

50376
1995
43

20103606

Numéro d'ordre : 1479

THESE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivités

par

TALHAOUI Abdelmonaem

**ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DES ATOMES DE CHLORE
AVEC QUELQUES SUBSTITUTS DE FREON DE TYPE
 $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et CH_2FCF_3**

soutenue le 26 janvier 1995 devant la Commission d'Examen

Président de jury	P. Devolder	CNRS-Université de Lille I
Rapporteurs	H. Hippler J. Peeters	Université de Karlsruhe Université de Leuven
Membres	M-T. Rayez J. Franklin J-M. Libre J-P. Sawerysyn	CNRS-Université de Bordeaux Société Solvay (Bruxelles) Société Elf-Atochem (Paris) Université de Lille I

*A mon père et ma mère,
A mes frères et soeurs,*

A ceux qui me sont chers.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (CNRS-URA 876) dirigé par Monsieur L.R. Sochet, Directeur de Recherche au CNRS. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements pour son accueil et son soutien.

Je tiens tout particulièrement à manifester ma sincère gratitude à Monsieur J-P. Sawerysyn, Professeur à l'Université de Lille 1, de m'avoir initié à la recherche et d'avoir soutenu continuellement ce travail avec une grande compétence scientifique, sans oublier sa disponibilité et ses qualités humaines.

Je remercie sincèrement Monsieur P. Devolder Directeur de Recherche au CNRS de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur H. Hippler Professeur à l'Université de Karlsruhe (Allemagne) et Monsieur J. Peeters Professeur à l'Université de Leuven (Belgique), qui ont accepté de juger ce travail.

Que Madame M-T. Rayez Chargée de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour sa contribution théorique aux réactions étudiées.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. Franklin (Société Solvay) et Monsieur J.M. Libre (Société Elf Atochem), d'avoir mis à ma disposition les échantillons de substituts de fréon étudiés dans ce mémoire et les remercie vivement d'avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Je remercie tout spécialement B. Mériaux Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 pour ses qualités humaines, sa disponibilité et les discussions fructueuses que nous avons eues au cours de la préparation de cette thèse. Je lui exprime ma cordiale amitié et ma sincère reconnaissance.

Je tiens également à remercier tout le personnel technique du Laboratoire, G. Maille pour ses discussions amicales et sa disponibilité, M. Lemenu pour sa disponibilité, J-J. Ledee pour l'informatique, B.Lhoyez pour l'électronique, C. Baillet pour les spectres de masse, H. Trullard pour les travaux réalisés en mécanique, sans oublier V. Berthe et P. Bartier pour leur disponibilité et enfin L.Sainleger pour l'impression de ce mémoire.

De même, j'adresse mes vifs remerciements à F. Louis pour m'avoir aidé à réaliser les dernières manipulations et je lui souhaite bon courage pour la suite des études.

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

Enfin, je remercie L. Elmaimouni pour l'ambiance qu'il a su entretenir au cours de ces années de thèse.

TITRE

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DES ATOMES DE CHLORE AVEC QUELQUES SUBSTITUTS DE FREON DE TYPE $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et CH_2FCF_3

RESUME

Ce travail a pour objectif principal la détermination des paramètres d'Arrhénius caractérisant la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore pour sept composés halogénés : CHCl_3 , CHCl_2F (HCFC-21), CHClF_2 (HCFC-22), CH_3CCl_3 , $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b), CH_3CClF_2 (HCFC-142b) et CH_2FCF_3 (HFC-134a).

Il est motivé par la nécessité de mieux maîtriser en Laboratoire l'emploi de ces réactions comme sources de radicaux halogénoalcoyle et par ailleurs, d'évaluer l'impact atmosphérique de ces réactions en tant que processus d'amorçage des mécanismes de photo-oxydation troposphérique des hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et hydrofluorocarbures (HFC) susceptibles de remplacer les fréons (chlorofluorocarbures : CFC). L'étude des séries de composés $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ et $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ permet également d'interpréter l'évolution de la réactivité en fonction des changements apportés dans leur structure.

La détermination des paramètres cinétiques a été réalisée au moyen de la technique du réacteur à écoulement et à décharge micro-ondes couplée à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse. Les expériences ont été conduites dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à l'halogénoalcane.

Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison homogène et hétérogène des atomes de chlore ont été mesurées afin de les prendre en compte dans le traitement des données cinétiques.

Les lois de dépendance avec la température des constantes de vitesse régissant la réaction des atomes de chlore avec les halogénométhane et les halogénoéthane ont été déterminées dans le domaine de température de 298-430 K environ et discutées.

L'influence de la substitution du chlore par le fluor le long des deux séries de réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ et $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ sur les paramètres cinétiques et les grandeurs thermodynamiques les caractérisant a été examinée et interprétée sur la base de données théoriques récentes.

Bien que du même ordre de grandeur que la réaction d'attaque des HCFC et HFC par les radicaux OH, les réactions des HCFC et HFC avec les atomes Cl ne peuvent jouer qu'un rôle mineur dans l'amorçage des processus de photo-oxydation troposphérique de ces composés, la concentration moyenne des atomes de chlore étant environ 1000 fois plus faible que celle des radicaux hydroxyle dans la troposphère.

MOTS CLES

Cinétique élémentaire
Chimie atmosphérique
Substituts de fréon

Recombinaison des atomes de chlore
Spectrométrie de masse
 CHCl_3 , CHCl_2F , CHClF_2 , CH_3CCl_3 ,
 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$, CH_3CClF_2 et CH_2FCF_3

TITLE

KINETICS STUDIES OF THE REACTION OF CHLORINE ATOMS WITH A FEW FREON SUBSTITUTES OF TYPE $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ and CH_2FCF_3

SUMMARY

The main purpose of this work is the determination of Arrhenius parameters for the reaction of the hydrogen abstraction by chlorine atoms from seven halogenated species : CHCl_3 , CHCl_2F (HCFC-21), CHClF_2 (HCFC-22), CH_3CCl_3 , $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b), CH_3CClF_2 (HCFC-142b) and CH_2FCF_3 (HFC-134a).

It is motivated by the need of better mastering the use of these reactions as sources of primary haloalkyl radicals in Laboratories and also by the assessment of the potential rôle played by these reactions in tropospheric chemistry. The study of series of species $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ enables one to better understand the evolution of the reactivity as a function of the structural modifications.

The experiments were performed using the conventional discharge flow tube coupled to mass spectrometer under pseudo-first order conditions with Cl atoms in excess..

In order to take into account the removal of chlorine atoms due to their homogeneous and heterogeneous recombination reactions, the rate constants of these recombination processes have been measured at room temperature.

The temperature dependence of the rate constants of the reactions of chlorine atoms with the halomethanes and haloethanes of interest have been determined over the temperature range about 298-430 K.

The reactivity trends observed along the series of reactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ and $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ have been interpreted in terms of chlorine and fluorine substitutions and using recent theoretical data .

Compared to the reactions of OH radicals with HCFC and HFC, the Cl reactions with HCFC and HFC are governed by rate constants in the same order magnitude but they can only played a minor rôle in the troposphere due to the fact that the mean tropospheric concentration of chlorine atoms is assessed to be 1000 times lower to this of hydroxyl radicals .

KEY WORDS

Elementary Kinetic
Atmospheric Chemistry
Freon substitutes

Recombination of chlorine atoms
Mass spectrometry
 CHCl_3 , CHCl_2F , CHClF_2 , CH_3CCl_3 ,
 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$, CH_3CClF_2 et CH_2FCF_3

PLAN

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I IMPACTS ATMOSPHERIQUES DES CHLOROFLUOROCARBURES ET DE LEURS PRODUITS DE SUBSTITUTION

INTRODUCTION	3
I. LES CHLOROFLUOROCARBURES	3
I.1. Emissions dans l'atmosphère	4
I.2. Impacts atmosphériques	5
I.2.1. Processus de dégradation photolytique des CFC dans la stratosphère	5
I.2.2. Processus de destruction de l'ozone par les composés chlorés	6
I.2.3. Contribution à l'effet de serre	8
II. LES HYDROCHLOROFLUOROCARBURES ET LES HYDROFLUOROCARBURES	10
II.1. Mécanisme d'oxydation troposphérique des HCFC et HFC	10
II.2. Implication atmosphérique globale des HCFC et HFC comparée à celle des CFC	15
II.2.1. Durée de vie troposphérique	15
II.2.2. Potentiel de charge en chlore	17
II.2.3. Potentiel de destruction de l'ozone	19

II.2.4. Potentiel d'effet de serre	21
---	-----------

CHAPITRE II
DISPOSITIF EXPERIMENTAL, TECHNIQUES ET METHODES

INTRODUCTION	23
I. DISPOSITIF D'ALIMENTATION DU REACTEUR EN REACTIFS GAZEUX	24
I.1. Nature et pureté des composés utilisés	25
I.2. Purification des gaz	25
I.3. Mesure des débits	25
I.3.1. Méthode de (P.V.T.t)	28
I.3.2. Débitmètres massiques	29
II. REACTEUR A ECOULEMENT ET DECHARGE MICRO-ONDES	29
II.1. Principe de fonctionnement	29
II.2. Propriétés de l'écoulement gazeux	30
II.2.1. Nombre de Knudsen	30
II.2.2. Nombre de Reynolds	34
II.2.3. Profil radial de vitesse et loi de Poiseuille	35
II.2.4. Approximation de l'écoulement piston	37
II.3. Méthodes de mesure et de calcul	37
II.3.1. Principe de mesure d'une constante de vitesse	37
II.3.2. Calcul de la concentration des espèces initiales	41
II.3.3. Calcul de la vitesse linéaire d'écoulement	42
II.3.4. Calcul du temps de séjour vrai	42
II.4. Caractéristiques du réacteur	43
III. TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR FAISCEAU MOLECULAIRE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE	44
III.1. Principe de la technique de prélèvement	44
III.2. Caractéristiques	45

III.3. Spectromètre de masse et détection synchrone	47
III.3.1. Description du spectromètre de masse	47
III.3.1.1. Chambre d'ionisation	47
III.3.1.2. Analyseur quadripolaire	48
III.3.1.3. Détecteur	49
III.3.2. Traitement du signal	49
IV. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES	53
IV.1. Interface	53
IV.2. Exploitation des signaux	53
IV.3. Traitement des données	53
IV.3.1. Conditions expérimentales	54
IV.3.2. Rendement de décharge	54

CHAPITRE III
METHODES DE CREATION ET DE DETERMINATION DES
CONCENTRATIONS D'ESPECES RADICALAIRES EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION	55
I. METHODE DE CREATION D'ESPECES RADICALAIRES	55
I.1. Par décharge micro-ondes	55
I.2. Par photolyse-éclair	56
II. METHODES DE DETERMINATION DES CONCENTRATIONS	57
II.1. Méthode du taux de dissociation	58
II.2. Méthodes de calibrage chimique in situ	58
II.2.1- Calibrage des atomes de chlore par le dibrome	59
II.2.2- Calibrage des atomes de chlore par le chlorure de nitrosyle	59
II.2.3- Calibrage des atomes de chlore par le bromure de vinyle	60
II.3. Comparaison de la méthode du taux de dissociation et de la méthode du calibrage chimique in situ	60

III. ETUDE DES REACTIONS DE RECOMBINAISON DES ATOMES DE CHLORE	64
III.1. Recombinaison hétérogène	64
III.2. Recombinaison homogène	67
CONCLUSION	71

CHAPITRE IV
ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DES ATOMES DE CHLORE AVEC LES
HALOGENOMETHANES DU TYPE $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$
($x= 0, 1$ ou 2)

INTRODUCTION	72
I. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	72
II. TRAITEMENT CINETIQUE DES DONNEES	75
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	78
III.1. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$	78
III.1.1. Conditions paramétriques	78
III.1.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	79
III.1.3. Influence de la température	85
III.2. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$	87
III.2.1. Conditions paramétriques	87
III.2.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	88
III.2.3. Influence de la température	93
III.3. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$	95
III.3.1. Conditions paramétriques	95

III.3.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	96
III.3.3. Influence de la température	101
IV. DISCUSSION	103
IV.1. Evolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques	103
IV.2. Eléments d'interprétation théorique du processus élémentaire	108
IV.3. Implication atmosphérique	113
CONCLUSION	114

CHAPITRE V

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DES ATOMES DE CHLORE AVEC LES HALOGENOETHANES DU TYPE $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 1$ ou 2) ET CH_2FCF_3

INTRODUCTION	115
I. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	116
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX	117
II.1. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3$	117
II.1.1. Conditions paramétriques	117
II.1.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	117
II.1.3. Influence de la température	119
II.1.4. Etude comparative avec les données antérieures	120
II.2. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	122
II.2.1. Conditions paramétriques	122
II.2.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	123
II.2.3. Influence de la température	125
II.2.4. Etude comparative avec les données antérieures	126
II.3. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CClF}_2$	128
II.3.1. Conditions paramétriques	128
II.3.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	129
II.3.3. Influence de la température	131
II.3.4. Etude comparative avec les données antérieures	132

II.4. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3$	134
II.4.1. Conditions paramétriques	134
II.4.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante	135
II.4.3. Influence de la température	137
II.4.4. Etude comparative avec les données antérieures	138
III. DISCUSSION	140
III.1. Evolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques	140
III.2. Implication atmosphérique	142
CONCLUSION GENERALE	144
BIBLIOGRAPHIE	147
<hr/>	
ANNEXE I	159
REGLE DE CODIFICATION DES HYDROCHLOROFLUOROCARBURES	
<hr/>	
ANNEXE II	161
IMPACT DES REACTIONS SECONDAIRES SUR L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ATOMES DE CHLORE	
<hr/>	
ANNEXE III	163
CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET CORRECTION DES CONSTANTES DE VITESSE	
<hr/>	

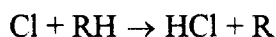
INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les préoccupations suscitées par les conséquences d'un appauvrissement de la couche d'ozone et d'un réchauffement potentiel de l'atmosphère terrestre résultant de l'utilisation croissante des chlorofluorocarbures (CFC) sur le plan industriel ont conduit à la signature du Protocole de Montréal en 1987. Cet accord, renforcé par ceux de Londres et Copenhague, prévoit l'arrêt de la production et de la consommation des CFC ainsi que du tétrachlorure de carbone et du 1,1,1-trichloroéthane dans les pays développés à partir du 1^{er} janvier 96. Dans l'Union Européenne, la production et la consommation des CFC et du CCl₄ sont déjà interdites depuis le 1^{er} janvier 95. Ces mesures réglementaires ont stimulé la recherche de composés de substitution. La plupart des substituts envisagés à ce jour sont des composés de la même famille que les CFC mais leur structure fait apparaître soit un remplacement partiel des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène (HydroChloroFluoroCarbures : HCFC), soit un remplacement total des chlores par des hydrogènes (HydroFluoroCarbures : HFC). La présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur la chaîne carbonée devrait faciliter l'amorçage de leurs processus de photooxydation troposphérique.

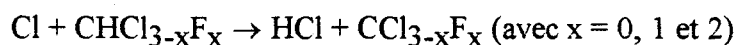
Suite à ces mesures réglementaires, de nombreuses études en Laboratoire ont été entreprises pour prédire le devenir troposphérique et l'impact éventuel sur la couche d'ozone des HCFC et HFC.

La plupart des études de Laboratoires qui sont consacrées à la réactivité des radicaux primaires haloalcoyle (de type R) et de leurs dérivés de type (RO₂ et RO) utilisent comme sources de radicaux la réaction d'attaque de l'halogénoalcane correspondant par les atomes de chlore :



Or, les paramètres cinétiques de cette réaction étant mal connus pour la majorité des HCFC et HFC, nous avons réalisé dès la fin 90 une étude systématique de la réaction des atomes de chlore avec des composés appartenant aux deux séries suivantes :

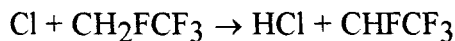
** série des halogénométhanés de type CHCl_{3-x}F_x*



** série des halogénoéthanes de type $CH_3CCl_{3-x}F_x$*



à laquelle nous avons joint l'étude de la réaction :



L'intérêt de l'étude de telles séries est de permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la réactivité en fonction du changement structural des espèces étudiées.

Ce mémoire comporte cinq chapitres :

Le chapitre I est consacré aux divers problèmes environnementaux posés par l'utilisation des CFC ainsi qu'aux améliorations obtenues en les remplaçant par leurs composés de substitution : les HCFC et HFC.

Dans le chapitre II, nous décrivons la technique expérimentale et les méthodes utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions étudiées.

Le chapitre III traite des méthodes de création et calibrage des radicaux en phase gazeuse, et plus particulièrement de celles concernant les atomes de chlore. Les constantes de vitesse de recombinaisons homogène et hétérogène des atomes de chlore sont également déterminées afin de les prendre en compte dans le traitement des données cinétiques.

Le chapitre IV présente l'ensemble des résultats cinétiques obtenus sur la réaction des atomes de chlore avec les halogénométhane de type $CHCl_{3-x}F_x$ avec $x = 0, 1$ ou 2 . L'évolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques le long de la série ainsi que l'impact atmosphérique sont discutés.

Enfin, le chapitre V expose l'ensemble des résultats cinétiques concernant la réaction des atomes de chlore avec les halogénoéthanes de type $CH_3CCl_{3-x}F_x$ ($x = 0, 1$ et 2) et CH_2FCF_3 . L'influence de la substitution du chlore par le fluor sur les paramètres cinétiques et les grandeurs thermodynamiques ainsi que l'impact atmosphérique de ces réactions sont également examinés.

CHAPITRE I

IMPACTS ATMOSPHERIQUES DES CHLOROFLUOROCARBURES ET DE LEURS PRODUITS DE SUBSTITUTION

CHAPITRE I

**IMPACTS ATMOSPHERIQUES DES CHLOROFLUOROCARBURES ET DE
LEURS PRODUITS DE SUBSTITUTION****INTRODUCTION**

Les préoccupations suscitées par les conséquences de l'augmentation de la teneur en atomes de chlore dans la stratosphère et d'un réchauffement potentiel de l'atmosphère résultant de l'utilisation croissante des ChloroFluoroCarbures (CFC) ont conduit à des accords internationaux (Protocole de Montréal, 1987 ; Protocole de Londres, 1990 ; Protocole de Copenhague, 1992, etc...). Ces accords ont été conclus pour réduire la production des CFC et stimuler la recherche de composés de substitution. La plupart des composés de substitution envisagés à ce jour sont des composés de même nature que les CFC mais leur structure fait apparaître soit un remplacement partiel des atomes de chlore par les atomes d'hydrogène (HydroChloroFluoroCarbures : HCFC), soit un remplacement total des atomes de chlore par des hydrogènes (HydroFluoroCarbures : HFC).

Dans ce chapitre, nous rappellerons les problèmes environnementaux posés par l'utilisation des CFC et les améliorations attendues sur le plan environnemental en les remplaçant par les HCFC et HFC. La nécessité de développer de nouveaux composés de substitution a initié un vaste champ de recherches sur le plan international pour évaluer leur acceptabilité environnementale.

I. LES CHLOROFLUOROCARBURES

L'identification des chlorofluorocarbures (CFC) comme molécules d'intérêt industriel date des années 1930 [*Midgley et Hemme, 1930*]. Les premiers travaux contribuant au développement de ces produits ont été réalisés par GENERAL MOTORS, à la recherche de nouveaux fluides frigorigènes capables de remplacer avantageusement les fluides traditionnellement utilisés dans ce domaine (NH_3 , SO_2 , et CH_3Cl). L'essor industriel des CFC ne démarrera vraiment qu'après la seconde guerre mondiale en raison de leurs qualités

exceptionnelles de stabilité, d'ininflammabilité, de non toxicité et de leur faible coût de production.

En 1989, 1,2 mégatonne de CFC a été utilisée dans le monde. Leur utilisation multiple se répartit de la façon suivante [*Energie plus, 1989*] :

* 28% comme **agents de gonflement** dans la fabrication des mousses plastiques, principalement pour les mousses de polyuréthane mais aussi pour le polystyrène et le polyéthylène.

* 25% comme **agents propulseurs d'aérosols**, notamment pour les produits cosmétiques, ménagers et pour les peintures.

* 25% comme **fluides frigorigènes** en réfrigération et climatisation.

* 16% comme **solvants** industriels et agents nettoyants.

* 4% pour divers autres usages.

A ces CFC proprement dits s'ajoutent 2% de halons (molécules où le chlore est remplacé par le brome) utilisés comme agents d'extinction.

1.1. Emissions dans l'atmosphère

La non réactivité des CFC, combinée à une production mondiale importante associée à leur émission accidentelle ou volontaire dans l'atmosphère, conduit les CFC à devenir des composés minoritaires importants de l'atmosphère.

La production totale accumulée de 1931 à 1992 des CFC-11 et 12 (CCl_3F et CCl_2F_2 respectivement) qui correspondent aux deux CFC les plus utilisés, a été estimée respectivement de l'ordre de 8,3 mégatonnes et 10,8 mégatonnes d'après le document publié par l'AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) [*AFEAS, 1992*]. Leur production annuelle globale n'a pas cessé de croître jusqu'au début des années 70. En 74, pour la première fois, l'attention de la communauté scientifique est attirée par les travaux de Molina et Rowland [*Molina et Rowland, 1974*] sur la nocivité potentielle des CFC concernant l'ozone stratosphérique. A partir de 1988, suite aux mesures prises sur le plan international, la production annuelle globale des CFC-11 et CFC-12 a considérablement diminué au profit de celle de leur principal composé de substitution : le HCFC-22 (CHClF_2). Corrélativement, les quantités globales accumulées émises dans l'atmosphère pour ces deux CFC durant la période envisagée (1931-92) sont très importantes puisqu'elles sont évaluées à 7,3 mégatonnes pour le CFC-11 et 10,3 mégatonnes pour le CFC-12 [*AFEAS, 1992*]. En 1989, la concentration troposphérique globale du CFC-11 a été estimée à 255-268 pptv et celle du CFC-12 à 453 pptv. [*Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^a*].

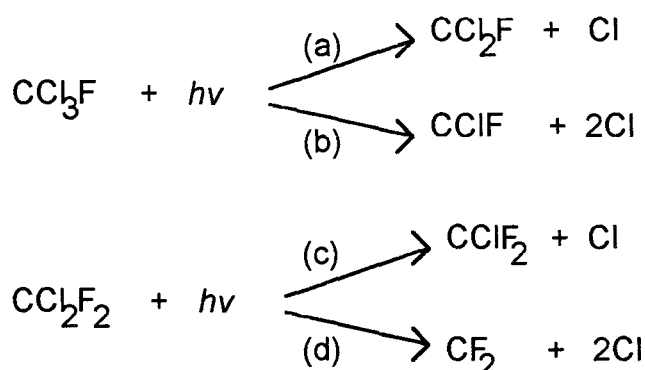
Ces deux valeurs peuvent être comparées à la concentration relative du HCFC-22 estimée à 110 pptv et celle du méthylchloroforme (CH_3CCl_3) dont la concentration troposphérique serait de 135 pptv, ces deux composés étant également d'origine anthropogénique. En 1989, l'augmentation du chlore total dans la troposphère était de l'ordre de 0,1 ppbv par an et les CFC contribuaient à 75 % de cette augmentation, le méthylchloroforme à 13 % et HCFC-22 à 5% [*Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^a*].

I.2. Impacts atmosphériques

Les CFC sont des composés chimiques particulièrement stables à température ambiante. Ne contenant pas d'atomes d'hydrogène, ils ne sont pratiquement pas attaqués par les radicaux hydroxyle OH générés dans la troposphère. Peu solubles dans l'eau, leur lessivage par les eaux de pluies n'est pas suffisamment significatif pour réduire leur concentration troposphérique. Pour ces deux raisons, les CFC ont une durée de vie moyenne dans la troposphère pouvant être de l'ordre de plusieurs années (cf. tableau I-7). Ces temps de séjour relativement longs leur permettent d'accéder progressivement à la stratosphère où ils vont être décomposés sous l'action des rayons ultra-violets du soleil.

