.

VI.1. Application de la première variante.

Les courbes de la première variante de la méthode de Van't Hoff sont reportées respectivement dans les figures II.15a et II.16a pour les radicaux Byle et p-f-Byle. On en tire les valeurs suivantes avec des erreurs qui représentent l'écart-type de la fonction $F(T) = f(1/T)$.

$$\begin{aligned} R^\bullet = \text{Byle} : \Delta H^\circ_{298} &= -(18,87 \pm 2,47) \text{ kcal mol}^{-1} \\ &\Delta S^\circ_{298} = -(25,24 \pm 6) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ R^\bullet = \text{p-f-Byle} : \Delta H^\circ_{298} &= -(15,64 \pm 2,36) \text{ kcal mol}^{-1} \\ &\Delta S^\circ_{298} = -(17,14 \pm 5,72) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

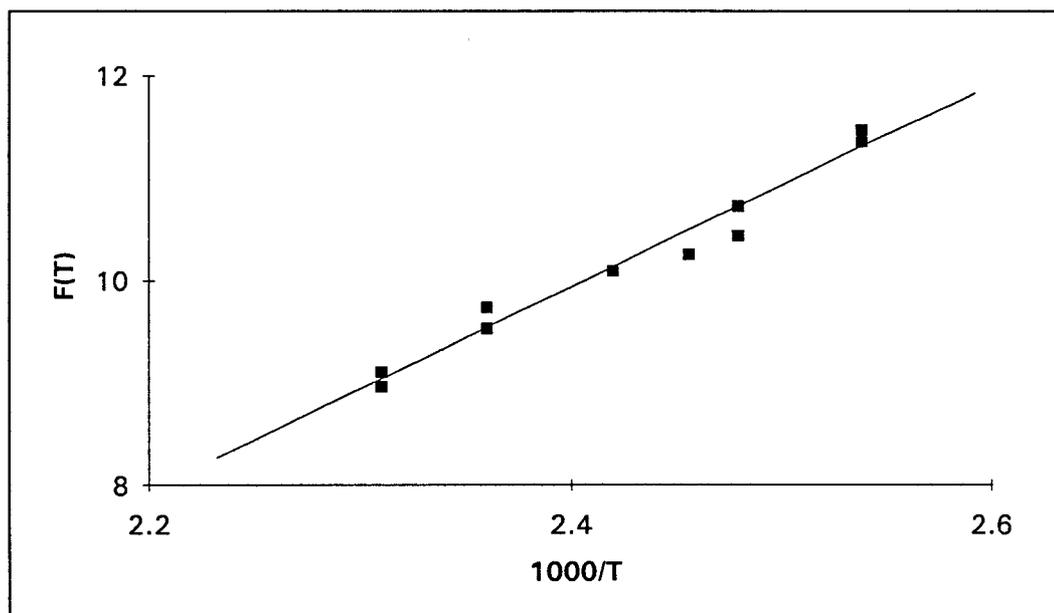
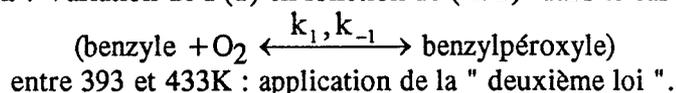


Figure II.15a : Variation de $F(T)$ en fonction de $(1/T)$ dans le cas de l'équilibre



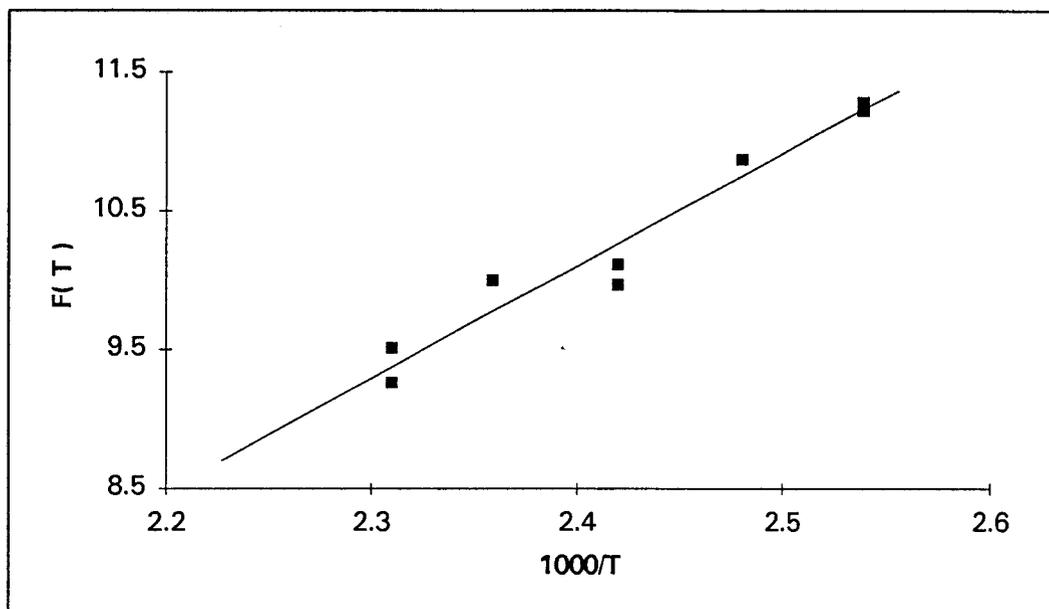
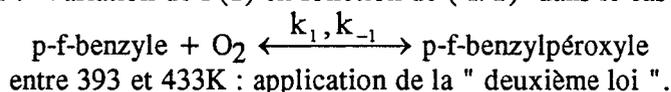


figure II.16a : Variation de F(T) en fonction de (1/T) dans le cas de l'équilibre



On constate avec surprise que les valeurs des grandeurs thermochimiques du p-f-Byle sont très inférieures à celles du radical Byle : l'enthalpie de réaction est inférieure de 3 kcal mol⁻¹ et l'entropie de réaction de 8 cal mol⁻¹ K⁻¹. Ceci est à comparer aux éléments suivants :

- les spectres d'excitation et de fluorescence du p-f-Byle, bien que décalés vers le rouge par rapport aux spectres correspondants du Byle, leur sont extrêmement voisins.

- les constantes de vitesse avec O₂, NO et NO₂ des deux radicaux sont très voisines, comme l'illustre le tableau suivant :

Radical	k _{O₂} (*)	k _{NO} (*)	k _{NO₂} (*)
Byle	0,75 ± 0,03	7,5 ± 0,3	48,1 ± 0,23
p-f-Byle	0,78 ± 0,05	6,2 ± 0,4	50 ± 4

Tableau II.15 : Valeurs de constantes de vitesses des deux radicaux avec O₂, NO et NO₂, T = (298 ± 3) K, P ≈ 1 Torr, (*) : 10⁻¹² cm³ molec⁻¹ s⁻¹ (*ce travail*).

Par contre, les différences observées sur les paramètres thermodynamiques, qui sont assez importantes, sont donc difficiles à expliquer de prime abord. Au contraire les valeurs de ΔH°₂₉₈ et de ΔS°₂₉₈ calculées par exemple par le logiciel THERM sont extrêmement voisines pour ces 2 radicaux :

$$\begin{aligned} \text{Byle} &: \Delta H^\circ_{298} = -22,02 \text{ kcal mol}^{-1}; \Delta S^\circ_{298} = -32,03 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \\ \text{p-f-Byle} &: \Delta H^\circ_{298} = -22,02 \text{ kcal mol}^{-1}; \Delta S^\circ_{298} = -32,60 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Il semble donc bien que les différences observées sont plutôt dues à l'imprécision de la première variante de la loi de Van't Hoff appliquée à nos données expérimentales (domaine très réduit de température) d'où l'importance du calcul à priori de l'entropie de réaction. C'est ce que nous allons aborder dans le paragraphe suivant en y adjoignant la discussion correspondante concernant l'enthalpie de réaction.

VI.2. Estimation a priori des enthalpies et entropies de réaction ; application de la 2^{ème} variante.

Les enthalpies et entropies de réaction sont déduites de manière classique des enthalpies de formation ou des entropies des espèces réagissantes :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{f,298} (\text{Bylpéroxy}) - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{Byle}) \\ \Delta S^\circ_{298} &= S^\circ_{298} (\text{Bylpéroxy}) - \{S^\circ_{298} (\text{Byle}) + S^\circ_{298} (\text{O}_2)\} \end{aligned}$$

VI.2.a. Estimation de l'enthalpie de réaction (exemple du radical benzyle).

Curieusement, même pour un radical aussi classique que le radical benzyle, l'enthalpie standard de formation varie de 45 à 50 kcal.mol⁻¹ suivant les auteurs [Benson, 1965 ; Kee et al, 1987]. Remarquons toutefois que les valeurs les plus récentes sont voisines de 50 kcal mol⁻¹. Pour le calcul des valeurs de l'enthalpie de formation du radical Bylpéroxy avec la méthode d'additivité de Benson, on peut partir de l'enthalpie de l'hydropéroxyde correspondant (avec une énergie de liaison C-O-O···H de 90 kcal mol⁻¹).

Avec les enthalpies de groupe suivantes (en kcal mol⁻¹) , tirées du mémoire de Benson [Benson, 1976], on a :

5 × C _B /H	3,3
1 × C _B /C	5,51
1 × C/H ₂ /O/C _B	-8,1
1 × O/C/O	-4,5
1 × O/O/H	-16,3

ce qui conduit à $\Delta H^\circ_{f,298}$ (benzylpéroxy) = 29 kcal.mol⁻¹, valeur voisine de celle fournie par le logiciel THERM : 27,5 kcal mol⁻¹ ; en prenant la valeur moyenne de 28 kcal mol⁻¹ pour cette dernière et la valeur 50 kcal mol⁻¹ pour le radical benzyle, par différence on arrive donc à :

$$\Delta H^\circ_{298} \approx (28 - 50) = -22 (\pm 2) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

VI.2.b Estimation de l'entropie de réaction (exemple du radical Byle),
application de la deuxième variante.

Comme pour l'enthalpie, on peut aussi estimer l'entropie de réaction à partir des méthodes d'additivité de Benson ; le logiciel THERM fournit ainsi :

$$\Delta S^\circ_{298} = 94,5 - (49 + 77,5) = -32 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Par ailleurs, selon une suggestion de Morgan et al [Morgan et al , 1982] il est possible d'utiliser la molécule suivante comme modèle entropique du benzylpéroxy : C₆H₅-CH₂-CH=CH₂ ; on arrive alors, en utilisant les entropies de groupe suivantes (en cal mol⁻¹ K⁻¹) [Benson, 1976] :

C _B /H	11,53
C _B /C	-7,69
C/C _B /C _d /H ₂	10,2
C _d /C/H	7,97
C _d /H ₂	27,61

à la valeur S^o₂₉₈ (benzylpéroxy) = 95,7 + Rln2 = 97,1 cal mol⁻¹K⁻¹; d'où une entropie de réaction de -27,2 cal mol⁻¹ K⁻¹.

Une troisième estimation est fournie par la méthode semi-empirique PM3, sur la base de calculs effectués par M.T. Rayez, du laboratoire de Physico-Chimie Théorique de Bordeaux : ΔS^o₂₉₈ = -33,9 cal mol⁻¹ K⁻¹.

Mentionnons enfin que l'étude expérimentale précise de Fenter et al les conduit à la valeur de ΔS^o₂₉₈ = -(31,8 ± 2) cal mol⁻¹ K⁻¹.

On voit donc que les estimations les plus récentes et l'autre détermination expérimentale nous dirigent vers une valeur moyenne d'environ -32 cal mol⁻¹ K⁻¹ : c'est cette valeur que nous avons choisie pour appliquer la deuxième variante de Van't Hoff. Avec la valeur ΔS^o₂₉₈ / R = -16,1 ; on trouve ainsi (figures II.15b et II.16b) les valeurs suivantes, avec des incertitudes qui sont encore purement statistiques :

R ^o = Byle	ΔH ^o ₂₉₈ = -(21,50 ± 0,15) kcal mol ⁻¹
R ^o = p-f-Byle	ΔH ^o ₂₉₈ = -(21,50 ± 0,30) kcal mol ⁻¹

VII Discussion et conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté et discuté nos résultats concernant la réaction avec O₂ du radical benzyle (de 298 à 673K) et du radical parafluorobenzyle (de 298 à 573 K) ; les mesures cinétiques ont été effectuées à basse pression, souvent 1 Torr d'hélium.

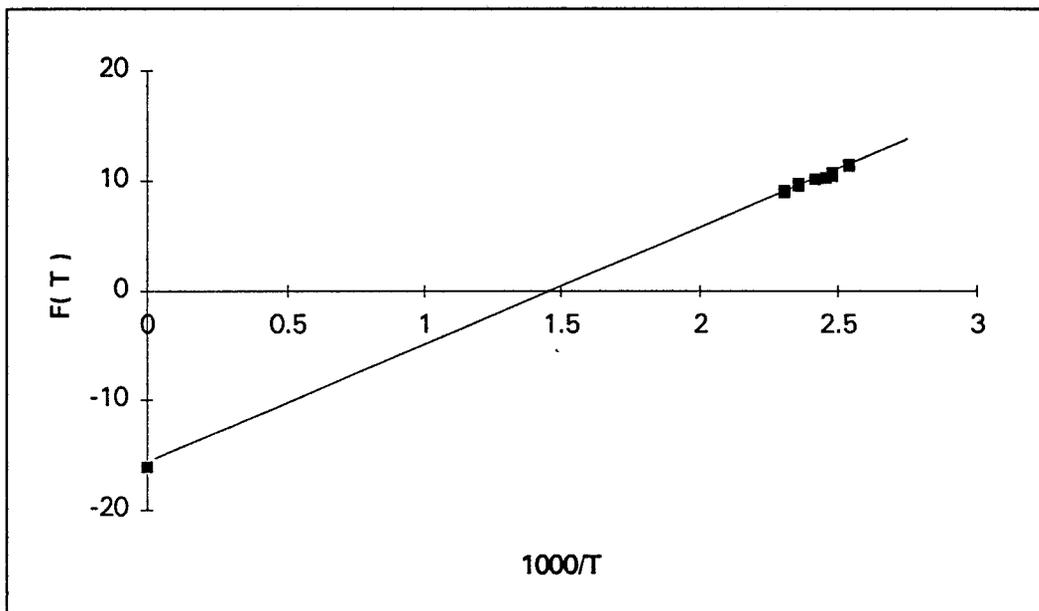


Fig II 15b : Variation de F(T) en fonction de 1/T dans le cas de l'équilibre

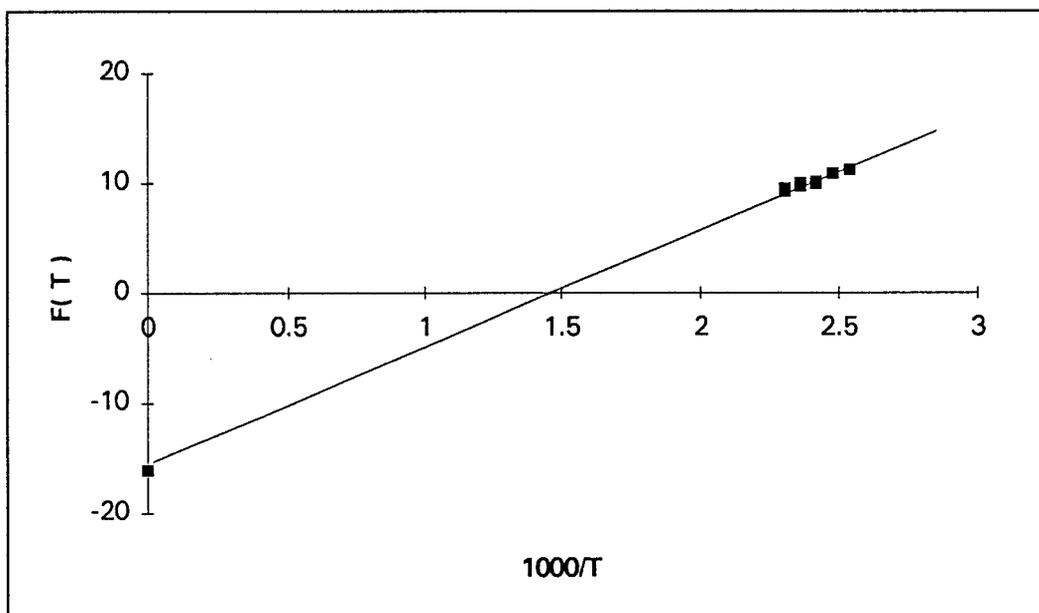
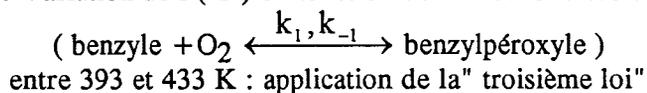
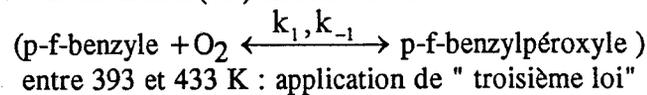
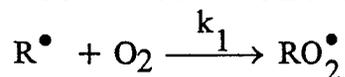


Fig II 16b : Variation de F(T) en fonction de 1/T dans le cas de l'équilibre

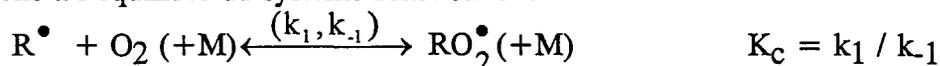


On a pu distinguer 3 gammes de températures selon le comportement de la cinétique de la réaction du radical R (R[•] = benzyle ou p-f-benzyle) :

- dans la zone de basse température, en gros de la température ambiante jusqu'à 100°C, la cinétique de R[•] obéit à un comportement de strict pseudo-premier-ordre ; le système réactionnel se ramène à une simple réaction d'addition :



- dans la zone intermédiaire (d'environ 120 à 160°C), on observe une approche à l'équilibre du système réactionnel :



- dans la zone haute température (en gros au dessus de 200°C), après une phase initiale très rapide de réaction, le système atteint rapidement l'équilibre , ce qui se manifeste par l'absence de réaction apparente .

Discutons successivement de ces 3 zones de températures sur l'exemple du radical benzyle.

1 . Zone de basse température (jusqu'à 100 / 120°C).

Dans cette gamme de températures, nos résultats appellent deux remarques :

- d'une part, nous observons un coefficient négatif de température, ce qui est en contradiction avec les résultats de Nelson et McDonald, lesquels ont mesuré une valeur de $k_1 = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ indépendante de la température entre 297 et 393K.

- d'autre part, à température ambiante notre valeur de $k_1 = 0,78 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sous une pression de 1 Torr d'hélium est inférieure à l'ensemble des autres mesures connues. Rappelons que ces diverses mesures de k_1 donnent les valeurs suivantes (à température ambiante) :

Nelson et al : $1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (3 à 15 Torr de N₂).

Ebata et al : $0,99 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (160 Torr de N₂).

Fenter et al : $1,43 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (20 à 760 Torr de N₂).

Bayes et al (communication privée) : $0,97 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (4 Torr d'hélium).

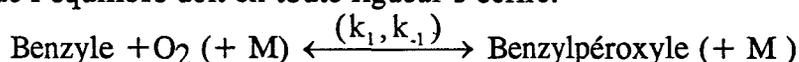
L'existence d'un effet de "fall-off " sur la valeur de k_1 dans la gamme de pressions du Torr permettrait de lever ces contradictions apparentes puisque en pareil cas:

- à température constante et en particulier à température ambiante, la valeur de k_1 doit dépendre de la pression selon une expression du type courbe de fall-off de Troe à 3 paramètres k_0 , k_{∞} et F_c [DeMore et al, 1990].

- à pression constante (par exemple 1 Torr), la valeur de k_1 doit présenter un net coefficient négatif de température, comme c'est classiquement le cas pour les valeurs de k_{∞} (en T⁻ⁿ) et surtout k_0 (en T⁻ⁿ) [DeMore et al, 1990]. Ajoutons que

les valeurs de k_1 (en fait k_{∞}) de Fenter et al présentent un faible coefficient négatif de température.

C'est effectivement l'interprétation à retenir comme l'ont montré Fenter et al ; leurs calculs montrent en effet clairement l'existence d'un effet de fall-off qui devient particulièrement net sous 5 Torr ; la figure II.19, directement extraite de leur mémoire récent, montre que nos diverses valeurs de k_1 tant à température ambiante qu'aux températures plus élevées, sont pleinement compatibles avec leurs calculs théoriques incluant l'effet de fall-off. Il faut donc conclure que l'équilibre doit en toute rigueur s'écrire:



La figure II.17 reproduit le résultat de la simulation numérique de la cinétique de consommation du radical benzyle avec une série de constantes de vitesse typiques de la zone basse température (réactions 1, -1, 7 et 8) :

$T = 353\text{K}$; $k_1 = 0,45 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 5 \text{ s}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$; $k_7 = 300 \text{ s}^{-1}$; $k_8 = 200 \text{ s}^{-1}$ et $[\text{Byle}]_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$.

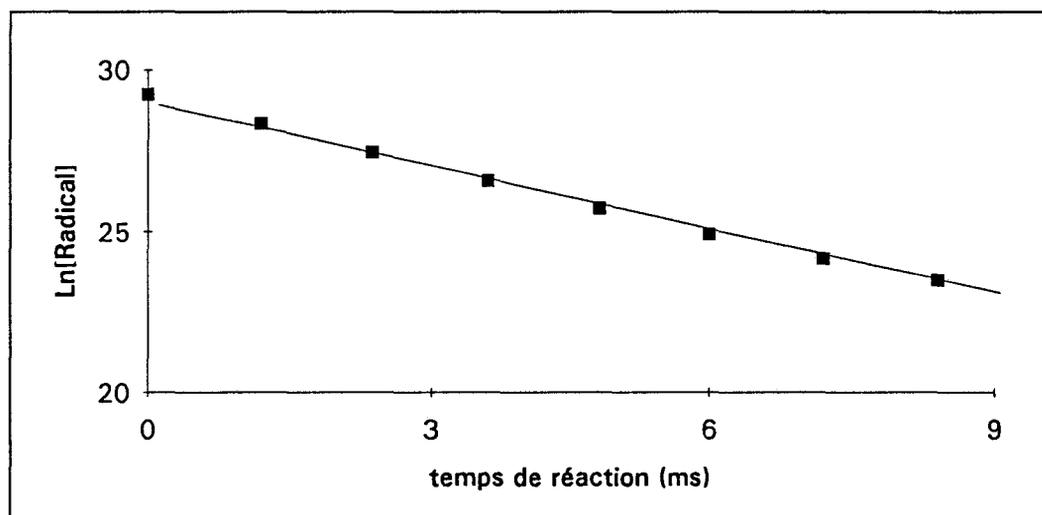


Figure II.17 : Exemple de simulation numérique du mécanisme réactionnel dans la zone de basse température $T = 353\text{K}$.

2. Zone de température intermédiaire.

Dans cette gamme de température, on a observé des courbes d'approche à l'équilibre attribuées à l'établissement de l'équilibre entre benzyle et benzylpéroxy. Associée à une revue bibliographique et aux résultats expérimentaux de Fenter et al, l'analyse de nos courbes d'approche à l'équilibre permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie de réaction (II.1) :

$\Delta H^\circ_{298} = -(21,50 \pm 0,15) \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_{298} = -31,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le radical benzyle.

$\Delta H^\circ_{298} = -(21,50 \pm 0,30) \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ_{298} = -31,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le radical p-f-benzyle.

Le résultat d'une simulation numérique du système réactionnel est reproduit sur la figure II.18, les constantes de vitesse typiques de cette zone de température sont les suivantes :

$T = 413\text{K}$; $k_1 = 0,28 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 300 \text{ s}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$; $k_7 = 145 \text{ s}^{-1}$; $k_8 = 200 \text{ s}^{-1}$ et $[\text{Byle}]_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$.

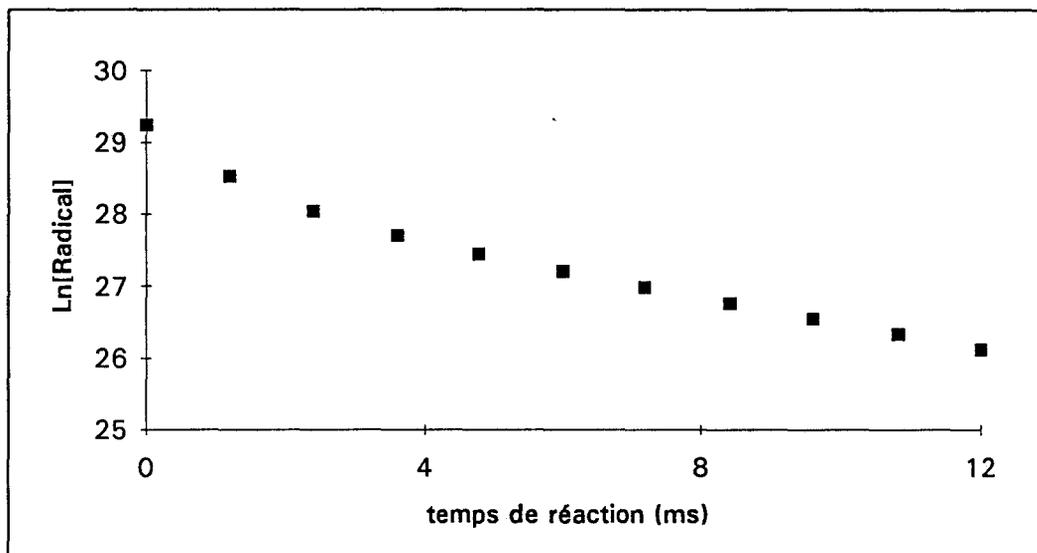


Figure II.18 : Exemple de simulation numérique du mécanisme réactionnel dans la zone de température intermédiaire ; $T = 413\text{K}$

Signalons qu'à notre connaissance, c'est la première fois que la technique du TER est utilisée pour étudier un tel équilibre chimique ; par ailleurs, au moment de son achèvement, notre détermination de $\Delta H^{\circ}298 = -(21,50 \pm 0,15) \text{ kcal mol}^{-1}$ constituait la première étude expérimentale de cet équilibre particulier. Les valeurs déterminées dans ce travail sont en bon accord avec celles de l'étude de Fenter et al (voir figure II.20).

3. Zone de haute température.

Les quelques expériences effectuées dans cette zone de température confirment l'existence de l'équilibre ; probablement en raison de la rapidité de l'établissement de cet équilibre, nous n'avons pas pu observer d'approche à l'équilibre $\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 (+\text{M}) \xrightleftharpoons{(k_1, k_{-1})} \text{RO}_2^{\bullet} (+\text{M})$; la cinétique de décroissance du radical benzyle est indépendante de $[\text{O}_2]$ et n'est causée que par les recombinaisons à la paroi de R^{\bullet} et RO_2^{\bullet} .

La figure II.21 reproduit une simulation numérique du système chimique réactionnel avec des paramètres caractéristiques de cette zone de haute température tels que:

$T = 473\text{K}$; $k_1 = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 3559 \text{ s}^{-1}$; $k_8 = 200 \text{ s}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$; $k_7 = 145 \text{ s}^{-1}$; $[\text{R}]_0 = 2 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$.

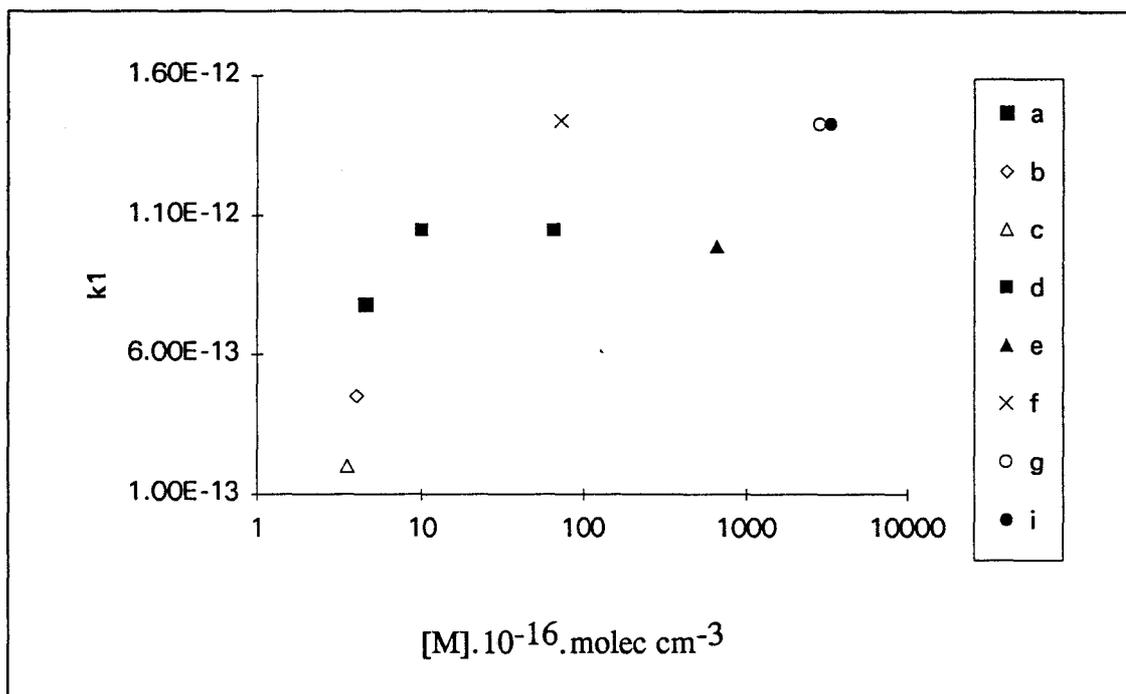


Figure II.19 : Effet de fall-off sur la constante de vitesse bimoléculaire (d'après Fenter et al, 1994)

a : T = 298K, b : T = 353, c : T = 433K [Elmaimouni et al, 1993].
 d : T = 298K [Nelson et al, 1982] ; e : T = 298K [Ebata et al, 1981].
 f : T = 323K, g : T = 298K, et i : valeur moyenne de toutes les déterminations à T = 298K [Fenter et al, 1994].