I.2.1. Processus de dégradation photolytique des CFC dans la stratosphère

L'absorption des CFC dans la "fenêtre" disponible de l'ultraviolet solaire (au voisinage de 200 nm) est favorisée par la présence des atomes de chlore participant à leur structure. Elle conduit à des processus de décomposition photolytique libérant les atomes de chlore dont le rendement quantique dépend de la longueur de l'onde absorbée. A titre d'exemple, nous présentons la photodissociation des CFC 11 et 12 ainsi que le rendement quantique Φ en produits obtenus pour trois longueurs d'onde λ inférieures à 215 nm [*Milstein et Rowland, 1975 ; Rebert et Ausloos, 1975*].



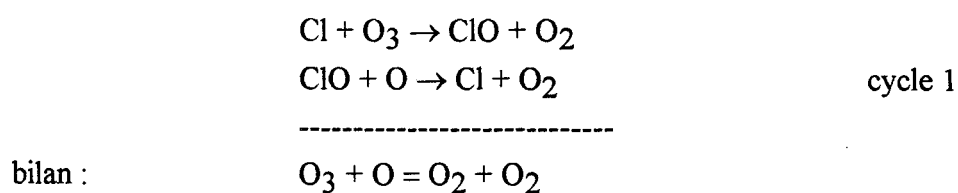
Longueur d'onde λ (nm)	Rendement quantique Φ			
	CFC-11		CFC-12	
	(a)	(b)	(c)	(d)
213,9	$0,98 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$
184,9	$0,70 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,031$	$0,65 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,04$
163,3	$0,50 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,07$	$0,56 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,05$

Tableau I-1 : Evolution du rendement quantique de la décomposition des CFC-11 et 12 en fonction de la longueur d'onde absorbée d'après [Milstein et Rowland, 1975 ; Rebbert et Ausloos, 1975].

Ce tableau montre que les rayons UV solaires au voisinage de 200 nm génèrent des réactions de photodissociation des CFC au niveau de la stratosphère avec des rendements quantiques élevés. Ces réactions constituent les principales réactions sources des atomes de chlore dans la stratosphère.

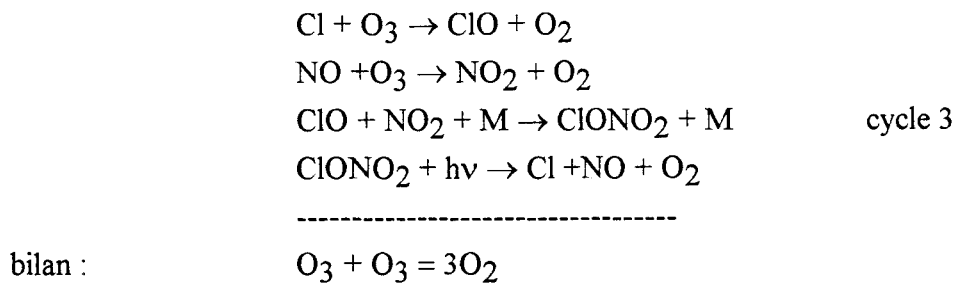
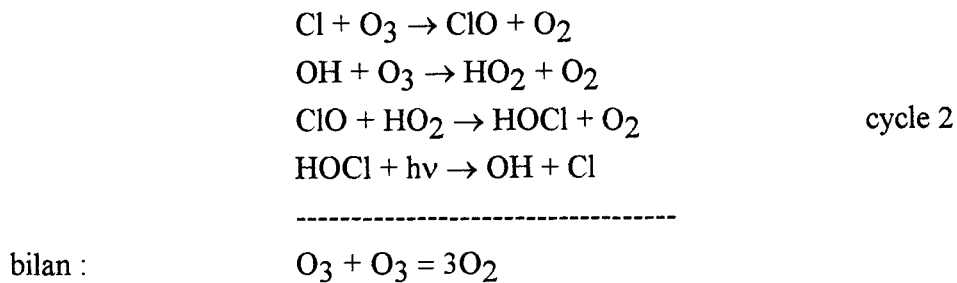
I.2.2. Processus de destruction de l'ozone par les composés chlorés

Molina et Rowland [Molina et Rowland, 1974] sont les premiers à faire jouer aux espèces chlorées Cl/ClO un rôle déterminant dans la destruction de l'ozone stratosphérique en postulant l'intervention du cycle catalytique suivant :

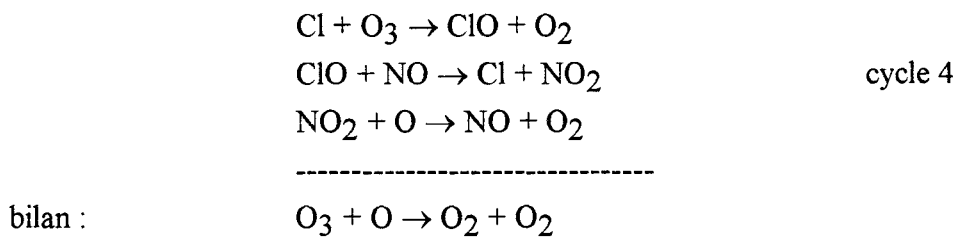


En présence de radicaux de type HO_x et NO_x, l'efficacité du cycle 1 se trouve réduite en raison de la formation de molécules réservoirs telles que HOCl et ClONO₂.

Cependant ces composés vont participer eux-mêmes à de nouveaux cycles associant des composés traces hydrogénés et nitrés :



Le cycle 3 résulte de l'interaction entre la chimie du chlore et celle de l'azote.



Aux altitudes supérieures à 20 km, la contribution du cycle 1 à la destruction de l'ozone prédomine bien que celle des cycles 2, 3 et 4 ne soit pas négligeable. Aux altitudes plus basses, ce sont les cycles 2, 3 et 4 qui jouent un rôle important dans la destruction de l'ozone stratosphérique. Leur efficacité peut être réduite si les atomes de chlore réagissent avec le méthane pour former la molécule réservoir HCl. La réduction locale de la concentration d'ozone prédite par les modèles de simulation a été confirmée par des observations satellitaires récentes indiquant un taux de réduction de l'ozone de $3 \pm 2\%$ entre 1981 et 1986 aux latitudes moyennes vers 40 km d'altitude. Le fait majeur demeure cependant la découverte faite par Farman et coll en 1985 [Farman et al, 1985] de la réduction printanière de l'ozone en Antarctique à partir de 1979. Cet événement, totalement imprévu par les modèles, a eu pour conséquence la découverte de mécanismes nouveaux et extrêmement complexes de contrôle de

l'équilibre de l'ozone qui font intervenir des réactions chimiques hétérogènes entre gaz polluants, particules de glace et d'acide nitrique. Aujourd'hui, il est bien établi que les composés responsables des mécanismes de destruction de l'ozone sont les atomes de chlore, et dans une moindre mesure les atomes de brome issus de l'utilisation croissante des CFC et des halons.

Enfin les modèles bi-dimensionnels utilisés [Pyle, 1978 ; Streed et al, 1982 ; Gidel et al, 1983 ; Jackman et al, 1986] indiquent que la réduction de l'ozone serait beaucoup plus importante aux hautes latitudes qu'à l'équateur. Le tableau I-2 montre l'impact prévu par les modèles des CFC seuls ou en présence d'autres composés anthropogéniques sur les profils de concentration de l'ozone entre 1970 et 1980.

Cas	ΔO_3 (%) Total	ΔO_3 (%) 40 km
CFC+NO _x +N ₂ O+CO ₂	+0,13	-3,8
CFC+NO _x +N ₂ O	-0,26	-4,5
CFC+CO ₂	-0,11	-3,3
CFC seuls	-0,48	-3,9

Tableau I-2 : Changement calculé de l'ozone à cause des CFC seuls ou en présence d'autres composés anthropogéniques [Wuebbles et al, 1983].

I.2.3 . Contribution à l'effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel résultant de l'absorption du rayonnement infrarouge émis par la terre par certains gaz constituant son atmosphère. Cet effet a joué un rôle déterminant dans l'apparition de la vie sur terre car il a permis une augmentation de la température moyenne de la surface terrestre de 30°C, alors qu'elle ne serait que de -19°C en absence d'atmosphère. Pour évaluer l'impact des CFC sur l'effet de serre naturel,

on compare leur contribution à celles des principaux composés traces de l'atmosphère dont la teneur est susceptible d'évoluer au cours du temps. A l'ère préindustrielle, hormis la vapeur d'eau, les principaux gaz contribuant à l'effet de serre sont dans l'ordre décroissant de leur contribution relative : CO₂, CH₄, N₂O, O₃ (Tableau I-3).

Constituants	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	autres, (O ₃ , etc)
Contribution relative en %	66	22	5	7

Tableau I-3 : Contribution relative des principaux gaz à effet de serre naturel (époque préindustrielle) d'après [Galley et Perrein, 1990]

Les CFC absorbant dans la région spectrale (8-12 µm) où les gaz naturels n'absorbent que très faiblement, présentent alors un fort potentiel de réchauffement de l'atmosphère terrestre. Leur émission massive dans la troposphère depuis leur fabrication a conduit à un renforcement significatif de l'effet de serre naturel. Le tableau I-4 indique respectivement leur contribution relative à cet effet de serre estimée pour la période 1980-1990.

Constituants	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	CFC
Contribution relative en %	55	15	6	23

Tableau I-4 : Contribution relative des principaux gaz à effet de serre en 1980-1990
D'après [Fischer et al, 1991]

L'examen du tableau I-4 montre que la contribution relative des gaz responsables de l'effet de serre a considérablement changé depuis le développement de la production des CFC, ces derniers prenant une part relative de plus en plus grande au renforcement de l'effet de serre naturel. D'ici l'an 2050, la libération des CFC dans la troposphère pourrait être responsable d'une hausse de la température moyenne estimée à 1,5-4,5°C [Energie plus, 1989].

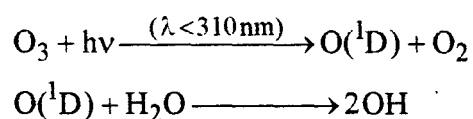
II. LES HYDROCHLOROFLUOROCARBURES ET LES HYDROFLUOROCARBURES

L'arrêt programmé de la production des CFC a stimulé la mise au point de nouveaux composés remplaçant les CFC qui soient acceptables à la fois sur le plan industriel et environnemental. Les composés alternatifs proposés sont des composés appartenant à la même famille des CFC mais leur structure fait apparaître soit un remplacement partiel des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène (hydrochlorofluorocarbures : HCFC), soit un remplacement total des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène (hydrofluorocarbures : HFC). La présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur la chaîne carbonée augmente considérablement la vitesse de réaction de ces composés avec les radicaux OH qui, présents à l'état de traces dans la troposphère, contrôlent l'initiation des processus de photo-oxydation des polluants atmosphériques. Le tableau I-5 fournit quelques exemples de HCFC et HFC et leur utilisation possible sur le plan industriel. Pour simplifier l'appellation de ces composés et celle des CFC, des règles de codification ont été définies (annexe I).

II.1. Mécanisme d'oxydation troposphérique des HCFC et HFC

En tant que substitués des CFC, les HCFC et les HFC vont être également libérés dans la troposphère en quantités importantes, mais à la différence des CFC, la présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans leur structure devrait leur permettre d'être dégradés en molécules facilement éliminables au niveau de la troposphère.

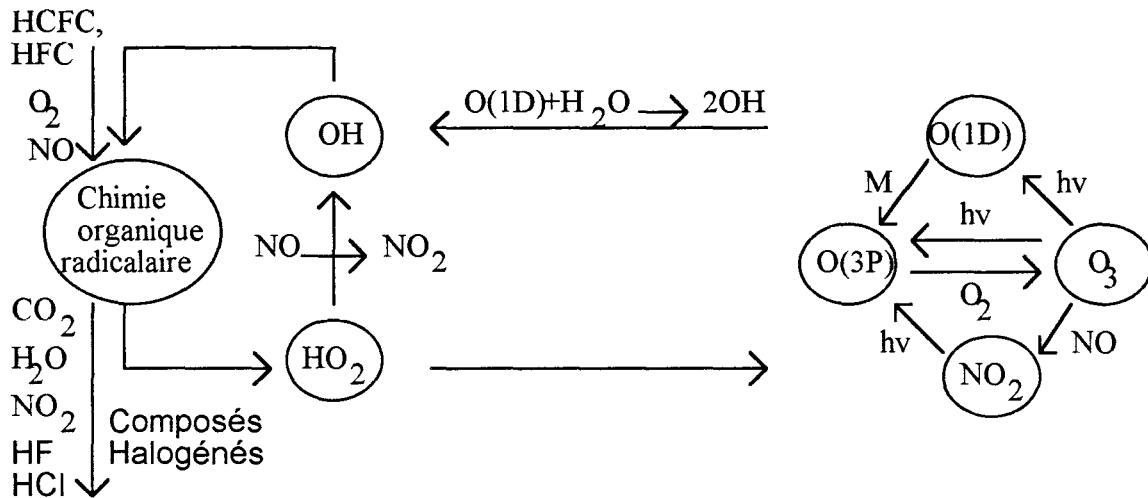
Comme c'est le cas de tous les composés organiques volatils, les processus de dégradation troposphérique des HCFC et des HFC sont principalement initiés par l'attaque des radicaux OH et, dans une moindre mesure, par celle des atomes d'oxygène O(¹D). Ces deux radicaux résultent de la décomposition photolytique de l'ozone selon la séquence réactionnelle suivante :



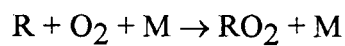
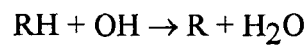
HCFC, et HFC proposés	CFC	Domaine d'utilisations	Remarques
22 "	11 12	Aérosols	Disponible en quantités industrielles
" "	12 502	Installations nouvelles réfrigération	"
" "	12 11+12	Mousses rigides isolantes polyuréthane (coussins)	"
123	11	Réfrigération, conditionnement d'air, agent gonflant pour mousses (réfrigération, construction), aérosols	Quantités disponibles pour essais techniques
124 "	12 114	mousses thermoplastiques (isolants emballages), coussins, réfrigérants	Essais toxicologiques réalisés
125	502	Agent réfrigérant	Essais toxicologiques réalisés
134a	12	Réfrigérant, conditionnement d'air, (par exemple voitures), agent gonflant pour mousses	Quantités disponibles industriellement
141b	11	agent gonflant pour mousses (réfrigération, construction), réfrigérant, aérosols	Quantités disponibles industriellement
141b	113	(+HCFC 123+méthanol) : solvant	Disponible en quantités industrielles
142b	11	Aérosols sophistiqués (+HCFC22)	Disponible en quantités industrielles
142b	12	Agent gonflant pour mousses (coussins)	Disponible en quantités industrielles
143a	11,12	réfrigérant	Expérimental
152a " "	11 12 114	Aérosols, réfrigérant, coussins	Disponible en quantités industrielles
225ca,cb	113	Solvant	Expérimental
245	113	Solvant	Expérimental

Tableau I-5 : Principaux HCFC et HFC envisageables comme produits de substitution aux CFC et leurs domaines d'utilisation (d'après la Plaquette du Ministère de l'Environnement, 1991)

Le schéma ci-dessous montre le couplage existant entre la formation de l'ozone troposphérique et les émissions d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils de nature hydrocarbonée tels que les HCFC et les HFC.

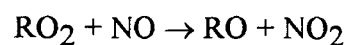


L'arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux OH ou $O(^1D)$ sur une espèce hydrocarbonée de type RH génère alors des radicaux de type alcoyle, qui réagissent avec le dioxygène de l'air pour donner des radicaux peroxy RO_2 :

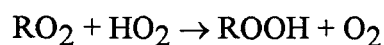


Les radicaux RO_2 formés peuvent ensuite réagir selon deux voies :

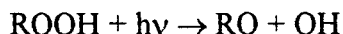
* dans la tropopause, avec NO selon la réaction suivante



* dans certaines zones de la troposphère moyenne où la concentration en NO est très faible, préférentiellement avec HO_2 :

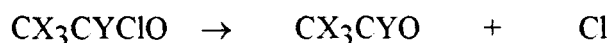


La photolyse de l'hydroperoxyde ROOH formé conduit à la production de radicaux OH et de type alcoxy RO :



La chimie des radicaux RO peut emprunter trois chemins réactionnels de dégradation atmosphérique. Dans le cas où ces radicaux sont des dérivés des halogéno-éthanes du type CX₃CHYZ (avec X, Y, Z=H, Cl ou F), on a :

-rupture de la liaison C-Cl (Z = Cl)



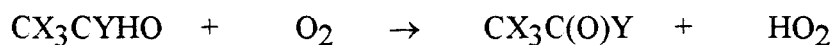
Cette réaction se produit de préférence quand Y = Cl ou F quelle que soit la nature du groupement CX₃.

- rupture de la liaison C-C



Cette réaction est possible pour les radicaux de type CX₃CF₂O, CX₃CHFO ou CX₃CCl₂O, quelle que soit la nature du groupement CX₃.

-réaction avec le dioxygène



Cette réaction ne peut se produire qu'avec les radicaux de type CX₃CXHO, pour former une molécule d'acétaldéhyde halogénée ou d'halogénure d'acétyle.

La figure I-1 récapitule les diverses étapes réactionnelles correspondant aux processus de dégradation des HCFC et HFC.

D'autre part, dans le cas où le radical RO est dérivé d'un halogénométhane (par exemple CHClF₂), une rupture de la liaison C-Cl peut également intervenir (figure I-2).

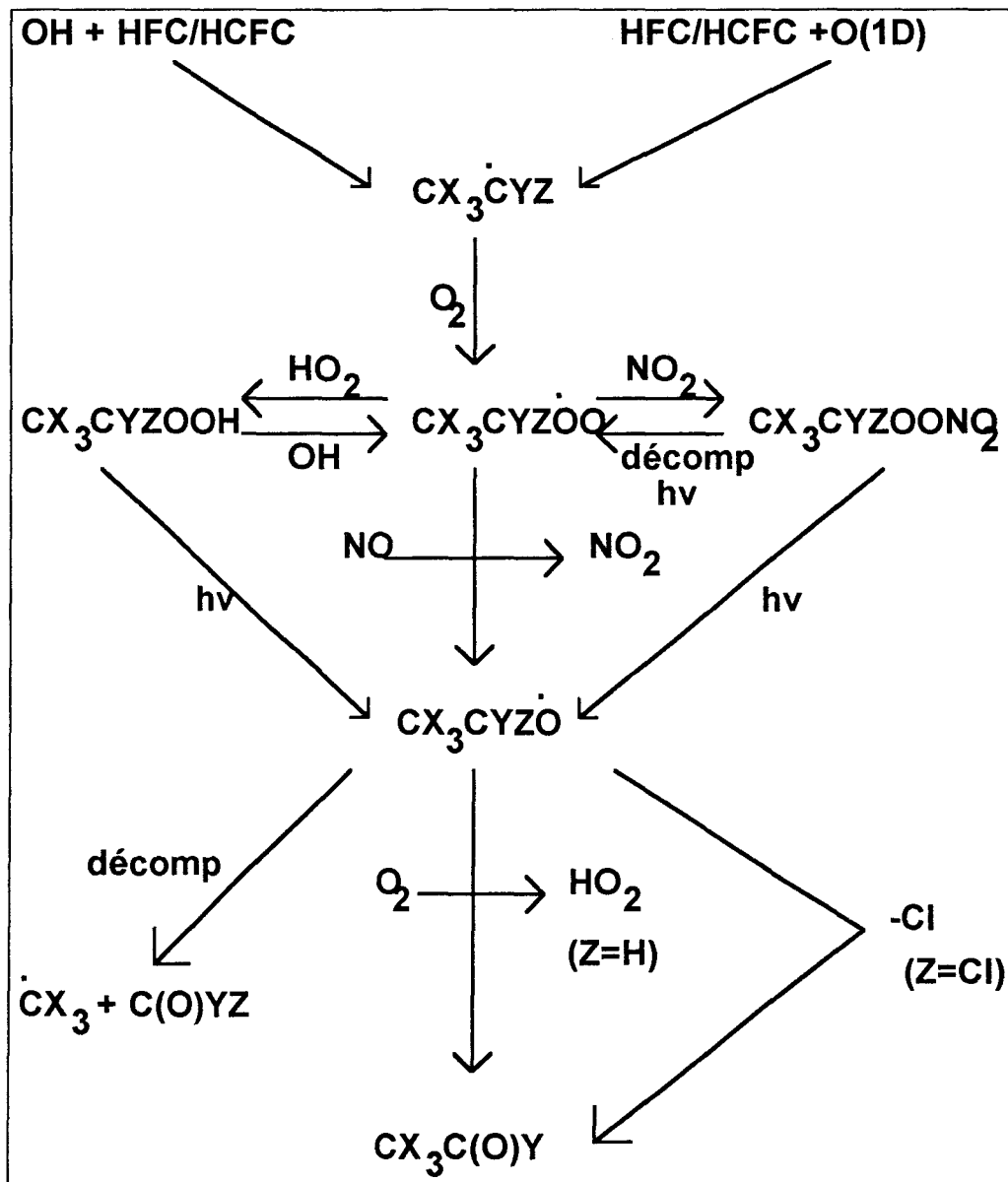


Figure I-1 : Schéma général de la dégradation d'un HCFC ou HFC en C₂ initiée par l'attaque de radicaux OH ou O(¹D) d'après [WMO, 1990]

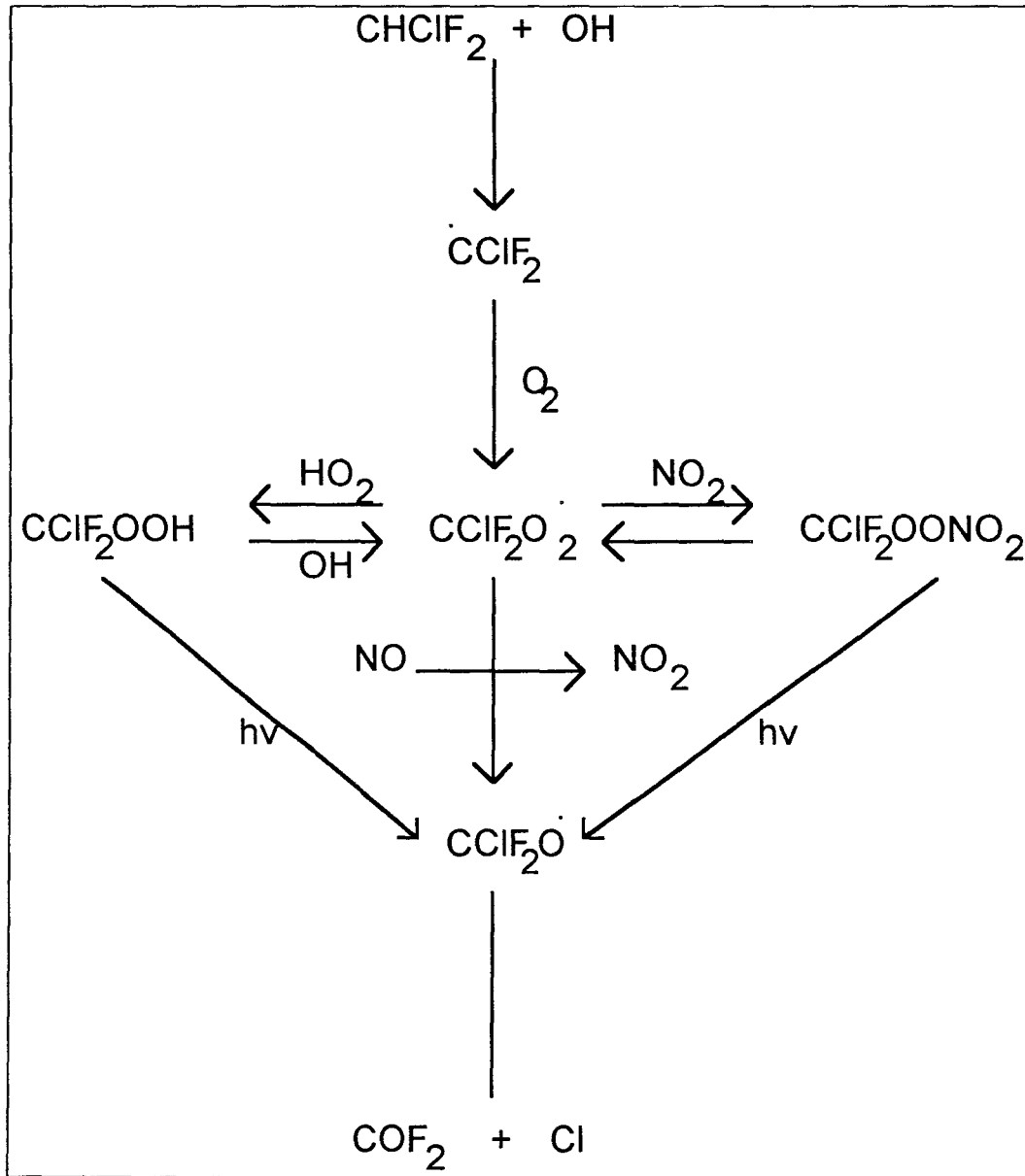


Figure I-2 : Schéma de dégradation troposphérique de CHClF_2 initiée par les radicaux OH d'après [Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^c]

II.2. Implication atmosphérique globale des HCFC et HFC comparée à celle des CFC

II.2.1. Durée de vie troposphérique

Dans l'hypothèse où l'on considère que la seule voie de dégradation des CFC, HCFC et HFC dans la troposphère est celle de leur réaction avec le radical OH , la durée de vie de ces composés peut être estimée par deux méthodes différentes.

La première méthode, la plus simple, consiste à estimer à température ambiante la durée de vie moyenne τ du composé à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k \times [\text{OH}]} \quad (\text{I-1})$$

Cette méthode approchée suppose la connaissance de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction du composé examiné avec le radical OH ainsi que celle de la concentration moyenne des radicaux OH dans la troposphère. On admet en général que cette concentration est de l'ordre de 10^6 radicaux cm^{-3} .

Appliquée par exemple au HCFC-22 (CHClF_2) et en acceptant la valeur de $4,7 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 297 K pour la constante de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{HCFC-22}$, le calcul de la durée de vie moyenne du HCFC-22 dans la troposphère conduit à une valeur de 6,7 ans [*Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^d*].

La seconde méthode, préconisée par Prather [*Prather et Watson, 1990*] consiste à calculer la durée de vie des HCFC et HFC en utilisant le rapport entre les constantes de vitesse de la réaction de OH avec le composé hydrocarboné étudié de type RH et le méthylchloroforme (CH_3CCl_3) à 277 K:

$$\tau_{RH} = \tau_{\text{CH}_3\text{CCl}_3} \cdot \left(\frac{k_{\text{CH}_3\text{CCl}_3, 277\text{K}}}{k_{RH, 277\text{K}}} \right) \quad (\text{I-2})$$

La durée de vie de CH_3CCl_3 est mieux connue que la concentration de OH, car l'émission de CH_3CCl_3 est due à une seule source anthropogénique. Le choix de 277 K est basé sur un ensemble de calcul réalisé par un modèle de distribution atmosphérique de OH et de la température. La durée de vie de CH_3CCl_3 est estimée par Prather [*Prather et Watson, 1990*] à 6,3 ans avec une incertitude de 40%. Si nous utilisons les valeurs recommandées de la constante de vitesse de OH avec CHClF_2 et CH_3CCl_3 (respectivement égales à $3,1 \cdot 10^{-15}$ et $7,5 \cdot 10^{-15}$ en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d'après AFEAS 1989), nous aboutissons à une valeur de durée de vie moyenne pour CHClF_2 égale à 15,3 ans, soit plus du double de la valeur déterminée par la méthode approchée.

Dans le tableau I-6 sont regroupées à titre comparatif les durées de vie de quelques CFC, HCFC et HFC.

Composés	Durée de vie (année)	Composés	Durée de vie (année)	Composés	Durée de vie (année)
CFC.11	60	HCFC.22	15,3	HFC.125	28,1
CFC.12	120	HCFC.123	1,6	HFC.134a	15,5
CFC.113	90	HCFC.124	6,6	HFC.152a	1,7
CFC.114	200	HCFC.141b	7,8		
CFC.115	400	HCFC.142b	19,1		

Tableau I-6 : Durées de vie troposphériques de quelques CFC, HCFC et HFC d'après [Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^e]

Comme le montre le tableau I-6, la durée de vie des HCFC et HFC dans la troposphère est bien plus faible que celle des CFC en raison de leur plus grande réactivité par rapport aux radicaux OH. Cette caractéristique a pour conséquence de limiter leur impact au niveau de la chimie stratosphérique.

II.2.2. Potentiel de charge en chlore

Le potentiel de charge en chlore - intitulé en anglais "Chlorine Loading Potential" (CLP) - d'un organochloré RH représente le nombre d'atomes de chlore contenus dans la structure de ce composé par rapport à un CFC de référence (le CFC-11) corrigé des rapports de leur durée de vie et de leur masse molaire :

$$CLP_{(RH)} = \left(\frac{\tau_{(RH)}}{\tau_{CFC-11}} \right) \left(\frac{M_{CFC-11}}{M_{(RH)}} \right) \left(\frac{n_{Cl}}{3} \right) \quad (I-3)$$

Le tableau I-7 rassemble les valeurs du potentiel de charge en chlore de quelques CFC, HCFC et HFC.

CLP	Modèle AER (1)	Modèle LLNM (2)	Modèle Oslo (3)	Modèle Dupont (4)
CFC.11	1	1	1	1
CFC.12	1,531	1,465	1,325	1,939
CFC.113		1,110	1,234	
CFC.114		2,022	2,108	
CFC.115	2,517	2,322	2,579	
HCFC.22	0,215	0,171	0,152	0,197
HCFC.123	0,025	0,018	0,017	0,022
HCFC.124	0,058	0,045	0,041	0,052
HCFC.141b	0,148	0,114	0,104	0,132
HCFC.142b	0,219	0,180	0,159	0,202
HFC.125	0	0	0	0
HFC.134a	0	0	0	0
HFC.152a	0	0	0	0
CCl ₄	1,013	1,077	1,036	1,031
CH ₃ CCl ₃	0,138	0,124	0,108	0,140

Tableau I-7 : Potentiel de charge en chlore de quelques CFC, HCFC et HFC estimé à partir de différents modèles d'après [Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989]

- (1) Atmospheric and Environmental Research Inc. Etats-Unis
 (2) Lawrence Livermore National Laboratory, Etats-Unis
 (3) Institute for Geophysics, University of Oslo
 (4) Du Pont de Nemours & Company.

D'après ce tableau, il est clair que les HCFC et HFC présentent un potentiel de charge en chlore largement inférieur à celui des CFC, principalement en raison de leur durée de vie troposphérique beaucoup plus faible.

II.2.3. Potentiel de destruction de l'ozone

Le potentiel de destruction de l'ozone - appelé en anglais "Ozone Depletion Potential"(ODP) - est un paramètre permettant d'évaluer le changement de la colonne d'ozone produit par l'unité de masse d'un gaz rejeté dans l'atmosphère par rapport au changement obtenu par unité de masse du CFC-11. Il est défini de la façon suivante :

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

où le paramètre CEF (en anglais "Chlorine Efficiency Factor") représente l'aptitude de la molécule à libérer un atome de chlore.

Il peut également être défini par la relation suivante [Solomon *et al*, 1992] :

$$\text{ODP}_{(\text{RH})} = \frac{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta O_3(z, \theta, t))_{\text{RH}} \cdot \cos\theta}{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta O_3(z, \theta, t))_{\text{CFC-11}} \cdot \cos\theta} \quad (\text{I-4})$$

où z symbolise l'altitude, θ la latitude, t le temps (exprimé en années) et $\Delta O_3(z, \theta, t)$ la diminution estimée de la concentration de l'ozone observée pendant la journée.

Le tableau I-8 fournit les valeurs du potentiel de destruction de l'ozone de quelques CFC, HCFC et HFC.

Quel que soit le type de modèle utilisé, les HCFC et HFC présentent un pouvoir destructeur de l'ozone stratosphérique au moins dix fois plus faible que celui attribué aux CFC.

ODP	ODP calculés avec des modèles (1 D) (1)	ODP calculés avec des modèles (2 D) (2)
CFC.11	1,0	1,0
CFC.12	0,9-1,0	0,9
CFC.113	0,8-0,9	0,8-0,9
CFC.114	0,6-0,8	0,6-0,8
CFC.115	0,4-0,5	0,3-0,4
HCFC.22	0,04-0,05	0,04-0,06
HCFC.123	0,013-0,016	0,013-0,022
HCFC.124	0,016-0,018	0,017-0,024
HCFC.141b	0,07-0,08	0,09-0,11
HCFC.142b	0,05-0,06	0,05-0,06
HFC.125	0	0
HFC.134a	0	0
HFC.152a	0	0
CCl ₄	1,0-1,2	1,0-1,2
CH ₃ CCl ₃	0,10-0,12	0,13-0,16

Tableau I-8 : Valeurs calculées du potentiel de destruction de l'ozone de quelques CFC, HCFC et HFC à partir de deux types de modèles (1D et 2D) d'après [Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989]

(1) Modèles Atmospheric and Environmental Research, Inc. (AER), Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) et DUPONT

(2) Modèles AER, LLNL, University of Oxford et DUPONT

I.2.4. Potentiel d'effet de serre

Le potentiel d'effet de serre - intitulé "Global Warming Potential"(GWP) peut être calculé en première approximation en comparant la section efficace d'absorption σ , la durée de vie τ et la masse molaire d'un organochloré RH par rapport au composé pris comme référence (CFC.11) [Rogers et Stephens, 1988]. Il est défini par la relation suivante :

$$GWP_{(RH)} = \left(\frac{\tau_{(RH)}}{\tau_{CFC-11}} \right) \cdot \left(\frac{M_{CFC-11}}{M_{(RH)}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{Cl}}{\sigma_{CFC-11}} \right) \quad (I-5)$$

Le tableau I-9 regroupe les différentes valeurs du potentiel d'effet de serre des CFC, HCFC et HFC estimées à partir de deux modèles différents.

GWP	Modèle AER (*)	Modèle DUPONT
CFC.11	1	1
CFC.12	3,4	2,8
CFC.113	1,4	1,4
CFC.114	4,1	3,7
CFC.115	7,5	7,6
HCFC.22	0,37	0,34
HCFC.123	0,020	0,017
HCFC.124	0,10	0,092
HCFC.141b	0,097	0,087
HCFC.142b	0,39	0,34
HFC.125	0,65	0,51
HFC.134a	0,29	0,25
HFC.152a	0,033	0,026
CCl ₄	0,34	0,35
CH ₃ CCl ₃	0,022	0,026

Tableau I-9: Valeurs du potentiel d'effet de serre de quelques CFC, HCFC et HFC d'après [Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989^b]

(*) Modèle Atmospheric and Environmental Research.

L'examen des tableaux I-7 à I-9 montre que par rapport aux trois paramètres retenus, à savoir le potentiel de destruction de l'ozone (ODP), le potentiel de charge en chlore (CLP) et le potentiel d'effet de serre (GWP), les HydroChloroFluoroCarbures et les HydroFluoroCarbures auraient un impact atmosphérique beaucoup moins significatif que les ChloroFluoroCarbures, ce qui a justifié leur développement comme substituts.

CHAPITRE II

**DISPOSITIF EXPERIMENTAL,
TECHNIQUES ET METHODES**

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL, TECHNIQUES ET METHODES

INTRODUCTION

L'émission dans l'atmosphère de polluants essentiellement d'origine anthropique a stimulé l'étude d'un nombre important de réactions intervenant en chimie atmosphérique. Pour tenter de décrire quantitativement cette chimie complexe, la détermination d'un certain nombre de données expérimentales s'avère nécessaire : c'est notamment le cas des constantes de vitesse des réactions élémentaires évoluant en phase gazeuse. Cette demande de données cinétiques a provoqué un développement important de méthodes expérimentales de laboratoire. Dans le but de contribuer à la détermination des paramètres cinétiques d'un certain nombre de réactions élémentaires d'intérêt atmosphérique ou combustionnel, notre Laboratoire a développé la méthode du réacteur à écoulement et à décharge micro-ondes couplé à différentes techniques de détection : spectrométrie de masse (S.M), fluorescence de résonance (F.R), ou induite par laser (F.I.L) et spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (R.P.E). Les études cinétiques présentées dans ce mémoire ont été entreprises au moyen d'un réacteur à écoulement et à décharge micro-ondes couplé à une technique de détection par spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse se distingue des autres méthodes de détection d'une part, par la nécessité d'être elle-même associée à une technique de prélèvement appropriée pour respecter la nature et la composition de l'échantillon prélevé et d'autre part, par l'universalité de son application puisqu'elle permet dans son principe de suivre en fonction du temps aussi bien la consommation d'un réactif radicalaire ou moléculaire que la formation d'un produit de même nature. Quant aux autres techniques de détection, elles sont basées sur l'exploitation des propriétés spectroscopiques des espèces à analyser et sont de ce fait plus spécifiques et généralement plus sensibles que la spectrométrie de masse car elles ne nécessitent pas de prélèvement de l'échantillon (analyses in situ).

Ce chapitre est consacré à la description des principes et caractéristiques des différentes parties (fig II-1) constituant la technique du réacteur à écoulement rapide et à décharge micro-ondes couplée à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse. Il présente également les différentes méthodes de mesure et de calcul utilisées pour déterminer les constantes de vitesse des réactions étudiées.

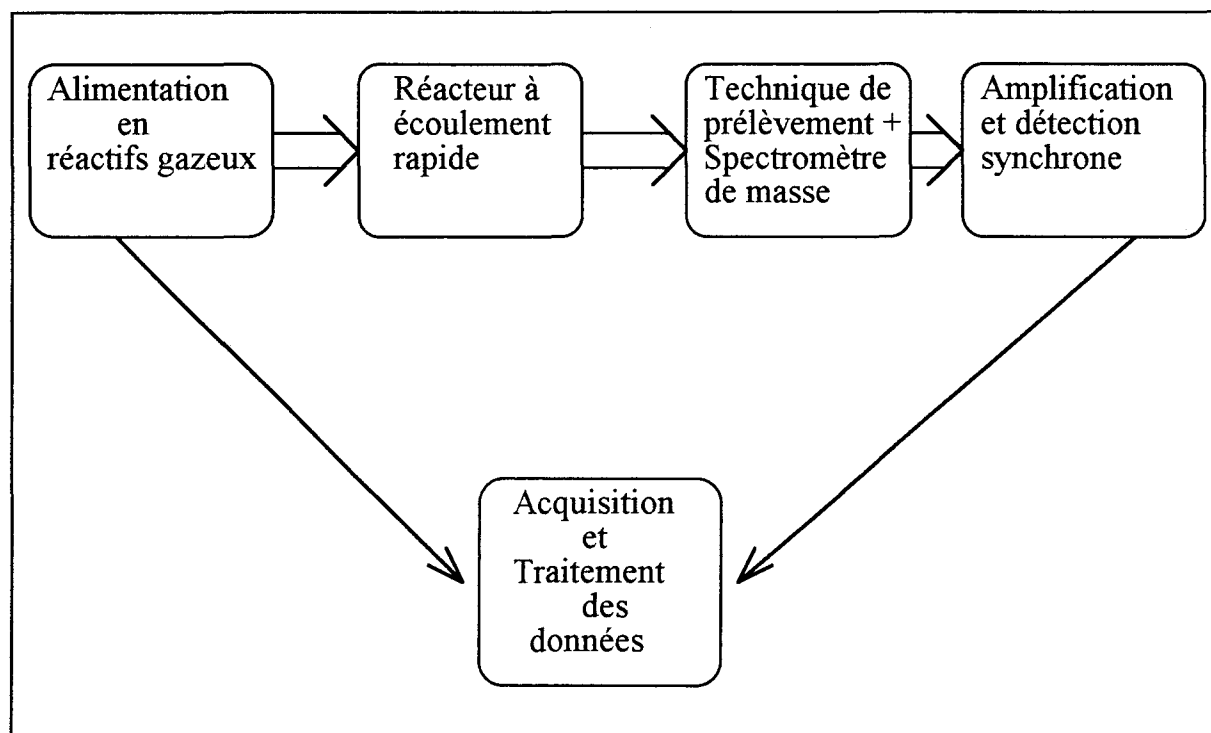


Figure II-1 : Schéma de principe de l'appareillage

I. DISPOSITIF D'ALIMENTATION DU REACTEUR EN REACTIFS GAZEUX

Le dispositif d'alimentation du réacteur en réactifs gazeux que nous avons utilisé est schématisé sur la figure II-2. Il comporte différentes lignes de gaz ayant chacune :

- une source d'alimentation,
- un ou plusieurs systèmes de purification des gaz,
- et un débitmètre massique régulateur.

Les canalisations sont constituées de tubes en "Téflon" ou en "Pyrex" reliés entre eux par des raccords type "Swagelok" en laiton ou en acier inox selon la corrosivité du gaz employé. Des robinets sans graisse type Rotaflo et des vannes d'arrêt permettent d'isoler les différentes parties de chaque ligne. Selon les concentrations utilisées ou la nature du réactif étudié, des mélanges gazeux préalables de réactifs dilués dans l'hélium sont réalisés dans des

ballons de stockage de 20 litres en "Pyrex" par la méthode des pressions partielles. La précision de ces mélanges dépend de la gamme des pressions partielles mise en jeu. Pour ce faire, nous disposons de plusieurs capteurs de pression capacitifs (BARATRON) ayant une gamme de mesures respectivement comprises entre 0-10 Torr, 0-100 Torr, 0-1000 Torr ou 0-10000 Torr. L'évacuation des lignes est assurée par pompage en utilisant la pompe à palettes reliée au réacteur.

I.1. Nature et pureté des composés utilisés

Outre les divers hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et hydrofluorocarbures (HFC) en C₁ et C₂ faisant l'objet des différentes études cinétiques présentées dans ce mémoire, nous avons utilisé l'hélium comme diluant, le dichlore comme source d'atomes de chlore, le chlorure de vinyle et le bromure de vinyle pour le calibrage chimique in situ des atomes de chlore. Les puretés commerciales ou celles fournies par le fabricant industriel de ces différents composés sont consignées dans le tableau II-1.

I.2. Purification des gaz

En tant que constituant principal des divers écoulements gazeux mis en jeu, l'hélium a subi une purification avant toute utilisation pour éliminer les traces d'eau. Cette élimination a lieu par passage dans un piège rempli de tamis moléculaire 5 A suivi d'un piège à diazote liquide. L'élimination des traces d'eau est impérative pour tout effluent gazeux circulant dans la décharge micro-ondes afin d'éviter la formation de radicaux hydroxyle OH particulièrement réactifs. Par contre, le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, les HCFC et les HFC ont été utilisés sans purification préalable.

I.3. Mesure des débits

Nous avons utilisé deux types de techniques pour mesurer les débits gazeux :

- la méthode (P. V. T. t)
- des débitmètres massiques

Nous allons en rappeler brièvement les principes correspondants.

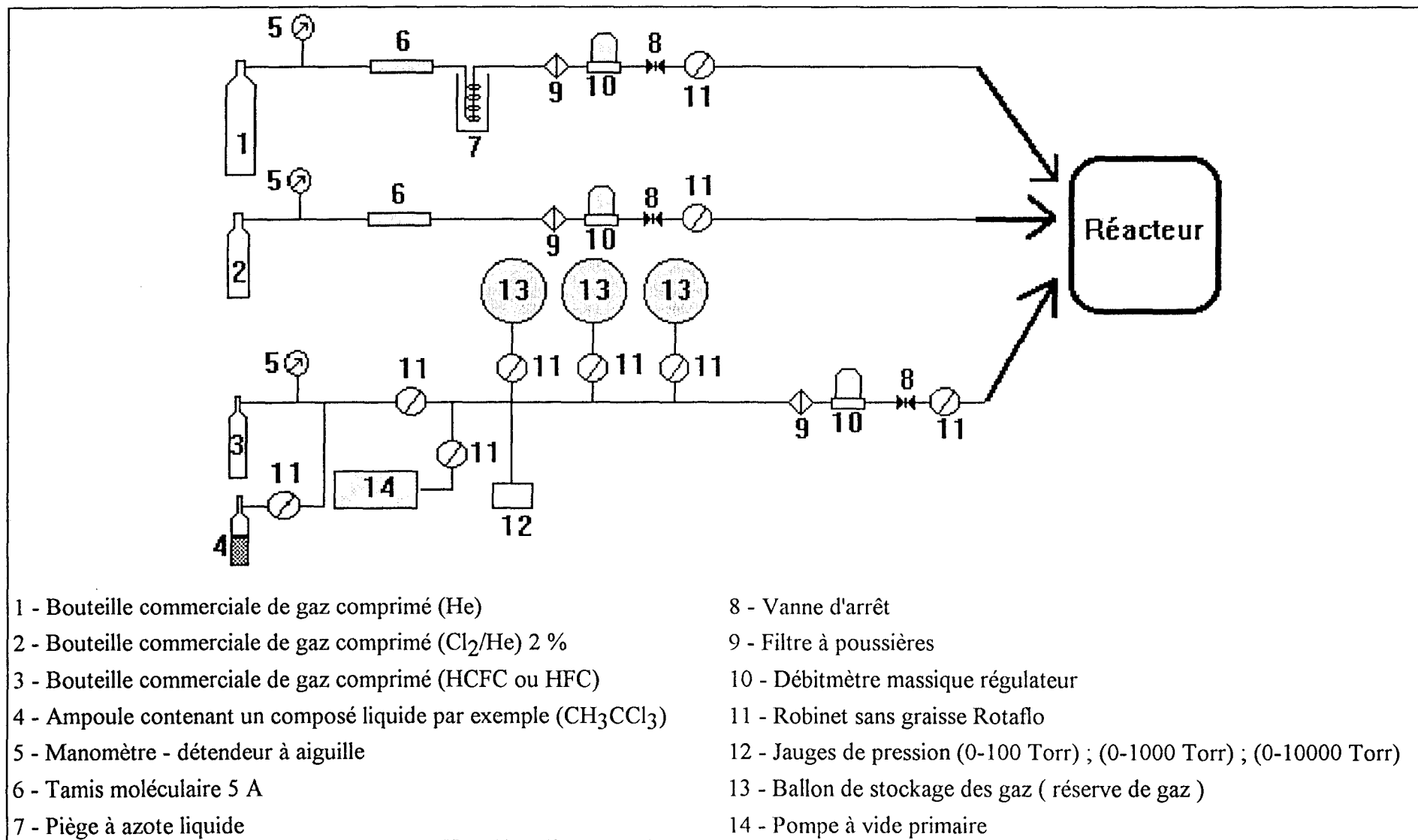


Figure II-2 : Système d'alimentation du réacteur en réactifs gazeux

	He	Mélange Cl ₂ /He 2%	C ₂ H ₃ Br	C ₂ H ₃ Cl	CHCl ₃ R20	CHCl ₂ F R21	CHClF ₂ R22	CH ₃ CCl ₃ 140	CH ₃ CCl ₂ F 141b	CH ₃ CClF ₂ 142b	CH ₂ FCF ₃ 134a
Pureté en (%)	99,95	99,99	99,5	99,99	99,8	>99,9	99,5	99	>99,96	>99,99	>99,7
Fournisseur	Air Liquide	Air Liquide	Aldrich	Matheson	Aldrich	Elf Atochem	Elf Atochem	Aldrich	Solvay	Solvay	Elf Atochem
Utilisation	Diluant	Précurseur de Cl	Calibrage de Cl	Calibrage de C ₂ H ₃ Br	Réactif	Réactif	Réactif	Réactif	Réactif	Réactif	Réactif

Tableau II-1 : Puretés des gaz utilisés

I.3.1. Méthode (P.V.T.t)

Cette méthode dite "Pression - Volume - Température - temps" consiste à mesurer la variation de pression ΔP d'un gaz pendant un intervalle de temps Δt donné soit en remplissant ou vidant un volume connu V de référence [Hebrard et al, 1979].