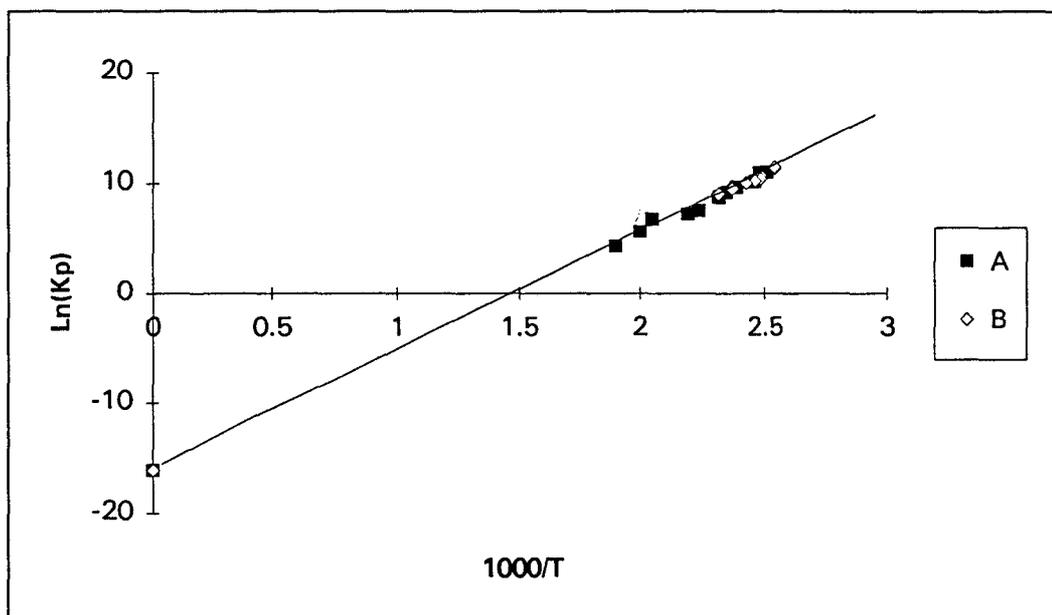


Figure II.20 : Droite de van't Hoff à partir des résultats de ce travail et de Fenter et al.

A : Fenter et al, 1994 ; 398 - 525K.
 B : Elmaimouni et al, 1993 ; 393 - 433K.

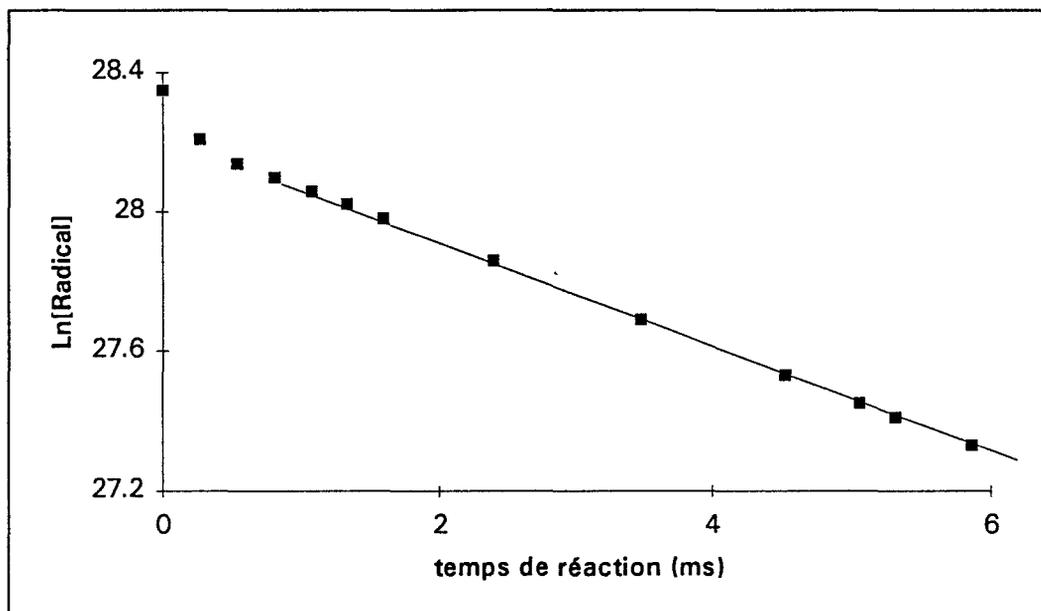


Figure II.21: Exemple de simulation numérique du mécanisme réactionnel dans la zone haute température ; $T = 473\text{K}$.

Bibliographie

- Académie des Sciences ,
*Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, Ed Lavoisier ;
Rapport n° 30, Octobre (1993)*

- Atkinson, R. and Aschmann,S.M.
*Kinetics of the gas-phase reactions of alkyl naphthalenes with O₃, N₂O₅ and
OH radical at 298K
Atmospheric Environment 21 (1988 ^a) p.2323*

- Atkinson, R.; Aschmann,S.M.and Pitts,J.N, Jr.
*Rate constant of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with a series of organic
compounds at 296 K.
J. Phys. Chem. 92 (1988 ^b) p.3454*

- Atkinson,R.; Baulch,D.L.; Cox,R.A.; Hampson, R.F.; Jr.; Kerr, J.A. and Troe.J.
*Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Supplement III.
J. Phys. Chem. ref. Data ; 18, (1989),p.881-1079*

- Atkinson, R.
*Review article ; Gas phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds
Atmos Environ ; 1 (1990) p.1*

- Bartels, M. ; Edelbüttel,J.; Hoyermann,K.
22^{sd} symp (int) on combustion (1988), p.1041

- Becker, K.H.; Barnes, I. ; Bastian,V. ; Bierbach ,A. and Wiesen, E.
*Atmospheric Oxidation Processes . Air Pollution Research , Report 33, Joint -WorkShop
COST 611/w. P. 2 and Eurotrac . edited by Becker K.H (1990) p.96*

- Benson, S.W.
Thermochemical Kinetics, 2 nd ed., Wiley , New York (1976)

- Benson,S.W.
*Effects of resonance and structure on the Thermochemistry of organic peroxy Radicals
and the kinetics of combustion reactions ;
J. Am. Chem. Soc., 87, (1965), p.972*

- Bowen, E.J.
Luminescence in Chemistry ed : Van Nostrand (1968), p. 84 - 90.

- Bozzelli, J.W ; Dean, A.M.
J.Phys.Chem., 91 (1990),p.3313

- Canosa-Mas,C. ; Smith, S.J.; Toby, S and Wayne, R.P.
*Reactivity of nitrate radical towards alkynes and some other molecules
J. Chem. Soc. Faraday. Trans 2 , 84, (1988) ,p.247*

-
- Charlton, T.R. and Thrush, B.A.
The study of substituted benzyl radicals by laser- induced fluorescence
Chem. Phys. Lett , 125,(1986),p.547

 - Clyne.M.A.A and Appelman.E.H.
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I. 75, (1975),p. 2072.

 - Cornille, A.
Thèse d'Université " *Pollution photochimique de la troposphère : mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils*", Lille (1992)

 - Cox, R.A. ; Cole, J.A.
Combustion and flame, 60,(1985),p.109

 - DeMore,W.B.; Sander,S.P.; Golden,D.M.; Molina,M.J.; Hampson,R.F.; Kurylo,M.J.; Howard,C.J. and Ravishankara, A.R.
Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 9. JPL Publication 90-1 (1990)

 - Diau, E.W-G.and Lee, Y-P
Detailed rate coefficients and the enthalpy change of the equilibrium reaction
OH + C₂H₄ ↔ HOC₂H₄ over the temperature range 544 - 673K.
J. Chem. Phys , 96, (1992) ,p.377

 - Ebata, T. ; Obi, K. and Tanaka, I.
Rate constants for the reaction of benzyl and methyl- substituted benzyl radicals with O₂ and NO.
Chem. Phys. Lett, 77, (1981) p.480

 - Ebrecht, J.; Hack,W.; Wagner,H.Gg.
Berichte 93 (1989) p.619

 - Elmaimouni,L.; Pauwels, J.F.; Goumri,A.; Devolder,P. and Sochet, L.R.
Reaction rates of a few benzyl type radicals with O₂, NO, and NO₂
Proceeding of the American Chemical Symposium on Combustion, New York city, vol 36, n° 4 , (1991), p.1464.

 - Elmaimouni, L. ; Minetti, R.; Sawerysyn, J.P. ; and Devolder, P.
Kinetics and thermochemistry of the reaction of benzyl radical with O₂ : Investigations by discharge flow/laser induced fluorescence between 393 and 433K
Int. J. Chem. Kinet. 25, (1993),p.399

 - Felton. C.C. ; Sheppard.J.C ; Campbell.M.J.
Nature , 335, (1988) p.53

 - Fenter, F.F ; Nozière, B ; Caralp, F ; et Lesclaux, R.
Study of the Kinetics and Equilibrium of the Benzyl-Radical Association Reaction with Molecular Oxygen.
Int.J.Chem.Kinet ; 26, (1994) p.171.

- Fraser, R. , Penkett, S.A., Harris, R., Maride, Y. and Semhueza, E.
Scientific Assessment of ozone depletion (1991), p.1

- Goumri, A. ; Pauwels, J.F ; Sawerysyn, J.P. ; and Devolder, P.
Reaction rates at (297 ± 3) K with O₂, NO, NO₂ of the p-fluorobenzyl and m-fluorobenzyl radicals by discharge flow / Laser - induced fluorescence
Chem. Phys. Lett., 171, (1990), p. 303.

- Goumri, A. ; Elmaimouni, L. ; Sawerysyn, J.P. ; and Devolder, P.
Reaction rates at (297 ± 3) K of four benzyl type radicals with O₂, NO, NO₂ by discharge flow / Laser - induced fluorescence
J.Phys.Chem , 96, (1992), p.5395

- Goumri, A.
Thèse d'Université, n° d'ordre 884
" Constantes de vitesse de réactions avec O₂, NO et NO₂ de radicaux de type benzyle : mesures par fluorescence induite par laser en tube à écoulement ", Lille , (1992).

- Graphpad Software inplot , version 3.0

- Gutman. D ; Slagle.I.R ; Bencsura. A. and Xing.S.B.
ACS. Symposium, New York, (1991),p.1407

- Hard,T.M. ; Chan,C.Y.; Mehrabzabeh, A.A.; Pan, W.H. ; O'Brien, R.J.
Nature, 322,(1984) p.617

- Hoffbauer, M.A. ; Hudgens, J.W.
Multiphoton ionization detection of gas - phase benzyl radicals
J. Phys. Chem , 89, (1985) p.5152

- Kaiser, E. W.; Rimai, L.; Wallington, T.J.
J.Phys. Chem ; 94 (1990), p.3394

- Kee, R.J.; Rupley, F.M.and Miller,J.A.
The Chemkin Thermodynamic Data Base, Sandia Nat. Lab.,Repport SAND87-8215, (1987).

- Khachatryan,L.A ; Niazyau, A.A ; Vedeneev, V.I. and Teitelboin, M.A.
Experimental determination of the equilibrium Constant of the reaction
CH₃ + O₂ ↔ CH₃O₂ during the gaz - phase oxidation of methane.
Int. J. Chem. Kinet. 14, (1982),p.1231

- Lenhardt,T.M.; McDade,C.E. and Bayes, K. D.
Rates of reaction of butyl radicals with molecular oxygen.
J. Chem. Phys. 72, (1980) p.304.

- Litzinger.T.A ; Brezinsky.K. and Glassman.I.
Combustion and flame, 63, (1986), p. 251

- Lonneman, W.A.; Seila, R.L.and Meeks,S.A.
Environ. Sci. Technol., 20, (1986) p.790

-
- Maillard, B., Ingold, K.U., and Scaino, J.C.
J. Am. Chem. Soc. 105 (1983), p.5095
 - McDade, C. E. ; Lenhardt, T.M.; and Bayes . K. D.
The rate of reaction of acetyl and benzoyl radicals with O₂.
J. Photochem, 20 (1981), p.1
 - Mellouki, A.
" *Etude Cinétique du radical NO₃ et d'autres espèces d'intérêts atmosphériques Oxy-Azotées, Soufrées et Iodées* " Nouvelle Thèse (Université d'Orléans) (1989).
 - Morgan, C.A ; Pilling, J.M ; Tulloch, J.M ; Ruiz, P.R. and Bayes, K.D.
Direct determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters for the reaction C₃H₅ + O₂ ↔ C₃H₅O₂
J. Chem. Soc. Faraday trans. 2, , 78, (1982), p. 1323
 - Nangia, P.S. and Benson, S.W.
Int. J. Chem. Kinet , 12 (1980), p. 29
 - Nelson, H.H. and McDonald, J.R.
Reaction of the benzyl radical with O₂ and Cl₂.
J. Phys. Chem. 86, (1982) p.1242
 - Nelson, P.F. and Quigley, S.M.
Atmos. Environ. , 18, (1984), p.79
 - NIST Chemical Kinetics Database, *version 3.0*, Gaithersburg Maryland 20899.
 - Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.
Combustion and flame ; 68, (1986), p.113
 - Porter, G and Ward, B.
J. Chim. Phys. 61 (1964) p.1517
 - Ritter, E.R and Bozzelli, J.W.
Int. J. Chem. Kinet, 23, (1991), p.767.
 - Robaugh, D. and Tsang, W.
J. Phys. Chem., 90 (1986), p. 4159
 - Ruiz, R.P ; Bayes, K.D.; Macpherson, M.T and Pilling, M.J.
Direct observation of the equilibrium between allyl radicals, O₂, and allylperoxy radicals.
J. Phys. Chem. , 85,(1981), p.1622
 - Ruiz, R.P. and Bayes, K.D.
Rates of reaction of propyl radicals with molecular oxygen.
J. Phys. Chem , 88, (1984), p.2592
 - Slagle, I.R. ; Feng, Q and Gutman, D.
J. Phys. Chem, 88 (1984), p.3648.

-
- Slagle, I.R. ; Ratajczak, E. ; Heaven, M.C. ; Gutman, D. ; Wagner, A.F.
Kinetics of polyatomic free radicals produced by laser photolysis. 4. Study of the equilibrium $i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 \leftrightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ between 592 and 692 K
J. Am. Chem. Soc., 107, (1985b), p1838

 - Slagle, I.M. and Gutman, D.
Kinetics of polyatomic free radicals, produced by laser photolysis. 5. Study of the equilibrium $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ between 421 and 538°C
J. Am. Chem. Soc., 107, (1985a), p. 5342

 - Slagle, I.R. ; Ratajczak, E. ; and Gutman, D.
J. Phys. Chem, 90 (1986), p. 420.

 - Stutpfel, M.
Environ. Hlth Perspectives, 17, (1976) p. 258

 - Thrush, B.A.; Okamura, T and Charlton, T.R.
Chem Phys Letters, 88, (1982), p.369

 - Thrush, B.A and Charlton, T.R.
Chem. Phys. Letters, 125 (1986) p.8488

 - Wagner, A.F ; Slagle, I.R ; Sarzynski, D ; Gutman, D.
Experimental and theoretical studies of the $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$ reaction kinetics.
J. Phys. Chem , 94 (1990) p.1853

 - Wu, D. and Bayes, K.D.
Rate constants for the reactions of isobutyl, neo-pentyl, cyclopentyl, and cyclo-hexyl radicals with molecular oxygen.
Int. J. Chem. Kinet., 18, (1986) p.547

 - Xi, Z.; Han, W.-J.; and Bayes, K;D.
Temperature dependence of the rate constant for the reaction of neo-pentyl radicals with O₂.
J. Phys. Chem., 92 (1988), p.3450

 - Zweidinger, R.B.; Sigsby, J.E.; Tejada, S.B., Strump, F.D.; Dropkin, D.L.; Ray, W.D and Duncan J.W.
Environ Sci. Technol ; 22, (1988), p.956.

CHAPITRE.III

Mesure par fluorescence de résonance de la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec CH₃CFCl₂ dans la gamme de températures 298 - 423K

I. Introduction :

I.1. Préambule.

Le protocole de Montréal [*Montréal, 1987*] a décrété la cessation de toute fabrication des ChloroFluoroCarbures (CFC), autrement dit les Fréons, à partir de 1995 afin de préserver la couche d'ozone ; étant donné les applications multiples et variées de ces fréons dans la vie courante ou dans les procédés industriels, le problème de leur remplacement par d'autres molécules moins dangereuses s'est donc posé ; de nombreux " substitués " potentiels sont susceptibles d'être retenus pour remplacer les fréons, dont certains à titre transitoire puisque leur innocuité vis à vis de la couche d'ozone n'est pas totale. Il faut noter que tous ces fréons sont d'origine anthropogénique et sont des produits très stables, ininflammables, non explosifs, non corrosifs.

Rappelons que la nomenclature commerciale des dérivés halogénés des alcanes est la suivante :

HCFCxyz : x : représente le nombre d'atomes de carbone -1,
y : est le nombre d'atomes d'hydrogène +1,
z : le nombre d'atomes de fluor, le nombre d'atome de chlore
se déduit par différence.

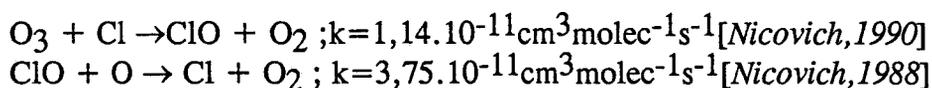
L'hydrochlorofluorocarbure CH₃CFCl₂ (1,1-dichloro-1-fluoroéthane en nomenclature systématique ou HCFC-141b en appellation commerciale) est l'un de ces importants substitués dont la production a été retenue par la compagnie ATOCHEM [*Energie plus , n° 118, 1992*]. Ceci explique en partie l'abondance de mesures cinétiques dont ce HCFC-141b a fait l'objet dans divers laboratoires , y compris par l'équipe "réactions élémentaires" du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

Avant d'exposer les résultats de ces mesures effectuées dans le cadre de notre mémoire, nous allons présenter quelques généralités concernant la problématique de la chimie stratosphérique.

I.2 Généralités : le mécanisme chimique du trou d'ozone.

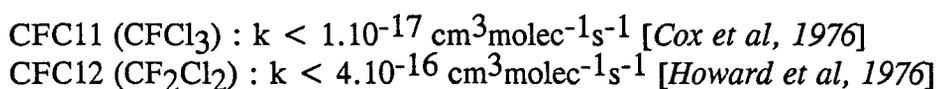
La stabilité chimique des hydrocarbures totalement halogénés a été clairement confirmée dès 1973 par Lovelock et al [*Lovelock et al , 1973*] quand ils ont découvert la présence de ces espèces en grande quantité dans la stratosphère. Dans un article prémonitoire paru en 1974, Molina et Rowland [*Molina et Rowland, 1974*] ont, les premiers , émis l'hypothèse que les atomes de chlore libérés par photolyse solaire des fréons, une fois parvenus au niveau de la stratosphère, pourraient consommer partiellement l'ozone s'y trouvant (de 20 à 40%) par l'intermédiaire des cycles catalytiques tels que celui-ci :

Cycle 1

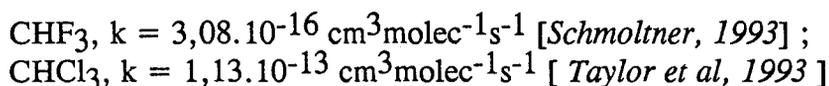


réaction globale: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$

Rappelons que les fréons sont très peu solubles dans l'eau et ont une réactivité chimique très faible vis à vis du radical OH en raison de l'absence d'atome d'hydrogène dans la molécule ; ainsi les constantes de vitesse avec OH de quelques fréons sont les suivantes (à température ambiante) :

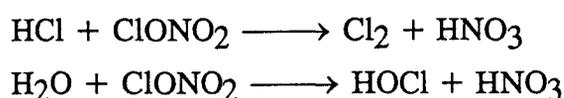


à comparer aux constantes de vitesse avec OH de composés apparentés contenant un atome d'hydrogène :



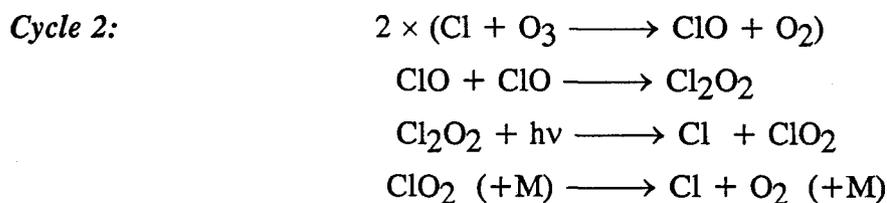
Comme preuve du fait que la réaction avec OH ne constitue pas un puits pour les fréons, on relève leur présence dans notre atmosphère en quantité correspondant grosso modo à la production mondiale.

La manifestation la plus massive et la plus spectaculaire de la réalité et de l'efficacité de cycles catalytiques détruisant l'ozone est sans contexte le désormais fameux "trou d'ozone" antarctique. En 1985 les scientifiques du "British Antarctic Survey" [Wayne , 1991] ont fait état de la disparition, récurrente depuis les années 70, de la couche d'ozone antarctique au début du printemps austral (septembre et octobre) ; ajoutons que cet événement était totalement imprévu par les simulations numériques de l'époque ; ultérieurement, la détection d'une anticorrélation entre les mesures in situ du radical ClO et de l'ozone lors de la formation de ce trou d'ozone a confirmé de manière indiscutable le rôle des espèces chlorées dans l'apparition du phénomène [Anderson et al, 1989]. Toutefois, l'interprétation actuellement retenue fait une large place aux réactions hétérogènes qui transforment les espèces chlorées HCl et ClONO₂, relativement inertes, en Cl₂ et HOCl ("chlore actif ") qui génèrent facilement les atomes de chlore par photolyse ; ces réactions hétérogènes ont lieu sur les cristaux de glace ou d'acide nitrique trihydraté (NAT : Nitric Acid Trihydrate) que contiennent les nuages stratosphériques polaires (PSC :: Polar Stratospheric Cloud) :

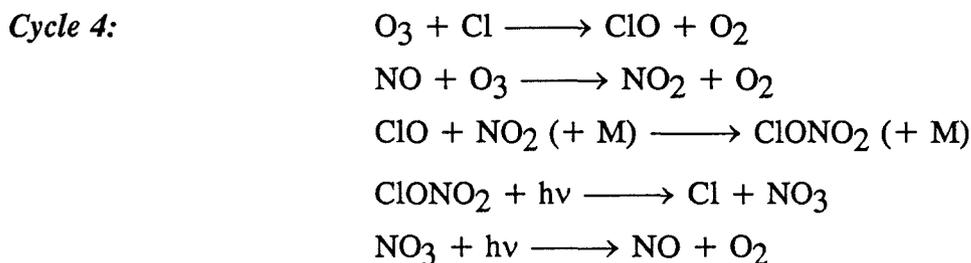
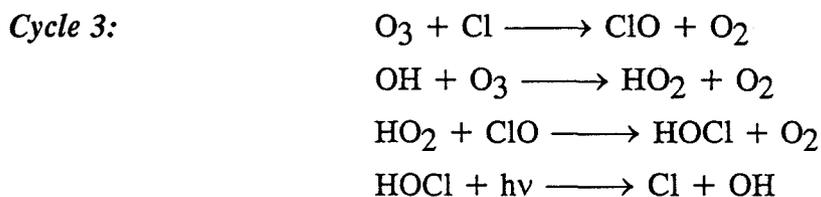


Tandis que Cl₂ et HOCl ainsi formés repassent ensuite en phase gazeuse, l'acide nitrique reste piégé sur les cristaux ou est parfois éloigné de la

moyenne stratosphère par gravitation ; ceci contribue à restreindre les réactions inverse des précédentes qui pourraient normalement consommer ces sources de "chlore actif". Une fois libéré en phase homogène, les atomes de chlore créent le " trou d'ozone " par la séquence suivante :



Pour être exhaustif, mentionnons l'existence d'autres cycles catalytiques (cycles 3 et 4) impliquant les espèces suivantes : NO_x (NO ou NO₂); OH_x (OH ou HO₂); BrO et Br. Le rôle des NO_x en stratosphère a été proposé pour la première fois par Paul Crutzen en 1970 [*Crutzen, 1970*]



Chacun des trois cycles précédents (2, 3 et 4) contient des composés appartenant aux familles suivantes : ClO_x, HO_x, NO_x. Leur importance relative pour la destruction d'ozone dépend donc du rapport de mélange à l'altitude considérée ; par exemple, à l'altitude moyenne de 20 km le cycle 1 est le plus important ; aux plus basses altitudes les cycles 2 et 4 dominant.

1.3 Conséquences ; le potentiel de destruction d'ozone des substitués.

Le protocole de Montréal [*Montréal, 1987*], complété par l'amendement de Londres en 1990, est un engagement des états signataires à cesser la production avant l'an 2000 des composés suivants : les fréons, les halons

(hydrocarbures contenant fluor et ou brome), et le tétrachlorométhane CCl₄ ; le méthylchloroforme (CH₃CCl₃) subira le même sort en 2005. Les substituts possibles aux fréons et halons sont des molécules apparentées sur le plan des propriétés physiques, contenant aussi des halogènes mais également au moins un atome d'hydrogène de manière à réduire considérablement leur durée de vie atmosphérique : ce sont les HydroFluoroCarbures (HFC) et les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) [*WMO, 1990*].

Le critère environnemental pris en compte dans le protocole de Montréal est le Potentiel de Destruction d'Ozone " ODP "(Ozone Depletion potential) [*Bednarek et al, 1991*]. Précisons-en la définition : il traduit le changement de la colonne d'ozone produit par l'unité de masse d'un gaz émis dans l'atmosphère relativement au changement obtenu par unité de masse du composé de référence : le trichlorofluorométhane CFCl₃ (fréon CFC11). Il est défini comme le produit de 2 termes :

$$\text{ODP} = \text{CLP} \times \text{CEF}$$

ou encore

$$\text{ODP(RH)} = \frac{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta\text{O}_3(z, \theta, t))_{\text{RH}} \cdot \cos\theta}{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta\text{O}_3(z, \theta, t))_{\text{CFC11}} \cdot \cos\theta}$$

$\Delta\text{O}_3(z, \theta, t)$ la diminution estimée de la concentration de O₃ observée en jour à l'altitude z , latitude θ pendant le temps t (en une année) [*Solomon et al, 1992*].

Le terme CEF (**Chlorine Efficiency Factor**) représente l'aptitude de la molécule à libérer un atome de chlore ; il peut être déduit à partir de la comparaison du spectre d'absorption UV de la molécule étudiée avec le spectre d'une molécule dont on connaît la valeur de CEF , (souvent CFCl₃). Le CLP (**Chlorine Loading Potential**) est défini comme étant le rapport de charge en chlore pour l'espèce considérée sur la même émission pour CFC11 (CFCl₃):

$$\text{CLP}_{\text{(RH)}} = \text{CL}_{\text{RH}} / \text{CL}_{\text{CFC11}}$$

- Pour le composé de référence CFCl₃ on a par convention :

$$\text{CEF} = 1 ; \text{ODP} = 1$$

Le tableau III.1 rassemble les potentiels des principaux substituts.

HCFC ou HFC	formule	ODP
HCFC 22	CHF ₂ Cl	0,055
" "142b	CF ₂ ClCH ₃	0,065
" "141b	CH ₃ CFC1 ₂	0,110
" " 123	CF ₃ CHCl ₂	0,020
" " 124	CF ₃ CHFCl	0,022
HFC 125"	CF ₃ CHF ₂	0
" 134a	CF ₃ CH ₂ F	0
HFC 152	CF ₂ HCH ₃	0

Tableau III.1 : Le potentiel de destruction d'ozone " O.D.P" de quelques substitués aux fréons et halons [WMO, 1990].