Le débit volumique Q_x du gaz à mesurer est calculé à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T \quad (\text{II-1})$$

Sachant que le débit volumique Q_x d'un gaz quelconque représente par définition le volume gazeux débité par unité de temps, dans les conditions normales de température et de pression (T_n et P_n) il s'écrit :

$$Q_x = n \cdot \frac{V_m}{t}$$

où n symbolise le nombre de moles d'espèces gazeuses et V_m le volume molaire correspondant aux conditions normales de température et de pression (273 K et 760 Torr).

D'après l'équation (II-1), le volume molaire V_m est tel que :

$$V_m = R \cdot \frac{T_n}{P_n}$$

En remplaçant n et V_m par leur expression tirée des deux équations précédentes, il vient alors :

$$P.V = Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot t \quad (\text{II-2})$$

Pendant un intervalle de temps dt , la variation de pression dP est donc :

$$V \cdot dP = Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad (\text{II-3})$$

En intégrant les deux membres de cette équation

$$\int_P^{P+\Delta P} V \cdot dP = \int_t^{t+\Delta t} Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad (\text{II-4})$$

on obtient en définitive :

$$Q_x = \frac{V}{T} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \frac{T_n}{P_n} \quad (\text{II-5})$$

I.3.2. Débitmètres massiques

Le principe de fonctionnement d'un débitmètre massique type TYLAN est basé sur la perturbation thermique générée par l'écoulement du gaz dont on souhaite mesurer le débit, à travers un tube capillaire métallique chauffé par deux résistances électriques connectées à un pont de Wheatstone. Au cours de l'écoulement du gaz, il y a transfert de chaleur, ce qui engendre un signal dû au déséquilibre thermique du pont. Ce signal est amplifié puis comparé à un signal de consigne fixé par un potentiomètre. La vanne de régulation ajuste alors le débit à la valeur affichée à la consigne.

Les débitmètres massiques utilisés sont étalonnés par le constructeur pour des gaz de référence. Cependant, il est nécessaire de contrôler régulièrement leurs réponses. De plus, si le gaz utilisé n'est pas le gaz de référence prévu par le constructeur, un calibrage du débitmètre est nécessaire bien qu'il soit possible de prévoir théoriquement la modification du facteur de réponse due au changement de gaz. Dans la plupart des cas, nous avons choisi la méthode du débitmètre à bulles pour réaliser ce calibrage.

Par ailleurs, chaque débitmètre massique utilisé est pourvu en amont d'un filtre à poussières pour réduire les risques d'obstruction accidentelle du capillaire.

II. REACTEUR A ECOULEMENT ET A DECHARGE MICRO-ONDES

II.1. Principe de fonctionnement

Le réacteur à écoulement est un tube ouvert dans lequel circulent les réactifs gazeux fortement dilués dans un gaz inerte à des vitesses relativement élevées. Les conditions d'écoulement sont généralement choisies de manière à ce que l'approximation de l'écoulement piston puisse être appliquée. Ce type d'écoulement suppose que la diffusion radiale des espèces réactives soit très élevée et que leur diffusion axiale soit négligeable de façon à pouvoir considérer la concentration de ces espèces uniforme dans une tranche de volume dV . En cinétique élémentaire, les réactifs initiaux sont introduits séparément dans le réacteur. En général, pour l'étude cinétique d'une réaction bimoléculaire du type atome-molécule (fig II-3), le réactif moléculaire est introduit dans le réacteur à l'aide d'un tube injecteur de faible diamètre par rapport à celui du réacteur tubulaire et mobile le long de son axe. Quant aux atomes, ils sont générés par décharge micro-ondes à l'extérieur du réacteur, dans un tube latéral traversant

la cavité micro-ondes et dans lequel circule le précurseur moléculaire approprié fortement dilué dans un gaz inerte (l'hélium dans notre cas).

La réaction est alors initiée par le mélange des réactifs en aval de l'injecteur grâce à la diffusion rapide des gaz à basse pression. La zone de réaction varie par déplacement de l'injecteur central le long de l'axe du réacteur. Elle est définie par la distance de réaction séparant la zone de mélange des réactifs et celle où se fait la détection ou le prélèvement de l'échantillon par le cône d'extraction dans notre cas. Les principales caractéristiques du réacteur à écoulement et à décharge micro-ondes sont rassemblées dans le tableau II-2. A titre comparatif, nous indiquons également dans ce tableau les caractéristiques du réacteur semi-statique (cellule de photolyse) que le Laboratoire a également mis en oeuvre. L'intérêt de ce type de réacteur, associé à un mode de génération des espèces radicalaires par photolyse-laser, est d'une part d'élargir le domaine des pressions exploitable pour les études cinétiques d'intérêt atmosphérique par rapport à celui accessible dans un réacteur à écoulement et d'autre part, de disposer d'un mode de génération in situ de radicaux polyatomiques avec une résolution temporelle bien définie.

II. 2. Propriétés de l'écoulement gazeux

De nombreux auteurs [*Kaufman, 1961 ; Walker, 1961 ; Poirier et Carr, 1971 ; Ogren, 1975 ; Lédé et Villiermaux, 1977*] ont étudié les lois physiques qui régissent l'écoulement des gaz dans un tube cylindrique. Si l'on souhaite mieux comprendre ces phénomènes, il est peut être utile de rappeler les principales caractéristiques de ces écoulements de façon à définir le type d'écoulement mis en jeu dans notre système.

Les propriétés des écoulements gazeux sont en général définies par deux nombres sans dimension :

- nombre de Knudsen
- nombre de Reynolds

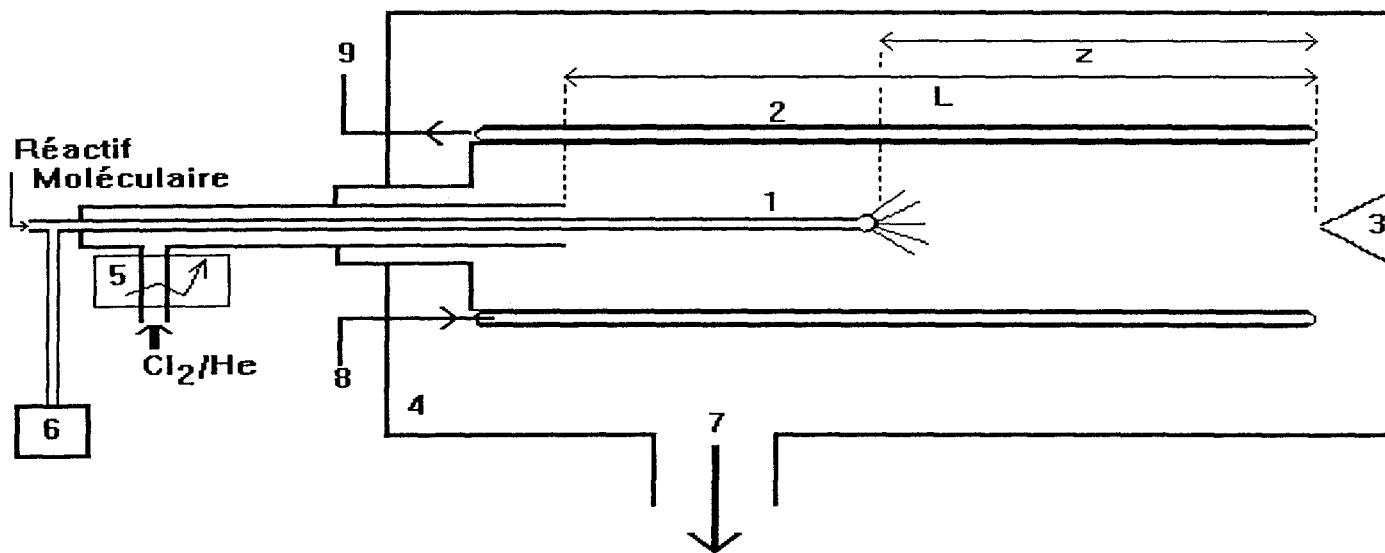
II.2.1. Nombre de Knudsen

Le nombre de Knudsen est un nombre sans dimension défini par la relation suivante :

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{2 \cdot r_0} \quad (\text{II-6})$$

où

r_0 représente le rayon du tube et λ le libre parcours moyen de l'espèce en écoulement exprimé dans les mêmes unités.



- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1 - Injecteur mobile central | 6 - Jauge de pression (0 - 10 Torr) |
| 2 - Réacteur à double paroi thermostaté | 7 - Pompage |
| 3 - Cône d'extraction | 8 - Entrée d'huile |
| 4 - Enceinte métallique | 9 - Sortie d'huile |
| 5 - Décharge micro-ondes | |

Figure II-3 : Schéma du réacteur à écoulement équipé d'un simple injecteur

	réacteur à écoulement	réacteur quasi-statique
pression	0,5 à 10 Torr	5 Torr à 760 Torr
température	200 à 1000 K	200 à 1000 K
vitesse d'écoulement	0,5 à 30 m.s ⁻¹	0 à 50 cm.s ⁻¹
réaction aux parois	possible	aucune
méthode de production de radicaux	continue (décharge micro-ondes, photolyse, thermolyse)	impulsionnelle (photolyse)
types de détecteur	indifférent (régime stationnaire)	rapides ($\tau < 1\text{ms}$)
gamme de constantes de vitesse	10 ⁻¹¹ à 10 ⁻¹⁶ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹⁸ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹

Tableau II-2 : Comparaison entre le réacteur à écoulement et le réacteur quasi-statique

Dans l'hypothèse des sphères rigides, le libre parcours moyen λ d'une espèce quelconque peut être estimé à partir de l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot P} \quad (\text{II-7})$$

avec

k_B : constante de Boltzman

T : température en Kelvin

σ : diamètre efficace de collision de l'espèce

P : pression totale du gaz en écoulement.

Appliquée à l'hélium ($\sigma_{\text{He}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ m) et sachant que k_B est égal à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, le libre parcours moyen λ d'un atome d'hélium à température ambiante peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$\lambda = \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{P} \text{ (m)} \quad (\text{II-8})$$

Si Kn est inférieur à 10^{-2} , cas où le libre parcours moyen λ des molécules qui constituent l'écoulement est très petit devant la dimension transversale représentative du tube, alors :

l'écoulement est visqueux

-Si Kn est supérieur à 1, le gaz se trouve dans un état raréfié et

l'écoulement est moléculaire

Un régime transitoire d'écoulement est observé entre les deux valeurs limites (10^{-2} et 1) du nombre de Knudsen [*Ouziaux et Perrier, 1982*].

Dans nos conditions expérimentales, le domaine exploitable des pressions étant compris entre 133 et 1333 Pa (soit 1 - 10 Torr) et le rayon du réacteur utilisé étant égal à 1,2 cm, les valeurs limites de λ et de Kn sont telles que :

$$10^{-5} < \lambda < 10^{-4} \quad (\text{m})$$

et

$$4.10^{-4} < K_n < 4.10^{-3}$$

Ce calcul montre que l'écoulement des gaz est **visqueux** dans les conditions de fonctionnement du réacteur.

II.2.2. Nombre de Reynolds

Deux régimes principaux caractérisent l'écoulement d'un fluide quelconque dans un tube :

-le régime laminaire

-le régime turbulent

Ces deux régimes sont définis par le nombre sans dimension R_e :

$$R_e = \frac{2 \cdot \bar{u} \cdot r_0 \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{II-9})$$

avec

\bar{u} : vitesse moyenne de l'écoulement ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

r_0 : rayon du tube (cm)

ρ : masse volumique du fluide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

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

L'écoulement est dit laminaire quand R_e est inférieur à une valeur critique du nombre de Reynolds $R_c \approx 2000$. Ce type d'écoulement se caractérise par une diffusion très lente : c'est celle qui est due à l'agitation moléculaire et les vecteurs vitesse sont parallèles.

L'écoulement est dit turbulent lorsque R_e est supérieur à R_c . Ce type d'écoulement se caractérise par une diffusion rapide conduisant à un mouvement désordonné des molécules.

Dans notre cas, le tube a un rayon égal à 1,2 cm et la vitesse moyenne du gaz en écoulement est de l'ordre de $500 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Si on calcule R_e à 298K pour un écoulement d'hélium, on trouve que le nombre de Reynolds R_e est égal à 1,45 sachant que $\rho_{\text{He}} = 2,35 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $\mu_{\text{He}} = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On constate donc que dans nos conditions opératoires l'écoulement gazeux réalisé dans le réacteur est toujours **laminaire**.

II.2.3. Profil radial de vitesse et loi de Poiseuille

Dans un écoulement laminaire, deux aspects doivent être pris en compte

- la distribution radiale des vitesses,
- et la distribution axiale des vitesses due au gradient de pression le long du réacteur.

a) Distribution radiale des vitesses

D'après la loi de Poiseuille, la vitesse d'écoulement laminaire u des gaz dans un tube cylindrique présente un profil radial parabolique défini par l'expression suivante :

$$u(r) = 2u_{\text{moy}} \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad (\text{II-10})$$

Cette distribution de vitesse est représentée sur la figure II-4. La vitesse est maximale au centre ($r=0$) et nulle à la paroi.

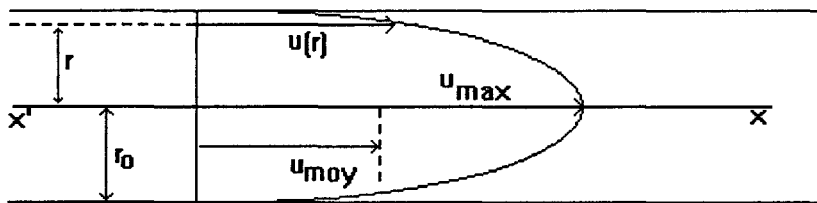


Figure II-4 : Profil radial de la vitesse d'écoulement en régime laminaire d'après [Brun et al, 1960]

Par ailleurs, il est établi que la distribution radiale des vitesses n'apparaît qu'à partir d'une distance l . Cette distance peut être estimée par la formule de Langhaar [Langhaar, 1942] reliant l aux valeurs du rayon r_0 du tube et au nombre de Reynolds Re de l'écoulement utilisé :

$$l = 0,115 \cdot r_0 \cdot Re \quad (\text{II-11})$$

Dans les conditions envisagées précédemment, nous trouvons que cette distance est égale à 0,27 cm. Comparée à la longueur de notre réacteur ($L=60$ cm), cette distance s'avère négligeable.

Un autre aspect concernant les propriétés physiques du flux gazeux est son homogénéité. En effet, l'obtention d'un mélange homogène entre le réactif moléculaire introduit par l'injecteur central et le flux gazeux contenant l'espèce labile fortement diluée dans l'hélium dépend des propriétés de diffusion relatives des différentes espèces mises en jeu. Taylor [Taylor, 1953] propose une formule permettant d'estimer le temps nécessaire pour obtenir par diffusion radiale un mélange homogène à 95 % :

$$t_{\text{mél}} = \frac{(r_0)^2}{5 \cdot D_{i,j}} \quad (\text{II-12})$$

où $D_{i,j}$ représente le coefficient de diffusion de l'espèce moléculaire i dans un gaz diluant j (voir annexe III).

Dans notre cas, si l'on applique cette relation au cas du HCFC-22 (CHClF_2) pour lequel le coefficient de diffusion dans l'hélium égal à $100 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 298 K, on trouve que le temps de mélange de ce composé dans l'hélium est voisin de 3 millisecondes. Ce temps demeure faible par rapport au temps de réaction généralement mis en oeuvre dans nos études cinétiques (100 ms).

b) Gradient de pression le long du réacteur

En régime laminaire, le gradient de pression le long du tube cylindrique est donné par la loi de Poiseuille. Exprimé dans le système d'unité C.G.S il s'écrit :

$$\frac{\Delta P}{L} = - 8 \cdot \mu \cdot \frac{u}{(r_0)^2} \quad (\text{II-13})$$

D'après cette expression, on constate que le gradient de pression est proportionnel à la vitesse linéaire de l'écoulement gazeux, à la viscosité du gaz et inversement proportionnel au carré du rayon du tube.

Si l'on souhaite exprimer cette relation avec les unités usuelles, par exemple en Torr/cm, l'équation (II-13) devient :

$$\frac{\Delta P}{L} = -5,9 \cdot 10^{-3} \cdot \mu \cdot \frac{u}{(r_0)^2} \quad (\text{II-14})$$

Appliquée au cas d'un écoulement d'hélium à 300K dans un tube de rayon égal à 1,2 cm, cette relation (II-14) peut se mettre sous la forme réduite suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = -0,83 \cdot 10^{-6} \cdot u \quad (\text{II-15})$$

On peut mesurer directement ce gradient de pression en déplaçant le long de l'axe du réacteur l'injecteur central, cet injecteur étant relié à une jauge de pression capacitive.

II.2.4. Approximation de l'écoulement piston

Il est bien établi que dans un écoulement laminaire visqueux le profil de vitesse est parabolique ce qui engendre un gradient radial de concentration des espèces constituant cet écoulement. L'obtention d'un profil plat de concentration nécessite une diffusion radiale rapide des espèces réactives et une diffusion longitudinale faible.

Le critère pour que le gradient radial de concentration soit négligeable et que l'écoulement puisse alors être assimilé à un écoulement piston s'écrit [Zagogianni, 1987]:

$$\frac{k \cdot r_0^2}{D_{i,j}} < 2 \quad (\text{II-16})$$

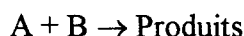
où k représente la constante du pseudo-premier ordre non corrigée.

Dans nos conditions expérimentales, le critère d'application de l'approximation de l'écoulement piston est satisfait.

II.3. Méthodes de mesure et de calcul

II.3.1. Principe de mesure d'une constante de vitesse [Sawerysyn et al, 1987]

Examinons le cas d'une réaction bimoléculaire de type :



où A est une espèce labile et B une espèce moléculaire.

En général, on opère avec une concentration initiale $[B]_0$ de l'espèce moléculaire largement excédentaire devant la concentration initiale $[A]_0$ de l'espèce labile. Dans ces conditions, la variation de la concentration de l'espèce B peut être négligée devant sa valeur initiale $[B]_0$ pour tout avancement de la réaction et la concentration courante $[B]$

assimilée à $[B]_0$. Il y a donc dégénérescence d'ordre par rapport à B et l'expression de la vitesse de réaction bimoléculaire se simplifie :

$$r = k \cdot [A] \cdot [B] \approx k_{\text{obs}} \cdot [A] \quad (\text{II-17})$$

avec

$$k_{\text{obs}} = k \cdot [B]_0 \quad (\text{II-18})$$

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

Dans le cas d'un réacteur tubulaire isotherme à écoulement piston idéal et permanent, la vitesse de la réaction s'exprime par la relation suivante :

$$r = -\frac{dF_A}{dV} \quad (\text{II-19})$$

F_A représente le débit molaire de l'espèce minoritaire A, et V le volume réactionnel mis en jeu. Par ailleurs, on sait que :

$$F_A = Q \cdot [A] \quad (\text{II-20})$$

où Q désigne le débit volumique total de l'écoulement gazeux.

En remplaçant F_A par le produit $Q \cdot [A]$ dans l'expression (II-19) on aboutit à :

$$r = -Q \cdot \frac{d[A]}{dV} - [A] \cdot \frac{dQ}{dV} = k_{\text{obs}} \cdot [A] \quad (\text{II-21})$$

Or, par définition, le temps de séjour vrai dans un réacteur à écoulement piston s'écrit :

$$dt = \frac{dV}{Q} \quad (\text{II-22})$$

d'où il vient :

$$-\frac{d[A]}{dt} - [A] \cdot \frac{dQ}{dV} = k_{\text{obs}} \cdot [A] \quad (\text{II-23})$$

D'après cette expression, la vitesse de la réaction est composée de deux termes : un terme représentant la variation instantanée de la concentration de A et un second terme corrigeant le premier, dû à la variation du débit volumique total en fonction du volume réactionnel utilisé.

L'équation (II-23) peut être examinée de deux façons différentes selon la valeur du gradient de pression le long du réacteur.

a) Cas d'une chute de pression très faible.

Il est bien établi que si la chute de pression le long du réacteur est très faible, le terme correctif est négligeable, et par conséquent l'équation (II-23) devient plus simplement :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot [A] \quad (\text{II-24})$$

Par intégration on a :

$$\ln[A] = -k_{\text{obs}} \cdot t + \ln[A]_0 \quad (\text{II-25})$$

En portant $\ln[A]$ en fonction du temps de séjour réel t , on obtient une droite de pente négative égale à $-k_{\text{obs}}$. La valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k est déduite de l'équation (II-18) connaissant $[B]_0$.

La variation du débit volumique total Q dûe au changement de stoechiométrie peut être considérée négligeable (faible avancement de la réaction ou forte dilution des réactifs), alors la valeur Q est assimilable à sa valeur initiale Q_0 . Par conséquent, on peut écrire :

$$t = \iiint \frac{dV}{Q} = \frac{V}{Q_0} = \frac{\pi \cdot (r_0)^2 \cdot z}{Q_0} \quad (\text{II-26})$$

Or, sachant que :

$$P \cdot Q_0 = F \cdot R \cdot T = c^{\text{ste}} \quad (\text{II-27})$$

F symbolisant le débit molaire total, il vient

$$k_{\text{obs}} = \frac{R \cdot T \cdot F}{\pi \cdot (r_0)^2 \cdot z \cdot P} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (\text{II-28})$$

b) Cas d'une chute de pression non négligeable

Dans ce cas, l'équation (II-21) doit être examinée dans son intégralité. D'après la loi de Poiseuille, la chute de pression peut également s'écrire d'après [Lafage, 1985] :

$$P_0 - P = P_0 - \sqrt{P_0^2 - \frac{16. u. \mu. z. P_0}{(r_0)^2}} \quad (\text{II-29})$$

avec

P_0 désigne la pression à l'entrée du réacteur

$$\frac{P}{P_0} = \sqrt{1 - \frac{16. u. \mu. z}{P_0 \cdot (r_0)^2}} \quad (\text{II-30})$$

En introduisant la variable y telle que :

$$y = \frac{P}{P_0} = \sqrt{1 - b. z} \quad (\text{II-31})$$

b étant égale à $\frac{16. u. \mu}{P_0 \cdot (r_0)^2}$

En intégrant l'équation (II-21) et après avoir remplacé P/P_0 par y [Mulcahy, 1973], on aboutit finalement à une expression de la constante de vitesse corrigée :

$$k_{\text{corr}} = \frac{2. R. T. F}{\pi \cdot (r_0)^2 \cdot z \cdot P_0} \cdot \frac{1 - y^2}{1 - y^4} \cdot \ln \frac{y[A]_0}{[A]} \quad (\text{II-32})$$

Le rapport des expressions (II-32) et (II-28) permet d'estimer l'erreur commise en négligeant la variation du débit volumique total le long du réacteur associée à la chute de pression

$$\frac{k_{\text{corr}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{(1 - y^2) \cdot (1 + y)}{(1 - y^4)} \cdot \left(1 + \frac{\ln y}{\ln \frac{[A]_0}{[A]}} \right) \quad (\text{II-33})$$

II.3.2. Calcul de la concentration des espèces initiales

Dans un réacteur à écoulement, la concentration des espèces initiales est calculée à partir de leur fraction molaire et de la concentration totale à la pression moyenne \bar{P} régnant dans le réacteur.

Par définition de la fraction molaire appliquée à une espèce C_j obéissant à la loi des gaz parfaits, on a :

$$x_j = \frac{P_j}{\sum P_j} = \frac{Q_j}{\sum Q_j} \quad (\text{II-34})$$

De même, sa concentration s'écrit :

$$[C_j] = \frac{P_j}{RT} \quad (\text{II-35})$$

La pression partielle P_j peut s'exprimer en fonction de la fraction molaire de C_j et de la pression totale P :

$$P_j = x_j \cdot P$$

Dans un réacteur à écoulement, la fraction x_j peut être calculée à partir du débit volumique de l'espèce considérée et du débit volumique Q total :

$$[C_j] = \frac{Q_j}{\sum Q_j} \frac{P}{RT} = \frac{Q_j}{Q} \frac{P}{RT} \quad (\text{II-36})$$

En général, comme il existe une légère chute de pression, la pression régnant dans le réacteur est assimilée à sa valeur moyenne \bar{P} telle que

$$\bar{P} = \frac{P + P_0}{2}$$

En exprimant la constante des gaz parfaits R en $\text{cm}^3 \text{Torr} \cdot \text{molécule}^{-1} \text{K}^{-1}$, la pression moyenne \bar{P} en Torr, la température T en Kelvin et la concentration $[C_j]$ en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$, il vient :

$$\left[C_j \right] = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{Q_j}{Q} \times \frac{\bar{P}}{T} \quad (\text{II-37})$$

II.3.3. Calcul de la vitesse linéaire de l'écoulement

Par définition, la vitesse linéaire de l'écoulement gazeux s'écrit :

$$u = \frac{Q}{S} \quad (\text{II-38})$$

où S désigne la section droite du réacteur.

Si Q_0 est le débit total initial rapporté à la pression et la température de référence ($P_n = 760$ Torr, $T_n = 273$ K) on a :

$$Q = Q_0 \cdot \frac{P_n}{P} \cdot \frac{T}{T_n} \quad (\text{II-39})$$

soit :

$$u = Q_0 \cdot \frac{P_n}{P} \cdot \frac{T}{T_n} \cdot \frac{1}{S} \quad (\text{II-40})$$

II.3.4. Calcul du temps de séjour vrai

Théoriquement le temps de séjour vrai dans un réacteur tubulaire à écoulement piston est exprimé par l'équation suivante :

$$t = \iiint \frac{dV}{Q} = \int_0^L \frac{dz}{u} \quad (\text{II-41})$$

Dans le cas où le débit volumique Q est assimilable à sa valeur initiale Q_0 (forte dilution ou très faible avancement de réaction) on a :

$$P \cdot Q = F \cdot R \cdot T = P_0 \cdot Q_0 \quad (\text{II-42})$$

soit en divisant par la section droite du tube :

$$P \cdot u = \frac{F}{\pi \cdot r_0^2} \cdot R \cdot T = P_0 \cdot u_0 \quad (\text{II-43})$$

P_0 et u_0 représentent respectivement la pression et la vitesse à l'entrée du réacteur. D'après (II-43) on aboutit à :

$$u = \frac{P_0 \cdot u_0}{P} \quad (\text{II-44})$$

Dans l'hypothèse (utilisée expérimentalement) où l'on admet une variation linéaire de la pression en fonction de z , on peut écrire :

$$P = P_0 + \frac{\Delta P}{\Delta z} \cdot (L - z) \quad (\text{II-45})$$

avec
$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \text{cste}$$

d'où il vient :

$$u = \frac{P_0 \cdot u_0}{P_0 + \left(\frac{\Delta P}{\Delta z}\right) \cdot (L - z)} \quad (\text{II-46})$$

En remplaçant u dans l'expression (II-41) on obtient :

$$t = \frac{1}{P_0 \cdot u_0} \int_0^L \left[P_0 + \left(\frac{\Delta P}{\Delta z}\right) (L - z) \right] dz \quad (\text{II-47})$$

En intégrant l'équation (II-47) il vient [Sawerysyn] :

$$t = \frac{1}{u_0} \cdot \left[1 + \frac{L}{P_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{2L} \right) \cdot \left(\frac{\Delta P}{\Delta z} \right) \right] \quad (\text{II-48})$$

II.4. Caractéristiques du réacteur

Le réacteur utilisé est un tube cylindrique en "Pyrex" à double paroi de longueur 60 cm et de diamètre intérieur égal à 2,4 cm. Un thermostat HAAKE à circulation d'huile de silicone permet de thermostatier les gaz et de varier leur température de l'ambiante à 450 K environ. L'injecteur central mobile est équipé d'un thermocouple "chromel-alumel" fixé sur son extrémité pour mesurer la température des gaz. Les espèces labiles sont introduites en amont du réacteur dans un tube en "Pyrex" à décharge perpendiculaire à l'axe du réacteur.

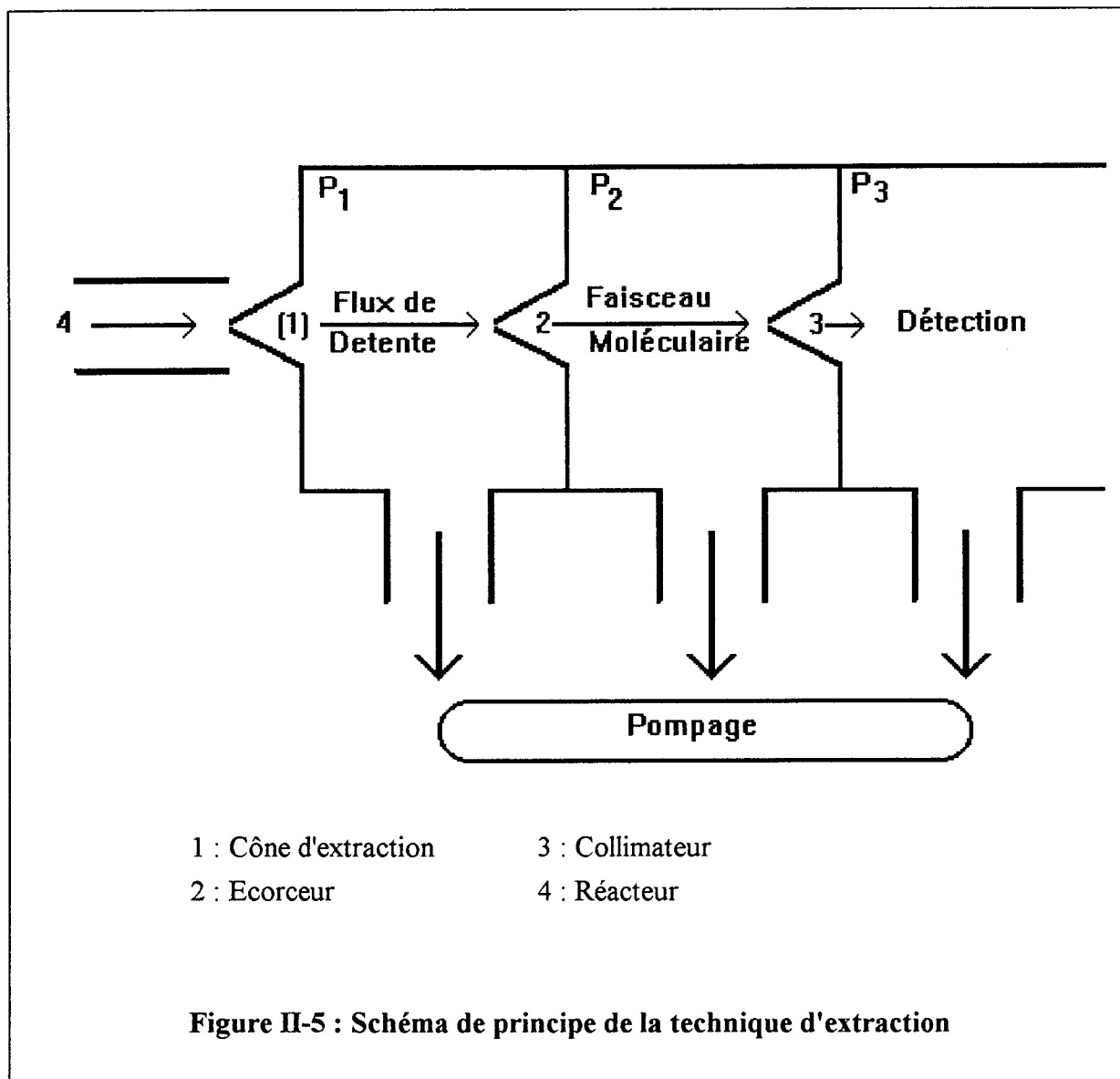
La cavité résonnante, traversée par le tube à décharge est alimentée par un générateur micro-ondes de fréquence 2450 Mhz ayant une puissance maximale de 200 watts. Il est refroidi par un flux d'air comprimé provenant du réseau du Laboratoire. Toutes les surfaces exposées aux espèces radicalaires sont recouvertes d'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Le dispositif expérimental correspondant est schématisé sur la figure II-3.

III. TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR FAISCEAU MOLECULAIRE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE

III.1. Principe de la technique de prélèvement [*Sawerysyn, 1976 . Lafage, 1985*]

L'utilisation de la spectrométrie de masse comme technique de détection nécessite l'emploi d'une technique de prélèvement particulière pour analyser en continu le système réactionnel étudié. En effet, pour que l'échantillon prélevé demeure représentatif du milieu réactionnel étudié, la méthode de prélèvement utilisée ne doit ni perturber ce milieu, ni modifier l'échantillon au cours de son prélèvement et de son transfert ; cela suppose un gel rapide de toutes les réactions avant l'extraction . L'absence de collisions entre les espèces constituant l'échantillon ne peut s'obtenir en toute rigueur qu'en régime moléculaire, dans des conditions où le libre parcours moyen de chaque espèce est supérieur à la plus petite dimension du système extracteur, c'est à dire supérieur au diamètre de l'orifice traversé, soit pour un nombre de Knudsen $Kn \gg 1$. On prend en général $Kn > 10$ pour un régime moléculaire bien établi.

La transition entre le régime visqueux et le régime moléculaire peut s'obtenir soit directement par effusion du gaz à travers un orifice très étroit, soit par l'intermédiaire d'une détente libre supersonique [*Kantrowitz et Crey, 1951*]. Ce dernier mode de production offre l'avantage de réduire l'effet des couches limites qui stagnent près de la paroi du cône extracteur. Il constitue un excellent moyen d'introduction des espèces dans un spectromètre de masse (fig II-5).



III.2.Caractéristiques

Le système de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse (fig II-6) est constitué de trois enceintes en acier inoxydable dans lesquelles règne un vide poussé. Ce vide est assuré par des pompes dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-3. Le prélèvement des espèces gazeuses s'effectue en continu par détente libre supersonique à travers l'orifice étroit d'un cône d'extraction en quartz dont le diamètre égal à 0,4 mm, situé juste à la sortie du réacteur selon son axe. Un second cône en acier inoxydable, appelé écorceur ayant un orifice de 1 mm de diamètre est placé à une distance de 10 mm du cône d'extraction. Le rôle majeur de l'écorceur est d'une part d'extraire la partie centrale du jet libre en éliminant toutes les espèces périphériques qui auraient éventuellement réagi sur les lèvres internes de l'orifice du cône d'extraction et d'autre part, de

créer en son aval le faisceau moléculaire. Le faisceau moléculaire ainsi obtenu est modulé par deux fines lames vibrant à la fréquence de 110 Hz. Cette modulation, associée à une détection synchrone du signal étudié permet de discriminer les signaux des espèces appartenant au faisceau moléculaire des contributions provenant du gaz résiduel (signal continu). Le faisceau moléculaire modulé obtenu est ensuite collimaté par un troisième cône en acier inox dont l'orifice a 4 mm de diamètre. Son rôle est de réduire à nouveau la contamination du faisceau moléculaire par les molécules résiduelles.

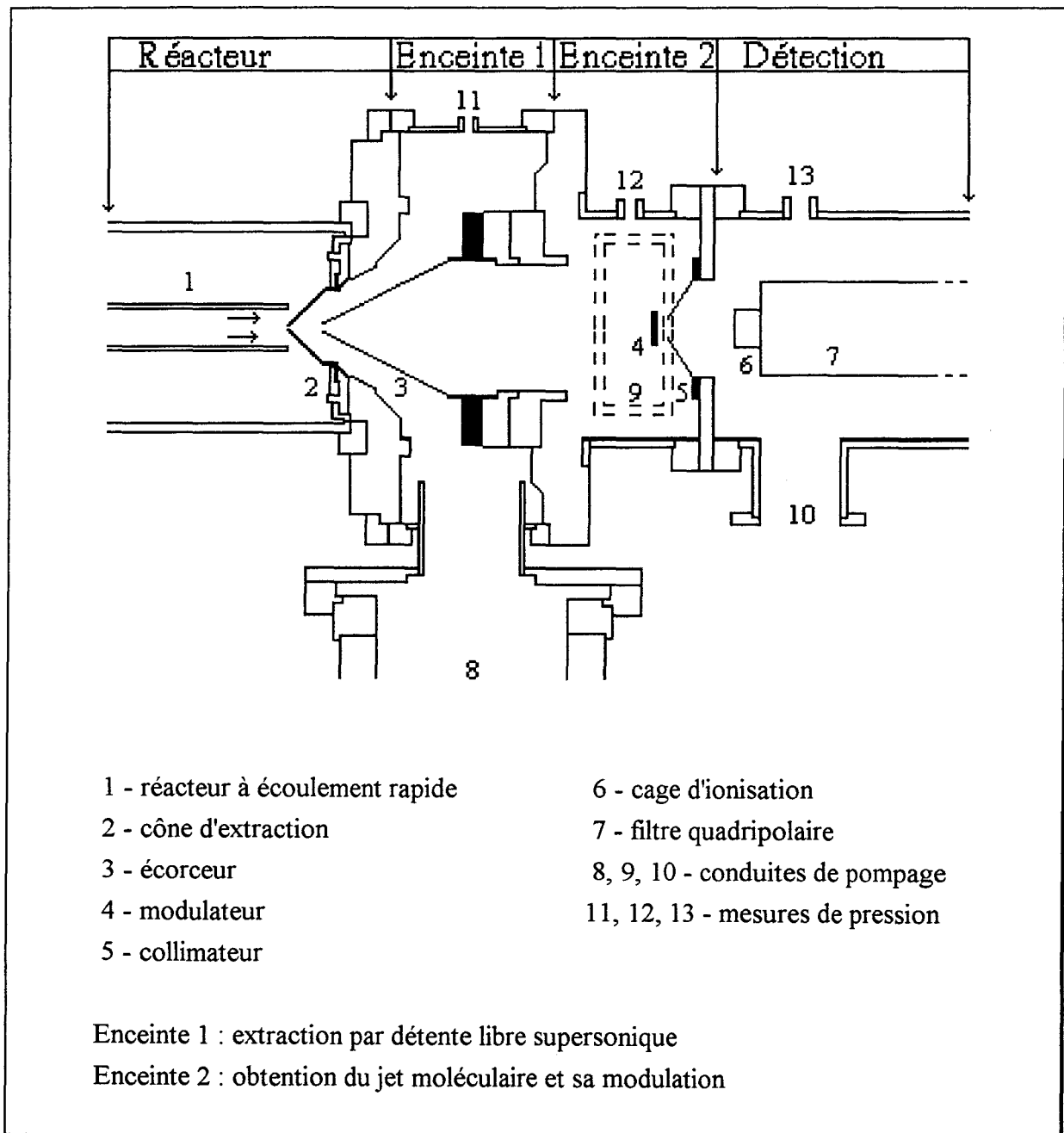


Figure II-6 : Technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse

Enceintes	pompes rotatives	Pompes à diffusion d'huile
Chambre d'extraction	25 m ³ /h à 1013 mbar vide limite < 10 ⁻⁴ mbar	1300 l/s à 10 ⁻³ mbar (H ₂) vide limite < 3.10 ⁻⁸ mbar
Chambre de collimation et de modulation	30 m ³ /h à 1013 mbar vide limite < 10 ⁻⁴ mbar	2x200 l/s à 10 ⁻³ mbar (H ₂) vide limite < 3.10 ⁻⁸ mbar

TABLEAU.II-3 : Caractéristiques des différents groupes de pompage

III.3.Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est un analyseur quadripolaire de marque RIBER modèle SQ 156 équipé d'un multiplicateur d'électrons à 21 dynodes. Le signal modulé obtenu est amplifié par un multiplicateur d'électrons puis traité par un détecteur de phase.

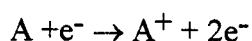
III.3.1. Description du spectromètre de masse

III.3.1.1. Chambre d'ionisation

Elle comporte les éléments suivants:

- deux filaments d'émission,
- la cage d'ionisation proprement dite,
- une plaque d'extraction des électrons,
- trois lentilles électrostatiques servant à extraire et à focaliser les ions formés, puis à les introduire dans la chambre de filtrage quadripolaire.

Dans cette chambre d'ionisation, le faisceau moléculaire est bombardé par un faisceau d'électrons obtenu par l'émission thermo-électronique de l'un des filaments. Les molécules soumises au bombardement électronique sont en partie transformées en ions positifs selon le processus suivant :



Les ions positifs subissent ensuite un affinement de leur focalisation à l'aide d'un jeu de lentilles électrostatiques permettant de les extraire de la cage d'ionisation où ils sont créés puis de les focaliser à l'entrée du filtre quadripolaire dans de bonnes conditions de vitesse et de positionnement.

III.3.1.2. L'analyseur quadripolaire

Il est constitué par un assemblage de quatre électrodes sous forme de barres cylindriques parallèles en molybdène pur, fixées sur des isolateurs en alumine. L'ensemble est enfermé dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable. Dans le modèle SQ 156, les barres ont une longueur de 250 mm et un diamètre de 15,6 mm. Le rayon d'ouverture vaut 6,7 mm.

Le principe de fonctionnement d'un filtre quadripolaire consiste à appliquer aux quatre barres des potentiels électriques variables en fonction du temps tels que le champ ainsi créé ne laisse passer à travers le filtre que les ions ayant un rapport masse/charge (m/e) donné. On applique à deux barres adjacentes un potentiel égal en valeur absolue mais de signe opposé de la forme :

$$\phi_0 = U_0 + V_0 \cos \omega t \quad (\text{II-49})$$

où U_0 est l'amplitude de la tension continue appliquée, V_0 celle de la tension sinusoïdale à haute fréquence et ω la pulsation correspondante.

Le mouvement de l'ion à l'intérieur du filtre quadripolaire est régi par un ensemble d'équations différentielles du second ordre (les équations de MATHIEU) [*Constantin et Schnell, 1986*]. D'après ces équations, pour un rapport donné entre l'amplitude des tensions continue et alternative (U_0/V_0), seuls les ions de rapport m/e correspondant à des solutions stables sont animés d'un mouvement oscillatoire d'amplitude limitée leur permettant de se propager le long de l'axe du filtre et d'être détectés en sortie.

Les autres ions, correspondant à des solutions instables subissent des oscillations d'amplitude exponentiellement croissante. Ils s'écartent donc de plus en plus de l'axe du filtre et se neutralisent au contact des électrodes.

La résolution du filtre quadripolaire dépend du rapport U_0/V_0 . Si ce rapport augmente, la résolution augmente aussi. En outre, si on maintient ce rapport constant et en faisant varier les deux amplitudes U_0 et V_0 de 0 à leur valeur maximale, les ions sont transmis dans l'ordre croissant du rapport m/e avec une meilleure résolution.

III.3.1.3. Détecteur

Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons à 21 dynodes en cuivre - béryllium permettant un gain de l'ordre de 10^6 qui dépend de la tension appliquée à ses bornes. Cette tension est comprise entre -1 et -3 kV. Les ions ayant traversé le filtre quadripolaire arrivent sur la première dynode du multiplicateur d'électrons avec une énergie suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons. Le courant électronique ainsi obtenu est alors amplifié à chaque dynode, puis capté à l'anode pour donner un courant total proportionnel au nombre d'ions incidents. Le spectre de masse est visualisé sur l'écran d'un oscilloscope afin d'affiner les différents réglages.

III.3.2. Traitement du signal

Le signal à la sortie du multiplicateur d'électrons est amplifié à l'aide d'un préamplificateur MOS. Ce préamplificateur est un électromètre programmable de type EP11 MOS possédant sept décades d'amplification. Le signal amplifié est ensuite traité par un amplificateur et détecteur de phase "EGG" modèle 5205 délivrant des signaux dans l'intervalle $1\mu\text{V} - 5\text{V}$ (fig II-7). Le principe de fonctionnement de cet amplificateur est schématisé sur la figure II-8. Le signal brut d'entrée est d'abord amplifié puis filtré avant d'être appliqué au détecteur de phase. Le canal de référence est un déclencheur qui génère un signal carré, en phase avec le signal de référence généré par le modulateur. Il est ensuite suivi par un déphaseur qui compense les déphasages existants entre le signal et la référence. Le détecteur de phase suivi d'un filtre passe bas, donne un courant continu proportionnel à la valeur efficace du courant alternatif. La figure II-9 donne trois exemples de fonctionnement du détecteur :