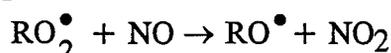
En ce qui concerne le HCFC-141b, il devrait être utilisé comme substitut au CFC11(CFC1₃) utilisé jusqu'à présent comme agent gonflant pour les mousses de polyuréthane qui garnissent côtés et portes des réfrigérateurs. Toutefois, en raison d'un potentiel de destruction d'ozone certes faible mais non négligeable (ODP = 0,11), il ne constituerait qu'un substitut à titre temporaire jusqu'en l'an 2005, du moins en tant que solvant. Par ailleurs, un autre problème, commun à tous les HCFC, a été soulevé récemment par Solomon et Albrieton [Solomon et Albrieton, 1992] ; la faible durée de vie atmosphérique (≤ 10 ans) des HCFC garantit leur innocuité à l'égard de la couche d'ozone en ce qui concerne le long terme ; toutefois, leurs effets à court terme s'ajouteront inéluctablement à l'augmentation actuelle de la teneur en chlore actif due aux fréons rejetés dans le passé (maximum prévu vers 2010).

Quant au potentiel d'effet de serre " GWP" (Global Warming Potential), les HCFC représentent un danger potentiel nettement inférieur aux fréons [S.A.S.O, AFEAS, 1989]. Par exemple : GWP (CFC₁₂) = 3, GWP (HCFC₂₂) = 0,35.

Les mécanismes proposés [WMO, 1990] pour la photo-oxydation des hydrochlorofluorocarbures sont loin d'être totalement élucidés, notamment en ce qui concerne le devenir de certaines espèces intermédiaires et la connaissance des multiples constantes de vitesse régissant leur transformations.

Comme nous l'avons déjà signalé auparavant, contrairement à leurs homologues complètement halogénés, les HCFC et HFC réagissent dans la troposphère avec le radical OH. Pour évaluer les effets possibles de ces substitués sur la couche d'ozone, nous devons connaître avec précision ces constantes de vitesse et les mécanismes d'oxydation troposphériques des étapes ultérieures. Le processus primaire dominant de la dégradation troposphérique des HCFC est la réaction d'abstraction par le radical OH ; cette réaction produit des radicaux alcoyles halogénés, qui réagissent ensuite avec le dioxygène en formant des

radicaux peroxy (RO_2^\bullet). Ceux-ci se transforment, par quelques réactions chimiques qui dépendent de la composition relative de l'atmosphère en monoxyde d'azote et radicaux HO₂, pour aboutir finalement à la formation de radicaux de type alcoxy (RO^\bullet). Par exemple, dans la basse stratosphère ou la haute troposphère où il y'a suffisamment de NO, les radicaux RO_2^\bullet se transforment en radicaux alcoxy halogénés par la réaction suivante :

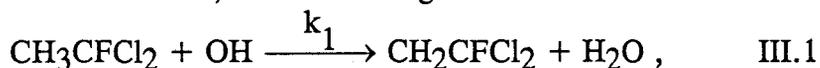


Au contraire en troposphère moyenne, ils réagissent avec HO₂ ([NO] étant très faible) donnant lieu à la formation de composés hydroperoxydes ROOH qui ensuite par photolyse peuvent donner aussi RO^\bullet . Pour ces derniers trois chemins réactionnels de dégradation atmosphérique sont possibles :

- i) réaction avec O₂
- ii) isomérisation
- iii) décomposition unimoléculaire.

Les composés intermédiaires d'oxydation des HCFC sont ainsi, entre autres , HCl, CX₂O CX₃CHO (avec X = F, Cl) et des nitrates de peroxydes analogues au PAN (nitrate de peroxy-acétyle , CH₃C(O)O₂NO₂). Les deux premiers seront facilement éliminés par hydrolyse ou photolyse ; les aldéhydes totalement β halogénés CX₃CHO se transforment en radicaux acyles après attaque par OH ou subissent une photolyse. Ces radicaux acyles ainsi obtenus en présence de O₂ donneront des peroxyacyles de type RC(O)O₂ qui vont réagir avec NO₂ ou NO pour former des nitrates dont le composé le plus important est le nitrate de peroxy-acétyle totalement halogéné CX₃C(O)O₂(NO₂).

Au moment du début de nos mesures de la constante de vitesse k_1 de la réaction III.1 ci-dessous, il existait une grande incertitude sur la valeur de k_1 :



Dans la période récente, cette constante a été mesurée par plusieurs équipes avec des techniques différentes [Liu et al 1990 ; Brown et al,1990 ; Talukdar et al,1991 ; Lançar et al ; Zhang et al ; 1992 ; Balestra Garcia et al, 1993] ; les résultats les plus récents sont en bon accord. La plupart de ces auteurs expliquent que la source des désaccords relevés lors des premières mesures réside dans la présence d'impuretés réagissant très rapidement avec le radical OH. Ajoutons que les mesures à température variable présentaient aussi une trop grande dispersion.

C'est pour ces deux raisons que nous avons remesuré la constante de vitesse à température ambiante et en fonction de la température (298 - 423K).

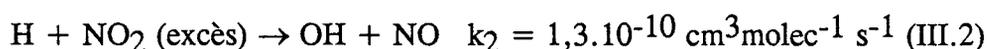
II. Résultats expérimentaux.

II.1. Conditions expérimentales.

L'ensemble des résultats cinétiques présenté dans ce chapitre a été obtenu avec la technique du tube à écoulement rapide couplée à un suivi de la concentration en radicaux OH par fluorescence de résonance (FR). Le profil de température est contrôlé à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel placé à l'intérieur du tube central du système d'injection. Nous avons utilisé soit le système du simple injecteur, soit le double injecteur (voir Chapitre I).

Pour minimiser les effets des parois du tube et de l'injecteur sur les radicaux OH, les surfaces au contact de ces derniers ont été traitées avec de la cire halocarbonée. La pression totale mesurée au niveau de la cellule de fluorescence a été toujours de l'ordre de 3 à 4 Torr d'hélium.

Avec une concentration d'hydrogène moléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^{12}$ molec cm⁻³, les atomes d'hydrogène sont produits au moyen d'une décharge micro-ondes par passage d'un courant d'hydrogène fortement dilué dans l'hélium, dans une canalisation latérale située en amont du TER. Les radicaux OH sont générés à partir de la réaction de transfert (III.2) ci-dessous ; pour les mesures cinétiques, on utilise un excès de NO₂ ([NO₂] ~ $2 \cdot 10^{13}$ molec cm⁻³):

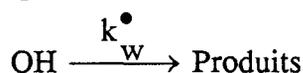


Comme nous allons l'expliquer ultérieurement cette réaction est utilisée aussi pour connaître la concentration en radicaux OH présents dans nos conditions expérimentales.

Soit donc à mesurer la constante de vitesse k_1 de la réaction suivante



en présence d'une réaction à la paroi :



Toutes nos expériences ont été effectuées dans les conditions de pseudo-premier-ordre, c'est à dire $[\text{CH}_3\text{CFCl}_2]_0 \gg [\text{OH}]_0$. Le débit du HCFC-141b envoyé dans le TER est obtenu par pompage direct du liquide préalablement dégazé. Le profil de la variation de la concentration de OH en fonction du temps de réaction $t = z / v$ vérifie la relation suivante établie au chapitre I :

$$\boxed{\text{Ln} \frac{[\text{OH}]_0}{[\text{OH}]} = (k_1 [\text{CH}_3\text{CFCl}_2] + k_w^\bullet) \times \frac{z}{v}} \quad (\text{III.1})$$

La pente de la droite de la fonction $K(\text{s}^{-1}) = k_1[\text{HCFC-141b}] + k_w^\bullet$ = f([HCFC-141b]) permet de déterminer la valeur de k_1 et son ordonnée à l'origine donne une valeur k_w (s⁻¹). Nous avons souvent remarqué tout au long de

ce travail que la valeur de k_w^\bullet mesurée expérimentalement est légèrement inférieure à k_w . Ceci s'explique par l'augmentation des réactions à la paroi en présence du réactant. Les erreurs représentent l'écart type auquel on convient d'ajouter 10% d'erreur systématique.

II.1.a. Vérification de la linéarité et mesure de la sensibilité du dispositif expérimental.

La qualité de notre dispositif expérimental repose sur deux critères :

- la linéarité du signal de fluorescence en fonction de la concentration de OH :

$$S - S_0 = \psi [OH]$$

S_0 étant le signal de bruit de fond (en l'absence de OH c'est à dire décharge micro-ondes coupée) et ψ le facteur de proportionnalité.

- la sensibilité, la valeur plus ou moins grande de ψ .

Pour vérifier la linéarité, la réaction très rapide (III.2) a été utilisée. Un exemple de signal ($S - S_0$) en fonction du débit de NO₂, présenté sur la fig III.1, comporte deux parties qui s'expliquent comme suit :

i) une première, linéaire pour les faibles débits de NO₂ : dans cette partie, on a :

$$[H]_{\text{initial}} \gg [NO_2]_{\text{initial}} \text{ donc } [OH] \approx [NO_2]_{\text{initial}}$$

Diverses expériences faites dans des conditions proches de celles de la fig III.1 montrent que cette relation linéaire est vérifiée pour la plage de concentrations suivantes :

$$2 \times 10^{11} \leq [OH] \leq 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$$

En absence de NO₂, le signal de fluorescence devrait tendre vers le bruit de fond S_0 ce qui n'est pas en effet le cas comme le montre la fig III.1 ; nous avons toujours un faible signal à débit nul de NO₂. Ce signal peut avoir comme origine soit les traces d'eau éventuellement présentes dans l'hélium ou plus probablement absorbées sur divers tubes en teflon du montage, soit celles du dioxygène que peuvent contenir He et H₂ et qui, passant à travers la décharge micro-ondes formant des atomes O, peuvent réagir avec les atomes d'hydrogène pour former des radicaux OH. Un piège à azote liquide a souvent été installé dans le trajet de chacun des deux gaz (H₂ et He) afin de retenir des impuretés telles que celles citées ci-dessus (molécules H₂O) : On constate alors que ceci réduit le signal parasite mais ne l'élimine pas. Toutefois, dans nos mesures, ce signal résiduel demeure négligeable devant celui utilisé au cours des mesures cinétiques.

ii) un palier pour les forts débits de NO₂ ; dans cette partie on a :

$$[NO_2]_{\text{initial}} > [H]_{\text{initial}}$$

donc

$$[OH] = [OH]_{\text{max}} = [H]_{\text{initial}} = \text{cste.}$$

C'est dans ces conditions expérimentales (large excès de NO₂) qu'on mesure le paramètre k_w^\bullet et que toutes nos mesures cinétiques ont été réalisées.

Si on convient de définir la sensibilité s par la concentration de OH qui donne un signal S double de celui obtenu sans décharge ($S = 2.S_0$), on peut alors calculer une sensibilité de $s = 5.10^{10}$ molécules cm⁻³ pour l'expérience correspondant à la figure III.1 ; cependant en raison de plusieurs contraintes qui seront discutées plus loin, la gamme utilisable est limitée aux valeurs : $[OH] \geq 10^{11}$ molécules cm⁻³.

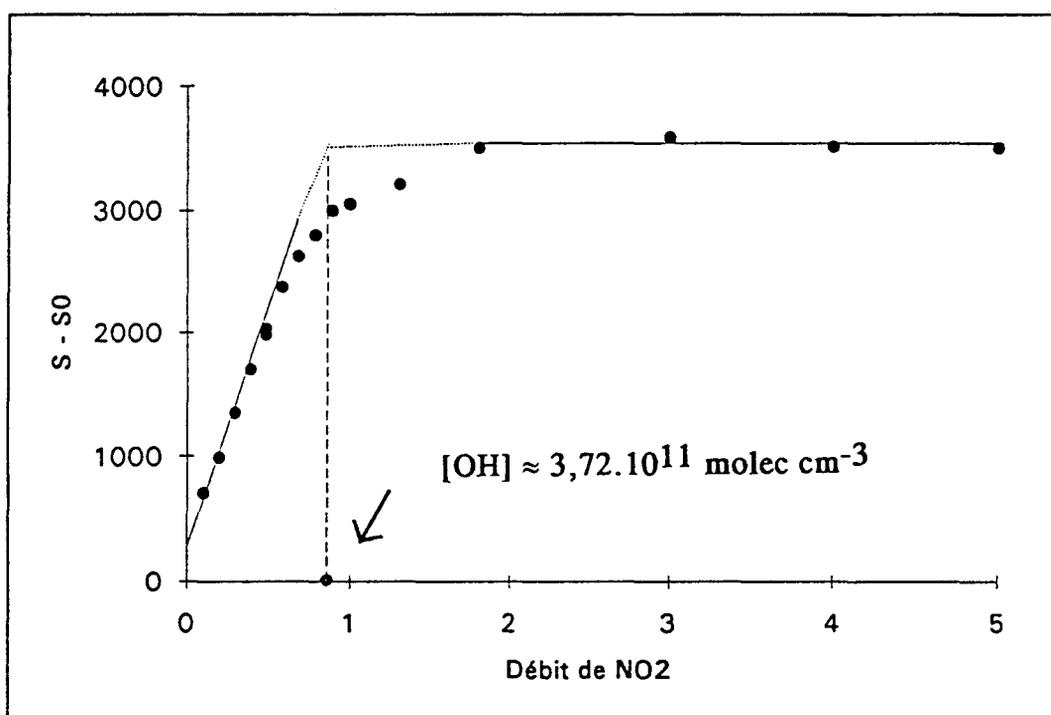


Fig III.1 : Test du dispositif : variation du signal ($S - S_0$) de fluorescence en fonction du débit de NO₂ introduit (en Volt, pour fixer les idées à 2 volts de NO₂ (0,25%), on a la concentration de NO₂ égale à $0,83.10^{12}$ molécules cm⁻³) ; conditions expérimentales : simple injecteur, revêtement : cire , $D_{tot} = 800$ cm³ min⁻¹ STP, $P_c = 2,03$ Torr, $T = 298$ K , $v_c = 1727$ cm s⁻¹, $[H_2] = 1,156.10^{12}$ molécules cm⁻³, $[OH]_{max} \approx 3,72.10^{11}$ molécules cm⁻³.

II.1.b. Vérification de la fiabilité du dispositif expérimental par mesure de la constante de vitesse à température ambiante d'une réaction de référence : la réaction du radical OH avec l'éthane → produits , k_3

La constante de vitesse k_3 de la réaction (OH + C₂H₆ $\xrightarrow{k_3}$ produits), peut être considérée comme une donnée de référence en raison de ses nombreuses mesures ; elle est l'exemple type de réaction bimoléculaire

d'abstraction directe (les six atomes d'hydrogènes étant strictement équivalents). Nous avons pour notre part mesuré périodiquement la valeur de cette constante de vitesse afin de contrôler régulièrement notre système expérimental, de tester sa fiabilité et sa reproductibilité. La valeur moyenne de toutes nos mesures à température ambiante est : $k_3 = (2,36 \pm 0,6)10^{-13} \text{ cm}^3\text{molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Compte tenu des incertitudes expérimentales ($\geq \pm 2\sigma$), cette détermination est en excellent accord avec celles de la littérature par exemple les plus récentes :

$$k_3 = (2,38 \pm 0,32)10^{-13} \text{ cm}^3\text{molec}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{Abbatt et al, 1990}].$$

$$k_3 = 2,55 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{Atkinson et al; 1992}].$$

Ces résultats montrent que notre dispositif expérimental et son protocole d'utilisation sont corrects (calcul des valeurs corrigées , mesures des divers débits).

II.1.c Pureté des produits utilisés.

Le dioxyde d'azote NO₂ utilisé a été purifié de la manière déjà décrite dans le chapitre I, § V.2 : *Injection et alimentation du TER et produits chimiques*. L'hydrogène moléculaire H₂ a été obtenu directement de la compagnie l'AIR LIQUIDE, il est utilisé sans purification préalable ; pour les mesures cinétiques , il est stocké dans un ballon de 10 litres à différents facteurs de dilution à savoir : 1 , 0,5 , 0,25 % dans de l'hélium U (99,99 %).

Les premières expériences ont été réalisées avec un échantillon de HCFC-141b fourni par la compagnie ATOCHEM ; la pureté de cet échantillon est supérieure à 99,7% (communication privée de C. Bourgeois : centre d'application de Levallois). Dans un second temps, nous avons utilisé des échantillons fournis par la société Solvay dont la pureté annoncée est de 99,999%. L'analyse de ces derniers est reproduite dans le tableau III.2. Les concentrations des principales impuretés reportées en % massique sont les suivantes :

$$\text{CX}_2\text{CH}_2 \text{ (X=F, Cl) } < 0,0008\%.$$

$$\text{CH}_3\text{CX}_3(0,0004\%).$$

SOLVAY S.A.
LABORATOIRE CENTRAL
310, Rue de Ransbeek
B-1120 BRUXELLES
BELGIQUE

ANALYSIS OF HCFC-141b

(Concentrations are reported as % by weight)

SAMPLE IDENTIFICATION: 0141B.54241.2.01
HCFC-141b Purity -- % wt 99.9990

IMPURITY	STRUCTURE	Toxicity Spec.	ANALYSIS Certifying Co. SOLVAY		ANALYSIS Supplying Co.	
			Détection Limit	Conc.	Détection Limit	Conc.
10	CCl4	0,0050	0.0010	nd		
11	CCl3F	0,2000				
12	CCl2F2	0,2000				
20	CHCl3	0,0050				
21	CHCl2F	0,0050				
30	CH2Cl2	** 0,0500	0.0001	0.0002		
113	CCl2F-CClF2	0,2000				
113a	CCl3-CF3	0,2000				
123	CF3-CHCl2	0,0100				
132b	CClF2-CH2Cl	0,0050	0.0001	nd		
132bB1	CBrlF2-CH2Cl	0,0010				
140	CHCl2-CH2Cl	0,0010				
140a	CCl3-CH3	** 0,0500	0.0002	nd		
142	CH2Cl-CHF2	0,0500				
142b	CClF2-CH3	0,2000	0.0001	0.0004		
142bB1	CBrlF2-CH3	0,0050				
143a	CF3-CH3	0,0500				
150a	CHCl2-CH3	0,0100				
150aB1	CHClBr-CH3	0,0050				
151a	CHClF-CH3	0,0100				
244	C3H3ClF4	0,0100				
245cb	CF3-CF2-CH3	0,2000				
281e	CH3-CHF-CH3	0,2000				
c-354	C4H4F4	0,0500				
363mfa +	CF3-CH2-CCl2-CH3					
363	C4H5Cl2F3	0,0100	0.0002	nd		
364mfb +	CF3-CH2-CClF-CH3					
364lfc +	CClF2-CH2-CF2-CH3					
364...	C4H5ClF4	0,2000	0.0001	nd		
365mfc +	CF3-CH2-CF2-CH3					
365 isomers	C4H5F5	0,5000	0.0001	0.0002		
4-10-3mfsz(C5H9F3)	(CH3)2CH-CH2-CF3	0,0500				
494...	C5H8F4	0,0100				
587(C6H7F7)	CH3-CF(CH2-CF3)2	0,0100				
5-12-3(C6H11F3)	(CH3)3C-CH2-CF3	0,0500				
1110	CCl2=CCl2	** 0,0500				
1120	CCl2=CHCl	** 0,0200				
1121 (c+t)	CClF=CHCl	* 0,0010	0.0002	0.0002		
1121a	CCl2=CHF	* 0,0010				
1130 (c+t)	CHCl=CHCl	** 0,0500	0.0001	nd		
1130a	CCl2=CH2	** 0,0500	0.0001	< lim.		
1131 (c+t)	CHCl=CHF	* 0,0010				
1131a	CClF=CH2	* 0,0010	0.0001	nd		
1335...	C4H2ClF5	* 0,0020				
1351...	C4H4Cl3F	* 0,0020				
1353...	C4H4ClF3	* 0,0020				
1354...	C4H4F4	* 0,0020				
1363 isomers	C4H5F3	* 0,0020				
1456...	C5H4F6	* 0,0020				
1483	CF3-CH=C(CH3)2	* 0,0020				
1576...	C6H6F6	* 0,0020				
DCA	C2Cl2	0,0001				

Tableau II.2 : Résultat d'analyse du HCFC 141-b (d'après Solvay)

II.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction dans la gamme de température 295 - 393K.

Le tableau III.3 rassemble toutes nos déterminations à 5 températures. La figure III.3 montre un exemple de variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration en HCFC-141b à température ambiante.

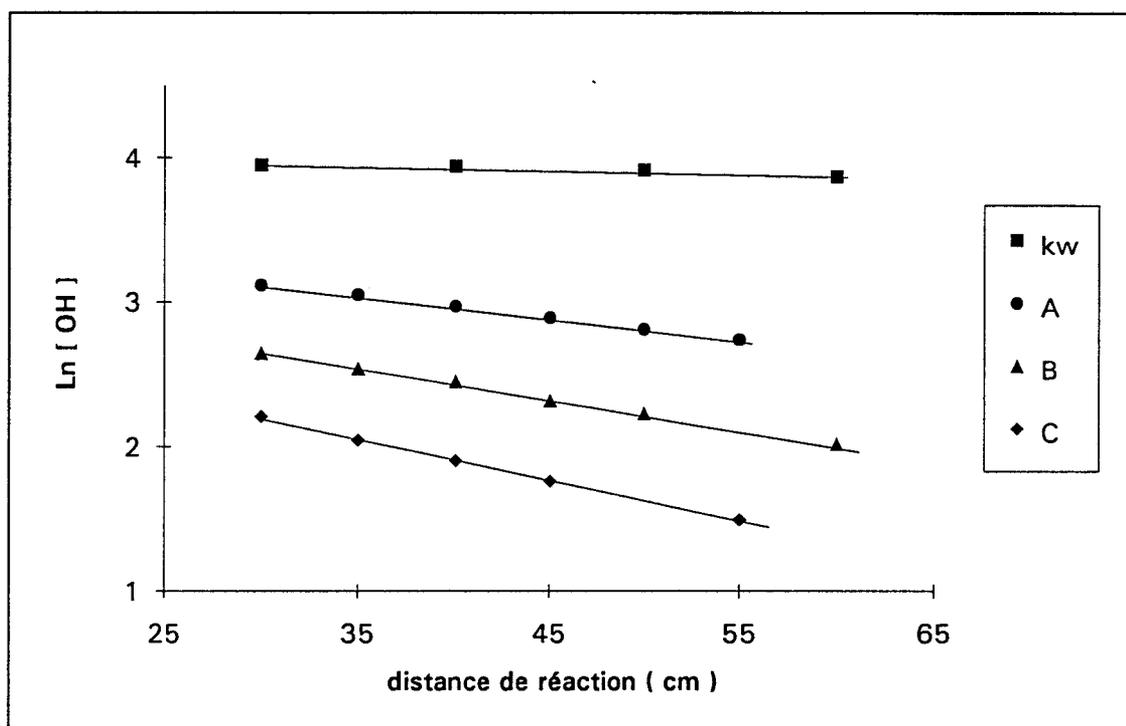


Fig III.2 : Variation de la concentration du radical OH en fonction de la distance de réaction. Conditions expérimentales : $T = 298\text{K}$, $P_c = 4,02 \text{ Torr}$, $v_c = 876 \text{ cm s}^{-1}$, la concentration de CH₃CFCl₂ (entre parenthèses) est en $10^{-15} \text{ molec cm}^{-3}$ et la constante de pseudo-premier-ordre K correspondante entre crochets est en s^{-1} : $k_w^{\bullet}(0)$ [2], A (1,75)[13], B (2,718) [18], C(4,06) [26].

L'ensemble des déterminations de k_1 à température ambiante conduit à la valeur moyenne suivante :

$$k_1(T = 298\text{K}) = (7,64 \pm 1,58) 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$$

l'incertitude affectée à la valeur moyenne représente seulement l'écart-type des diverses valeurs obtenues à température ambiante.

Le tableau III.5 permet de comparer nos résultats à ceux déjà publiés. On constate que notre valeur moyenne bien qu'un peu élevée est incluse dans les marges d'incertitudes des autres auteurs.

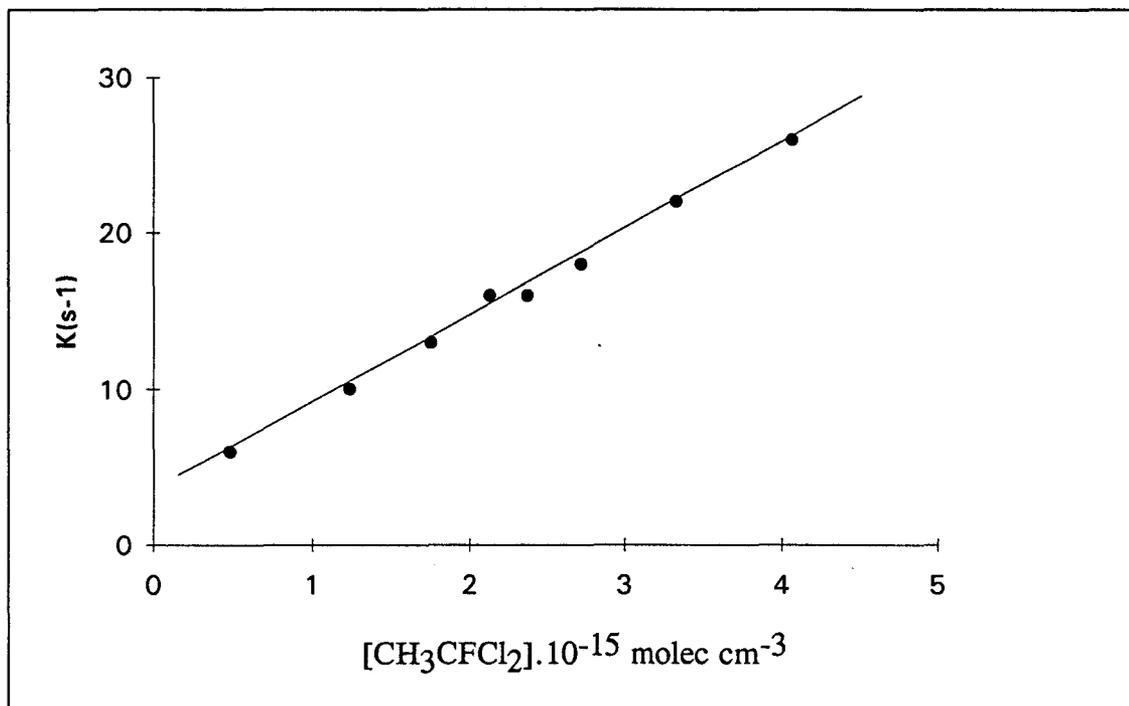


Fig.III.3 : Exemple de variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de HCFC-141b ; $T = 298\text{K}$, $P_c = 4,02 \text{ Torr}$; la valeur mesurée dans cette expérience est $k_1 = (5,64 \pm 0,15) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_w^\bullet = 3 \text{ s}^{-1}$; $k_w = (3 \pm 0,5) \text{ s}^{-1}$.

Date	T (K)	P _{mes} (Torr)	Vc (cm s ⁻¹)	Gamme de [RH].10 ⁻¹⁵ (*)	Nombre de points	k _w [•] (s ⁻¹)	10 ¹⁵ k ₁ (**)
23/6/92	298	4,00	880	0,85 - 4,51	9	10	8,44 ± 0,54
18/9/92	298	4,00	876	0,87 - 4,48	5	-1,0	7,24 ± 1,00
29/9/92	298	"	876	0,48 - 4,58	7	1,1	6,10 ± 0,25
28/9/92	298	"	"	0,48 - 4,06	8	2,5	5,64 ± 0,20
9/9/92	298	"	874	0,51 - 2,45	7	-1,0	8,84 ± 0,70
24/6/92	298	"	871	0,29 - 4,18	8	3,0	9,60 ± 0,70
29/6/92	328	"	962	0,32 - 3,19	8	-3,0	10,0 ± 0,56
30/9/92	328	3,00	962	0.825 - 3.22	8	-2,5	10,23 ± 0.25
24/6/92	353	"	1030	0,76 - 4,23	6	-5,0	13,07 ± 2,00
26/6/92	353	"	1035	0,50 - 3,07	9	-2,5	15,01 ± 0,50
26/6/92	393	"	1151	0,47 - 2,53	8	-2,0	23,69 ± 0,70
14/9/92	423	3,00	1238	0,21 - 1,85	11	-2,0	33,99 ± 0,10

Tableau III 3: récapitulatif de l'ensemble des résultats de mesure de k₁ en fonction de la température
 (*) : molec cm⁻³ ; (**) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹ (les valeurs en gras correspondent aux mesures "préliminaires")

T (K)	P _c (Torr)	k ₁ × 10 ¹⁵ cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹
298	4,02	8,44 ± 0,54 *
"	3,03	9,60 ± 0,7 *
"	3,02	8,84 ± 0,70
"	4,02	7,24 ± 1,00
"	4,02	6,10 ± 0,25
"	4,02	5,64 ± 0,20
valeur moyenne	-	7,64 ± 1,58
		6,95 ± 1,42 **
328	3,025	10,23 ± 0,50
"	"	10,00 ± 1,12
353	3,04	13,07 ± 0,50
353	3,02	15,00 ± 1,00
393	3,03	23,70 ± 1,40
423	3,02	34,0 ± 0,20

Tableau III.4 : Résultats des valeurs moyennes de k₁ à 5 températures entre 298 et 423K ; les valeurs munies d'un astérisque (*) correspondent aux mesures " préliminaires" (**): la valeur moyenne des valeurs cohérentes

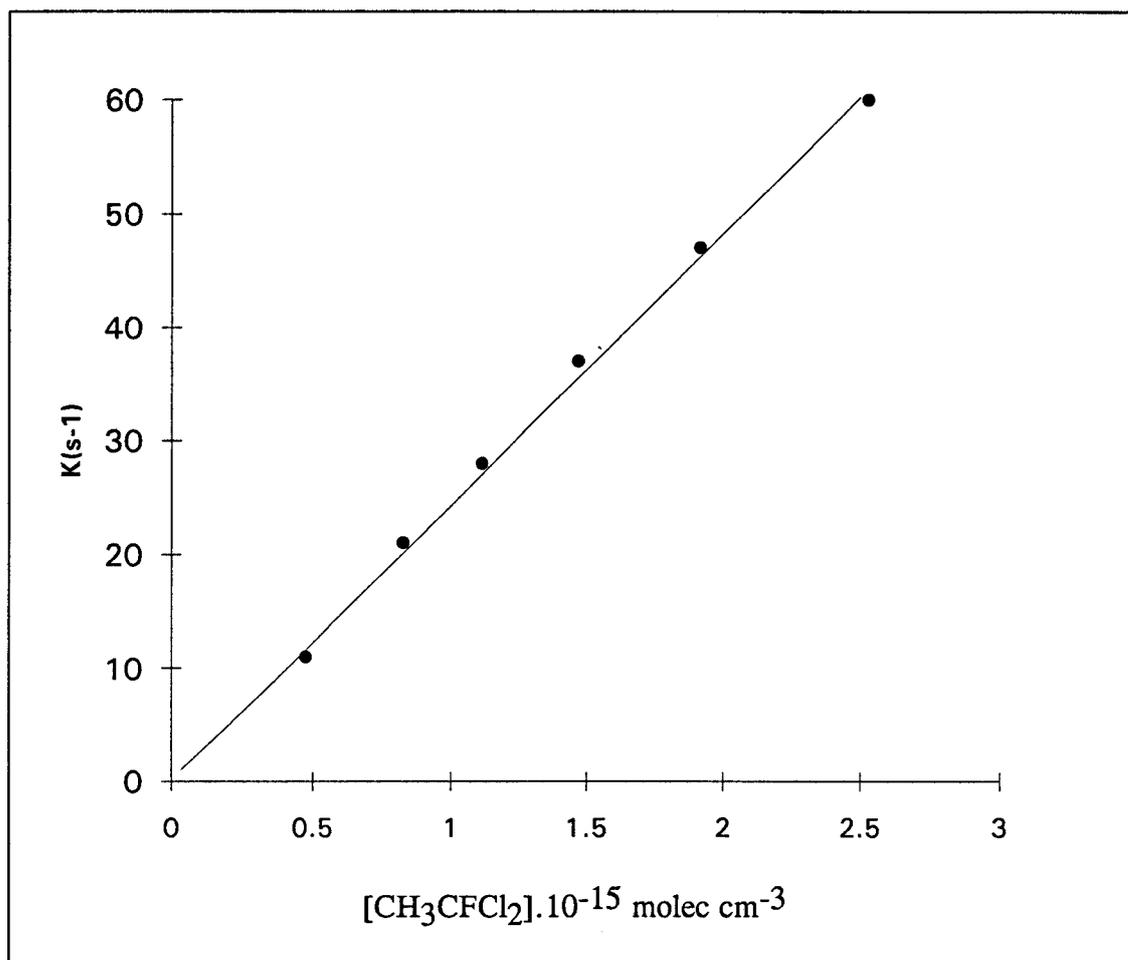


Fig III.4 : Exemple de variation de la constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration de HCFC-141b ; la valeur mesurée dans cette expérience ($T = 393 \text{ K}$, $P_c = 3,03 \text{ Torr}$) est égale à $k_1 = (23,69 \pm 0,60) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_w = (1 \pm 1) \text{ s}^{-1}$, ($k_w^\bullet = -2 \text{ s}^{-1}$).

La courbe d'Arrhénius moyenne, tracée à partir de l'ensemble des valeurs de k_1 du tableau III.4 est portée sur la figure III.5 . Son équation est la suivante :

$$k_1 = 0,81^{+0,46}_{-0,29} \times 10^{-12} \exp(-(1402 \pm 147)/T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette expression d'Arrhénius conduit à la valeur théorique de $7,33 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K .

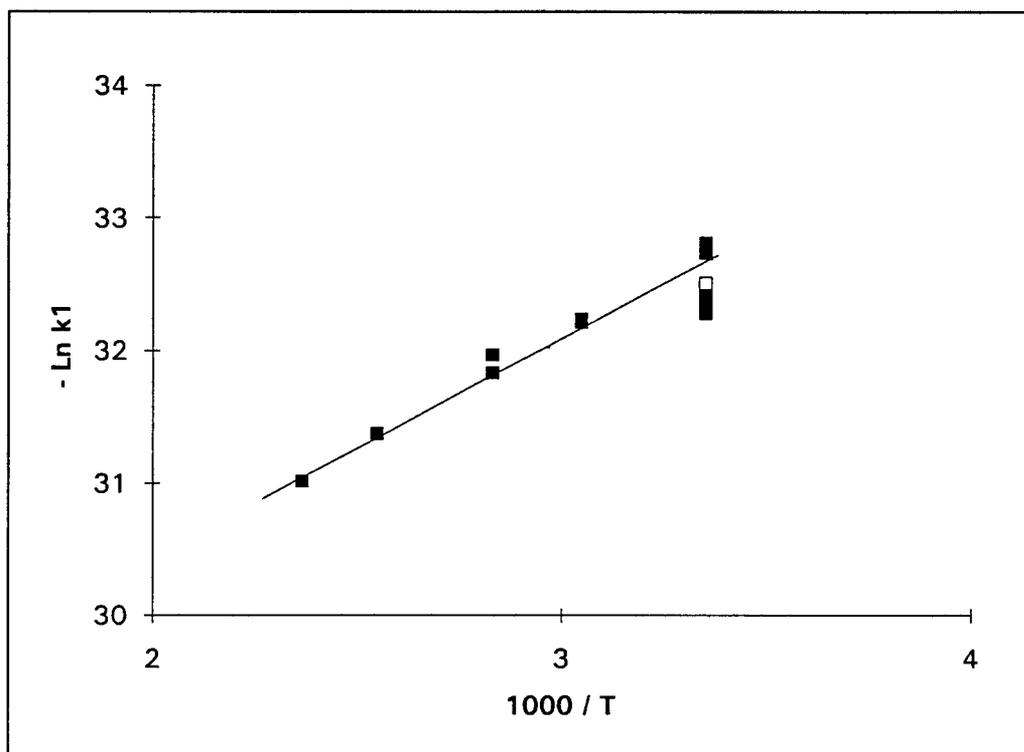


Fig III.5 : Droite d'Arrhénius - $\text{Ln } k_1 = f(1/T)$; le carré blanc représente la valeur moyenne de l'ensemble des mesures à température ambiante.

La figure III.5 montre quelques valeurs de k_1 à température ambiante sont nettement supérieures à cette valeur théorique tirée de la courbe d'Arrhénius. Il se trouve par ailleurs que ces valeurs élevées de k_1 sont issues des premières expériences faites avec un échantillon différent de celui de l'ensemble des mesures ultérieures. Bien que l'examen approfondi des conditions expérimentales et des résultats ne fournissent pas aucune raison objective de les exclure, nos mesures préliminaires semblent en contradiction avec l'ensemble des résultats les plus récents. Nous avons donc également calculé l'équation d'Arrhénius en les excluant ; on obtient alors :

$$\text{Ln } k_1 = -(1556 \pm 129) / T + (-27,425 \pm 0,39)$$

ou encore :

$$k_1 = 1,228^{+0,586}_{-0,397} \cdot 10^{-12} \exp(-(1556 \pm 129) / T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ce qui donne la valeur à température ambiante $k_1 = (6,62 \pm 1,72) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. C'est cette dernière valeur que nous recommandons puisqu'elle résulte d'une analyse critique des expériences, analyse qui s'assure de l'auto-cohérence des résultats

Le tableau III.5 permet de comparer les valeurs de k_1 à température ambiante obtenues dans ce travail à celles déjà publiées.

k ₁ (298K) (*)	Technique (s)	Référence
7,01 ± 1,20	PE - FR	<i>Liu et al, 1990</i>
16,3 ± 5,60	TER - FR	<i>Brown et al, 1990</i>
5,92 ± 0,54	PL - FIL RE-RML	<i>Talukdar et al, 1991</i>
5,70 ± 1,50	TER - RPE	<i>Lançar et al, 1992</i>
9,10 ± 0,60	PL - FR	<i>Balestra Garcia et al , 1993</i>
6,10 ± 0,20	PE - FR	<i>Zhang et al, 1992</i>
5,90	Relative	<i>Khider et al, 1993</i>
5,10 ± 1,20	TER-FR	<i>Canosa et al, 1993</i>
7,64 ± 1,58 6,95 ± 1,42	TER - FR	- ce travail (ensemble) - ce travail (résultats auto-cohérents)

Tableau III.5 : Comparaison de diverses mesures de k₁ à température ambiante (*) : en 10¹⁵ cm³molec⁻¹s⁻¹.

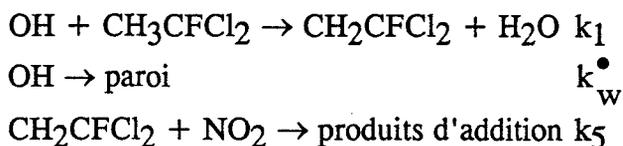
TER : Tube à Ecoulement Rapide ; **PE** : Photolyse Eclair ; **FR** : Fluorescence de Résonance, **FIL** : Fluorescence Induite par Laser ; **PL** : Photolyse Laser ; **RML** : Résonance Magnétique Laser.

III Discussion et conclusion.

III.1. Simulation du mécanisme réactionnel

Pour limiter l'importance de la contribution de la réaction parasite parallèle OH + CH₂CFCl₂ (+M) → produits (réaction III.6) il faut réduire la concentration initiale de OH ou (et) augmenter celle du HCFC-141b ; ces deux variations sont limitées, la première par la sensibilité de notre dispositif expérimental, la seconde par la contribution excessive du phénomène d'inhibition.

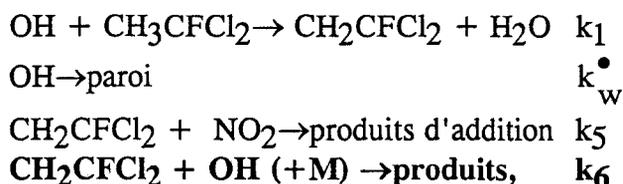
Afin de clarifier ce problème, nous avons fait une simulation du mécanisme réactionnel global qui tient compte de quelques-unes des réactions qui peuvent avoir lieu dans notre système réactionnel. Les simulations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel CHEMSIMUL mis au point au Risoe National Laboratory de Roskilde (Danemark) par l'équipe de P.Pagsberg et O.J.Nielsen.

i- Premier mécanisme réactionnel.

avec $k_1 = 7,64 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ (ce travail), $k_w^\bullet = 3 \text{s}^{-1}$ (ce travail) ; à notre connaissance la constante de vitesse k_5 n'a été jamais mesurée ; nous l'avons assimilée à celle de la réaction $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NO}_2$ [Park et Gutman, 1983] : $k = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$.

ii- Deuxième mécanisme réactionnel. :

C'est le même mécanisme que ci-dessus mais auquel on a ajouté la réaction ($\text{OH} + \text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{produits}$, k_6) dont la valeur de la constante vitesse est de l'ordre de 5 à $10 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Balestra Garcia, thèse Orléans 1993].



Le résultat de ces simulations a montré que dans les conditions de nos mesures cinétiques, l'influence de la réaction III.6 reste négligeable sur la constante de vitesse k_1 ($< 5\%$).

III.2 Discussion.

L'ensemble des valeurs de k_1 mesurées à ce jour est rassemblé dans le tableau III.6. Liu et al (1990) ont déterminé la valeur de k_1 avec la technique de photolyse éclair/fluorescence de résonance ; le résultat trouvé est de $(7,01 \pm 1,2) \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ à température ambiante, mais ces auteurs trouvent une expression d'Arrhénius qui s'écarte notablement de la linéarité. D'autres mesures faites par Talukdar et al [Talukdar et al, 1990] et Zhang et al [Zhang et al, 1992] sont en très bon accord entre elles et indiquent une valeur de k_1 inférieure à celle déterminée par la première équipe. Ces dernières mesures ont été réalisées avec des échantillons de plus grande pureté ($< 1-5$ ppm d'impuretés). Les études de Zhang et al [1992] ont montré en outre que la valeur de Liu et al [1990] issue du même laboratoire était probablement surestimée à cause des réactions secondaires du radical OH avec le radical CH₂CFCl₂ (III.6). Il ne fait pas non plus de doute que la détermination de Brown et al [Brown et al, 1990] utilisant la même technique expérimentale que dans ce travail soit trop élevée. Par ailleurs, Talukdar et al [Talukdar et al, 1991] ont également mentionné l'existence de réactions de OH avec le radical CH₂CFCl₂ avec leur technique expérimentale ; ceci est à exclure

dans notre cas car le radical OH est généré par l'intermédiaire de la réaction de transfert III.2.

Discutons à présent le rôle des impuretés ; l'emploi d'échantillons particulièrement purs permet de calculer que les contributions des impuretés sont négligeables (l'impureté majeure est CClF=CHCl dont la concentration en % massique est 0,0002%, soit donc un rapport [CClF=CHCl] / [CH₃CFCl₂] ≈ 2,03.10⁻⁶) ; seules sont à considérer d'éventuelles dégradations du HCFC-141b lors de nos manipulations ; rappelons que Finlayson-Pitts et al [Finlayson-Pitts et al, 1992] ont signalé la formation de dichloroéthène par contact du méthylchloroforme avec les surfaces métalliques.

III.3. Impact atmosphérique.

Dans l'hypothèse où seule la réaction avec OH intervient dans la dégradation troposphérique des HCFC, alors leur durée de vie atmosphérique peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_1 [\text{OH}]} \quad (\text{III.4})$$

où k_1 représente la constante de vitesse à 298K de la réaction III.1 et [OH] est la concentration troposphérique moyenne du radical hydroxyle. Nous avons adopté la valeur moyenne [OH]_{atmos} = 6.10⁵ molec cm⁻³ [Warren et Ravishankara, 1993], ce qui conduit à une durée de vie de : $\tau \approx 7$ ans.

En raison de l'incertitude sur cette concentration troposphérique moyenne du radical OH, Zhang et al recommandent de calculer la durée de vie des HCFC à partir de celle du méthylchloroforme en utilisant le rapport des constantes de vitesse à 277K pour OH avec HCFC-141b et CCl₃CH₃ [Zhang et al, 1992] ; la durée de vie de ce dernier est assez bien connue expérimentalement [Prather et al, 1990], elle est de l'ordre de 6,3 ans ; on a ainsi :

$$\tau_{(141b)} = \tau(\text{CH}_3\text{CCl}_3) \times \frac{k_{(277\text{K})}^{\text{CH}_3\text{CCl}_3}}{k_{(277\text{K})}^{141b}} \quad (\text{III.5})$$

$k_{(277\text{K})}^{\text{CH}_3\text{CCl}_3}$ est la constante de vitesse de la réaction (OH + CH₃CCl₃) à 277K dont la valeur recommandée est $k = 7,53 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al, 1990] ; par ailleurs la valeur $k_{(277\text{K})}^{141b}$ calculée par extrapolation de l'expression d'Arrhénius déterminée dans ce travail. ($k_1 = 4,68 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A partir de la formule III.5, nous obtenons :

$$\tau_{141b} \approx 10 \text{ ans}$$



III.4. Conclusion .

Lors du démarrage de notre étude, la valeur de la constante de vitesse k_1 de la réaction ($\text{OH} + \text{CH}_2\text{CFCl}_2 \rightarrow \text{produits}$) faisait l'objet d'une controverse ; en outre, la mesure précédente de k_1 avec précisément la même technique expérimentale que la notre (le Réacteur à Ecoulement avec la Fluorescence de Résonance) apparaissait clairement suspecte puisque conduisant à une valeur double de la présente recommandation. Or cette technique du Réacteur à Ecoulement semble pourtant particulièrement appropriée à la mesure de constantes de vitesse telles que k_1 pour les raisons suivantes :

(i) Puisque les mesures en RE s'effectuent à une pression de quelques Torr, (au lieu d'environ quelques centaines en Photolyse), la contribution de réactions parasites trimoléculaires telles que ($\text{OH} + \text{radical} + \text{M}$) ou ($\text{OH} + \text{alcène} + \text{M}$) s'en trouve d'autant réduite.

(ii) Puisque les radicaux OH sont formés par une réaction de transfert bien contrôlée, on évite la photolyse qui est apparemment une source d'erreurs dans beaucoup d'études ; qui plus est la connaissance précise de la valeur de la concentration initiale en OH (obtenue par titrage chimique) permet de simuler avec davantage de confiance les éventuelles réactions parasites.

(iii) L'emploi d'un grand excès de NO₂ permet d'éliminer rapidement le radical primaire CH₂CFCl₂.

Toutefois, comme toutes les techniques faisant appel à la fluorescence comme outil de diagnostic, la valeur relativement faible de k_1 accroît le rôle gênant de l'inhibition en réduisant la sensibilité.

Notre travail s'est orienté dans deux directions :

1) A température ambiante, par une série de mesures systématiques de k_1 en faisant varier aussi largement que possible les paramètres expérimentaux ($[\text{OH}]_0$, pression, $[\text{NO}_2]$, vitesse d'écoulement), nous avons voulu tendre vers une détermination fiable de k_1 . Ceci n'a été que partiellement couronné de succès puisque les mesures préliminaires semblent suspectes. L'évaluation critique de nos résultats nous conduit à $k_1 = (6,95 \pm 1,05) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, l'incertitude étant de $\pm 15\%$ comme couramment admis en cinétique.

2) Les mesures de k_1 à température variable ont permis l'observation d'une courbe d'Arrhénius classique (c'est-à-dire $\ln k_1$ linéaire en $1/T$), ce qui est l'indice de l'absence de phénomène parasite (tout au moins dans de faibles gammes de température) :

$$k_1 = 1,228^{+0,586}_{-0,397} \cdot 10^{-12} \exp(-(1556 \pm 129) / T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Mentionnons que très récemment Warren et Ravishankara [*Warren et Ravishankara, 1993(a)*] ont observé une expression d'Arrhénius "courbée" ("curved") en raison précisément de la décomposition unimoléculaire du radical CH₂CFCl₂ à partir de 100°C.

k_1 (298K) ^a	T, (K)	$A \times 10^{12}$, ^b	E/R, K	Technique	Référence
$7,01 \pm 1,20$	243-400	$3,6 \pm 1,1$	1140 ± 210	PL - FR	<i>Liu et al, 1990</i>
$16,3 \pm 5,6$	238-426	0,58	1100 ± 250	RE - FR	<i>Brown et al, 1990</i>
$5,92 \pm 0,54$	253 - 393	$1,47 \pm 0,32$	1640 ± 100	PL - FIL	<i>Talukdar et al, 1991</i>
$5,70 \pm 1,50$	-	-	1790 ± 100	RE - RPE	<i>Laçar et al, 1992</i>
$9,10 \pm 0,60$	-	-	-	PL - FR	<i>Balestra Garcia et al, 1993</i>
6,10	250 - 297	$1,42 \pm 0,6$	1623 ± 293	PE - FR	<i>Zhang et al, 1992</i>
$5,10 \pm 1,20$	-	1,20	1635	-	<i>Canosa-Mas et al, 1993</i>
$6,95 \pm 1,42$	297 - 423	$1,228^{+0,58}_{-0,397}$	1556 ± 129	RE - FR	<i>ce travail (résultats auto-cohérents)</i>

Tableau III.6 : Tableau récapitulatif des mesures faites sur la réaction OH + CH₃CFCl₂, à T= 298K, ainsi les paramètres des expressions d'Arrhenius, a : en $10^{+15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, b : $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Bibliographie

- Abbatt, J.P.D ; Demerjian, K.L ; Anderson, J.G
J. Phys. Chem ; 94, n° 11, (1990), p.4566
- Anderson, J.G.
J. Geophysical Research ; 94, n° 11, (1989), p.181
- Atkinson, R.; Baulch, D.L. ; Cox, R.A.; Hampson, R.F.; Kerr, J.A.; Troe, J. ;
Evaluated Kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV. IUPAC Subcommittes on gas Kinetic data evaluation for atmospheric chemistry ; J. Phy. Chem. Ref data 21, (1992) p;1125
- Balestra.Garcia, C.
Thèse, " *Etudes cinétiques des réactions de dégradation atmosphérique par le radical OH de composés Organo-halogènes et d'intermediaires aldehydiques* "(1993) Orléans, France.
- Bednarek, G.; Brown.A.C.; Canosa-Mas. C.E.; Dessent.C.D.; Kinnison.J.D.; Parr.A.D. and Wayne. R.P.
STEP-Halocside/AFEAS WorkShop, Dublin , May (1991).
- Brown, A.C.; Canosa-Mass, C.E.; Parr ; A.D.J. ; Wayne, R.P
Atmos. Environ. 24A, (1990), p. 2499
- Canosa-Mas, C.E.; Connell,R.K.; Kinnison.J.D.; Perscival, C.J.; Wayne. R.P.
STEP-Halocside/AFEAS WorkShop, 23/25/March (1993).
- Cox, R.A.; Derwent, R.G.; Eggleton, A. E. J.
Atmos. Environ ; 10,(1976), p.305
- Crutzen,P.J. ;
The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content Q.J.Roy.Meteorol. Soc.,96, (1970), p .320
- DeMore, W.B ; Sander, S.P ; Golden, D.M ; Molina, M.J ;Hampson, R.F ; Kurylo, M.J ; Howard, C.J ; Ravishankara, A.R.
NASA, Panel for Data. Evaluation , PhotoChemical and Kinetic Data for use in Stratospheric Modeling , JPL publication Nr 90 - 1, Jet Propulsion Laboratory ; Pasadena CA (1992), n° 9.
- De More, W.B. . Sander,S.P ; Golden,D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo,M.; Howard,C.J.; Ravishankara, A.R.; Kolb,C.E.; Molina, M.J.
Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, n° 10, JPL publication 92-20 (August 15th 1992).
- Energie plus n° 118, (Dec 1992), p. 15
- Finlayson-Pitts, B.J.; Ezell, M.J.; Jaryaweera, T.M.; Berko, H.N.; Lai, C.C.
Geophys.Research.Letters, 19., (1992), p 1371
- Howard, C.J.; Evenson, K.M.
J.Chem.Phys. 64,(1976), p.197

- Johnston, H.S.
Science, 173, (1971), p. 517
- Huder, K. ; De More, W.B.
Geophys.Res.Lett. 20 , (1993), p. 1575
- Lacis, A.; Hansen, J.; Lee, P.; Mitchell, T.; Lebedeff, S.
Geophys.Res.Lett. 8, (1981), p. 1035
- Lançar, I.T.; Le Bras, G.; Poulet, G.
C.R.Acad.Sci. Paris, t.315, Serie II, (1992), p.1487
- Liu, R.; Huie, R.E.; Kurylo, M.J.
J.Phys.Chem., 94, (1990), p. 3247
- Lovelock, J.E.; Maggs, R.J. and Wade, R. J.
Nature, 241, (1973), p.194
- Molina, M.J.; Rowland, F.S.
Nature, 249, (1974), p.810
- Montréal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer
United Nations Environmental Programme, (1987).
- Nicovich, J.M. ; Wine, P.H.; Ravishankara, A.R.
J. Chem. phys ; 89, (1988); p.5670
- Nicovich, J.M. ; Kreutter, K.D.; Wine, P.H.
Int. J. Chem.Kinet , 22, (1990), p. 399
- Park, J. Yand Gutman, D.
J.Phys.Chem. ; 87 (1983), p.1844
- Prather, M.; Spivakovsky, C.M.
J.Geophys. Res ; 95, n° 18 , (1990), p. 723
- Rowland, F.S.; Molina, M.J.
Res.Geophys.Space.Phys. 13, (1975), p.1
- Schmoltner, A.M ; Talukdar, R.K ; Warren, R.F ; Mellouki, A ; Goldfarb, L ; Gierczak, T. ; Mckeen, S.A and Ravishankara, A.R.
STEP / Haloside/AFEAS workshop Dublin , March (1993).
- Scientific Assises of Stratospheric Ozone; *vol II ; A.F.E.A.S Report* (1989).
- Solomon, S.; Albritton, A.L.
Nature n° 3 ; (1992) , p.357
- Talukdar, R.; Mellouki, A.; Gierczak, T.; Burkolder, J.B.; Mekeen, S.A.; Ravishankara, A.R.
J.Phys.Chem, 95, (1991), p.5815
- Taylor, P.H.; Jiang, Z.J.; Dellinger, B.

Int.J.Chem.Kinet, 25, (1993), p. 9

- Warren, R.F. ; Ravishankara, A.R.
Int.J.Chem.Kinet, 25, (1993) (a), p. 833

- Warren, R.F. ; Ravishankara, A.R.
Int.J.Chem.Kinet, 29, (1993), p. 1533.

- Wayne,R.P.
Chemistry of Atmospheres, 2th ed (1991) , Oxford University Press.

- WMO, World.Meteorological.Organisation 1989, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 20, Vol II, Apendix: AFEAS Report, (1990)

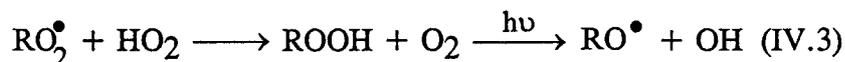
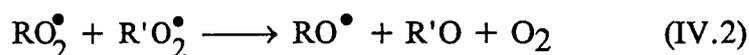
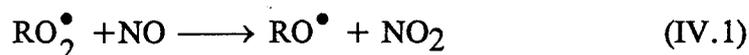
- Zhang, Z.; Huie, R.E.and Kurylo,M.J.
J.Phys. Chem ; 96 (1992),p.1533

CHAPITRE IV

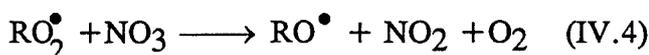
Mesure par fluorescence induite par laser de la constante de vitesse de la réaction du radical éthoxy (C_2H_5O) avec l'oxygène et le monoxyde d'azote dans la gamme de température 298 - 393 K.

IV.A. Introduction

Les radicaux alcoxy RO[•] sont des produits intermédiaires importants dans le mécanisme de la photo-oxydation troposphérique des Composés Organiques Volatils (COV). Ils sont formés essentiellement à partir des radicaux peroxy (RO₂[•]) par les réactions suivantes :



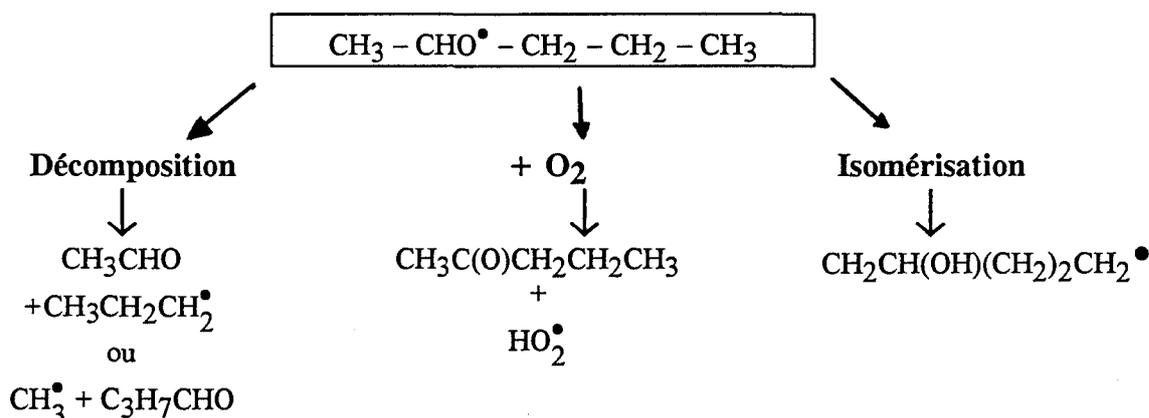
Il faut y ajouter la réaction nocturne suivante :



Pour ce qui est de leur disparition par réaction chimique dans l'atmosphère, ces radicaux alcoxy peuvent suivre trois voies réactionnelles :

- * Réaction avec O₂
- * Isomérisation
- * Décomposition

Par exemple, le radical pentoxy (s-C₅H₁₁O) ci-dessous peut subir l'une des trois voies réactionnelles suivantes :



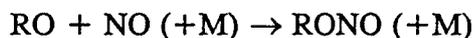
La majorité des produits finals issus de cette dégradation atmosphérique sont donc des aldéhydes, des cétones ou des alcools.