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

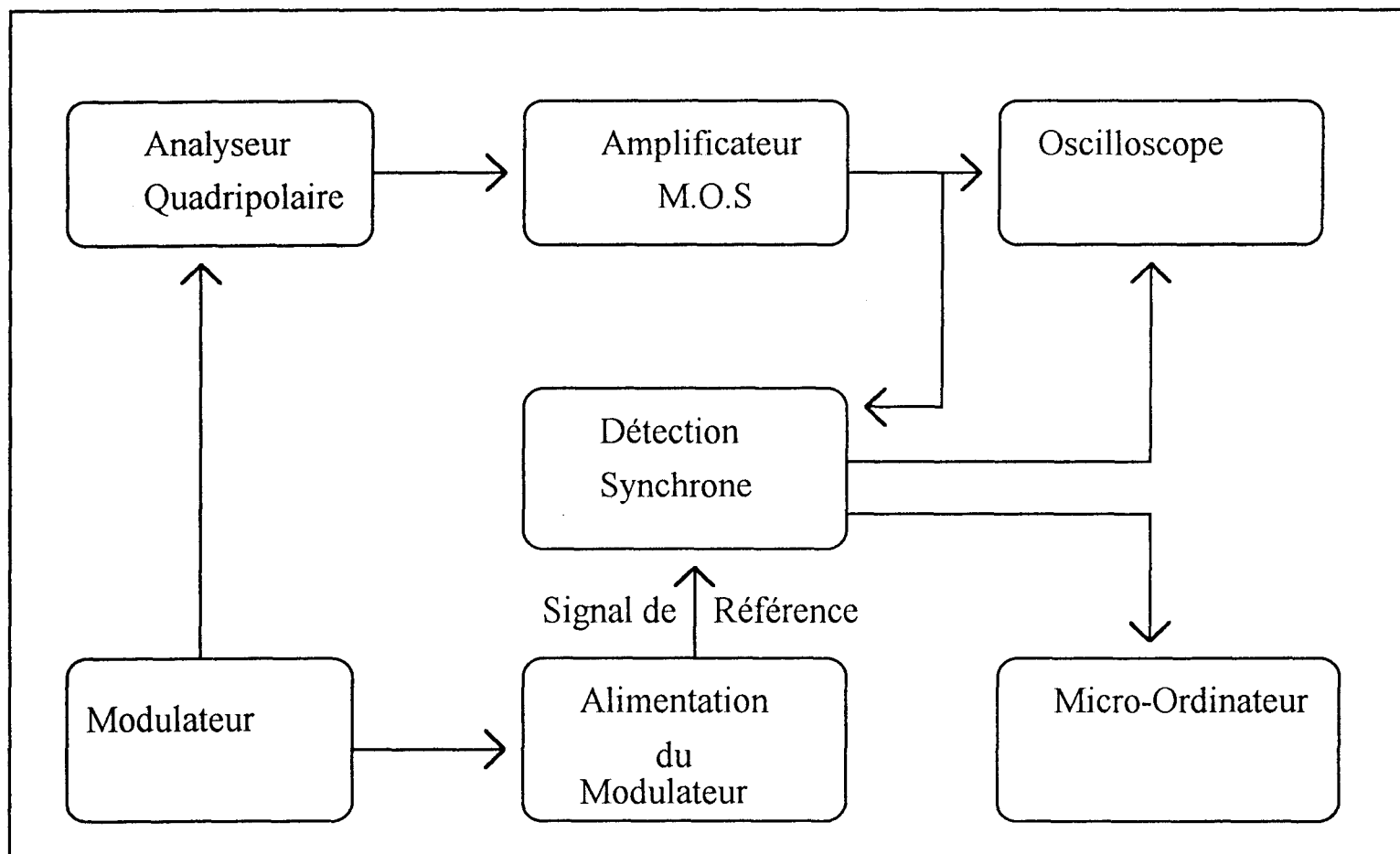


Figure II-7 : Schéma de principe de la chaîne de détection synchrone

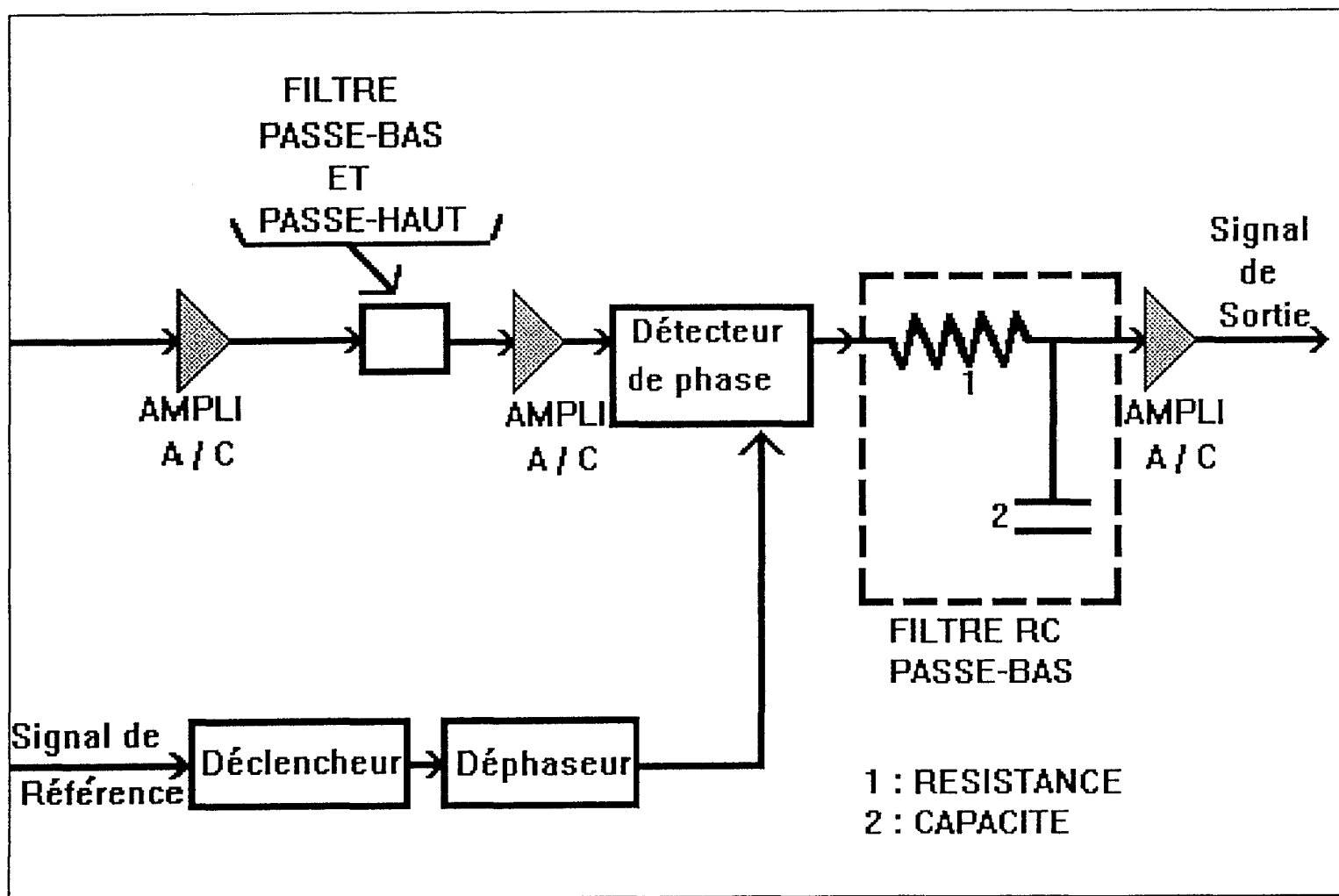
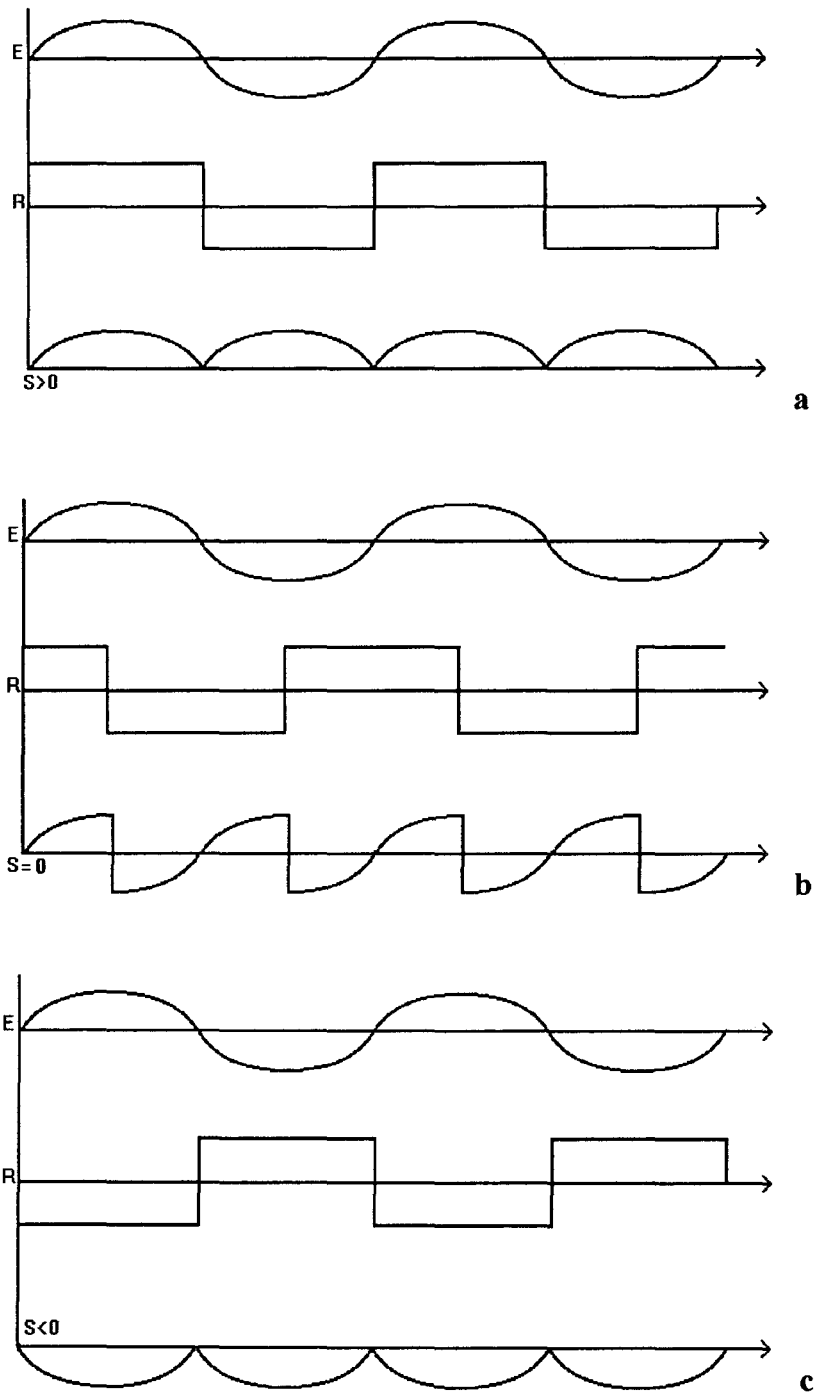


Figure II-8 : Schéma de principe du détecteur synchrone utilisé



a) Signaux d'entrée et de référence en phase
 b) Signaux d'entrée et de référence en déphasage de 90 degrés
 c) Signaux d'entrée et de référence en opposition de phase
 (E : Signal d'entrée - R : Signal de référence - S : Signal de sortie)

Figure II-9 : Exemple de fonctionnement du détecteur de phase

IV. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES

IV.1 Interface

Une carte d'interfaçage PC < > 488 de CAPITAL EQUIPEMENT Corporation est installée sur un micro ordinateur PC IBM ; elle vérifie complètement le standard IEEE 488. Le but du programme utilisant l'interface IEEE est de réaliser une lecture rapide quasi continue du signal de sortie de l'amplificateur et de calculer un signal moyen sur un certain intervalle de temps bien choisi. L'ensemble du programme a été réalisé en GW Basic, et les principales étapes du programme sont décrites ci-dessous :

- 1- N lectures successives du signal de l'amplificateur s_i et accumulation $\sum_i s_i$.
- 2- Calcul de la moyenne de cette série s
- 3- Calcul de la moyenne des 10 séries précédentes S
- 4- Calcul des écarts S-s et de leur moyenne
- 5- Affichage et arrêt éventuel si non retour au 1

Cette boucle d'acquisition de données est utilisée en sous-programme du traitement global.

IV.2. Exploitation des signaux

Un programme a été réalisé pour le traitement des données issues d'une manipulation dans des conditions de dégénérescence d'ordre. Il est alors possible de tracer à partir des signaux lus, les variations de leur logarithme en fonction du temps; la pente de la droite ainsi obtenue, dans des conditions de dégénérescence d'ordre, représente la constante observée de la réaction.

IV.3. Traitement des données

Le programme qui permet le traitement des données se présente avec le menu suivant :

- 1- Entrée des conditions générales
- 2- Calcul du rendement de décharge
- 3- Calcul des concentrations initiales
- 4- Acquisition
- 5- Tracé des courbes de concentration
- 6- Impression du bulletin

- 7- Sauvegarde des données
- 8- Visualisation ou correction des paramètres
- 9- Calcul de la constante de vitesse
- 10- Retour au DOS

IV.3.1. Conditions expérimentales

Cette partie concerne l'entrée des conditions expérimentales fixées pour la manipulation. Elles sont directement entrées au clavier au fur et à mesure de leur demande, puis affichées globalement à l'écran pour d'éventuelles corrections avant d'être mémorisées. Les conditions expérimentales d'une manipulation sont affichées sur l'écran dans l'ordre suivant :

- pression à l'entrée du réacteur
- pression à la sortie du réacteur
- rayon du réacteur
- température dans le réacteur
- débits des gaz

A partir de ces conditions, le programme peut calculer les différents paramètres nécessaires pour la mesure d'une constante de vitesse.

IV.3.2. Rendement de décharge

Cette opération très simple est basée sur le rapport du signal d'une espèce précurseur donnée avant et après décharge micro-ondes :

$$\tau = \frac{S_{\text{sans décharge}} - S_{\text{avec décharge}}}{S_{\text{sans décharge}}}$$

Dans le cas où la valeur du rendement de décharge n'est pas jugée satisfaisante, il doit être possible d'obtenir la valeur souhaitée en modifiant :

- la puissance de décharge
- la dilution de l'espèce
- le débit global de mélange
- ou l'état de surface interne du réacteur.

CHAPITRE III

**METHODES DE CREATION ET DE DETERMINATION
DES CONCENTRATIONS D'ESPECES RADICALAIRES
EN PHASE GAZEUSE**

CHAPITRE III**METHODES DE CREATION ET DE DETERMINATION DES CONCENTRATIONS
D'ESPECES RADICALAIRES EN PHASE GAZEUSE****INTRODUCTION**

Il est bien établi que la plupart des réactions d'intérêt atmosphérique mettent en jeu des espèces labiles de nature radicalaire. Si l'on souhaite déterminer les paramètres cinétiques régissant les réactions de ces espèces, il est nécessaire de faire appel à des techniques particulières pour créer ces radicaux au laboratoire et de disposer de méthodes permettant de mesurer leurs concentrations dans les conditions mises en oeuvre.

I. METHODE DE CREATION D'ESPECES RADICALAIRES

Différentes techniques de production de radicaux et d'atomes en phase gazeuse ont été développées. L'examen de la littérature publiée en cinétique élémentaire montre que la plupart des auteurs ont principalement utilisé l'une des deux méthodes suivantes pour créer les espèces labiles étudiées :

- la décharge micro-ondes
- la photolyse-éclairs

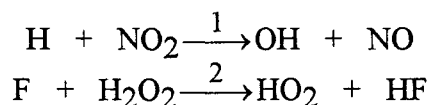
Nous allons décrire ces deux techniques en rappelant brièvement leurs avantages et inconvénients.

I.1. Par décharge micro-ondes

Dans cette méthode, les espèces réactives (atomes ou radicaux libres) sont produites en dissociant à l'aide d'une décharge micro-ondes (généralement à 2450 MHz) le composé précurseur approprié fortement dilué dans un écoulement de gaz inerte. Pour générer

des atomes tels que Cl, F, H, O, etc..., on utilise donc comme précurseurs les molécules diatomiques correspondantes.

Quant aux espèces radicalaires polyatomiques, elles peuvent être obtenues par réaction rapide de l'espèce atomique générée par décharge micro-ondes et une espèce moléculaire judicieusement choisie. Ainsi, les radicaux OH et HO₂ peuvent être générés respectivement par les réactions de transfert suivantes :



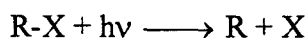
La technique du réacteur à écoulement associée à une méthode de décharge micro-ondes s'avère bien adaptée aux études de réactions bimoléculaires du type radical-molécule et radical-radical [Takacs et Howard, 1984 ; Finlayson et Pitts, 1986 ; Tully et al, 1986 ; Goumri et al, 1991 ; Sawerysyn et al, 1992] car elle permet une production séparée des radicaux à des concentrations assez élevées, contrôlables et mesurables. De plus, elle est facile à mettre en oeuvre.

Cependant, cette technique peut présenter certains inconvénients :

- les atomes générés par la décharge micro-ondes peuvent être formés dans des états électroniques excités, mais en fait, compte tenu du taux de dilution généralement employé, les espèces excitées sont rapidement thermalisées,
- la présence de certaines impuretés dans le gaz soumis à la décharge peut être une source de radicaux susceptibles de perturber l'étude cinétique entreprise,
- la présence de parois peut initier des réactions hétérogènes dont il est nécessaire d'évaluer l'importance.

I.2. Par photolyse-éclairs

Dans cette méthode, on génère les espèces radicalaires en photolysant la molécule précurseur RX à l'aide d'une impulsion lumineuse de courte durée. En utilisant un rayonnement d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation de la liaison que l'on souhaite briser, on a alors :



Si l'on opère dans des conditions où l'approximation de faible densité optique de BEER-LAMBERT est applicable, il est alors possible d'estimer la concentration de l'espèce radicalaire R créée à partir de l'expression suivante :

$$[R] = [RX]_0 \times N_p \times \sigma_{\lambda}^{RX} \times \phi_R \quad (\text{III-1})$$

où $[RX]_0$ représente la concentration initiale du précurseur introduit dans la cellule de photolyse, N_p le nombre de photons incidents par unité d'aire du faisceau de photolyse, σ_{λ}^{RX} la section efficace de photodissociation du précurseur RX à la longueur d'onde λ et ϕ_R le rendement quantique de la réaction de photolyse.

Les sources utilisées sont généralement des lampes à décharge ou des lasers (laser Nd-Yag doublé ou triplé en fréquence, laser à excimères).

Les lampes à décharge électrique, toujours employées, permettent de créer des quantités importantes de photofragments en quelques dizaines de microsecondes en délivrant des éclairs dans un domaine plus ou moins large de longueur d'ondes. De ce fait, ces lampes créent des photofragments dans des états électroniques différents et leur concentration n'est pas homogène [Greiner, 1969 ; Stuhl et Niki, 1972 ; Lin et McDonald, 1979 ; Finlayson et Pitts, 1986 ; Lightfoot, 1990].

Quant aux lasers pulsés, leur avantage majeur est de délivrer de très brèves impulsions (de l'ordre de 20 nanosecondes) parfaitement monochromatiques.

La méthode de photolyse-éclairs a été utilisée par de nombreux auteurs pour étudier la réactivité du radical OH dont le rôle est essentiel en chimie troposphérique comme agent initiateur des processus de photooxydation des polluants hydrocarbonés émis dans l'atmosphère.

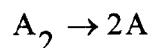
II. METHODES DE DETERMINATION DES CONCENTRATIONS

Dans toute étude cinétique, il est important de connaître la concentration initiale des espèces moléculaires ou radicalaires mises en jeu. Si l'espèce initiale est moléculaire, sa concentration peut être déterminée à partir de la connaissance de son débit, de la pression et de la température régnant dans le réacteur (cf. chapitre II). Si cette espèce est un atome, sa concentration initiale peut être directement déduite de la mesure du taux de dissociation de la molécule précurseur à condition toutefois que cet atome ne subisse pas de réactions de recombinaison après sa création. Si cet atome se recombine partiellement le long du réacteur ou s'il s'agit d'un radical polyatomique, une méthode de calibrage in situ s'impose. Nous allons donc présenter successivement les deux méthodes de calibrage que nous avons utilisées pour la détermination de la concentration des atomes de chlore, à savoir :

- la méthode du taux de dissociation
- et celle du calibrage chimique in situ.

II.1. Méthode du taux de dissociation

Dans cette méthode, l'espèce atomique A est généralement créée par dissociation de la molécule biatomique A_2 fortement diluée dans un gaz inerte et circulant à travers une décharge micro-ondes. Soit la réaction de dissociation :



L'emploi d'un spectromètre de masse comme méthode de détection permet la mesure directe du taux de dissociation τ de la molécule précurseur A_2 en mesurant la variation du signal attribué à son pic moléculaire avec et sans décharge micro-ondes. La valeur du taux de dissociation est alors déterminée à partir de l'expression suivante :

$$\tau = \frac{S_{A_2}^0 - S_{A_2}}{S_{A_2}^0}$$

S_{A_2} , $S_{A_2}^0$ représentent donc respectivement le signal de l'espèce moléculaire A_2 avec et sans décharge micro-ondes.

Dans l'hypothèse où l'espèce atomique A formée ne subit aucune réaction secondaire modifiant sa concentration, celle-ci peut alors être directement déduite de la mesure du taux de dissociation τ de A_2 :

$$[A] = 2 \cdot [A_2]_0 \cdot \tau \quad (\text{III-2})$$

où $[A_2]_0$ symbolise la concentration initiale de A_2 .

Cette méthode a été adoptée par divers auteurs [*Leu et DeMore, 1976 ; Keyser et al, 1980 ; Payne et al, 1988*] pour déterminer la concentration des atomes de chlore dans des conditions où les réactions secondaires ont été supposées négligeables.

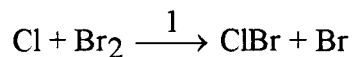
II.2. Méthode de calibrage chimique in situ

Le principe de cette méthode repose sur la conversion rapide du radical dont on souhaite mesurer la concentration en une autre espèce plus stable et plus facilement

quantifiable. On se propose d'examiner les principales méthodes de calibrage proposées dans la littérature pour évaluer la concentration des atomes de chlore.

II.2.1. Calibrage des atomes de chlore par le dibrome

Cette méthode a été proposée par Ray et al. [Ray et al, 1980] et Payne et al. [Payne et al, 1988]. Elle consiste à faire réagir les atomes de chlore avec le dibrome (Br₂) selon la réaction suivante:

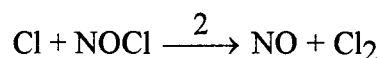


Cette réaction de calibrage peut être considérée comme très rapide car elle admettrait une constante de vitesse ayant pour valeur $1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298K [Bemand et Clyne, 1975 ; Miziolek et Molina, 1978]. La concentration des atomes de chlore peut être estimée soit à partir de la fraction du dibrome consommé soit à partir de la mesure du signal de bromure de chlore (ClBr) formé .

En spectrométrie de masse, il est aisé de suivre le pic correspondant à l'un des ions moléculaires du dibrome (m/e=158, 160 ou 162) dont la concentration initiale est connue.

II.2.2 Calibrage des atomes de chlore par le chlorure de nitrosyle

Cette méthode a été utilisée par Hutton et Wright. [Hutton et Wright, 1964] Clyne et Cruse. [Clyne et Cruse, 1972^a] et . Elle consiste à faire réagir les atomes de chlore avec le chlorure de nitrosyle (NOCl) selon la réaction suivante :



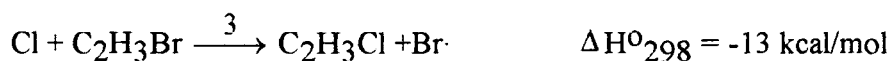
Il s'agit également d'une réaction très rapide puisque la constante de vitesse de cette réaction serait supérieure à $1.10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K [Clyne et Cruse, 1972^b].

Si l'on opère avec un large excès de chlorure de nitrosyle par rapport à la concentration des atomes de chlore, le signal observé à 70 eV en spectrométrie de masse au rapport m/e = 30 peut résulter de deux contributions : l'une est due à l'ion moléculaire du monoxyde d'azote formé, l'autre provient de l'ion fragmentaire de même masse issu du chlorure de nitrosyle utilisé [Clyne et Cruse, 1972^b]. Pour rendre négligeable la contribution de NOCl, il est nécessaire d'utiliser une énergie des électrons suffisamment faible pour éviter la fragmentation de NOCl (c'est-à-dire inférieure au potentiel d'apparition de l'ion NO⁺ issu de

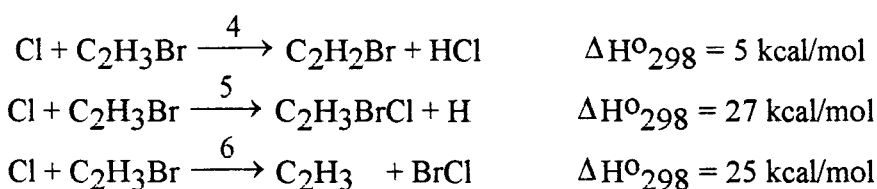
NOCl soit 12 eV) mais suffisante pour ioniser NO ($E > 9,3$ eV). Cette contrainte conduit à une réduction importante de la sensibilité de la méthode de détection. Par contre, si l'on opère avec une concentration de NOCl juste suffisante pour consommer totalement les atomes de chlore, alors dans ce cas, la concentration des atomes de chlore peut être déduite directement de celle de NO détectée à 70 eV par spectrométrie de masse puisque la contribution de NOCl au pic de rapport $m/e = 30$ pourra être négligée. Une autre méthode d'évaluation de la concentration des atomes de chlore par cette réaction de calibrage est également possible en spectrométrie de masse. Elle consiste à estimer la concentration des atomes de chlore à partir de la concentration du dichlore formé. Cette méthode suppose cependant la prise en compte de la quantité de dichlore non dissocié par la décharge micro-onde ayant servi à produire les atomes de chlore.

II.2.3 Calibrage des atomes de chlore par le bromure de vinyle

Cette méthode de calibrage a été proposée par Park et al. [Park et al, 1983]. Elle fait appel à la réaction rapide des atomes de chlore avec le bromure de vinyle (C_2H_3Br) :



La constante de vitesse de cette réaction est égale à $(1,43 \pm 0,29) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298K [Park et al, 1983]. Cette réaction de substitution offre l'avantage de former du chlorure de vinyle (C_2H_3Cl) aisément détectable et quantifiable en spectrométrie de masse. Cependant, selon les conditions opératoires, cette réaction de calibrage peut s'accompagner des réactions secondaires suivantes :



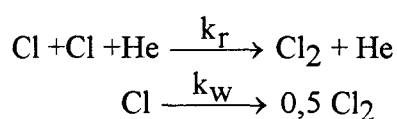
D'après Park et al. [Park et al, 1983], l'impact de ces réactions endothermiques sur la consommation des atomes de chlore pourrait être considéré comme négligeable.

II.3. Comparaison de la méthode du taux de dissociation et de la méthode du calibrage chimique in situ

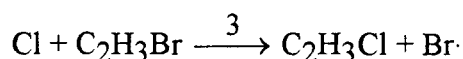
Pour réaliser cette étude, nous avons modifié le mode d'introduction des atomes

de chlore dans le réacteur. Comme le montre la figure III-1, les atomes de chlore sont introduits par l'injecteur mobile central (voie 1). Sa surface interne a été traitée par une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) afin de réduire les réactions de recombinaison hétérogènes. Quant au bromure de vinyle, il est introduit par la voie 2.

Nous mesurons alors la concentration des atomes de chlore à la sortie de l'injecteur par les deux méthodes exposées précédemment. Notons que, quelque soit le type de recombinaison ayant lieu à l'intérieur de l'injecteur, le taux de dissociation mesuré pour le dichlore demeure représentatif de la concentration des atomes de chlore à la sortie de l'injecteur puisque la variation de concentration des atomes de chlore due à leur recombinaison à la paroi ou en phase gazeuse est toujours double de celle du dichlore formé par ces réactions de recombinaison :



A une distance de réaction ($Z = 40\text{cm}$), les atomes de chlore réagissent rapidement avec le bromure de vinyle selon la réaction 3 :



Ces atomes pouvant se recombiner en phases homogène et hétérogène le long du réacteur, il est nécessaire d'opérer avec une concentration de bromure de vinyle suffisante pour rendre négligeable leurs réactions de recombinaison.

Dans les conditions opératoires utilisées, les rapports des vitesses r_3/r_r et r_3/r_w calculés à 298 K sont respectivement égaux à 10^6 et $2 \cdot 10^5$ en utilisant les valeurs médianes des constantes de vitesse de recombinaison k_r et k_w que nous avons expérimentalement déterminées et des concentrations de Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ de 10^{15}cm^{-3} . Les valeurs élevées de ces rapports montrent que les réactions de recombinaison des atomes de chlore n'ont aucun impact sur le niveau de concentration de Cl mesuré par la méthode de calibrage in situ avec $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$.

L'ensemble des conditions expérimentales et des résultats est consigné dans le tableau III.1

En portant les différentes valeurs de la concentration donnée par la méthode de calibrage chimique en fonction des concentrations données par le taux de dissociation (fig.III-2), on obtient une droite d'équation $[\text{Cl}]_{0,2} = 0,93 \cdot [\text{Cl}]_{0,1} + 0,1$

En conclusion, l'étude comparative de la méthode du taux de dissociation et de la méthode de calibrage in situ des atomes de chlore montre que ces deux méthodes sont strictement équivalentes dans les conditions où les réactions de recombinaison homogène et

hétérogène de ces atomes sont négligeables. Dans le cas contraire, il y a lieu soit d'estimer le profil de concentration des atomes de chlore le long du réacteur à partir de la mesure du taux de dissociation du dichlore observé en sortie du réacteur, soit de déterminer ce profil point par point par calibrage chimique in situ à l'aide du bromure de vinyle. Pour des raisons de commodité, nous avons retenu la première méthode.

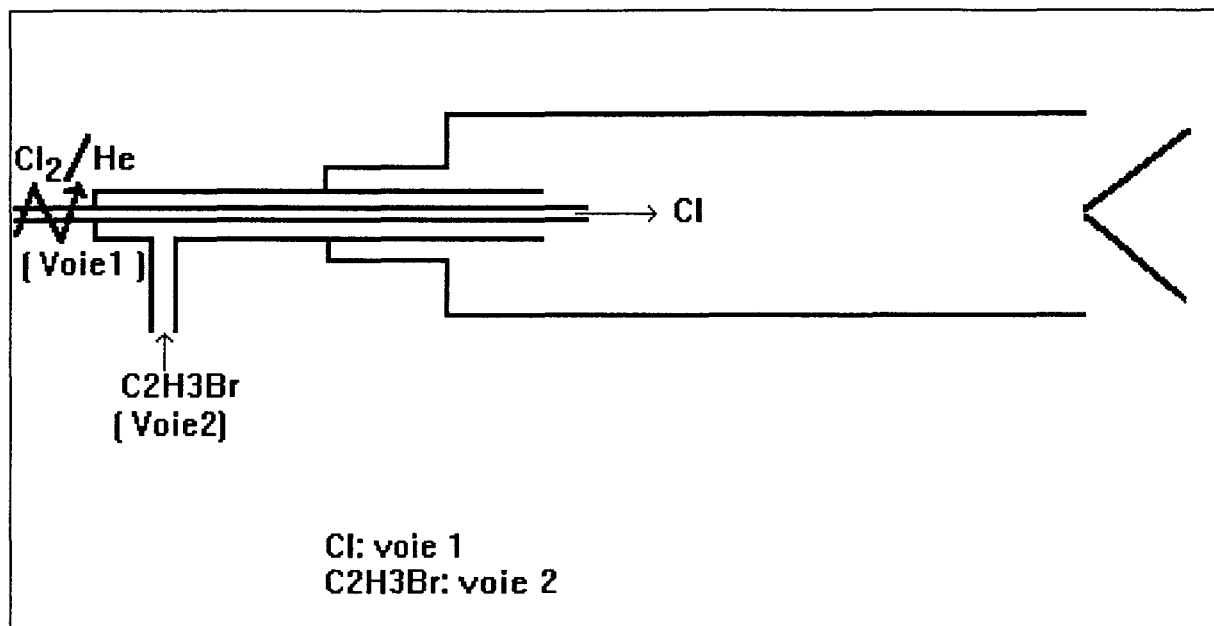


Figure III-1 : Schéma d'un réacteur alimenté par Cl et C_2H_3Br

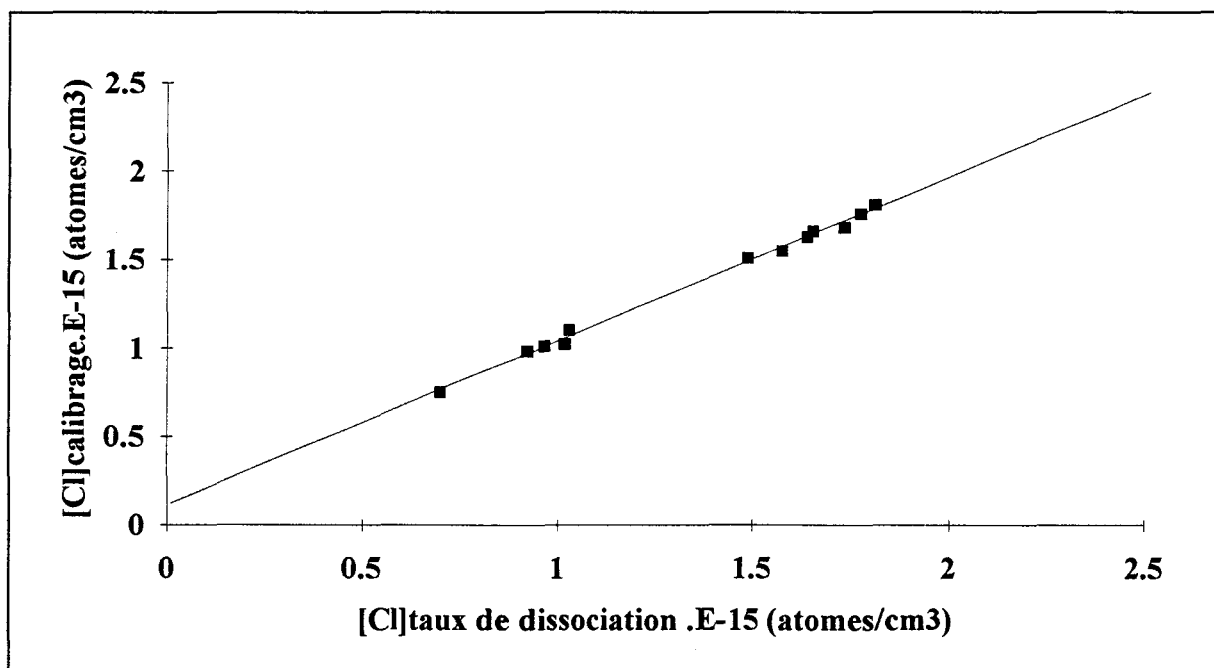


Figure III-2. Comparaison de la concentration des atomes de chlore estimée par le calibrage chimique in situ et avec celle donnée par le taux de dissociation.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales et résultats des mesures de concentration des atomes de chlore par la méthode du taux de dissociation et le calibrage chimique in situ (C_2H_3Br) à température ambiante

Pression moyenne \bar{P} (Torr)	Vitesse (cm/s)	$[Cl_2]_0 \cdot 10^{-15}$ (molécule.cm ⁻³)	$\frac{S_{Cl_2}^o - S_{Cl_2}}{S_{Cl_2}^o}$ (en %)	$[Cl]_{0,1} \cdot 10^{-15}$ (atomes.cm ⁻³)	$[C_2H_3Br]_0 \cdot 10^{-15}$ (molécule.cm ⁻³)	$\Delta([C_2H_3Br]_0)$ $= [Cl]_{0,2} \cdot 10^{-15}$ (molécule.cm ⁻³)	$\frac{[Cl]_{0,2}}{[Cl]_{0,1}}$
5,30	124,4	2,61	34,1	1,78	4,37	1,76	0,99
3,90	157,5	2,06	40,0	1,65	3,42	1,63	0,99
4,80	127,6	2,37	35,0	1,66	3,95	1,66	1,00
5,30	115,5	2,61	30,3	1,58	4,35	1,55	0,98
6,20	99,9	3,05	29,6	1,81	5,11	1,81	1,00
5,10	121,0	2,49	35,0	1,74	4,15	1,68	0,97
4,30	154,4	2,10	35,4	1,49	3,50	1,51	1,01
2,00	548,5	0,70	50,7	0,71	2,63	0,75	1,06
3,16	339,0	1,13	40,7	0,92	4,26	0,98	1,06
3,16	338,7	1,14	45,2	1,03	4,27	1,10	1,07
3,17	341,0	1,13	45,2	1,02	4,25	1,02	1,00
3,17	338,7	1,13	45,0	1,02	4,26	1,02	1,00
3,19	335,0	1,15	42,1	0,97	4,30	1,01	1,04

$$\left(\frac{[Cl]_{0,2}}{[Cl]_{0,1}} \right)_{\text{moy}} = 1,01 \pm 0,03$$

$[Cl]_{0,1}$: Concentration des atomes de chlore mesurée par la méthode du taux de dissociation

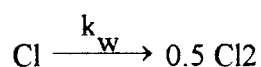
$[Cl]_{0,2}$: Concentration des atomes de chlore mesurée par la méthode du calibrage chimique in situ

III. ETUDE DES REACTIONS DE RECOMBINAISON DES ATOMES DE CHLORE

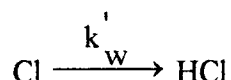
L'étude cinétique de la réaction des atomes de chlore avec les substitués de fréons réalisée avec un excès de chlore atomique par rapport à l'hydrocarbure halogéné exige la connaissance aussi précise que possible de la concentration initiale des atomes de chlore utilisée. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'examiner le rôle des réactions de recombinaison des atomes de chlore afin de les prendre en compte dans le traitement cinétique des données.

III.1. Recombinaison hétérogène

La recombinaison des atomes de chlore sur la paroi interne du réacteur recouverte d'acide orthophosphorique peut conduire a priori à deux types de réactions hétérogènes :



et



L'observation d'un signal faible et constant de chlorure d'hydrogène obtenu en déplaçant la source de chlore atomique le long du réacteur nous laisse supposer que la seconde réaction hétérogène de recombinaison des atomes de chlore est négligeable dans nos conditions opératoires. L'examen de la littérature montre que la recombinaison hétérogène des atomes de chlore dépend de la nature de la paroi [Ogryzlo, 1961 ; Clyne et Stedman, 1968^a] et que la valeur du coefficient d'efficacité de recombinaison γ des atomes de chlore sur le "Pyrex" varie de 10^{-5} à 10^{-3} selon qu'il ait été recouvert ou non d'acide orthophosphorique. L'efficacité de l'acide orthophosphorique à préserver la concentration des atomes de chlore a également été signalée par Poulet et al. [Poulet et al, 1973] qui préconisent un traitement fréquent des parois exposées avec ce type de recouvrement.

Afin de déterminer la valeur de la constante de vitesse hétérogène k_w des atomes de chlore sur la paroi interne du réacteur recouverte d'acide orthophosphorique, nous avons introduit les atomes de chlore par l'injecteur central en utilisant une concentration suffisamment faible (10^{13} atomes /cm³) pour rendre négligeable leur recombinaison en phase gazeuse. Dans ces conditions, en supposant la disparition hétérogène des atomes de chlore régit par une équation de vitesse d'ordre 1, il vient :

$$-\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_w \cdot [\text{Cl}] \quad (\text{III-3})$$

Par intégration, on a :

$$\text{Ln}[\text{Cl}] = -k_w \cdot t + \text{Ln}[\text{Cl}]_0 \quad (\text{III-4})$$

Une série d'expériences a été réalisée dans une gamme de pressions de 3-4 Torr. La figure III-3 montre un exemple de courbes $\text{Ln}(\text{Cl}^+) = f(t)$ obtenues respectivement à 298, 317 et 351K.

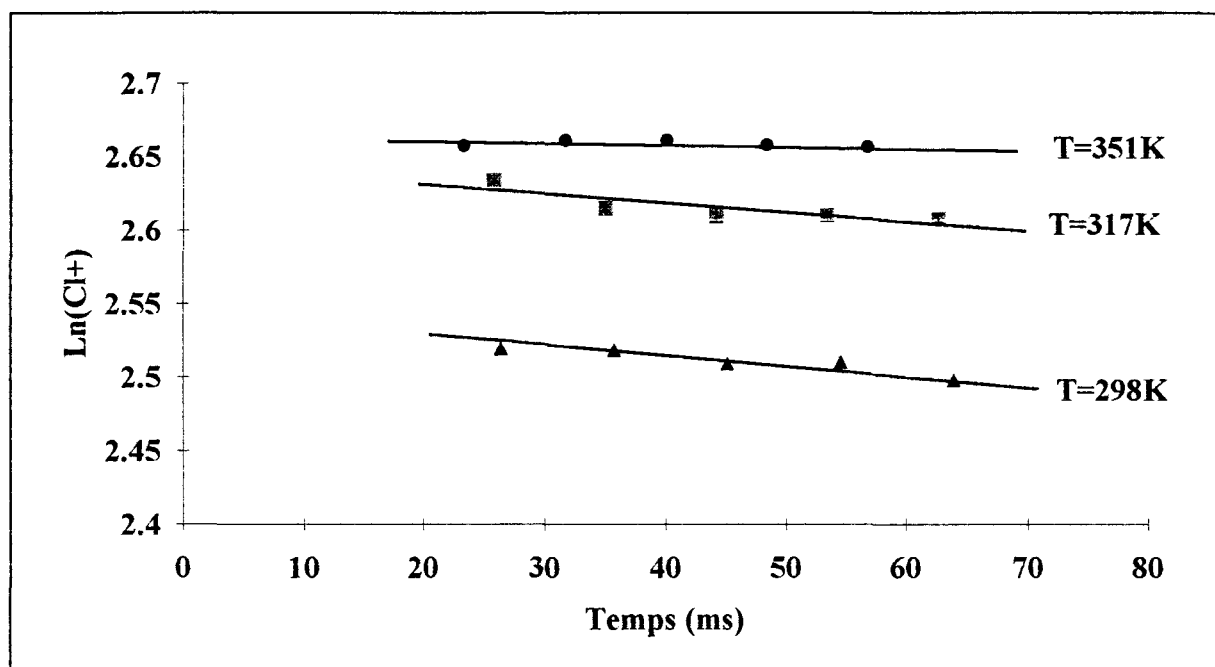


Figure III-3.: Evolution temporelle du $\text{Ln}(\text{Cl}^+)$ à $T=298, 317$ et 351K

Les valeurs moyennes de k_w tirées des pentes de ces droites obtenues pour différentes températures ainsi que celles du coefficient d'efficacité de recombinaison γ correspondant sont consignées dans le tableau III-2.

température (K)	Nombre d'expériences	k_w moyenne (s^{-1})	$\gamma \cdot 10^5$
298	8	0.7 ± 0.4	4 ± 2
317	6	0.5 ± 0.5	3 ± 3
351	6	0.1 à 0.5	0.5 à 3

Tableau III-2 : Valeurs moyennes de k_w et γ à $T=298, 317$ et 351K

Les valeurs de γ sont obtenues en appliquant la relation suivante :

$$\gamma = \frac{2k_w \cdot r_0}{c} \quad (\text{III-5})$$

où r_0 symbolise le rayon du réacteur cylindrique utilisé ($r_0 = 1,2$ cm) et c la vitesse d'agitation thermique des gaz estimée à partir de la théorie cinétique des gaz. D'après cette théorie, c est calculable à partir de la relation suivante :

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

soit plus simplement:

$$c = 1,45 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{III-6})$$

exprimée en cm/s avec M représentant la masse molaire en g mol^{-1} et la température T en Kelvin.

Le tableau III-3 récapitule les valeurs de k_w et γ déjà obtenues par [*Clyne et Stedman, 1968^b*] avec le même recouvrement.

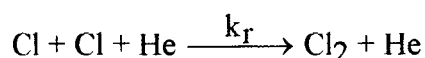
Température (K)	k_w (s^{-1})	$\gamma \cdot 10^5$
298	0.1 à 0.4	0.6 à 2
361	0.8 ± 0.2	5 ± 1
474	1.0 ± 0.2	8 ± 2
490	1.2 ± 0.3	10 ± 2

Tableau III-3 : Résultats de k_w et γ à $T=298, 361, 474$ et 490K (d'après [*Clyne et Stedman, 1968^b*])

Les valeurs de Clyne et al. confirment les valeurs de k_w et γ que nous avons déterminées dans la même gamme de températures. Le recouvrement d'acide orthophosphorique est donc particulièrement inactif par rapport aux atomes de chlore.

III.2- Recombinaison homogène

Dans nos conditions opératoires, les atomes de chlore étant pris comme espèces excédentaires ont été produits à des concentrations de l'ordre de 10^{15} molécule cm^{-3} . Ce niveau de concentration peut favoriser leur recombinaison en phase homogène selon la réaction suivante :



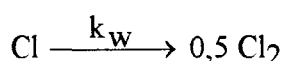
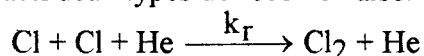
On sait que pour les réactions de recombinaison bi-atomique, la courbe de fall-off est fortement déplacée vers les hautes pressions et que par conséquent aux basses pressions les constantes de vitesse correspondantes seront directement proportionnelles à la concentration du diluant, c'est à dire qu'elles peuvent toujours être considérées comme au voisinage de la limite " basse pression".

Si la constante de recombinaison k_r des atomes de chlore a fait l'objet de plusieurs déterminations, ces déterminations ont été réalisées en utilisant divers gaz diluants [par exemple : *Lloyd, 1971 ; Hippler et Troe, 1973 et 1976 ; Weng et al, 1987*]. Par contre, quelques publications signalent seulement l'emploi de l'hélium comme gaz diluant. [*Bader et Ogryzlo, 1964 ; Hippler et Troe, 1973 et 1976 ; Widman et DeGraff, 1973*]. Les valeurs des constantes de vitesse termoléculaire correspondantes sont répertoriées dans le tableau III-4 suivant :

Auteurs	Expression d'Arrhénius $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$	$k(T)$ $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$	Gaz diluant
Bader et Ogryzlo, 1964	-	$k_{298} = 8,3 \cdot 10^{-33}$	Hélium
Hippler et Troe 1973	-	$k_{298} = 3,86 \cdot 10^{-33}$	Hélium
Widman et DeGraff, 1973	$k(T) = 4,05 \cdot 10^{-33} \exp(260 \pm 10/RT)$	$k_{298} = 6,3 \cdot 10^{-33}$ $k_{430} = 5,5 \cdot 10^{-33}$	Hélium

Tableau III-4 : Constantes de vitesse k_r correspondant à la recombinaison homogène des atomes de chlore dans l'hélium

Afin de déterminer la constante de recombinaison des atomes de chlore en phase gazeuse, nous avons utilisé la même configuration (fig.III-1) que celle mise en oeuvre pour l'évaluation de k_w . Les atomes de chlore dilués dans de l'hélium sont introduits par l'injecteur central (voie 1) à des concentrations de l'ordre de 10^{15} atomes cm^{-3} . De l'hélium supplémentaire est ajouté latéralement par la voie 2. Les expériences sont réalisées à 298 K dans une gamme de pression 2-6 Torr et de vitesse variant de 100 à 340 cm/s. La consommation globale des atomes de chlore le long du réacteur est déterminée à partir de la variation du signal $m/e = 35$ mesuré à une énergie de 20 eV en tenant compte de la contribution de Cl_2 résiduel en chaque point. A priori, la disparition des atomes de chlore le long du réacteur peut être due aux deux types de recombinaison homogène et hétérogène :



La vitesse globale de disparition des atomes de chlore s'écrit :

$$-\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2 \cdot k_r \cdot [\text{Cl}]^2 \cdot [\text{He}] + k_w [\text{Cl}] \quad (\text{III-6})$$

En intégrant cette équation on obtient :

$$[\text{Cl}] = \frac{k_w [\text{Cl}]_0}{(2k_r [\text{He}] \cdot [\text{Cl}]_0 + k_w) \cdot \exp^{k_w \cdot t} - 2k_r [\text{He}] \cdot [\text{Cl}]_0} \quad (\text{III-7})$$

Cette équation peut s'écrire :

$$\frac{1}{[\text{Cl}]} = K \cdot \exp^{k_w \cdot t} - \frac{2k_r \cdot [\text{He}]}{k_w} \quad (\text{III-8})$$

avec

$$K = \frac{2k_r \cdot [\text{He}] \cdot [\text{Cl}]_0 + k_w}{k_w \cdot [\text{Cl}]_0}$$

En portant $\frac{1}{[\text{Cl}]}$ en fonction de $\exp^{k_w \cdot t}$, nous obtenons des droites dont l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer k_r connaissant la valeur de k_w . Les diverses valeurs obtenues pour la constante de recombinaison des atomes de chlore en phase gazeuse sont consignées dans le tableau III-5. Les figures III-4 - III-6 représentent des exemples de droites obtenues.

Pression (Torr)	[He].10 ⁻¹⁷ atomes/cm ³	Vitesse cm/s	k ₂₉₈ .10 ³³ cm ⁶ molécule ⁻² s ⁻¹ .
3,16	1,01	338,7	3,69
4,29	1,35	154,4	4,42
5,32	1,69	124,4	6,3
5,09	1,61	121,0	3,08
6,16	1,95	100,0	5,57
5,33	1,69	115,5	3,64
4,82	1,53	127,6	5,48
3,91	1,24	157,5	2,3

$$k_r \text{ moyen} = (4,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-33}$$

Tableau III-5.: Résumé des conditions opératoires et différentes valeurs de k_r obtenues à 298 K

On constate que notre valeur moyenne de k_r est en bon accord avec celle déterminée par [Widman et DeGraff, 1973].