Il y a relativement peu de mesures cinétiques directes concernant les réactions avec O₂ des radicaux alcoxy ; en témoigne le fait que seuls les trois premiers : méthoxy (CH₃O), éthoxy (C₂H₅O), isopropoxy (i-C₃H₇O = CH₃-CH(O)-CH₃) ont été l'objet de mesures absolues de leurs constantes de vitesse avec quelques réactants ; les résultats de ces mesures seront comparés dans le paragraphe IV.B et le tableau IV.1.

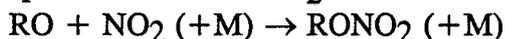
Les spectres d'excitation et de fluorescence induite par laser de ces trois radicaux ont été établis par quelques auteurs [Ohbayashi *et al*, 1977 ; Inoue *et al*, 1979 ; 1980 ; 1981 ; Ebata *et al*, 1982], ce qui a permis l'emploi de la technique très sensible de FIL pour les études cinétiques [Sanders *et al*, 1980 ; Balla *et al*, 1985 et Frost *et al* 1990].

En ce qui concerne les réactions d'isomérisation et de décomposition, on ne dispose que d'estimations théoriques ou de mesures indirectes, notamment par Batt et al [Batt et al, 1979a,b,c] et par Baldwin et al [Baldwin et al, 1977].

Par ailleurs, certains auteurs [Biggs et al, 1993] suggèrent que les réactions des alcoxy avec les oxydes d'azote (NO et NO₂) pourraient jouer un rôle en zone très polluée ; on a ainsi formation de nitrites d'alcoyles par réaction avec NO :



et de nitrates d'alcoyles par réaction avec NO₂ :



Selon Atkinson (1990), en atmosphère réelle, les nitrites d'alcoyles ne jouent aucun rôle en raison de l'efficacité de leur photolyse ($\text{RONO} \xrightarrow{h\nu} \text{RO} + \text{NO}$) ; au contraire, les nitrates d'alcoyles subissent la voie classique d'oxydation troposphérique amorcée par le radical OH et suivie par une addition de O₂ puis par réaction avec NO.

Dans le cadre d'une étude comparative, tant expérimentale que bibliographique, consacrée à la réactivité des radicaux alcoxy issus de COV ou d'hydrochlorofluorocarbures : CH₃O, CF₃O, C₂H₅O, nous avons mesuré les constantes de vitesse avec O₂ et NO du radical éthoxy ; la technique expérimentale est celle du TER et décharge micro-ondes avec détection du radical C₂H₅O par Fluorescence Induite par Laser ; l'ensemble des mesures a été accompli à basse pression (quelques Torr d'hélium) et dans une gamme de température partant de la température ambiante jusqu'à 393K.

Ce chapitre est organisé comme suit :

- Dans le paragraphe suivant, on trouve une étude bibliographique de la cinétique des réactions avec O₂, NO et NO₂ des radicaux alcoxy.
- Ensuite nous décrivons les conditions expérimentales particulières puis les résultats de nos mesures de constantes de vitesse.
- Enfin nous discuterons brièvement ces résultats.

Dans ce qui suit, nous adopterons les notations condensées suivantes :

FIL : pour Fluorescence Induite par Laser.

PE et PL respectivement pour Photolyse par Eclair et Photolyse par Laser.

IV.B. Données bibliographiques concernant la réactivité des radicaux RO[•].

IV.B.1). Constante de vitesse de la réaction avec O₂. : k_{O₂}

L'ensemble des valeurs de k_{O₂} mesurées avec des techniques absolues est rassemblé dans le tableau IV.1. Le radical de type RO[•] réagit avec l'oxygène par abstraction d'un atome d'hydrogène pour donner un aldéhyde et le radical HO₂ [Hartmann et al, 1990].

Ces déterminations directes de k_{O₂} pour les trois alcoxy en C₁, C₂ et C₃ ont été réalisées avec la photolyse par éclair pour générer le radical alcoxy et la fluorescence induite par laser pour suivre leurs concentrations. En troposphère, la réaction avec O₂ domine dans le cas de ces radicaux à courte chaîne carbonée (C₁, C₂ et C₃) [Atkinson, 1984]. Ceci a été confirmé par comparaison des constantes de

vitesse mesurées k_{O_2} avec les constantes de vitesse (estimées) pour l'isomérisation et la décomposition. Pour les hydrocarbures à long squelette carboné ($> C_5$), l'isomérisation ou (et) la décomposition deviennent beaucoup plus rapides que la réaction avec l'oxygène [Gutman et al, 1982 ; Atkinson, 1990].

Remarquons sans surprise que le radical méthoxy (CH₃O) reste celui qui a été le plus étudié [Batt et al, 1979a,b ; Cox et al, 1980 ; Gutman et al, 1982 ; Lorenz et al, 1985 ; Wantuck et al, 1987].

Pour clarifier notre recherche bibliographique, nous avons trouvé commode de présenter séparément les études entreprises sur chacun des trois radicaux (méthoxy, éthoxy et isopropoxy).

a) radical méthoxy (CH₃O).

Avec la technique absolue PL / FIL, Lorenz et al (1985) ont étudié la réaction avec O₂ du radical CH₃O entre 298 et 450K à une pression d'argon de 75 Torr ; à température ambiante la valeur de la constante de vitesse trouvée est de $1,95 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et l'expression d'Arrhenius vaut $k_{O_2} = 5,5 \cdot 10^{-14} \exp(-1001/T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Avec cette même technique, Wantuck et al (1987) trouvent une valeur plus élevée à 298K : $k_{O_2}(298K) = (2,37 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Par ailleurs, concernant toujours la réaction du CH₃O avec O₂, ces mêmes auteurs [Wantuck et al, 1987] proposent l'expression suivante, qui englobe leurs résultats et les deux autres déterminations antérieures de Gutman et al (1982) et de Lorenz et al (1985).

$$k_{O_2} = (1,5 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-\frac{6028}{T}) + 3,6 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-\frac{880}{T})) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) radical éthoxy (C₂H₅O).

Concernant le radical éthoxy (C₂H₅O), qui a été l'objet de nos mesures, trois études expérimentales ont été publiées antérieurement :

i) Avec la technique de PL/F.I.L, Gutman et al [Gutman et al, 1982] ont mesuré la constante de vitesse k_{O_2} à deux températures :

$$k_{O_2}(296K) = 0,80 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_{O_2}(353K) = 0,98 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ii) Une autre étude a été réalisée avec une méthode relative dans la gamme de température 225 - 393K par Zabarnick et al [Zabarnick et al, 1985] ; leur résultat se traduit par l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{O_2} = 0,30 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-\frac{924 \pm 94}{T}) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

la valeur mesurée à température ambiante est de $1,35 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

iii) Avec la même technique que celle utilisée par Gutman et al en (1982), Hartmann et al (1990) ont trouvé $k_{O_2} = (1,08 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298K et l'expression d'Arrhenius suivante :

$$k_{O_2} = (0,071 \pm 0,007) \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-\frac{552 \pm 64}{T}) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Les valeurs calculées à partir de cette expression sont en excellent accord avec celles déterminées par Gutman et al en 1982 .

Signalons que lors de leur étude, Hartmann et al (1990) ont par ailleurs mesuré un rendement de 89% pour la formation du produit HO₂.

c) radical isopropoxy (i-C₃H₇O = CH₃-CHO-CH₃)

Avec PL / FIL, Balla et al (1985) ont étudié les réactions avec O₂, NO et NO₂ du radical isopropoxy ; la valeur mesurée avec l'oxygène à 298K est :

$$k_{O_2} = (0,78 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Cette valeur est en très bon accord avec les toutes dernières évaluations par Atkinson et al en (1989) : $0,767 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

IV.B.2) Constante de vitesse avec NO.

La réaction avec NO peut emprunter deux chemins réactionnels [Frost et Smith, 1990] :

-Soit formation d'un nitrite d'alcoyle : réaction d'addition.

-Soit formation de HNO et d'un composé carbonylé : réaction de disproportionation.



L'ensemble de toutes les mesures concernant les réactions avec NO des radicaux alcoxy est rassemblé dans le tableau IV.2.

Les premières mesures directes de la constante de vitesse pour la réaction (IV.6) ont été réalisées par Balla et al (1985) dans le cas du radical isopropoxy. Le facteur pré-exponentiel A pour la réaction globale est de $1,22 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, l'énergie d'activation E_a est de 0,62 kcal mol⁻¹ et la constante de vitesse à 298K est de $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ainsi que nous l'avons dit auparavant, puisque la disproportionation (6a) semble prédominante [Frost et Smith, 1990], la réaction avec NO des radicaux alcoxy n'est pas très importante en atmosphère réelle en raison de la décomposition rapide du composé d'addition pour redonner les réactifs initiaux :

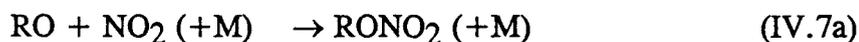


la réaction IV.6 sert donc premièrement de réservoir temporaire de ces radicaux pendant la nuit et non de puits. A l'aube la réaction diurne - 6a constitue une étape contribuant au phénomène du brouillard photochimique "smog".

IV.B.3) Constante de vitesse avec NO₂.

Comme avec NO, la réaction avec NO₂ peut suivre deux chemins réactionnels :

- Par voie d'addition (IV.7a), on a la formation du nitrate d'alcoyle ;
- Par voie d'abstraction (IV.7b) il y a formation d'un composé carbonylé et d'acide nitreux :



La constante de vitesse pour la réaction globale (7a + 7b) a été évaluée à environ $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la plupart des radicaux alcoxy [Atkinson et al, 1984]. Les quelques mesures publiées pour k_{IV.7} sont consignées dans le tableau IV.3 .

Technique	Gaz vecteur	P (Torr)	10 ¹⁵ k ₂₉₈ (**)	k _{O₂} (T) (**)	Ref
			méthoxy		
PE/FIL	He	75	1,95	5,5.10 ⁻¹⁴ exp(-1001,5/T)	Lorenz et al, 1985
PE/FIL	Ar	75	2,37	2,33.10 ⁻¹⁹ (T/298) ^{9,5} exp(2768/T)	Wantuck et al, 1987
Estimation	-	-	1,68	7,2.10 ⁻¹⁴ .exp(-1082/T)	Baulch et al, 1992
Estimation	-	-	1,95	6.10 ⁻¹⁴ exp(1071,9/T)	Atkinson et al, 1992
			éthoxy		
PL/FIL	N ₂	40	8,1	2,86.10 ⁻¹⁴ exp(-377,45/T)	Gutman et al, 1982
PD/CG	N ₂	4 - 361	13,5	3.10 ⁻¹³ .exp(-926/T)	Zabarnick et al, 1985
PL/FIL	He	25,9	10,8 ± 2,0	7,1.10 ⁻¹⁴ .exp(-553,6/T)	Hartmann et al, 1990
Estimation	-	-	8,0	-	IUPAC, 1989
-	-	-	8,1 ± 2,0	3,1.10 ⁻¹⁴ exp(-(400±400)/T)	NASA, 1992
Estimation	-	-	9,6	6.10 ⁻¹⁴ .exp(-548,6/T)	Atkinson et al, 1992
			isopropoxy		
PD/FIL	N ₂	1 - 50	7,8 ± 2,0	1,51.10 ⁻¹⁴ .exp(-196/T)	Balla et al, 1985
			5,6		Heicklen, 1988
Estimation	-	-	7,6	1,5.10 ⁻¹⁴ .exp(-201/T)	Atkinson et al, 1989

Tableau IV.1 : Constantes de vitesse pour la réaction entre le radical alcoxy et O₂

PD : Photolyse directe ; PE : Photolyse par Eclair ; PL : Photolyse par Laser ;

FIL : Fluorescence Induite par laser; CG : Chromatographie en phase gazeuse.

(**) cm³ molec⁻¹ s⁻¹.

Technique	Gaz	P(Torr)	10 ¹¹ k (**)	k (T) (**)	Remarques	Ref
méthoxy + NO						
PL/FIL	SF ₆	15 ± 5	2,08 ± 0,12	T = 293K	-	Sanders et al, 1980
PE/LIF	He	191	2,50 ± 0,50	T = 298K	-	Lorenz et al, 1985
PL/LIF	He	-	k _∞ = 1,4	-	D.P	Zellner, 1987
Estimation	-	-	1,60 ± 1,26	T = 298K	-	Heicklen, 1988
PE/LIF	Ar, CF ₄	3 -125	k _∞ = (3,6 ± 1)	3,6.10 ⁻¹¹ (T/298) ^{-0,6}	F.C.N.T ; D.P	Frost et al, 1990
RE/FIL	He ; Ar	0,71 - 5,05	0,32 ± 0,04* 0,50 ± 0,06**	k _{disp} = (1,3±0,4).10 ⁻¹² exp((250 ± 100)/T)	disproportionnation dominante, C.N.T ; f.D.P	McCaulley et al, 1990
Estimation	N ₂	-	3,60 ± 1,20	-	-	Atkinson et al, 1992
éthoxy + NO						
estimation	-	-	2,63 ± 1,58(a)	-	-	Heicklen, 1988
PE/LIF	Ar	15 -100	4,4 ± 0,40(a)	-	-	Frost et al, 1990
Estimation	Produits	-	4,4 ± 2,0(a)	-	-	Atkinson et al, 1992
isopropoxy + NO						
Estimation	-	-	3,32 ± 1,58(a)	-	-	Heicklen, 1988
PL/FIL	N ₂	1 - 50	(3,47 ± 0,28) (a+b)	(1,22 ± 0,28).10 ⁻¹¹ exp((312±70,5)T)	f.C.N.T ; pas de D.P	Balla et al, 1985
Estimation	-	-	3,40 ± 2,0(a+b)	-	-	Atkinson et al, 1992

Tableau IV.2 : Constantes de vitesse pour la réaction entre le radical alcoxy et NO

(a) : la réaction étudiée est RO + NO → RONO ; (a+b) : RO + NO → Produits ; (b) : RO + NO → HNO + R'O ;

* : à 0,71 Torr ; ** : à 5 Torr ; (**): cm³ molec⁻¹ s⁻¹ ; F.C.N.T et f.C.N.T respectivement fort et faible coefficient négatif de température ; D.P : dépendance en pression ; f.D.P : faible dépendance en pression

Technique	Gaz	P(Torr)	10 ¹¹ k (**)	k (T) (**)	Remarques	Ref
méthoxy + NO ₂						
PL/FIL	-	1,2	0,17 ± 0,05	-	-	<i>Jeffries et al, 1984</i>
RE/FIL	He	4	0,32 ± 0,05	(1,44 ± 0,48).10 ⁻¹³ exp((902 ± 107)/T)	F.C.N.T	<i>McCaulley et al, 1985</i>
PE/LIF	Ar	6 -125	2,0 ± 0,4	-	D.P	<i>Frost et al, 1990</i>
Estimation	N ₂	-	1,5	-	-	<i>Atkinson et al, 1990</i>
éthoxy + NO ₂						
PE/LIF	Ar	15 -100	2,80 ± 0,31	-	pas de D.P-	<i>Frost et al, 1990</i>
Estimation	Produits	-	2,80 ± 2,00	-	-	<i>Atkinson et al, 1992</i>
isopropoxy + NO ₂						
PL/FIL	N ₂	1 - 50	(3,47 ± 0,28) (a+b)	(1,48 ± 0,75).10 ⁻¹¹ exp((-0,52±0,32)T)	Faible énergie d'activation	<i>Balla et al, 1985</i>
Estimation	-	-	3,50 ± 2,0	-	-	<i>Atkinson et al, 1990</i>

Tableau IV.3 : Constantes de vitesse pour la réaction entre le radical alcoxy et NO₂
(même légende que Tableau IV.2)

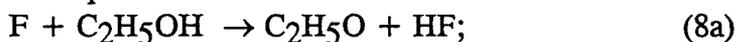


IV.C Résultats Expérimentaux.

IV.C.1 Conditions Opératoires.

a) Génération du radical éthoxy.

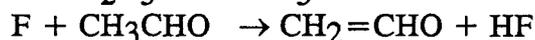
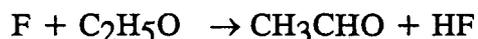
Le radical éthoxy C₂H₅O est formé par la réaction très rapide du fluor atomique avec l'éthanol :



Par spectrométrie de masse en TER, Khatoon et al [*Khatoon et al, 1989*] ont mesuré à la fois la constante de vitesse $k_g = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et le rapport de branchement $k_{g_a}/k_g = 0,5$.

En pratique, les atomes de fluor sont produits dans une canalisation latérale par décharge micro-ondes dans un mélange F₂/He ou CF₄/He ; grâce à un double injecteur classique, l'éthanol est ajouté dans l'injecteur intermédiaire et le réactant (NO ou O₂) par l'injecteur central. Le débit d'éthanol est obtenu par pompage direct du liquide (pureté : 99,99%) préalablement dégazé.

En détectant outre le radical éthoxy, le radical vinoxy CH₂CHO, Inoue et al (1981) montrent qu'il se produit également les réactions suivantes :



Les valeurs typiques des paramètres expérimentaux sont les suivantes :

$[CF_4] = 0,42 \text{ à } 2,62 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$, $[C_2H_5OH] \approx 0,4 \text{ à } 3,7 \cdot 10^{14} \text{ molec cm}^{-3}$.

La pression est souvent de l'ordre de 1 Torr d'hélium, le traitement du TER étant toujours la cire halocarbonée. En raison de faible valeur de k_{O_2} , les grands débits nécessaires d'oxygène (quelques centaines de $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ STP) ne peuvent pas être mesurés par la méthode classique d'expansion dans le volume étalon (Chapitre I) ; on a simplement déterminé la concentration d'oxygène à partir de sa pression partielle dans le TER par la jauge absolue 0 - 10 Torr.

b) Caractérisation et identification du radical.

Les spectres d'excitation et de fluorescence du radical éthoxy C₂H₅O (311,68 - 342,4 nm) et du radical éthénoxy ou vinoxy C₂H₃O (338 - 350 nm) se recouvrent en partie [*Inoue et al, 1981*]. Pour éviter toute interférence, le radical C₂H₅O est excité à $\lambda \approx 323 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde d'excitation est obtenue par passage du faisceau de fluorescence du colorant DCM/C₂H₅OH à travers un cristal doubleur DCC₂. On identifie le radical éthoxy grâce à sa durée de vie de fluorescence ($\approx 1 \mu\text{s}$) et à son spectre d'excitation de la fluorescence à partir des données de la littérature [*Inoue et al, 1981*] ; nous avons ainsi détecté les pics suivants : $\lambda_{\text{excit}} \text{ (nm)} = 311,68 - 317,1 - 323,15 - 329,1$; les autres raies n'ont pas pu être excitées à cause du domaine réduit de la fluorescence du colorant utilisé. Le signal de fluorescence du radical éthoxy est filtré à travers un filtre passe haut WG 360 ($\lambda > 360 \text{ nm}$) puis visualisé sur un oscilloscope et moyenné par un boxcar (voir Chapitre I).

IV.C.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction du radical C₂H₅O avec le monoxyde d'azote entre 298 et 393K.

Les conditions expérimentales des expériences et leurs résultats sont regroupés dans le tableau IV.4 .

Ces études cinétiques ont été faites à une pression totale d'environ 1 Torr d'hélium et dans l'intervalle de température 295 - 393K ; la concentration du monoxyde d'azote varie de 0,86 à 6,29.10¹³ molec cm⁻³ ce qui donne des constantes de pseudo-premier-ordre dans la gamme 180 - 900 s⁻¹ à T = 298K et 160-570 s⁻¹ à T = 363K. Quelques exemples de courbes expérimentales de consommation radicalaire en fonction de la distance de réaction et la courbe de pseudo-premier-ordre correspondantes sont reproduits dans les figures. IV.1a et IV.1b.

L'ensemble des mesures conduit aux conclusions suivantes :

- à température ambiante, la valeur moyenne vaut :

$$k_{\text{NO}} = (1,93 \pm 0,20) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

- à pression constante de 1 Torr d'hélium, l'ensemble de nos valeurs conduit à l'expression d'Arrhénius suivante :

$$\text{Ln}k_{\text{NO}} = \left(\frac{751 \pm 55}{T} \right) - (27,21 \pm 0,17) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ou encore :

$$k_{\text{NO}} = 1,523^{+0,283}_{-0,238} \times 10^{-12} \exp\left(\frac{751 \pm 55}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

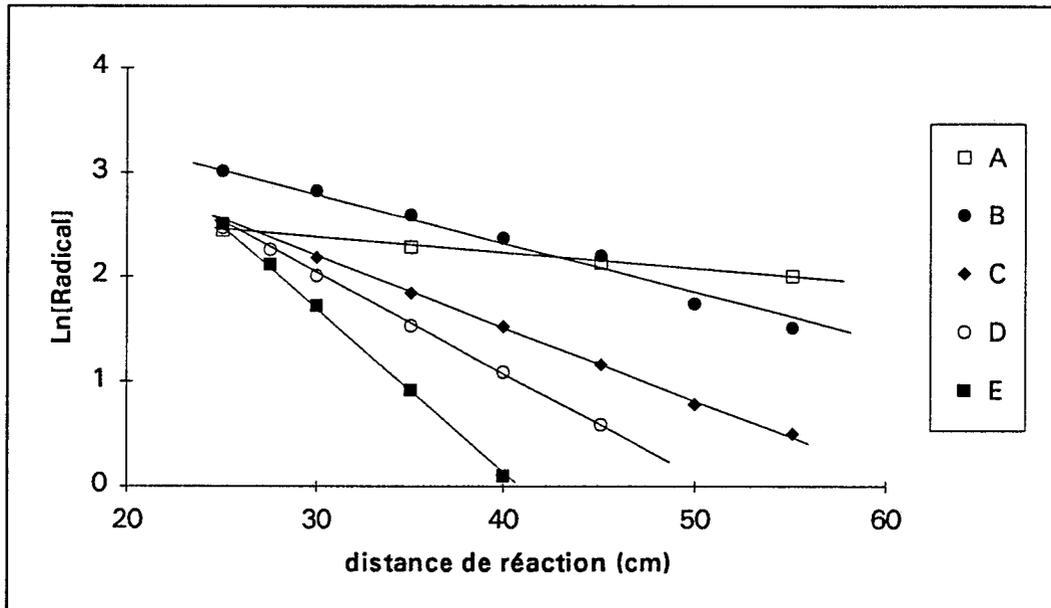


Figure IV 1a : Exemples de consommation du radical éthoxy en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations de NO ; Conditions expérimentales : T = 298K, P = 1 Torr , v_c = 4280 cm s⁻¹ ; la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (en s⁻¹) est entre crochets et la concentration de NO (en 10⁻¹³ molec cm⁻³) entre parenthèses : A : k_w[•] (0)[63], B : (0,88)[194]; C: (1,26)[287] ; D (1,81)[404], E (3,24)[693] (21/1/93)

date	T (K)	P _c (Torr)	k _w [•] (s ⁻¹)	k _w (s ⁻¹)	[C ₂ H ₅ OH] (*)	[CF ₄] (*)	[NO]. (*)	k.10 ¹¹ (**)	moyenne. 10 ¹¹ (**)
10/1/93	298	1,04	130	139 ± 14	3,9	0,5 et 0,7	0,99 - 4,50	1,79 ± 0,26	1,93 ± 0,20
12/1/93	298	1,05	148	171 ± 20	2,5	0,49	1,49 - 4,13	1,84 ± 0,14	
21/1/93	298	1,05	54,5	42 ± 11	26,2	0,94	0,88 - 3,60	2,00 ± 0,10	
8/2/94	298	1,06	57 ± 15	52 ± 15	28,70	1,40	0 - 3,44	2,00 ± 0,14	
"	"	3,03	450	438	53,4	2,62	0 - 3,27	1,70 ± 0,20	
1/4/92	298	1,05	240 ± 20	250 ± 15	35,4	1,70	0 - 2,65	2,27 ± 0,13	
12/5/94	298	3,02	209	220 ± 11	45,02	1,95	0 - 3,5	1,68 ± 0,07	
16/1/93	325	1,04	93,5	70 ± 25	6,76	0,85	0,86 - 4,67	1,66 ± 0,16	1,66 ± 0,16
16/1/93	363	1,05	71	77 ± 11	13,6	0,77	0,37 - 2,28	1,24 ± 0,06	1,22 ± 0,06
21/1/93	363	1,05	63	60 ± 13	21,7	0,77	0,92 - 4,12	1,27 ± 0,10	
8/2/94	363	1,045	53 ± 10	51 ± 2	23,96	1,17	0 - 2,91	1,16 ± 0,02	
1/4/92	393	1,0	190 ± 20	204 ± 15	37,0	1,02	0 - 5,48	0,99 ± 0,08	1,00 ± 0,01
21/1/93	393	1,06	63	75 ± 9	19,8	0,71	1 - 2,36	1,00 ± 0,12	

Tableau IV.4 : Résultats des mesures de la constante de vitesse de la réaction du radical éthoxy avec NO.

(*) 10⁻¹³ molec cm⁻³ ; (**) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹.

L'incertitude affectée à la valeur moyenne représente seulement l'écart type des diverses mesures de la colonne adjacente ;
il faut y ajouter une erreur de ± 15% pour exprimer l'incertitude réelle.



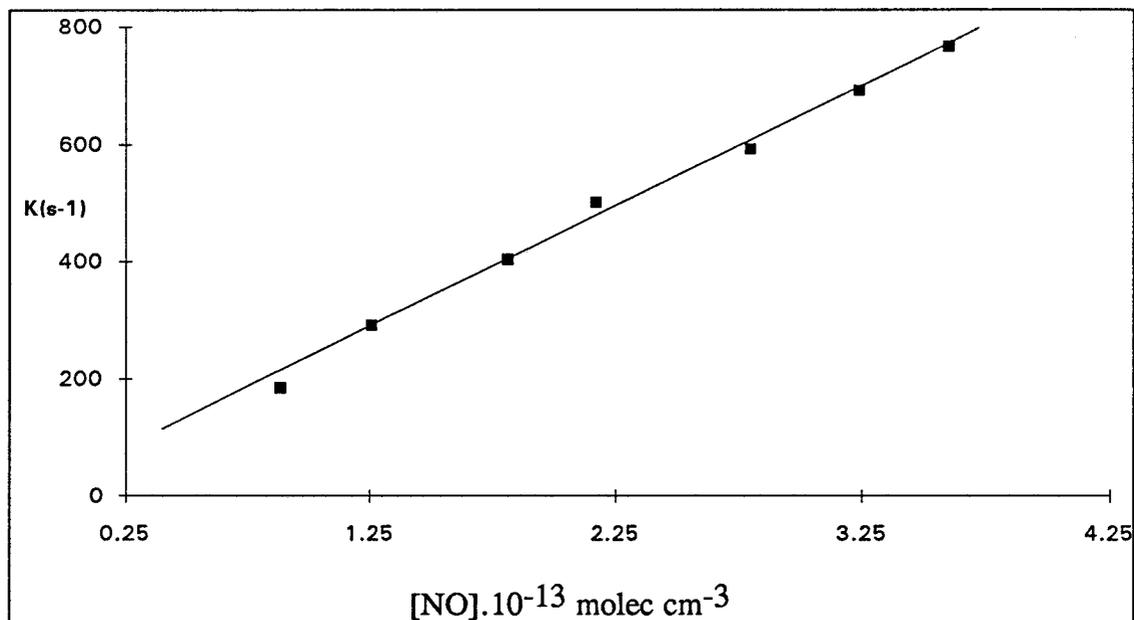


Figure IV 1b: Constante de pseudo-premier-ordre $K(\text{s}^{-1})$ en fonction de la concentration de NO ; conditions opératoires : $T = 298\text{K}$, $P = 1 \text{ Torr}$ ($P_c = 1,04 \text{ Torr}$), $v_c = 4280 \text{ cm s}^{-1}$; $k_w^\bullet = 54,5 \text{ s}^{-1}$; la valeur mesurée dans cette expérience est $k_{\text{NO}} = (2,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_w = (42 \pm 11) \text{ s}^{-1}$

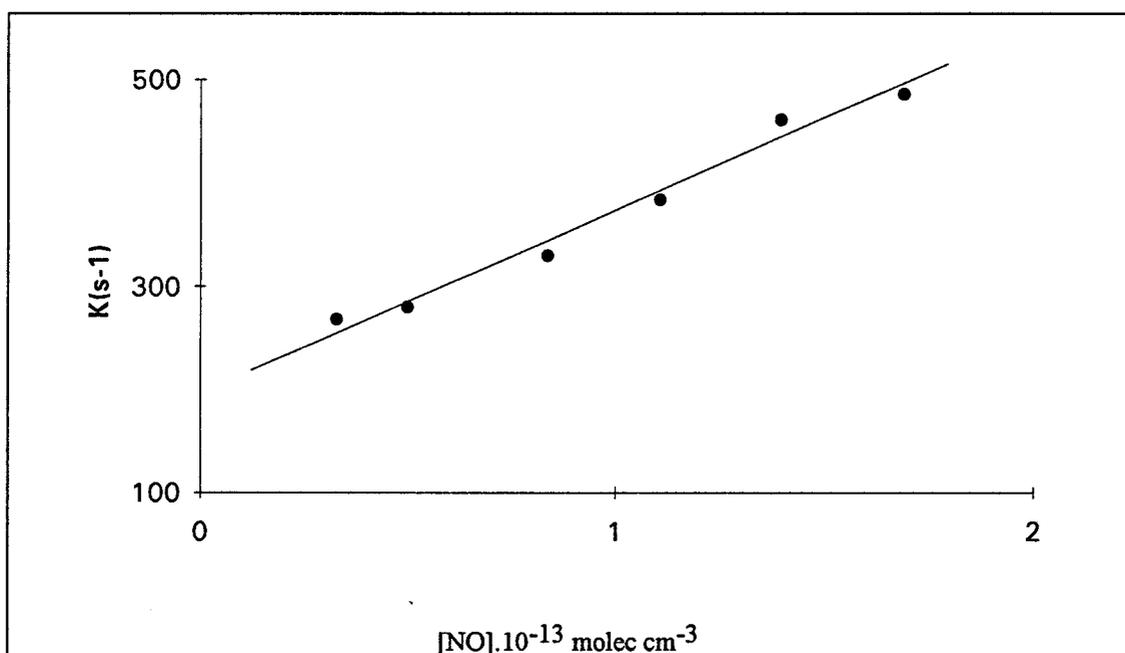


Figure IV 2: Constante de pseudo-premier-ordre $K(\text{s}^{-1})$ en fonction de la concentration de NO ; conditions opératoires : $T = 298\text{K}$, $P = 3 \text{ Torr}$ $v_c = 2222 \text{ cm s}^{-1}$; $k_w^\bullet = 209 \text{ s}^{-1}$; la valeur mesurée dans cette expérience (12/5/94) est $k_{\text{NO}} = (1,69 \pm 0,07) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_w = (220 \pm 11) \text{ s}^{-1}$

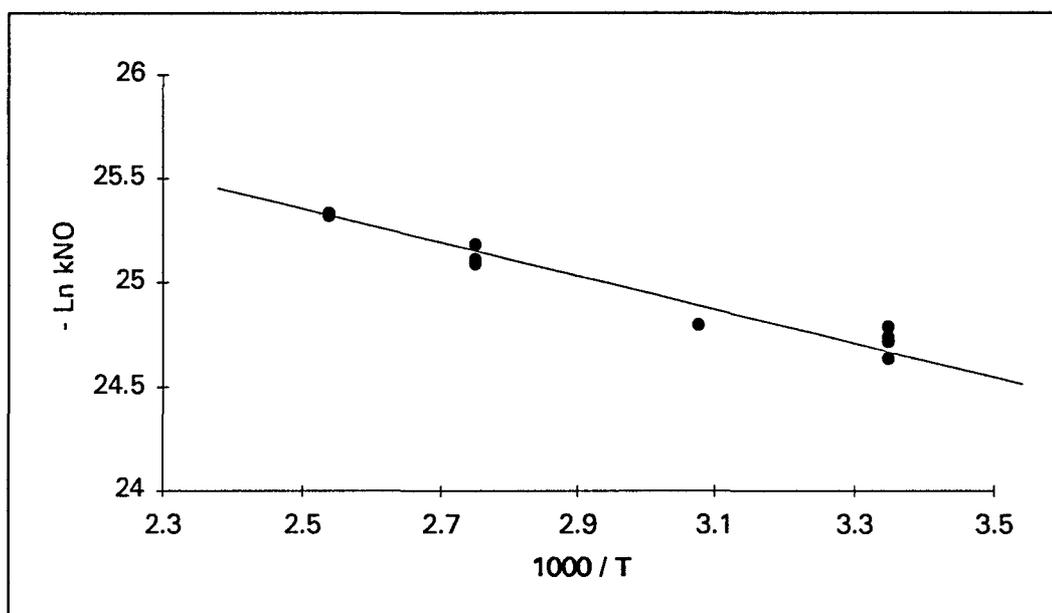


Figure IV.3 ; Courbe d'Arrhénius : variation de $(-\text{Ln } k_{\text{NO}}$ en fonction de $1/T$) dans le cas de la réaction $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k_{\text{NO}}} \text{produits}$ entre 298 et 393K ($P = 1 \text{ Torr}$).

IV.C.3. Mesure de la constante de vitesse de la réaction du radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ avec l'oxygène entre 295 et 393K.

L'ensemble des résultats et les conditions expérimentales de nos mesures cinétiques sont rassemblés dans le tableau IV.5.

Ces mesures cinétiques ont été réalisées dans une gamme de température de 295 - 393K ; à température ambiante, les concentrations d'oxygène moléculaire varient de 2,1 à $12,25 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$ à $T = 298\text{K}$ avec des constantes de pseudo-premier-ordre allant de 142 - 270 s^{-1} et de 0,54 à $5,4 \cdot 10^{15} \text{ molec cm}^{-3}$ à $T = 393\text{K}$ avec $K (\text{s}^{-1})$ entre 70 et 180 s^{-1} . Des exemples de courbes expérimentales sont présentées dans les figures IV.4a, IV.4b à 298K.

L'ensemble de nos mesures aboutit aux résultats suivants :

* à température ambiante, la valeur moyenne vaut :

$$k_{\text{O}_2} = (0,975 \pm 0,09) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

* Les valeurs de k_{O_2} en fonction de la température conduisent à l'expression d'Arrhenius ci-dessous :

$$\text{Ln}k_{\text{O}_2} = \frac{-(867 \pm 71)}{T} - (29,277 \pm 0,212) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ou encore

$$k_{O_2} = 1,928^{+0,455}_{-0,369} \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{-(867 \pm 71)}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

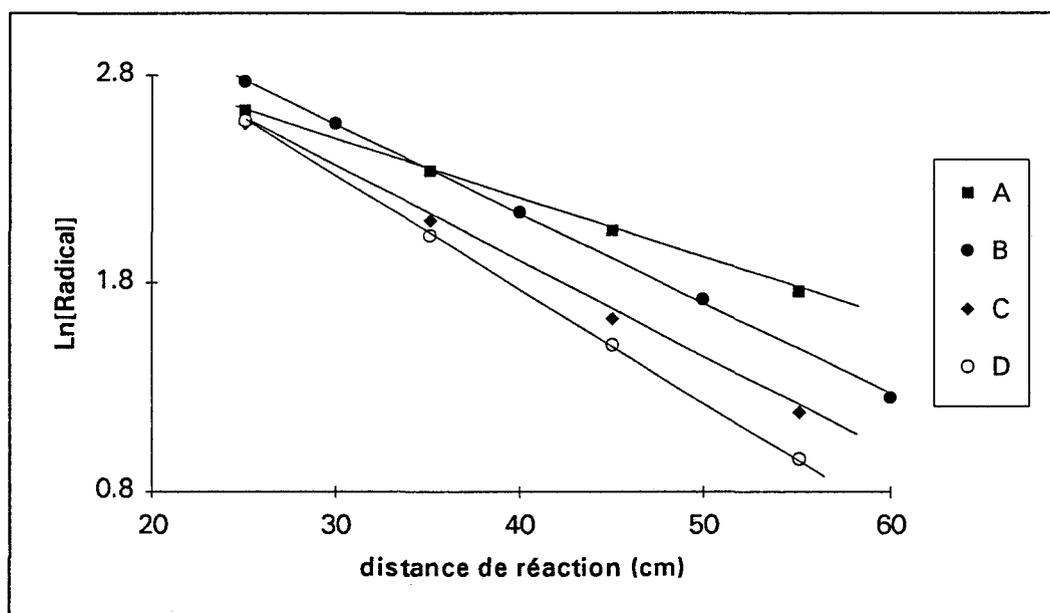


Figure IV 4a : Exemples de consommation du radical éthoxy en fonction de la distance de réaction à différentes concentrations de O₂ ; Conditions expérimentales : T = 298K, P = 1 Torr, v_c = 4201 cm s⁻¹ ; la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre (en s⁻¹) est entre crochets et la concentration de O₂ (en 10⁻¹⁵ molec cm⁻³) entre parenthèses :

A : (0)[121,5], B : (4,57)[180,5], C : (6,88)[200,5], D (9,63)[227,5].

Date	T (K)	P _c (Torr)	k _w [•] (s ⁻¹)	k _w (s ⁻¹)	[C ₂ H ₅ OH] 10 ⁻¹³ (*)	[CF ₄] 10 ⁻¹² (*)	[O ₂] 10 ⁻¹⁵ (*)	k 10 ¹⁴ (**)	moyenne 10 ¹⁴ (**)
25/1/93	298	1,06	125	126,6	14,17	0,953	0-12,25	1,11 ± 0,14	0,975 ± 0,09
07/2/94	298	1,08	123	142,9 ± 13	23,52	1,73	0 - 11,4	0,93 ± 0,16	
09/12/93	297	1,06	90	125 ± 9	27,9	1,53	0-10,3	0,96 ± 0,10	
10/12/93	295	1,06	98	160 ± 33	27,9	1,32	0-10,37	0,90 ± 0,10	
10/12/93	343	1,07	60	108	21,02	1,35	0-9,01	1,58 ± 0,12	1,58 ± 0,12
19/3/93	363	1,07	136	144 ± 5	22,2	0,467	0-6,84	1,58 ± 0,16	1,61 ± 0,07
25/1/93	363	1,09	71	94 ± 8	12,06	0,754	0-6,96	1,63 ± 0,16	
26/1/93	393	1,10	56,5	59 ± 4	14,7	0,378	0-5,40	2,07 ± 0,30	2,03 ± 0,02
" "	393	1,09	129	157 ± 3	20,6	0,425	0-6,83	1,84 ± 0,16	
26/3/93	393	1,08	120	137 ± 8	15,05	0,424	0-5,30	2,19 ± 0,40	

Tableau IV 5 : Conditions opératoires et résultats des mesures de la constante de vitesse de la réaction du radical éthoxy (C₂H₅O) avec l'oxygène ; (*) : molec cm³ ; (**) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹.
(mêmes notations que tableau IV 4)



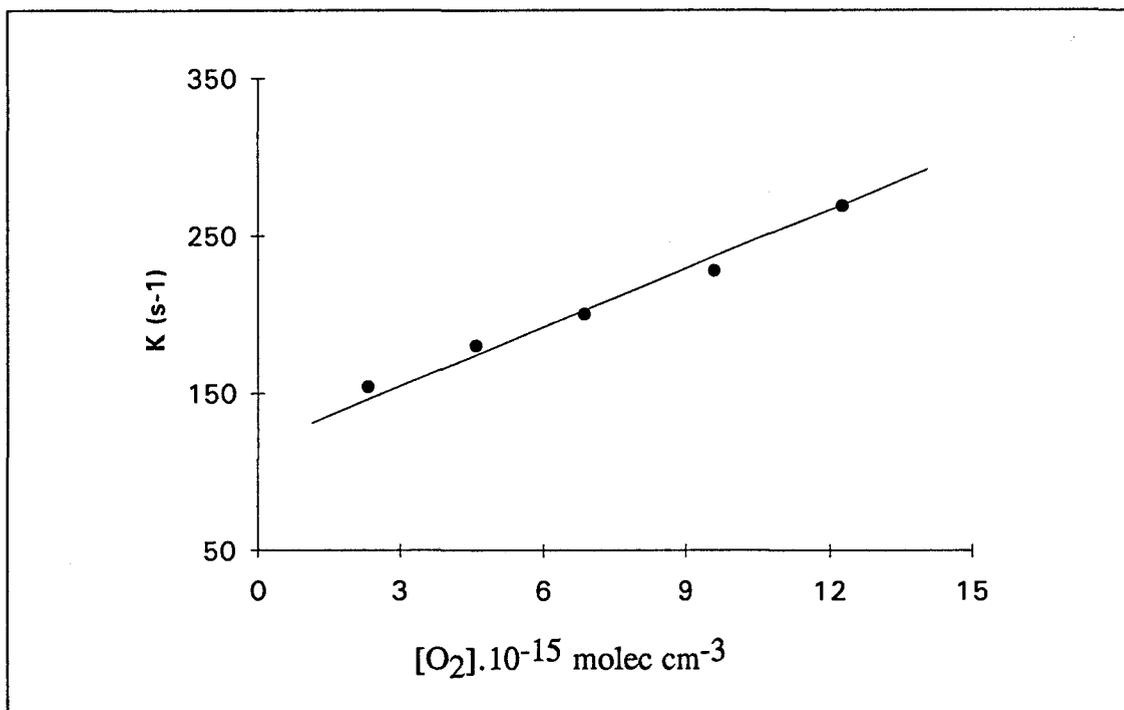


Figure IV 4b : Constante de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration d'oxygène ; $T = 298\text{K}$; $P_c = 1,06 \text{ Torr}$, $v_c = 4201 \text{ cm s}^{-1}$, $k_w^\bullet = 121,5 \text{ s}^{-1}$; la valeur mesurée dans cette expérience est $k_{O_2} = (1,11 \pm 0,07) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_w = (127 \pm 6) \text{ s}^{-1}$

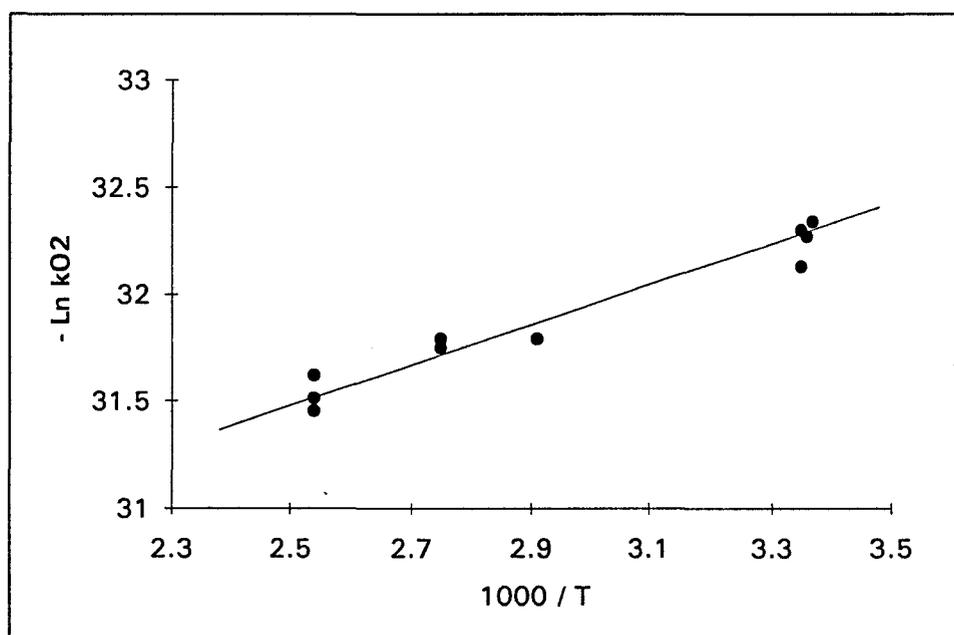


Figure IV.5 : Courbe d'Arrhénius : variation de $(-\text{Ln } k_{O_2})$ en fonction de $1/T$

dans le cas de la réaction $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{O_2}} \text{produits}$ entre 298 et 393K
($P = 1 \text{ Torr}$).

IV.D. Discussion.

IV.D.1) réaction avec O₂.

Les résultats finals de nos mesures sont rassemblés dans le tableau IV.5 ; avec une incertitude de 15% couramment admise pour les mesures cinétiques, notre valeur à température ambiante vaut : $k_{O_2} = (0,97 \pm 0,15) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A notre connaissance, nos mesures sont les premières effectuées par la technique TER / FIL.

Nos résultats sont comparés dans le tableau IV.6 aux autres valeurs de la littérature issues soit de mesures directes soit de compilations critiques . L'accord entre nos valeurs et celles de la littérature est globalement satisfaisant. Remarquons toutefois, bien que notre valeur à température ambiante soit en excellent accord avec la revue d'Atkinson de 1992 ($k_{O_2} = 0,96 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$), elle est 25% plus élevée que la toute dernière évaluation de la NASA ($k_{O_2} = 0,81 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) reprise par le comité directeur de LACTOZ (rapport LACTOZ de 1992 "réévaluation du mécanisme chimique utilisé par EMEP").

Technique	P(torr)	k_{298} (*)	Expression d'Arrhénius	Référence
PE/FIL	40 (N ₂)	0,81	$2,86 \cdot 10^{-14} \exp(-377,45/T)$	<i>Gutman et al, 1982</i>
Estimation	-	0,80	-	<i>IUPAC, 1989</i>
PL/FIL	26 (He)	(1,08 ± 0,2)	$7,1 \cdot 10^{-14} \exp(-552/T)$	<i>Hartmann et al, 1990</i>
Estimation	-	0,96	$6 \cdot 10^{-14} \exp(-548,6/T)$	<i>Atkinson et al, 1992</i>
"	-	0,81	$3,1 \cdot 10^{-14} \exp((-400 \pm 40)/T)$	<i>NASA, 1992</i>
TER/FIL	1 (He)	(0,97 ± 0,15)	$k_{O_2} = 1,928^{+0,455}_{-0,369} \cdot 10^{-13} \exp(-\frac{867 \pm 71}{T})$	<i>ce travail</i>

Tableau IV.6 : Récapitulatif de l'ensemble des mesures effectuées sur la constante vitesse de la réaction du radical éthoxy + O₂ → Produits, (*) en $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

IV.D.2) réaction avec NO.

Les résultats finals de nos mesures de la constante de vitesse k_{NO} de la réaction $C_2H_5O + NO (+M) \rightarrow$ produits sont rassemblés dans le tableau IV.4 . A température ambiante, la plupart de nos mesures ont été effectuées sous la pression de 1 Torr d'hélium ; deux mesures ont été effectuées à 3 Torr, mesures dans lesquelles le coefficient de recombinaison à la paroi : (k_w^\bullet) a une valeur très élevée ($k_w^\bullet = 450 \text{ s}^{-1}$ dans la première par exemple) ; l'expérience passée nous a appris qu'en pareil cas l'incertitude sur la valeur de la constante de vitesse est sensiblement plus élevée que celle liée à la procédure de régression linéaire ($\pm 0,2$) :

$$k_{NO} = (1,70 \pm 0,20) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

En conséquence nous considérons que la diminution constatée de la valeur de la constante de vitesse à 3 Torr ($k_{NO} = 1,70 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) par rapport

à la moyenne des valeurs de k_{NO} à 1 Torr, $k_{\text{NO}} = (1,93 \pm 0,20) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ n'est pas significative.

On conclut donc à une valeur de k_{NO} indépendante de la pression à température ambiante :

$$k_{\text{NO}} = (1,93 \pm 0,20) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Cette valeur est à comparer (voir Tableau IV.7) à celles de Frost et Smith (1990) $k_{\text{NO}} = (4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (de 15 à 100 Torr d'argon) et de Heicklen et al [Heicklen et al, 1988] : $k_{\text{NO}} = (2,63 \pm 1,58) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les techniques étant différentes il est très difficile d'expliquer ces importantes différences même si les gaz diluants diffèrent dans chaque cas (He pour nous et Ar pour les autres) ; Notre valeur est compatible avec celle de Heicklen (1988) mais est nettement inférieure à celle de Frost et Smith (1990).

Par ailleurs notre étude à pression constante (1 Torr d'hélium) en fonction de la température (298K / 393K) révèle un fort coefficient négatif de température qui peut être représenté par la loi d'Arrhénius suivante .

$$k_{\text{NO}} = 1,523_{-0,238}^{+0,283} \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{751 \pm 55}{T}\right) \cdot \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Il est utile de comparer nos observations expérimentales concernant les variations de cette constante de vitesse k_{NO} avec les éléments correspondants pour les radicaux méthoxy et isopropoxy. En raison de l'existence de deux chemins réactionnels énergétiquement possibles on peut s'attendre à une situation complexe ; comme déjà signalé auparavant deux produits de réaction sont en effet a priori possibles pour les réactions des radicaux alcoxy avec NO :

- Soit une réaction d'addition, qui peut donc dépendre de la pression :



- Soit une réaction de disproportionation, avec formation d'un aldéhyde et de HNO:



Le radical CH₃O a fait l'objet de 2 études à température ambiante dont l'une [McCaulley et al, 1990] par la technique de TER (donc à basse pression) ; le radical isopropoxy a fait l'objet d'une étude à pression et à température variable (1 - 50 Torr ; 298 - 383K) par PL / FIL [Balla et al, 1985].

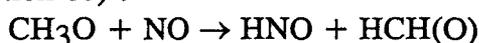
Pour la réaction du radical isopropoxy + NO (+M) → produits , Balla et al (1985) notent que le régime haute pression est atteint dès la pression de 1 Torr et qu'il existe un faible coefficient de température. A l'inverse, McCaulley et al (1990) d'un côté, Frost et Smith (1990) de l'autre remarquent que la réaction CH₃O + NO (+M) → produits se trouve dans la zone de fall-off pour des pressions de l'ordre du Torr mais la dépendance en pression est faible autour de 1 Torr.

Notre observation de l'absence d'effet de pression pour la valeur de la constante k_{NO} est en accord qualitatif avec le déplacement de la zone de fall-off

vers les basses pressions quand la taille du radical (et donc le nombre de vibrations) augmente ; ceci conduirait donc à conclure que la réaction d'addition est prépondérante dans nos conditions expérimentales. Toutefois, une confirmation théorique faisant par exemple appel au formalisme RKKM serait nécessaire pour rationaliser tant nos résultats cinétiques concernant C₂H₅O que ceux de la littérature concernant CH₃O et i-C₃H₇O ; une telle approche permettrait peut être aussi d'interpréter les rapports de branchement entre addition et disproportionation.

En ce qui concerne notre observation d'un coefficient négatif de température, on ne peut en tirer aucune conclusion quant à l'existence d'un chemin réactionnel dominant, comme le montre la comparaison avec d'un côté CH₃O de l'autre i-C₃H₇O ; en effet :

- pour la réaction CH₃O + NO + M → Produits, McCaulley et al (1990) d'une part, Frost et Smith d'autre part concluent à la prépondérance de la disproportionation (réaction 6b) :



- au contraire, les estimations de Batt et al [Batt et al, 1977] concernant C₂H₅O et i-C₃H₇O suggèrent que l'addition (réaction 6a) est prépondérante par rapport à l'abstraction (réaction 6b), ce qui est en accord avec les observations expérimentales de Balla et al [Balla et al, 1985].

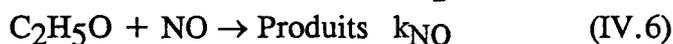
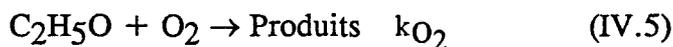
Notre hypothèse d'une prépondérance de la voie d'addition est également en accord avec l'observation d'un coefficient négatif de température ; enfin, cette conclusion rejoint les estimations de Batt et al (1977).

Technique	P (Torr)	10 ¹¹ k ₂₉₈ (*)	Expression d'Arrhénius k(T) (*)	Référence
Estimation	-	2,63 ± 1,58	T = 298K	Heicklen, 1988
PE/FIL	15-100(Ar)	4,4 ± 0,4	T = 298K	Frost et al, 1990
RE/FIL	1 - 3 (He)	1,93 ± 0,10	1,523 ^{+0,283} _{-0,238} × 10 ⁻¹² exp($\frac{751 \pm 55}{T}$)	ce travail

Tableau IV.7 : Nos résultats comparés avec les données de la littérature pour la réaction : éthoxy + NO → Produits, (*) : cm³ molec⁻¹ s⁻¹.

IV.D.3) Conclusion du chapitre

Les constantes bimoléculaires des réactions avec O₂ et NO du radical éthoxy :



ont été déterminées ; nos mesures constituent, à notre connaissance, les premières déterminations par la technique du TER et décharge micro-ondes

L'incertitude proposée représente 2 fois l'écart type des régressions linéaires à la quelle il faut ajouter une erreur systématique de 15%.

Les principales conclusions peuvent être synthétisées comme suit :

a) réaction avec O₂

- La moyenne de nos valeurs à température ambiante vaut $k_{O_2} = (0,97 \pm 0,15) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- l'expression d'Arrhénius est la suivante :

$$k_{O_2} = 1,928_{-0,369}^{+0,455} \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{867 \pm 71}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Notre valeur de k_{O_2} à 298K est en bon accord avec la valeur d'Atkinson et al (1992) ($k_{O_2} = 0,96 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ; elle est plus élevée que la valeur la plus récente évaluée par la NASA (1992) ($k_{O_2} = 0,81 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

b) réaction avec NO.

- A température ambiante, la moyenne de nos valeurs vaut $k_{NO} = (1,93 \pm 0,20) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est inférieure aux deux autres déterminations de k_{NO} .

- l'expression d'Arrhénius ci-dessous :

$$k_{NO} = 1,523_{-0,238}^{+0,283} \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{751 \pm 55}{T}\right) \cdot \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Nous avons observé que k_{NO} est indépendante de la pression ; considérant la faible dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} (+ \text{M}) \rightarrow \text{produits}$, notre conclusion est en accord qualitatif avec le déplacement classique de la zone de fall-off vers les basses pressions quand la taille du radical augmente.

Bibliographie du chapitre IV.

- Atkinson, R. and Lloyd, A. C.
J. Phys. Chem ; ref . data, 13, (1984), p.315.
- Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A ; Hampson, R.F.; Jr; Kerr, J.A and Troe, J.
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry , Supplement III.
J.Phys. Chem. ref data 18, (1989), p.881
- Atkinson, R.
Atmosph. Environnent, 24A, (1990) p.1
- Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A ; Hampson, R.F.; Jr; Kerr, J.A and Troe, J.
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemstry . Suplement IV.
IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry.
J.Phys. Chem. ref data 21, (1992), p.1125.
- Baldwin, A.C. ; Barker, J.R. ; Golden, D.M. and Hendry, D.G.
Photochemical smog. Rate parameter Estimates and Computer Simulations.
J.Phys.Chem., 81 (1977), 2483
- Balla, R.J ; Nelson, H.H. and McDonald, J.R
Kinetics of the reactions of isopropoxy radicals with NO, NO₂, and O₂
Chem Phys. 99, (1985) p.323
- Batt, L. ; Milne, R.T.
Int. J. Chem. Kinetics, 9 (1977) p.141
- Batt, L.
The gas-phase decomposition of alkoxy radicals .
Int. J. Chem. Kinet., 11, (1979a), p.977.
- Batt, L. and Milne, R.T.
Int. J. Chem. Kinet.; 11 (1979b), 1183
- Batt, L.; Robinson. G.N.
Int. J. Chem. Kinet., 9 (1979c), p.1045.
- Baulch, D.L ; Cobos, C.J.; Cox, R.A. ; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J.
Evaluated kinetic data for combustion modelling.
J. Phys. Chem. ref. Data 21 (1992), p.411.
- Biggs, P. ; Canosa-Mas, C.E.; Fradebound, J.M.; Par, A.D.; Shallcross, D.E.; Wayne, R.P.; Caralp, F.
J. Chem. Soc. Farad. Trans, 89, (1993) p.4163
- Carter, W. P. L., Darmall, K.R. ; Llyod, A.C ; Winer, A.M and Pitts Jr, J.N.
Evidence for Alkoxy Radical Isomerisation in Photooxidations of C₄-C₆ Alkanes Under Simulated Atmospheric Conditions,
Chem. Phys. Lett. 42 (1976) p.22

- Cox, R.A.; Derwent, R.G. ; Kearsley, S.V.; Batt, L.; Patrick, K.G.
Photolysis of Methyl nitrite: Kinetics of the Reaction of the Methoxy Radical with O₂.
J. Photochem. 13, (1980) ,p.149.
- DeMore, W.B ; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravishankara, A.R ; Kolb, C.E.; Molina, M.J.
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling ; Evaluation Number 10 ; NASA.
JPL Publication, 92 - 20 (1992)
- Ebata, T.; Yanagishita, H.; Obi, K. and Tanaka, I.
Chem. Phys. 69 (1982), p.27
- Frost, M.J. and Smith, I.W.
Rate constants for the Reactions of CH₃O and C₂H₅O with NO₂ over a Range of temperature and total pressure.
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86, (1990), p.1751.
- Gutman, D. ; Sanders, N. and Butler, J.E.
Kinetic of the reactions of Methoxy and Ethoxy Radicals with Oxygen.
J. Phys. Chem. 86, (1982), 66.
- Heicklen, J.
The decomposition of alkyl nitrites and the reactions of alkoxy radicals.
Advances in Photochem., 14 (1988), p.177.
- Hartmann, D.; Karthaus, J.; Sawerysyn, J.P.; Zellner, R.
Kinetics and HO₂ product yield of the reaction C₂H₅O + O₂ between 295 and 411K.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94 (1990), p.639.
- Inoue, G.; Akimoto, H. and Okuda, M.
Chem. Phys. Letters., 63 (1979). p.213
- Inoue, G.; Akimoto, H. and Okuda, M.
Spectroscopy of the CH₃O A²A₁-X²E System by laser excited fluorescence method.
J. Chem. Phys. 72 (1980), p.1769
- Inoue, G ; Okuda, M and Akimoto, H .
Laser- induced fluorescence of the C₂H₅O radical.
J. Chem. Phys. 75, (1981), p. 2060
- IUPAC. Subcommittee on gas kinetic data ; -Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A ; Hampson, R.F.; Jr; Kerr, J.A and Troe, J.
J. Phys. Chem. ref data 18 (1989)
- Jeffries, J.B.; MacCaulley, J.A; Kaufman, F.
Kinetics of polyatomic radical reactions using a versatile flow reactor application.
Chem. Phys. Letters ; 106 (1984), p.111.
- Khatoon, T ; Edelbuttel-Einhans, J. ; Hoyermann, K.; Wagner, H. Gg.
Rates and mechanism of the reaction of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. ; 93 (1989), p. 626.

- Lorenz, K.; Rhäsa, D.; Zellner, R. and Fritz, B.
Laser photolysis-LIF kinetic studies of the reactions of CH₃O and CH₂CHO between 300 and 500K
Ber Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) p. 341
- McCaulley, J.A.; Moyle, A.M.; Golde, M.F.; Anderson, S.M. and Kaufman, F.
Kinetics of the CH₃O and CD₃O with NO,
J. Chem. Soc. Faraday. Trans.; 86, (1990) p. 4001
- McCaulley, J.A. ; Anderson, S. M.; Jeffries, J.B. and Kaufman, F.
Kinetics of the reaction of CH₃O with NO₂
Chem. Phys. Lett. , 115 (1985) p. 180
- Morabito, P. and Heicklen, J.
Disproportionation to combination ratios of alkoxy radicals with nitric oxide
J. Phys. Chem. , 89 (1985) p.2914
- Niki, H.; Maker, P.D.; Savage, C.M. ; Breitenbach, L.P.
An FTIR study of the isomerisation and O₂ reaction of n-butoxy radicals.
J. Phys. Chem, 85, (1981), p.2698
- Sanders, N. ; Butler, J. E ; Pasternack, L. R.; McDonald, J. R.
CH₃O (X²E) Production from 266 nm photolysis of methyl nitrite and reaction with NO
Chem. Phys , 49 (1980), p.17
- Ohbayashi, K.; Akimoto, H. and Tanaka, I.
Emission Spectra of CH₃O, C₂H₅O, and i-C₃H₇O Radicals.
J. Phys. Chem., 81 (1977) p.798
- Wantuck, P.J.; Oldenborg, R.C.; Baughcum, S.L. and Winn, K.R.
Removal rate constant measurements for CH₃O by O₂ over the 298 -973 K range
J. Phys. Chem., 91 (1987), p.4653.
- Zabarnick, S. and Heicklen, J.
Reactions of alkoxy radicals with O₂.; C₂H₅O radicals
Int. J. Chem Kinet. 17 (1985), p.455.
- Zellner, R.
Recent Advances in free Radical Kinetics of Oxygenated Hydrocarbon Radicals
J. Chim. Phys, 84 (1987), p.403

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail a été d'effectuer des études cinétiques de quelques réactions élémentaires du type radical + molécule → produits. L'éventail des trois problèmes abordés illustre assez bien la diversité des activités abordées par l'équipe "cinétique des réactions élémentaires" du laboratoire de cinétique et chimie de la combustion.

* L'étude cinétique de l'équilibre (radical benzyle (parafluorobenzyle) + O₂ ↔ radical benzylpéroxy (parafluorobenzylpéroxy)) à température variable fait suite à des travaux antérieurs concernant la mesure (à température ambiante) de constantes de vitesse avec O₂, NO, et NO₂ de radicaux de type benzyle. Rappelons que ce radical benzyle intervient dans le mécanisme de dégradation troposphérique des méthylbenzènes (toluène par exemple) ; en outre, il constitue le prototype du radical conjugué cyclique.

Grâce à une procédure d'ajustement non linéaire de la cinétique d'approche à l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre K_C a pu être déduite dans la gamme de température allant de 393 à 433K. En outre, une analyse critique des grandeurs thermochimiques de l'équilibre (enthalpie et entropie de réaction), basée essentiellement sur la méthode d'additivité de groupe de Benson, permet de déduire les enthalpies et entropies standard de réaction des réactions directes :

- radical Benzyle :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -(21,50 \pm 0,15) \text{ kcal mole}^{-1} ; \Delta S^{\circ}_{298} = -31,9 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- radical p-f-benzyle :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -(21,50 \pm 0,30) \text{ kcal mole}^{-1} ; \Delta S^{\circ}_{298} = -31,9 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Conformément à d'anciennes estimations dues également à Benson, il s'avère que l'enthalpie standard de réaction benzyle → benzylpéroxy est très inférieure aux valeurs correspondantes relevées avec les autres radicaux acyles (valeurs qui sont de l'ordre de 30 kcal mole⁻¹). Notre détermination de ΔH[°]₂₉₈ est en excellent accord avec la valeur proposée par Fenter et al grâce à la technique expérimentale de Photolyse Laser/ Absorption Ultra-Violette.

Ajoutons à nouveau que notre travail montre pour la première fois que la technique du Tube à Ecoulement Rapide peut être utilisée avec succès pour des études d'équilibre, à côté des techniques bien établies basées sur l'observation des cinétiques en temps réel en cellule de photolyse.

* Notre deuxième étude cinétique concerne une réaction d'importance stratosphérique (bien qu'ayant lieu dans la troposphère) : il s'agit de la mesure de la constante de vitesse de réaction avec OH d'un HydroChloroFluoroCarbure : le - 1,1-dichloro 1-fluoroéthane CH_3CFC_2 (HCFC-141b en nomenclature commerciale) ; lors du début de notre étude, la constante de vitesse de cette réaction faisait l'objet d'une controverse. Nous avons appliqué la technique du Tube à Ecoulement Rapide associée à une détection des radicaux OH par la méthode très sensible de Fluorescence de Résonance. Nos résultats sont les suivants :

$$\bullet k(298\text{K}) = (6,95 \pm 1,05)10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\bullet k(T) = 1,228^{+0,586}_{-0,397} \cdot 10^{-12} \exp(-(1556 \pm 129) / T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Ces résultats sont en bon accord avec les déterminations parues très récemment dans la littérature.

* Le quatrième chapitre est consacré à une étude cinétique de quelques réactions d'oxydation troposphérique d'un radical intermédiaire important pour la dégradation des Composés Organiques Volatils : Le radical éthoxy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Le radical méthoxy (CH_3O) a fait l'objet de nombreuses études ; par ailleurs, les constantes de vitesse avec O_2 , NO et NO_2 du radical isopropoxy ($(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), ainsi que sa décomposition unimoléculaire, ont fait l'objet d'une étude exhaustive. Il était donc intéressant de procéder à une étude similaire pour le radical éthoxy, radical pour lequel les données disponibles étaient insuffisantes. C'est pourquoi, nous avons, avec la technique du Tube à Ecoulement et Fluorescence Induite par Laser, mesuré les constantes de vitesse avec O_2 , et NO du radical éthoxy. Les résultats finals sont les suivants :

- réaction avec O_2 (1 Torr d'hélium) :

$$k(298\text{K}) = (0,97 \pm 0,15) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$k(T) = 1,928^{+0,455}_{-0,369} \cdot 10^{-13} \exp(-(867 \pm 71) / T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$(298 \leq T \leq 393\text{K})$$

- réaction avec NO (1 à 3 Torr d'hélium) :

$$k(298\text{K}) = (1,93 \pm 0,20) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$k(T) = 1,523^{+0,283}_{-0,238} \cdot 10^{-12} \exp((751 \pm 55) / T) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$(298 \leq T \leq 393).$$

ANNEXE.A

Calcul du coefficient de diffusion d'une espèce dans l'hélium

A..1 . Cas d'un mélange pur.

A.2 . Cas d'un mélange binaire.

Le calcul d'une constante de vitesse fait appel à un terme correctif en $\frac{K_{app} D}{v^2}$ où K_{app} le gradient axial de concentration c de l'espèce réactive (radical) ($\frac{vdc}{dz}$), D son coefficient de diffusion binaire dans le gaz diluant majoritaire (l'hélium dans notre cas) et v la vitesse axiale d'écoulement (formule I.22 du Chapitre I). On doit donc calculer ce coefficient de diffusion pour estimer le terme correctif.

A.1. Cas d'un mélange pur.

Considérons d'abord le coefficient de diffusion pour un gaz pur dans lui-même (coefficient d'autodiffusion). D'après, Rohsenow et Hartnett [*Handbook of heat transfer*, 1973], ce coefficient d'autodiffusion s'exprime par l'expression suivante :

$$D = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3}}{P \sigma^2 \Omega(1,1)} \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{A.1})$$

T : température absolue (en K)

P : pression du mélange (en atm)

$\Omega(1,1)$: intégrale réduite de collision (sans dimension)

σ : diamètre efficace caractéristique de l'espèce (en Å) ; en phase gazeuse, toujours d'après Rohsenow, il est donné par la relation suivante :

$$\sigma = 0,841 \times (V_c)^{1/3} \quad (\text{en Å})$$

avec V_c : volume molaire du gaz (en Å³) au point critique.

M : masse molaire du gaz (g mol⁻¹)

Comme le montre l'expression (A.2) ci-dessous, le rapport coefficient d'autodiffusion/volume molaire : $V_m = \frac{DP}{RT}$ est indépendant de la pression et ne dépend que faiblement de la température (en \sqrt{T}) :

$$\frac{D}{V_m} = 32,03 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{\epsilon}{M \cdot k_B}} \right] \left[\frac{\sqrt{k_B T / \epsilon}}{\Omega(1,1)} \right] \quad (\text{A.2})$$

- R : constante des gaz parfaits ($R = 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- k_B : $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

L'influence de la nature du gaz est liée à la présence du terme $\left[\frac{1}{\sigma_{1,2}^2} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1,2}}{M_{1,2} \cdot k_B}} \right]$ dans lequel $\varepsilon_{1,2}$ et $\sigma_{1,2}$ sont les paramètres de Lennard-Jones [Gardiner, 1984] qui caractérisent respectivement l'énergie maximale d'attraction et le diamètre efficace de collision à énergie nulle.

Par ailleurs, l'équation (A.2) peut servir de base à l'établissement d'un nomogramme à alignement (figure A.1) ; cet abaque permet une estimation rapide du rapport DP/RT et par la suite de D . Il suffit donc de connaître les valeurs des termes $\left[\frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{M \cdot k_B}} \right]$ et $\left[\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon} \right]$: au moyen d'une règle, joindre les points correspondants aux valeurs précédentes ; prolonger la droite jusqu'à l'intersection avec la troisième échelle et lire la valeur de DP/RT . Celui-ci est donné directement en $\text{g.mole} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A.2 . Cas d'un mélange binaire.

L'intérêt de la figure A.1 réside dans le fait qu'elle permet aussi le calcul du coefficient de diffusion binaire entre deux espèces (1) et (2). En première approximation à partir de l'expression proposée par Hirschfelder et coll [Hirschfelder et coll, 1954], ce coefficient de diffusion binaire $D_{1,2}$ vaut :

$$D_{1,2} = 0,002628 \frac{\sqrt{\frac{T^3(M_1 + M_2)}{2M_1M_2}}}{P(\sigma_{1,2})^2 \Omega_{1,2}^{(1,1)}} \quad (\text{A.3})$$

- T : Température absolue (en K)
- P : Pression du mélange (en atm)
- $D_{1,2}$: Coefficient binaire entre l'espèce 1 et 2 (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- M_i : masse molaire de l'espèce i (en g mol^{-1})
- $\sigma_{1,2}$: diamètre collisionnel caractéristique de l'interaction moléculaire entre l'espèce 1 et 2 (en Å).
- $\Omega_{1,2}^{(1,1)}$: intégrale de collision réduite pour la fonction d'énergie potentielle de

Lennard-Jones; elle est fonction de la température réduite $\left[\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{1,2}} \right]$, k_B représente la constante de Boltzmann et $\varepsilon_{1,2}$ l'énergie d'attraction entre les composés 1 et 2 (profondeur du puit potentiel). En première approximation [Svehla, 1962] : $\sigma_{1,2}$ et $\varepsilon_{1,2}$ peuvent être déterminés en faisant respectivement la moyenne arithmétique et géométrique des grandeurs ε et σ pour les espèces 1 et 2 ; ils sont donnés par les expressions suivantes :

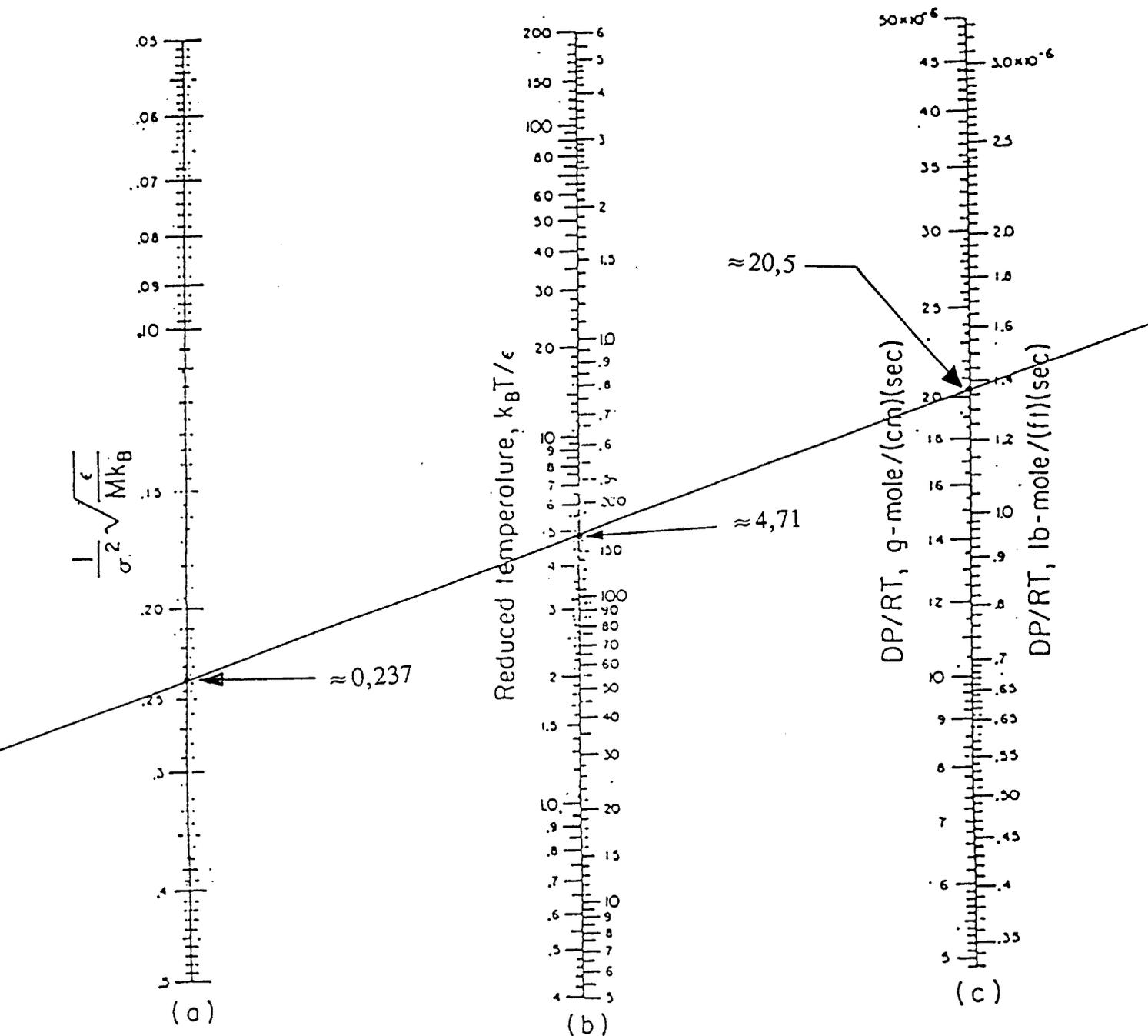


Figure A.1. : Abaque [*Handbook of heat transfer, 1973, p.2-117*] utilisée pour calculer les coefficients de diffusion binaire des divers radicaux étudiés dans cette thèse. L'exemple d'un tel calcul est représenté par la droite dans le cas du mélange He - C₂H₅OH.

$$\frac{\varepsilon_{1,2}}{k_B} = \left(\frac{\varepsilon_1}{k_B} \times \frac{\varepsilon_2}{k_B} \right)^{0,5} \quad (\text{A.4})$$

$$\sigma_{1,2} = 0,5 \times (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{A.5})$$

De même, L'inverse de la masse peut être définie par :

$$\frac{1}{M_{1,2}} = 0,5 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{A.6})$$

L'équation suivante permet une estimation rapide de DP/RT :

$$\frac{DP}{RT} = 32,03 \cdot 10^{-6} \cdot \left[\frac{1}{\sigma_{1,2}^2} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1,2}}{M_{1,2} \cdot K_B}} \right] \left[\frac{\sqrt{K_B T / \varepsilon_{1,2}}}{\Omega_{1,2}^{(1,1)}} \right] \quad (\text{A.7})$$

les valeurs de $\varepsilon_{1,2}$, $\sigma_{1,2}$ et $M_{1,2}$ sont calculées à partir des formules (A.4, A.5 et A.6).; Le tableau A.1 rassemble les différents paramètres nécessaires à l'estimation des propriétés de transfert : masse molaire M_i , diamètre de collision σ , température réduite etc... . Les valeurs des coefficients de diffusion binaires calculées et adoptées tout au long de ce travail sont rassemblées dans le tableau A.2.

Comme les valeurs des paramètres de Lennard-Jones (le diamètre efficace de collision (σ) et l'énergie maximale d'attraction (ε)) sont rarement connues pour les radicaux, nous leur avons substitué les valeurs de molécules de géométrie voisine. Ainsi, nous listons ci-après, pour chaque radical, la (ou les) molécules modèles utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion dans l'hélium comme gaz vecteur.

paramètres de Lennard-Jones	He	OH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ O H	C ₆ H ₅ CH ₃ (*)	CF ₄	CH ₃ OH
$\sigma(\text{Å})$	2,576	2,79(**)	4,418	4,455	5,92	4,662	3,583
ε / k_B (K)	10,22	79,8	230	391	410	134	507

Tableau A.1 : Paramètres de Lennard-Jones des différentes molécules utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion binaire dans l'hélium des radicaux correspondants.

(*) : valeur tirée de [Mourtis et al, 1977].

(**): [Sawerysyn, 1976].

mélange binaire ↓	$\sigma_{1,2}$ (Å)	$\varepsilon_{1,2}/k_B$ (K)	$\frac{1}{\sigma_{1,2}^2} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1,2}}{M_{1,2} \cdot K}}$	$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{1,2}}$	$\frac{D \cdot P}{RT} \times 10^6$	D $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
He - C ₂ H ₆	3,497	48,483	0,214	6,146	21	390
He - C ₂ H ₅ OH	3,515	62,214	0,237	4,714	20,5	381
He - CF ₄	3,619	37,006	0,169	8,052	30,5	567
He - CH ₃ OH	3,080	71,983	0,335	4,139	28	533
He - C ₆ H ₅ CH ₃	4,248	64,732	0,161	4,603	8,1	250

Tableau A.2 : Calcul des coefficients de diffusion binaire des espèces utilisées comme modèles des radicaux étudiés (à P = 1 Torr et T = 298K).

Le coefficient binaire de diffusion est enfin calculé à partir de la moyenne arithmétique de ceux des molécules plus proches. Pour fixer les idées, dans le cas du radical éthoxy on a :

$$D_{\text{He}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} \approx 0,5 \times (D_{\text{He}-\text{C}_2\text{H}_6} + D_{\text{He}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) = 385,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$D_{\text{He}-\text{CF}_3\text{O}} = 550 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}; D_{\text{He}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2} = 250 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

La valeur du coefficient de diffusion $D_{\text{He}-\text{OH}}$ ($D_{\text{He}-\text{OH}} \approx 730 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) du radical OH dans l'hélium adoptée est celle déterminée par Keyser [Keyser, 1984].

Bibliographie

* * * * *

- **Gardiner, W.C. ; Jr.**
Combustion Chemistry, Ed Springer Verlag ; New York (1984)

- **Handbook of Heat Transfer**
Ed : Rohsenow W.M. et Hartnett J.M.; (1973), p.2 - 109 à 2 - 127

- **Hirschfelder, J. O. ; Curtiss C.F. et Bird, R.B.**
"Molecular Theory of Gases and Liquids", John. Wiley et Sons Inc (1954)

- **Keyser, L.F.**
High pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 Torr.
J. Phys. Chem, 88 (1984), p.4750

- **Mourtis F.M.; Rummens, F.H.A**
Can. J. Chem. 55, (1977) p. 3007

- **Sawerysyn, J.P.**
Rapport de stage "Techniques d'échantillonnage par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse" Applications à l'étude des flammes d'hydrogène.
Institut Français du pétrole, (1976).

- **Svehla, R.A.**
Technical Report R-132, NASA, D.C. (1962)

ANNEXE.B

Forme générale de la variation de la concentration d'un radical en présence d'un équilibre ; procédure adoptée pour déterminer la constante d'équilibre.

B.1. Principe : équation de base.

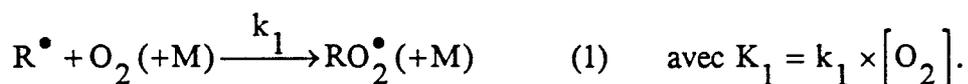
B.2. Procédure suivie pour extraire les paramètres cinétiques

B.1. Principe : équations de base

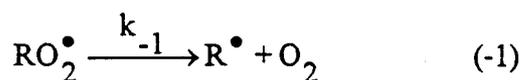
Dans cet annexe, nous allons d'abord rappeler la forme générale d'évolution de la concentration d'un radical R[•] en présence d'une réaction directe et d'une réaction inverse. Ensuite la procédure expérimentale détaillée suivie pour extraire les paramètres cinétiques sera exposée.

Nous adopterons les mêmes notations que celles utilisées dans le chapitre I pour les constantes de vitesse.

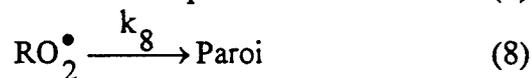
Soit un radical R[•] réagissant avec l'oxygène en large excès pour donner un radical RO₂[•] avec la constante de vitesse k₁



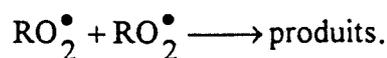
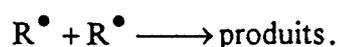
Si la constante de vitesse de la réaction inverse : k₋₁



n'est pas négligeable devant K₁, on peut observer une approche vers l'équilibre des concentrations de R[•] et RO₂[•]. Toutefois, on ne peut généralement pas négliger les autres réactions des radicaux R[•] et RO₂[•] ne conduisant pas à un échange entre ces 2 espèces ; dans le cas de notre technique du TER, ces deux autres réactions sont principalement les recombinaisons à la paroi des espèces R[•] et RO₂[•] :



En première approximation, nous admettrons que les concentrations de R[•] et RO₂[•] sont suffisamment basses pour pouvoir négliger les recombinaisons biradicalaires du type :



Le système R^\bullet/RO_2^\bullet est donc régi par les quatre réactions suivantes (1), (-1), (7) et (8).

Les variations temporelles de $[R^\bullet]$ et $[RO_2^\bullet]$ sont donc solutions du système différentiel suivant :

$$\begin{aligned}\frac{d[R^\bullet]}{dt} &= -\{k_1[O_2] + k_7\}[R^\bullet] + k_{-1}[RO_2^\bullet] \\ \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} &= -\{k_{-1} + k_8\}[RO_2^\bullet] + k_1[O_2][R^\bullet]\end{aligned}$$

On peut montrer que ce système différentiel linéaire à coefficients constants a pour solutions les expressions B.1. encadrées ci-après

$$\begin{aligned}[R^\bullet] &= C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \times t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 \times t) \\ [RO_2^\bullet] &= C_3 \cdot \exp(\lambda_1 \times t) + C_4 \cdot \exp(\lambda_2 \times t)\end{aligned} \quad (B.1.)$$

Soit A la matrice du système différentiel :

$$\begin{pmatrix} K_1 + k_7 & k_{-1} \\ K_1 & k_{-1} + k_8 \end{pmatrix} = A$$

C_1, C_2, C_3, C_4 sont des constantes tandis que λ_1 et λ_2 sont les 2 solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$|A - \lambda \times E| = 0.$$

Elles sont également solutions de l'équation du second degré :

$$\lambda^2 + \lambda\{k_8 + k_7 + k_{-1} + k_1[O_2]\} + k_7[k_8 + k_{-1}] + k_8 k_1[O_2] = 0$$

Il est possible d'exprimer les racines λ_1, λ_2 en fonction des paramètres K_1, k_{-1}, k_7 et k_8 . Nous adopterons dans cette annexe les notations communes à plusieurs auteurs : par exemple [Nicovich et al, 1984 ; Diau et al, 1992] qui ont trouvé commode de définir des paramètres intermédiaires α, β et γ :

$$\begin{aligned}\alpha &= \{k_8 + k_7 + k_{-1} + k_1[O_2]\} \\ \beta &= k_7 \times \gamma - k_8 k_1[O_2] \\ \gamma &= k_8 + k_{-1}\end{aligned}$$

les deux solutions λ_1 et λ_2 s'expriment alors :

$$\lambda_1 = 0,5 \times \{(\alpha^2 - 4\beta)^{0,5} - \alpha\}$$

$$\lambda_2 = -0,5 \times \{(\alpha^2 - 4\beta)^{0,5} + \alpha\}$$

Remarquons que λ_1 et λ_2 sont négatives et que $\lambda_1 + \lambda_2 = -\alpha$ et $\lambda_1 \times \lambda_2 = \beta$ par convention on choisit $|\lambda_1| < |\lambda_2|$.

Dans notre cas particulier, les conditions initiales permettent de simplifier le problème ; en effet, avec le mode opératoire utilisé comportant un double injecteur, le radical R^\bullet est formé en amont (c'est à dire antérieurement) par rapport à l'introduction de O_2 . Si on choisit comme instant initial celui de l'introduction de O_2 , on les relations suivantes :

$$[R^\bullet] = [R^\bullet]_0 = C_1 + C_2$$

$$[RO_2^\bullet]_0 = 0 = C_3 + C_4$$

$$\frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = k_1 [O_2] [R^\bullet]_0$$

En tenant compte de ces conditions initiales, on a arrive à :

$$C_1 = (\lambda_1 + \gamma) [R^\bullet]_0 / (\lambda_1 - \lambda_2)$$

$$C_2 = -(\lambda_2 + \gamma) [R^\bullet]_0 / (\lambda_1 - \lambda_2)$$

En remplaçant alors C_1 et C_2 par leurs valeurs dans l'expression (B.1), nous obtenons l'expression suivante à trois paramètres λ_1 , λ_2 et γ :

$$[R^\bullet] / [R^\bullet]_0 = \{(\lambda_1 + \gamma) \exp(\lambda_1.t) - (\lambda_2 + \gamma) \exp(\lambda_2.t)\} / (\lambda_1 - \lambda_2). \quad (B.2)$$

B.2. Procédure suivie pour extraire les paramètres cinétiques.

On a vu dans ce qui précède que l'existence d'une réaction d'équilibre se traduit par le fait que la concentration de chaque espèce s'exprime sous forme de la somme de deux exponentielles; on utilisera l'expression condensée "double exponentielle" pour la somme de deux exponentielles dans ce qui suit.

Notre technique expérimentale ne permet d'accéder qu'au seul profil temporel de R^\bullet (et non de RO_2^\bullet) dans une plage de temps limitée par deux extrêmes :

- la valeur minimale est liée à la position de la zone de température régulée : en effet, notre premier point de mesure est toujours pris au bord intérieur du four, c'est à dire à environ 6 cm du vrai temps de réaction nul qui correspond théoriquement à la position de l'injecteur au centre de la cellule de fluorescence. Comme on admet que dès la sortie du four, il y a "trempe" du milieu réactionnel, la réaction (II.-1) devient négligeable dans les derniers 6 cm d'écoulement jusqu'au centre de la cellule de fluorescence ; ceci se traduit pour $[R^\bullet]$ par un terme multiplicatif constant $\exp -(k_1(298K) \cdot [O_2] \cdot 6/v_c)$ qui s'élimine dans les calculs.

- le temps maximal est limité par la course du double injecteur (45 cm).

On cherche à ajuster le profil de concentration radicalaire (expression B.2.) à une expression du type :

$$\boxed{[R] = A \cdot \exp(-B \times t) + C \cdot \exp(-D \times t)} \quad (B.3)$$

avec B et D positifs et $|B| > |D|$ par convention.

Le logiciel graphpad [*Graphpad Software inplot, version 3.0*] permet un tel calcul des valeurs de A, B, C, et D à partir d'une courbe expérimentale grâce à un algorithme d'ajustement non linéaire ; en outre, il fournit un certain nombre de grandeurs statistiques qui permettent de caractériser la valeur de l'ajustement ainsi réalisé. Un exemple de courbe expérimentale de la variation de $[R^\bullet]$ en fonction du temps de réaction est reproduit dans les cas des figures B.1. et B.2. ; l'exemple correspondant de calcul des valeurs de A, B, C, et D est rassemblé dans le **tableau B.1** ; comme indiqué plus haut le temps 0 de nos figures et calculs correspond en fait au temps de réaction minimum possible avec notre dispositif expérimental.

La comparaison des deux expressions :

logiciel graphpad : $[R^\bullet] = A \cdot \exp(-B \times t) + C \cdot \exp(-D \times t)$

théorie : $[R^\bullet]/[R^\bullet]_0 = \{(\lambda_1 + \gamma) \exp(\lambda_1 \cdot t) - (\lambda_2 + \gamma) \exp(\lambda_2 \cdot t)\} / (\lambda_1 - \lambda_2)$.

permet de déduire les relations suivantes :

$$A + C = [R^\bullet]_0$$

et

$$\alpha = B + D ; \beta = B \times D \text{ et } \gamma = (B \times C + A \times D) / (A + C)$$

Il est plus commode de passer par le calcul des paramètres intermédiaires α , β , et γ avant d'en déduire les valeurs des constantes de vitesse k_1 , k_8 , et k_{-1} .

Pour ce faire, on calcule d'abord les valeurs de α , β , γ à partir des expressions présentées ci-dessus ; on en déduit ensuite les valeurs de k_3 , k_{-3} , et k_8 , puis la valeur de la constante d'équilibre K_c :

$$k_1 = \frac{\alpha - (\gamma + k_7)}{[O_2]}$$

$$k_8 = \frac{\beta - k_7 \times \gamma}{\alpha - (\gamma + k_7)}$$

$$k_{-1} = \gamma - k_8$$

$$K_c = \frac{1}{[O_2]} \times \frac{\{\alpha - (\gamma + k_7)\}^2}{\alpha \times \gamma - \gamma^2 - \beta} \quad (B.4)$$

L'obtention de valeurs raisonnables, crédibles et cohérentes pour k_1 , k_{-1} et k_8 permet également d'apprécier la validité de la procédure précédente ; on doit bien évidemment trouver une valeur positive de k_8 (recombinaison à la paroi de RO_2^\bullet) et notre expérience nous a appris que le pourcentage d'erreur sur les valeurs calculées doit être raisonnable (en pratique inférieur à 20 %).

A l'aide des expressions de α , β et γ , l'équation (B.4.) devient :

$$K_c = \frac{A/C}{[O_2]} \times \left\{ 1 + \frac{(A+C)}{A} \times \frac{(D - k_7)}{(B - D)} \right\}^2 \quad (B.5)$$

Enfin la constante d'équilibre à pression constante est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$K_p = \frac{K_c}{R'T} \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (B.6)$$

avec $R' = 1,36 \times 10^{-22} \text{ atm cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ molec}^{-1}$

Paramètres de la double exponentielle	valeurs de l'ajustement	erreur standard	% d'erreurs sur les valeurs calculées
A	12,489	0,634	5,1
B (s ⁻¹)	1006,63	0,067	6,7
C	14,417	0,652	4,5
D (s ⁻¹)	120,36	0,008	6,8

Tableau B.1. : résultats finals de l'ajustement par l'algorithme non linéaire. (expérience du 29/1/92, p-f-benzyle + O₂ → p-f-benzylpéroxy ; T = 423K, P_c = 1,14 Torr)

Les valeurs correspondantes des paramètres cinétiques, en tenant compte de la valeur de $k_7 = 100 \text{ s}^{-1}$ de ce jour, sont : $k_1 = 0,34 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 457,6 \text{ s}^{-1}$; $k_8 = 146 \text{ s}^{-1}$; $K_c = 0,75 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$.

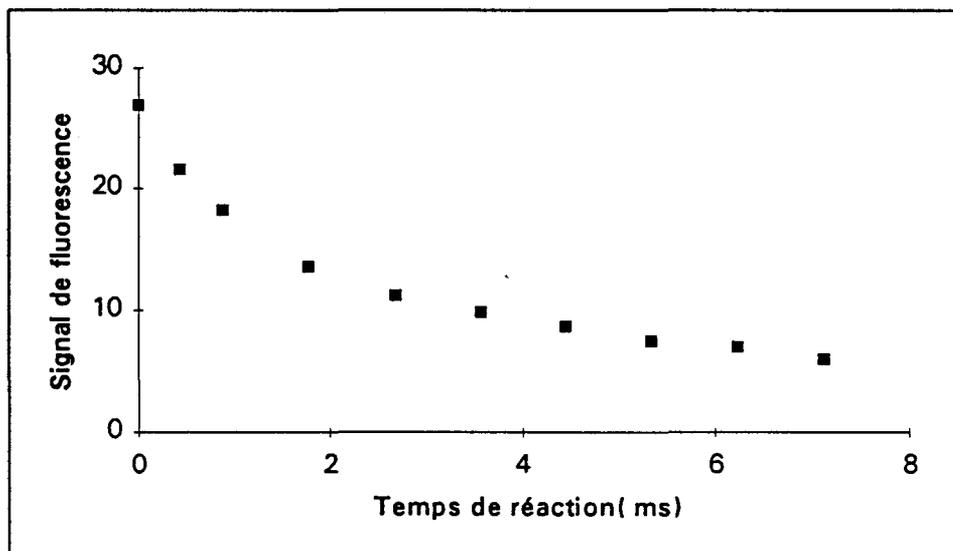


Figure B.1 : exemple de courbe expérimentale (29/1/92). Conditions expérimentales : R^\bullet = parafluorobenzyle; $T = 433K$; $P_c = 1,14$ Torr; $[O_2] = 1,28 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-3} ; $v_c = 5615$ $cm\ s^{-1}$.

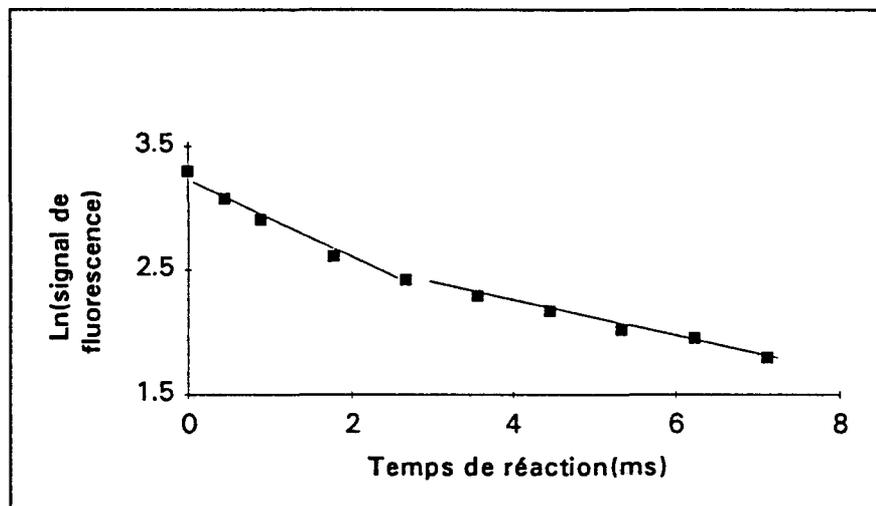


Figure B.2 : Identique à la figure B.1. sauf avec une échelle semi-logarithmique.

Bibliographie

- **Diau, E.W. et Lee, Y-P**

Detailed rate coefficient and the enthalpy change of the equilibrium reaction

OH + C₂H₄ ↔ HOC₂H₄ over the temperature range 544 - 673K

J. Chem. Phys. 96, (1992), p.377.

- **Nicovich, J.M. et Ravishankara, A.R.**

Reaction of hydrogen atom with benzene : Kinetics and mechanism

J. Phys. Chem. 88 , (1984), p.2534.

ANNEXE.C

Loi de Poiseuille et gradient axial de pression.

C.1. Rappel de la loi de poiseuille.

C.2. Mesure du gradient de pression pour l'hélium.

C.1 Rappel de la loi de Poiseuille

Un écoulement visqueux et laminaire dans un tube cylindrique est le siège d'un gradient de pression dont l'expression est la suivante [Sedille , 1953]

$$\frac{dP}{dz} = 8 \times \frac{\mu \times v}{R^2} \quad (C.1)$$

avec

μ : viscosité cinématique : $\mu = 1,966.10^{-4} \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour l'hélium

v : vitesse de l'écoulement (vitesse moyenne) cm s^{-1} .

R : rayon de TER (cm)

Avec les unités ci-dessus , la pression s'exprime en dyne par cm^2 (1 dyne $\text{cm}^{-2} = 7,50.10^{-4}$ Torr). Ramené en torr par cm, on a alors, en appelant ϕ_{th} la valeur théorique de ϕ : $\phi_{th} = 8.\mu$ (Torr.s).

$$\frac{dP}{dz} = \phi_{th} \frac{v}{R^2} = 1,16.10^{-6} \frac{v}{R^2} \quad (\text{Torr cm}^{-1}) \quad (C.2)$$

c'est à dire : $\phi_{th} = 1,16.10^{-6}$ Torr s .

Cette valeur du gradient est très voisine de la valeur $\phi = 1,2.10^{-6}$ Torr.s proposée par Kaufman ou Howard [Kaufman , 1964 ; Howard, 1979].

L'expression C.1 ci-dessus suppose implicitement que la vitesse d'écoulement est constante le long du TER ; or ceci est inexact puisque, en raison précisément de ce gradient , la vitesse varie en $1/P$ pour un fluide compressible tel qu'un gaz. L'application mécanique de la formule (C.2) dépend donc en fait de la position d'un point du TER puisque la vitesse d'écoulement varie ; nous avons choisi d'évaluer la valeur v_0 de la vitesse d'écoulement au centre de la deuxième cellule de fluorescence, endroit qui correspond précisément au point de mesure de la pression (P_{mes}) par notre jauge capacitive de pression. Par ailleurs, étant donnée l'incidence de ce gradient sur le calcul des grandeurs corrigées P_c , v_c , (voir Chapitre I) et par là-même sur la valeur de la constante de vitesse, nous avons jugé indispensable de mesurer ce gradient (et non pas de se contenter d'une valeur théorique).

C.2 Mesure du gradient de pression pour l'hélium.

La mesure de ce gradient a été effectuée avec la méthode suivante : une fois le débit d'hélium et la pression P_{mes} établis , la pression locale au débouché de l'injecteur a été mesurée pour diverses positions de l'injecteur en connectant ce dernier à une autre jauge de pression par un circuit isobare .

L' ensemble des mesures est rassemblé dans le tableau suivant :

date	P _{mes} (Torr)	D. cm ³ min ⁻¹ . STP.	v ₀ (cm s ⁻¹) (calculé)	$\frac{\Delta P}{\Delta z}$ (*) (mesuré)	$\phi_{\text{exp}} = \frac{\Delta P}{\Delta z} \frac{1}{v_0}$ (**)
1/3/91	0,758	800	5786,8	4,9625	0,86
1/3/91	1,00	"	4386,5	3,900	0,88
2/12/91	1,00	1000	4342	3,976	0,91
"	0,735	"	5907,6	5,08	0,86
2/7/93	0,717	800	4910,6	4,380	0,92
"	1,02	"	4345,9	3,27	0,925

Tableau .C.1 : Récapitulatif des mesures du gradient de pression pour l'hélium
(*) : en 10⁻³ Torr.cm⁻¹ ; (**) : en 10⁻⁶ Torr.s

Ceci nous a permis de calculer la valeur moyenne du coefficient ϕ_{exp} du gradient :

$$\phi_{\text{exp}} \approx (0,90 \pm 0,03).10^{-6} \text{ Torr.s.} \quad (\text{C.4})$$

Cette valeur expérimentale ϕ_{exp} de ϕ est très inférieure à la valeur théorique 1,16.10⁻⁶ Torr.s. Ce désaccord est dû peut-être au fait que ϕ_{exp} a été déterminé en adoptant la vitesse d'écoulement v₀ au centre de la cellule de détection et non pas une vitesse moyenne calculée sur toute la longueur du TER.

Bibliographie

- Howard, C.J.*Kinetic measurements using flow tubes.*

J. Phys. Chem, 83, (1979), p.3.

- Kaufman, F.*Reactions of oxygen atoms.*

Prog. React. Kinet.; 1, (1964), p.1.

- Keyser, L.F.*High- pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 torr*

J. Phys. Chem., 88, (1984),p 4750

-Sedille,D*Précis de mécanique des fluides, Ed Dunod , (1953)*

ANNEXE.D

Intervention de la désactivation par collision (inhibition) dans les mesures cinétiques par fluorescence

D.1. Principe du phénomène d'inhibition.

*D.2. Estimation de la constante de quenching du radical OH par
CH₃CFCl₂.*

D.1. Principe du phénomène d'inhibition.

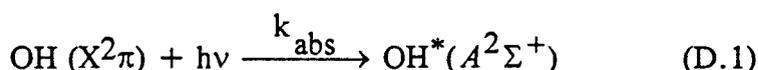
L'ensemble des mesures cinétiques décrites dans cette thèse utilise, pour suivre la concentration d'une espèce radicalaire, la mesure de l'intensité de sa fluorescence, que ce soit la fluorescence de résonance (pour OH) ou la fluorescence induite par laser (autres espèces radicalaires) ; on suppose implicitement qu'il n'y a aucun phénomène d'autoabsorption ni de saturation de la fluorescence ; cette hypothèse fondamentale se vérifie par la proportionnalité relevée entre la concentration d'une espèce radicalaire et l'intensité de sa fluorescence [Clyne, 1975].

Par ailleurs, en présence d'un réactant B consommant le radical (OH par exemple), l'intensité de la fluorescence dépend non seulement de la constante de vitesse k de la réaction ($\text{OH} + \text{B} (+\text{M}) \rightarrow \text{produits}$) mais également d'une constante caractérisant la désactivation non radiative de l'état excité $A^2\Sigma^+$ de OH (OH^*) ; nous adopterons la notation anglo-saxonne k_Q (Q pour quenching) pour cette constante de désactivation.

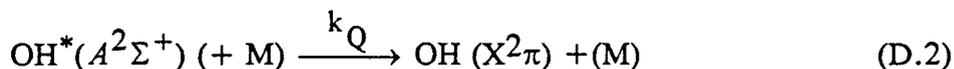
Calculons la variation de l'intensité de fluorescence sur l'exemple du radical OH en présence de collision non radiative et réaction chimique. Rappelons que l'inhibition (quenching) est le résultat du transfert d'énergie électronique entre la molécule excitée " donneur " : OH^* et la molécule " accepteur " : M, réactant B, etc..., . Elle a pour effet de ramener OH^* à l'état fondamental sans émission radiative, uniquement par collision avec une espèce quelconque M.

Les phénomènes suivants sont à prendre en compte :

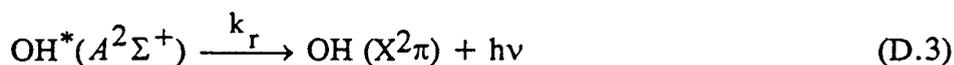
* Absorption, de constante globale k_{abs} :



* Inhibition par l'espèce M (M = He, réactant B, etc..), de constante vitesse k_Q :



* Fluorescence de OH^* , de constante radiative k_r :



* Réaction chimique de OH avec le réactant B, par exemple B = CH_3CFCl_2 , de constante de vitesse k :



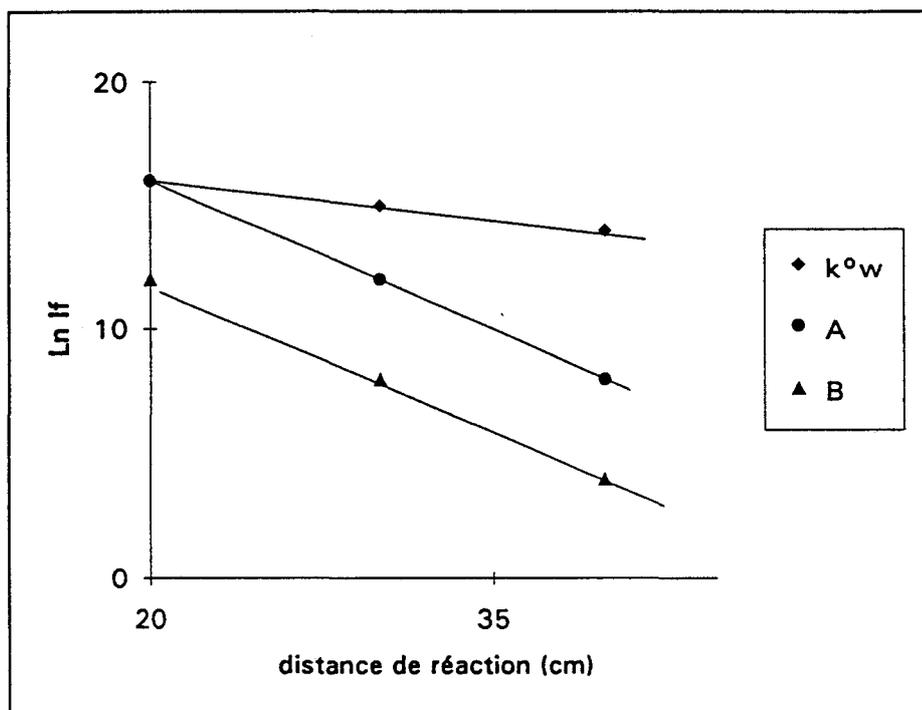


Figure D.1 : Représentation théorique illustrant l'effet d'inhibition : variation semi-logarithmique du signal de fluorescence en fonction du temps de réaction en présence et en l'absence d'un réactant.

* Courbe k_w^\bullet : en l'absence de réactant .

* Courbe A : en présence d'un réactant sans quenching ($k_Q = 0$), avec une constante de pseudo-premier-ordre K ($K = k[B]$)

* Courbe B : en présence d'un réactant présentant une constante de quenching ($k_Q \neq 0$), avec la même constante de pseudo-premier-ordre : les droites A et B sont parallèles.

L'intensité de fluorescence totale en fonction du temps de réaction est donnée par :

$$\text{Ln}(I_f) = \text{Ln}(I_f)_{t=0} - K \times t \quad (\text{D.1})$$

K : constante de pseudo-premier-ordre (s^{-1}) ($K = k[B]$, k : constante de vitesse bimoléculaire, [B] : concentration du réactant en grand excès par rapport à la concentration du radical OH).

L'application de l'approximation de l'état stationnaire pour l'espèce $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ s'écrit :

$$d[\text{OH}^*]/dt = k_{\text{abs}} \cdot [\text{OH}] - (k_{Q1}[\text{He}] + k_{Q2}[\text{B}])[\text{OH}^*] - k_r[\text{OH}^*] \approx 0 \quad (\text{D.2})$$

avec k_{Q1} , k_{Q2} représentent les constantes d'inhibition respectivement d'hélium et de B.

A partir de l'équation (D.2) on tire:

$$\boxed{[\text{OH}^*] = \frac{k_{\text{abs}}[\text{OH}]}{k_r + k_{Q1}[\text{He}] + k_{Q2}[\text{B}]} \quad (\text{D.3})}$$

La quantité ($k_{\text{abs}}[\text{OH}]$) est proportionnelle à l'intensité absorbée : I_{abs} . L'hélium n'est pas un désactivateur collisionnel important du radical OH ($A^2\Sigma^+$) puisque il présente une section efficace de désactivation de $0,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ [Lengel *et al*, 1978]. Elle est nettement inférieure à celle de l'éthane ($77 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) et probablement à celle du réactant B. Le terme d'inhibition dû à l'hélium peut être donc négligé devant celui dû à B. L'équation (D.3) devient alors :

$$[\text{OH}^*] \approx \frac{I_{\text{abs}}}{k_r + k_{Q2}[\text{CH}_3\text{CFCl}_2]}$$

L'intensité de fluorescence (I_f)_{t=0} à temps de réaction nul est donnée par :

$$\boxed{(I_f)_{t=0} = k_r \times [\text{OH}^*] \approx \frac{k_r \times I_{\text{abs}}}{k_r + k_{Q2}[\text{CH}_3\text{CFCl}_2]} \quad (\text{D.4})}$$

Appelons I_{max} l'intensité maximale de fluorescence à $t = 0$ et à $[\text{B}] = 0$ et inversons l'équation (D.4) ; nous obtenons l'équation (D.5) connue sous le nom de l'équation de Stern-Volmer :

$$\boxed{1/(I_f)_{t=0} = (1/I_{\text{abs}}) \left\{ 1 + \frac{k_{Q2}}{k_r} [\text{CH}_3\text{CFCl}_2] \right\} \quad (\text{D.5})}$$

ou encore

$$\boxed{1/(I_f)_{t=0} = (1/I_{\text{max}}) \times \left[1 + \frac{k_{Q2}[\text{CFCl}_2\text{CH}_3]}{k_r} \right] \quad (\text{D.6})}$$

D.2) Estimation de la constante d'inhibition du radical OH par CH_3CFCl_2 .

Nous avons montré tout au long de ce travail que dans les conditions de pseudo-premier-ordre, $\text{Ln}(I_f)$ est linéaire en fonction du temps de réaction à différentes concentrations de B ; En l'absence d'inhibition, toutes ces droites auront la même origine ; par contre si le réactant B est un désactivateur de fluorescence, l'ordonnée à l'origine "N" ($N = \text{Ln}(I_f)_{t=0}$) de chacune de ces droites diminue

au fur et à mesure que la concentration du réactant augmente. Soit N_0 la valeur de l'intensité de la fluorescence à concentration nulle de réactant : on a ainsi $N_0 = \ln(I_f)_{t=0}$ quand $[B] = 0$. La valeur de $(I_f)_{t=0}$ s'obtient donc par extrapolation à temps de réaction nul de la droite de pente k_w^\bullet .

L'équation (D.6) devient alors :

$$\exp(-N) = (1 + m[\text{CFCl}_2\text{CH}_3]) \exp(-N_0) \quad (\text{D.7})$$

avec $m = k_{Q2}/k_r$

On portant ensuite $\exp(-N)$ en fonction de $[\text{CFCl}_2\text{CH}_3]$, la pente de la droite obtenue permet d'avoir la valeur du paramètre m et par suite la valeur de k_{Q2} sachant que $k_r = 1,44 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [German, 1975]. La figure suivante représente un exemple de calcul de k_{Q2} à partir des résultats cinétiques de la figure III.2 (Chapitre III) concernant la réaction $\text{OH} + \text{CFCl}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$.

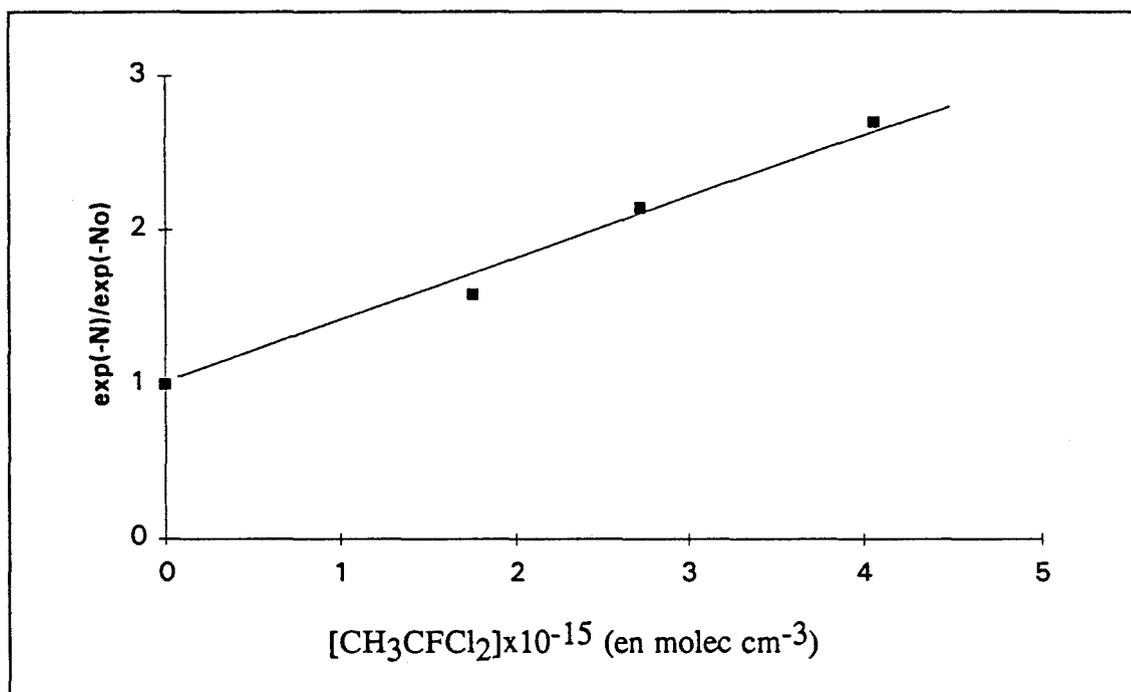


Figure D.2 : Calcul de la constante d'inhibition k_{Q2} de OH par CH_3CFCl_2

La pente de la droite ci-dessus est $m = 0,43 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$, ce qui donne une valeur de k_{Q2} de l'ordre de $6,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Bibliographie.

- Clyne, M.A.A et Appelmann.E.H.
J. Chem.Soc.Faraday Trans I, 75, (1975) p.2072.
- German, K.R.
J. Chem.Phys, 63 (1975), p.5252.
- Lengel, R.K et Crosley. D. R.
Energy transfer in A² Σ⁺ OH. II
J. Chem. Phys , 68 (1978) ,p.5211.

ANNEXE.E

Principe et étalonnage du dispositif de mesure des débits par la méthode absolue (ΔP , Δt)

E.1. Principe de l'étalonnage du volume étalon

E.2. Principe de la méthode de mesure des débits

Rappelons que les concentrations des diverses espèces sont déduites des mesures de leur débit ramené (dans les conditions standard de température et de pression (STP) ; $P_0 = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$). Le principe de la mesure du débit STP d'un réactif (D_j) repose sur la mesure de l'augmentation de pression produite par l'envoi d'un courant de ce réactif dans un volume étalon V_e . Cette augmentation de pression, autant que faire se peut, est mesurée autour de la pression moyenne régnant dans le TER (quelques Torr). Au préalable, le volume étalon V_e est étalonné grâce à un débit d'air connu. Le dispositif expérimental utilisé a été présenté sur la figure I.2. (Chapitre I).

E.1. Principe de l'étalonnage du volume étalon.

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

$$PQ_a = n_a RT \quad (\text{E.1})$$

R : constante des gaz parfaits.

Lorsqu'on débite ce courant de réactif dans le volume étalon V_e préalablement sous vide, on provoque une augmentation de pression de 1 Torr pendant un temps Δt (secondes).

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

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

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

L'étalonnage consiste à calculer la valeur moyenne de la constante D_0 :

$$D_0 = Q_a \Delta t = \frac{V_e}{P} 60 \quad (\text{E.4})$$

pour une série de débits d'air différents.

E.2. Principe de la méthode de mesure des débits

Soit à mesurer le débit volumique Q_i du réactif i , issu d'un ballon ou d'un réservoir de liquide à la température de la pièce T' . Par détente dans le volume étalon V_e , il provoque une augmentation de pression de 1 Torr en $\Delta t'$ (secondes). A ce débit volumique Q_i ($\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$) correspond soit un débit molaire n (moles mn^{-1}), soit un débit STP D_i ($\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$). On a donc :

$$1 \times V_e = n \frac{\Delta t'}{60} RT \quad (\text{E.5})$$

$$P_o D_i = nRT_o \quad (\text{E.6})$$

d'après les expressions (E.5) et (E.6) on tire l'expression suivante :

$$D_i = \frac{60 T_o V_e}{P_o T' \Delta t'} \quad (\text{E.7})$$

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

Donc puisque $P \approx P_o$ et $T \approx T'$ et la quantité $V_e \frac{60}{P}$ est égale à la constante D_o déterminée précédemment, il résulte :

$$D_i = \frac{D_o T_o}{\Delta t' T'} = \frac{D_o 273}{\Delta t' 297} \quad (\text{E.8})$$

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