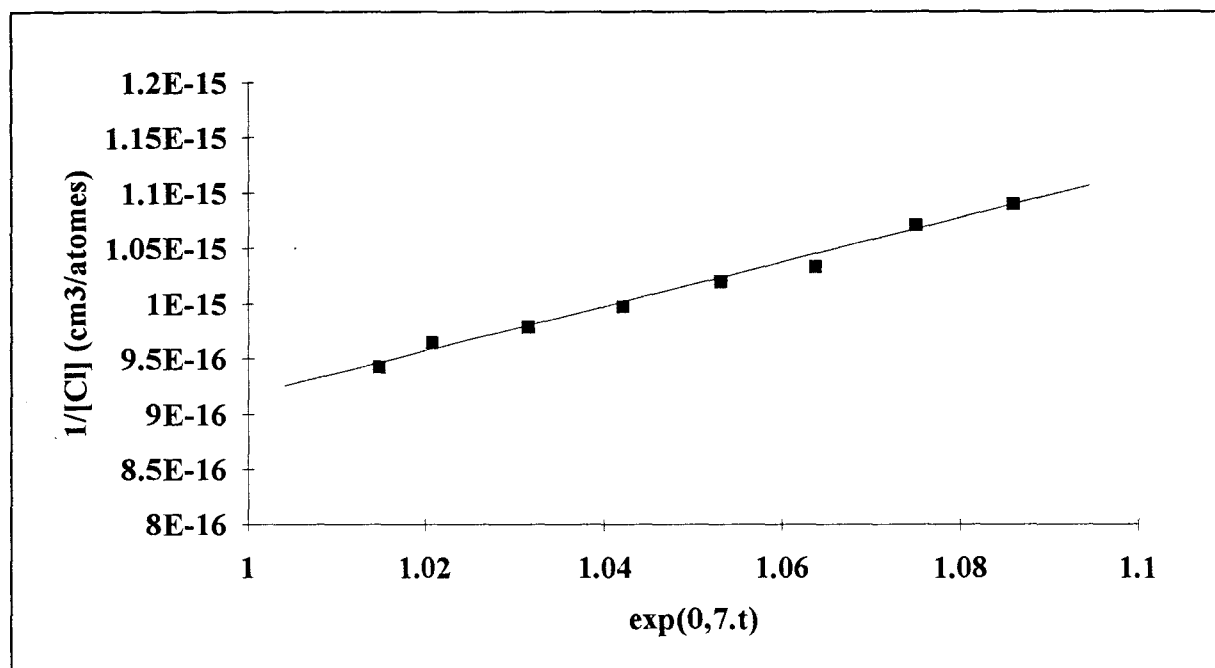


Figure III-4 : Evolution de $1/[Cl]$ en fonction de $\exp(0,7.t)$ dans les conditions opératoires suivantes : $P = 3,16$ Torr, $u = 338,7$ cm/s et $[He] = 1,01.10^{17}$ atomes/ cm^3

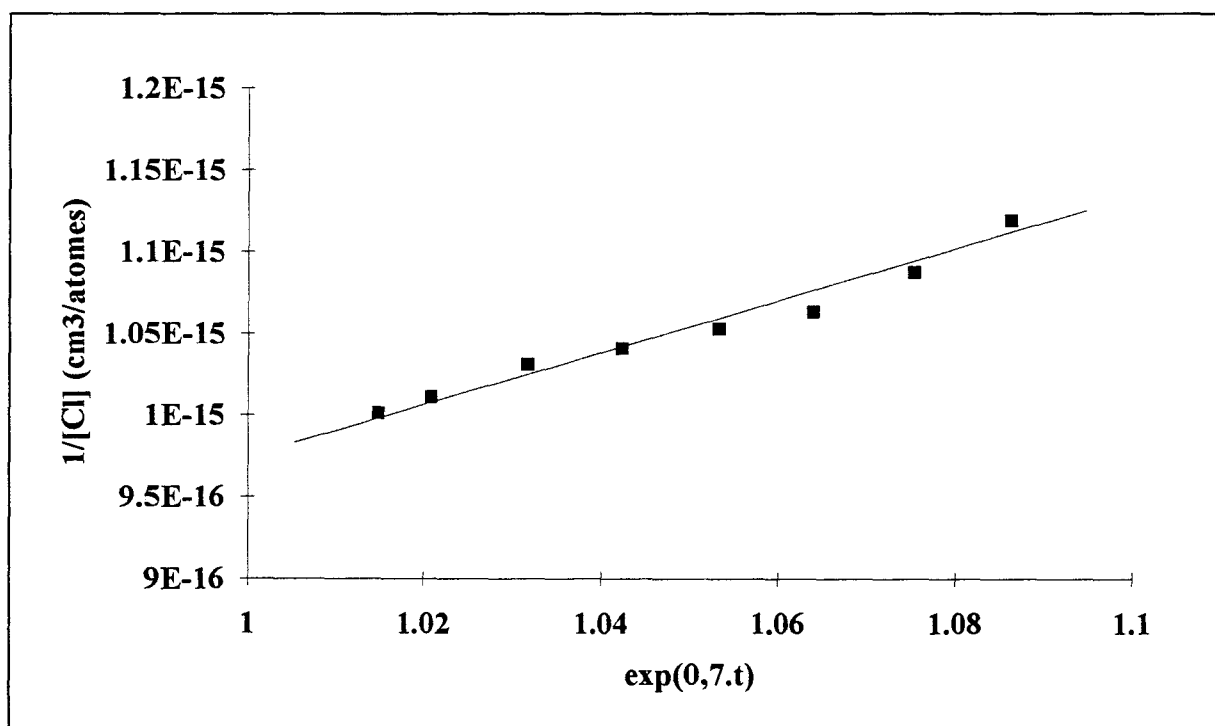


Figure III-5 : Evolution de $1/[Cl]$ en fonction de $\exp(0,7.t)$ dans les conditions opératoires suivantes : $P = 6,16$ Torr, $u = 100$ cm/s et $[He] = 1,95.10^{17}$ atomes/ cm^3

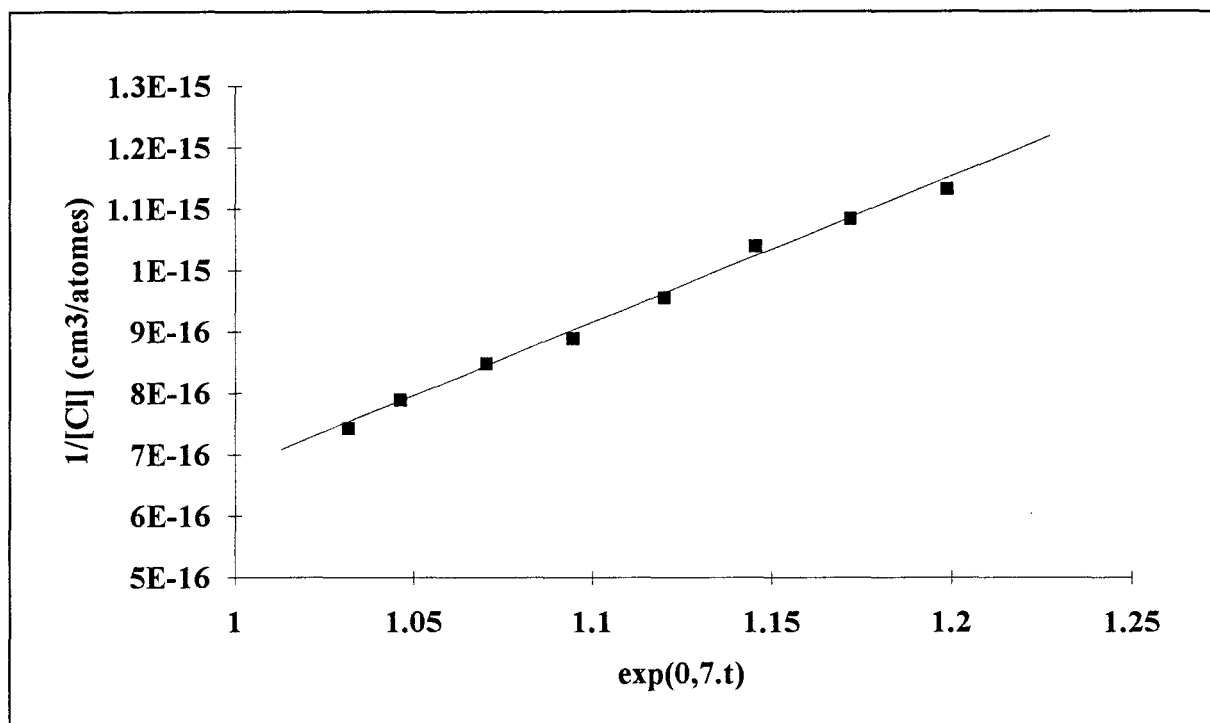


Figure III-6 : Evolution de $1/[Cl]$ en fonction de $\exp(0,7.t)$ dans les conditions opératoires suivantes : $P = 4,29$ Torr, $u = 154,4$ cm/s et $[He] = 1,35 \cdot 10^{17}$ atomes/cm³

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons pu établir une corrélation entre la concentration des atomes de chlore donnée par la méthode du taux de dissociation et le calibrage chimique in situ, en absence de toutes réactions secondaires. En outre, nous avons déterminé les constantes de recombinaison homogène et hétérogène des atomes de chlore :

$$(k_r = (4,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1} ; k_w = (0,7 \pm 0,4) \text{ s}^{-1}) \text{ à } 298 \text{ K}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles publiées dans la littérature.

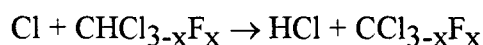
CHAPITRE IV

**ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DES ATOMES
DE CHLORE AVEC LES HALOGENOMETHANES
DU TYPE $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ (X = 0, 1 OU 2)**

CHAPITRE IV

**ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DES ATOMES DE CHLORE AVEC LES
HALOGENOMÉTHANÉS DU TYPE $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$
($x = 0, 1$ ou 2)****INTRODUCTION**

Excepté le cas du chloroforme (CHCl_3), peu d'études cinétiques expérimentales ont été entreprises sur la réaction des halogénométhanés du type $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ avec les atomes de chlore :



A notre connaissance, il n'existe pas de travaux publiés ayant déterminé les paramètres d'Arrhénius de ces réactions pour CHCl_2F et CHClF_2 . Par ailleurs, l'intérêt d'étudier une telle série de composés est de pouvoir corréler l'évolution des paramètres cinétiques avec le changement de structure résultant de la substitution progressive des atomes de chlore par le fluor. Récemment, une étude théorique *ab initio* réalisée en collaboration avec le groupe de Chimie Théorique de Bordeaux [Rayez *et al*, 1994] a examiné de manière systématique l'évolution des divers paramètres caractérisant la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore à partir de neuf hydrochlorofluorométhanés. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont permis de valider les valeurs prédites pour les paramètres d'Arrhénius régissant les réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$.

Dans ce chapitre, nous décrirons successivement les facteurs qui nous ont guidés dans le choix des conditions expérimentales, les méthodes de traitement des grandeurs mesurées expérimentalement et enfin les résultats obtenus que nous discuterons à l'examen des données expérimentales et théoriques fournies dans la littérature.

I. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons indiqué au chapitre II, l'emploi de la spectrométrie de masse comme méthode de détection associée à un réacteur à écoulement permet de déterminer les constantes de vitesse de réactions bimoléculaires du type radical + molécule en opérant :

- soit avec un excès de concentration de l'espèce moléculaire par rapport à celle du radical, correspondant aux conditions du pseudo-premier ordre généralement choisies avec une méthode spectroscopique (fluorescence de résonance ou induite par laser, absorption, etc...),
- soit avec un excès de concentration du radical par rapport à celle de l'espèce moléculaire, nécessitant une méthode de détection universelle comme la spectrométrie de masse pour suivre la consommation de l'espèce minoritaire de nature moléculaire.

Quelles que soient les conditions de pseudo-premier ordre choisies, l'avancement de la réaction en fonction du temps est suivi en mesurant la variation temporelle de l'intensité d'un ion (moléculaire ou fragmentaire) caractérisant le réactif minoritaire. Ainsi, selon la nature des réactifs mis en jeu, les deux conditions de dégénérescence d'ordre peuvent être successivement mises en oeuvre et exploitées sur le plan cinétique et conduire à des valeurs de constantes de vitesse bimoléculaires qui devraient être identiques. En fait, l'expérience montre que l'accès aux valeurs "vraies" des constantes de vitesse exige dans la plupart des cas la prise en compte des réactions secondaires ou tout au moins que l'on travaille dans des conditions expérimentales permettant de réduire leur contribution. En pratique, il va de soi que tous les systèmes réactifs ne peuvent pas faire l'objet d'une double démarche cinétique et qu'il y a lieu de choisir les conditions expérimentales les mieux adaptées au système étudié.

Il nous paraît donc utile de préciser les différents facteurs qui ont guidé notre choix des conditions expérimentales dans le cas des réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$.

Cas où $[\text{Cl}]_0 \ll [\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]_0$

Dans ce cas de dégénérescence d'ordre, l'avancement de la réaction est suivi au cours du temps en mesurant la variation de l'intensité du pic observé au rapport m/e égal à 35 correspondant à la masse atomique de l'isotope naturel du chlore le plus abondant. Selon l'énergie appliquée aux électrons dans la chambre d'ionisation, l'intensité du pic de rapport m/e égal à 35 peut résulter de plusieurs contributions, à savoir celle du chlore atomique à laquelle peut s'ajouter la contribution de tous les ions fragmentaires Cl^+ provenant des espèces chlorées présentes dans le milieu analysé. Pour un avancement quelconque de la réaction, l'échantillon gazeux prélevé peut contenir en plus des réactifs initiaux (Cl et $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$), du dichlore Cl_2 non dissocié par la décharge micro-ondes, du chlorure d'hydrogène HCl et des radicaux $\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ formés par la réaction étudiée. Selon les réactions secondaires mises en jeu, d'autres sources d'ions fragmentaires Cl^+ peuvent également exister dans le milieu.

Le tableau IV-1 fournit les potentiels d'apparition estimés pour les ions fragmentaires Cl^+ issus des principales espèces

chlorées rencontrées dans cette étude ainsi que le potentiel de première ionisation du chlore atomique à titre de comparaison.

	Cl	Cl_2	HCl	CHCl_3	CHCl_2F	CHClF_2
P_i ou P_a (eV)	12,97	11,86	17,34	16,12	16,40	16,68

Tableau IV-1: Premier potentiel d'ionisation du chlore atomique et potentiels d'apparition de l'ion Cl^+ issu des principales espèces chlorées mises en jeu

D'après ce tableau, on constate qu'il est nécessaire d'opérer avec une énergie des électrons comprise approximativement entre 13 et 16 eV si l'on souhaite disposer d'une énergie juste suffisante pour ioniser les atomes de chlore et éviter la production de l'ion fragmentaire Cl^+ à partir des espèces chlorées les plus abondantes dans le milieu. De plus, on remarque que même dans ces conditions de détection, la fragmentation du dichlore ne peut être totalement réduite. On sait par ailleurs que l'application de faibles énergies aux électrons responsables du processus d'ionisation en spectrométrie de masse s'accompagne d'une perte considérable de la sensibilité du spectromètre en raison de la diminution significative des sections efficaces d'ionisation.

Par ailleurs, le fait d'assimiler l'avancement de la réaction étudiée à la variation temporelle de la concentration de l'espèce radicalaire (ici l'atome de chlore) suppose que la variation du signal observé soit exclusivement due à la réaction dont on se propose de déterminer la constante de vitesse. Dans le cas contraire, il s'avère nécessaire de tenir compte de toutes les réactions secondaires qui seraient susceptibles de manière directe ou indirecte de contribuer à la variation du signal attribué aux chlores atomiques. Outre les réactions susceptibles d'intervenir entre les atomes de chlore et les produits primaires ou secondaires de la réaction étudiée, des réactions peuvent également avoir lieu entre les atomes de chlore et les impuretés de l'halogénométhane et ce d'autant plus que ce composé est ajouté initialement en fort excès par rapport au dichlore. Ces réactions peuvent en effet entrer en compétition avec la réaction étudiée si cette dernière est relativement plus lente.

Cas où $[\text{Cl}]_0 \gg [\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]_0$

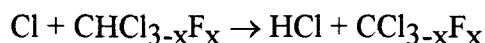
Le choix de ces conditions opératoires permet tout d'abord de suivre la réaction par la mesure de la variation de l'intensité d'un ion qui soit vraiment spécifique de l'espèce

moléculaire minoritaire étudiée. En effet, tous les composés du type $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ présentent en spectrométrie de masse un ion fragmentaire $(\text{CHCl}_{2-x}\text{F}_x)^+$ abondant bien caractéristique. C'est donc cet ion que nous avons choisi pour suivre l'avancement de la réaction étudiée.

L'utilisation d'un excès de chlore atomique par rapport à l'halogénométhane permet de négliger la consommation du chlore atomique due à la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ par rapport à leur concentration initiale et par conséquent, de simplifier le traitement cinétique correspondant. Cependant, dans les conditions opératoires utilisées, il s'agit de savoir si la concentration des atomes de chlore demeure effectivement quasi-constante le long du réacteur ou varie de façon significative en raison de l'intervention de réactions de recombinaison en phases homogène et/ou hétérogène. Si tel est le cas, l'application directe de l'approximation du pseudo-premier ordre introduirait une erreur systématique plus ou moins importante. Cette erreur pourrait être grossièrement évaluée à partir de la consommation maximale des atomes de chlore observée en sortie du réacteur. Dans ce travail, il nous paraît plus rigoureux d'introduire dans le traitement la loi d'évolution des atomes de chlore le long du réacteur.

II. TRAITEMENT CINÉTIQUE DES DONNÉES

La détermination expérimentale de la constante de vitesse bimoléculaire k de la réaction :



a donc été réalisée avec un excès de concentration des atomes de chlore par rapport à celle de l'halogénométhane étudié. Dans ces conditions expérimentales, sa détermination nécessite l'étude la variation de la concentration de l'espèce minoritaire $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ le long du réacteur et la connaissance de la concentration excédentaire des atomes de chlore mis en jeu. Dans le cas favorable où les atomes de chlore ne participent à aucune autre réaction que la réaction primaire étudiée, leur consommation due à celle-ci peut être négligée, ce qui permet alors de considérer leur concentration invariante le long du réacteur. Le traitement classique d'une réaction du pseudo-premier ordre est alors applicable et la concentration initiale des atomes de chlore peut être directement évaluée à partir de la mesure du taux de dissociation du précurseur Cl_2 .

Par contre si les atomes de chlore se recombinent en phases homogène et/ou hétérogène le long du réacteur ou bien participent à d'autres réactions secondaires, un traitement cinétique global est préférable pour tenir compte de la variation de sa concentration excédentaire. Dans ce paragraphe, nous allons donc présenter les deux méthodes de traitement envisagées.

Cas où la concentration des atomes de chlore est quasi-constante.

Ce cas correspond au traitement classique d'une réaction du pseudo-premier ordre. Dans les conditions de dégénérescence d'ordre retenues ($[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]_0 \ll [\text{Cl}]_0$), l'expression de vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{-d[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]}{dt} = k \cdot [\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x] \cdot [\text{Cl}]_0 \quad (\text{IV-1})$$

soit encore :

$$\frac{-d[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot [\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x] \quad (\text{IV-2})$$

où k_{obs} , égal à $k \cdot [\text{Cl}]_0$, représente la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

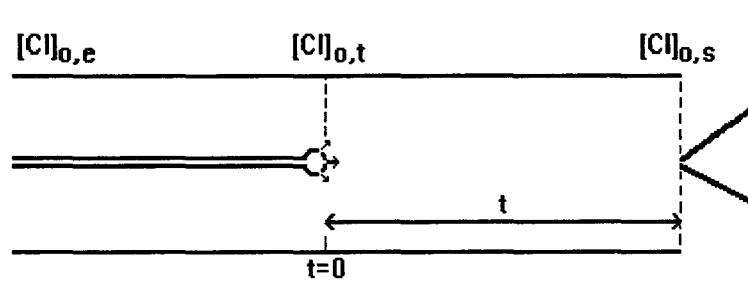
Après intégration, il vient :

$$\text{Ln}[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x] = -k_{\text{obs}} \cdot t + C^{\text{ste}} \quad (\text{IV-3})$$

Si la variation linéaire de $\text{Ln}[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]$ en fonction du temps de séjour t est vérifiée expérimentalement, alors l'hypothèse d'une concentration quasi-constante des atomes de chlore le long de la zone réactionnelle étudiée paraît justifiée. La pente de la droite égale à $-k_{\text{obs}}$ est déterminée par la méthode de régression linéaire des moindres carrés et la valeur du coefficient de corrélation donne une indication sur les limites de validité de l'application de ce traitement. Pour accéder à la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k , on trace ensuite la droite représentant l'évolution de k_{obs} en fonction de la concentration $[\text{Cl}]_0$ des atomes de chlore, la pente de cette droite fournissant directement la valeur de la constante de vitesse k .

Cas où la concentration des atomes de chlore est variable

Comme nous l'avons mentionnée dans le chapitre III, la recombinaison des atomes de chlore le long du réacteur peut ne pas être négligeable dans certaines conditions opératoires et par conséquent, entraîner une variation de leur concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur.



La concentration initiale des atomes de chlore devient alors fonction de leur temps de séjour dans le réacteur. Soit $[\text{Cl}]_{0,t}$ cette nouvelle variable. Si l'on suppose que les réactions de recombinaison homogène et hétérogène sont les seuls processus responsables de la variation de leur concentration, alors l'équation de leur vitesse de disparition s'écrit :

$$\frac{-d[\text{Cl}]_{0,t}}{dt} = 2 \cdot k_r \cdot [\text{Cl}]_{0,t}^2 \cdot [\text{He}] + k_w \cdot [\text{Cl}]_{0,t} \quad (\text{IV-4})$$

En intégrant l'équation (IV-4), il vient :

$$[\text{Cl}]_{0,t} = \frac{k_w \cdot [\text{Cl}]_{0,s} \cdot \exp^{k_w \cdot t}}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}] \cdot [\text{Cl}]_{0,s} \cdot (1 - \exp^{k_w \cdot t}) + k_w} \quad (\text{IV-5})$$

La concentration absolue des atomes de chlore $[\text{Cl}]_{0,s}$ observée en sortie du réacteur peut être déterminée en mesurant la variation de concentration de Cl_2 avec et sans décharge, soit :

$$[\text{Cl}]_{0,s} = 2 \cdot ([\text{Cl}_2]_{0,e} - [\text{Cl}_2]_{0,s}) \quad (\text{IV-6})$$

En remplaçant $[\text{Cl}]_0$ par $[\text{Cl}]_{0,t}$ dans l'équation (IV-1), nous obtenons après intégration :

$$\text{Ln}[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x] = P \cdot [\text{Ln}Q(t)] + R \quad (\text{IV-7})$$

avec

$$P = \frac{k}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]} \quad (\text{IV-8})$$

et

$$Q(t) = 2 \cdot k_r \cdot [\text{He}] \cdot [\text{Cl}]_{0,s} \cdot (1 - \exp^{k_w \cdot t}) + k_w \quad (\text{IV-9})$$

R représentant la constante d'intégration.

Remarquons que l'expression générale (IV-7) prenant en compte la variation de la concentration des atomes de chlore le long du réacteur se réduit à l'expression (IV-3) utilisée dans le cas où cette concentration est considérée quasi-constante en remplaçant les fonctions exponentielle et logarithmique par les premiers termes de leur développement limité, soit :

$$e^{k_w t} \approx 1 + k_w t$$

$$\text{Ln}[1 - 2k_r [\text{He}][\text{Cl}]_{0,s} t] \approx - 2k_r [\text{He}][\text{Cl}]_{0,s} t$$

En portant $\text{Ln}[\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x]$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$, on obtient des droites

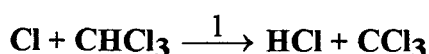
dont les pentes sont toutes égales à la constante de vitesse bimoléculaire k . Les pentes de ces droites sont déterminées par la méthode de régression linéaire des moindres carrés. Une valeur moyenne de k est obtenue en faisant la moyenne arithmétique des différentes valeurs. L'incertitude affectant cette valeur moyenne représente σ_{n-1} des diverses valeurs obtenues multipliée par le facteur de Student correspondant au nombre de valeurs moyennées et à l'intervalle de confiance de 95%.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$ (20)

III.1.1. Conditions paramétriques

Comme nous l'avons précédemment justifié, la réaction



a été étudiée dans les conditions de pseudo-premier ordre en utilisant un grand excès d'atomes de chlore par rapport à CHCl_3 ($[\text{Cl}]_0 \gg [\text{CHCl}_3]$). La concentration initiale des atomes de chlore utilisée était comprise entre $5 \cdot 10^{14}$ et $1,7 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³ et celle de CHCl_3 entre $5 \cdot 10^{12}$ et $3 \cdot 10^{13}$ molécules/cm³. La loi de dépendance de la constante de vitesse bimoléculaire k en fonction de la température a été déterminée dans le domaine de température 298-430 K. Les mesures cinétiques ont été réalisées à des pressions avoisinant 1-4 Torr. Selon les expériences, les vitesses de l'écoulement gazeux dans le réacteur étaient de l'ordre de 4 à 18 m/s.

III.1.2. Détermination de la constante de vitesse à 298K

Les figures IV-1 et IV-2 rassemblent les courbes obtenues en appliquant le traitement classique pour déterminer une constante de vitesse bimoléculaire dans les conditions du pseudo-premier ordre cinétique. Ce traitement suppose que la concentration initiale des atomes de chlore reste quasi-constante le long du réacteur. Dans la figure IV-1, sont consignées les courbes d'évolution du logarithme de l'intensité attribuée à l'ion spécifique CHCl_2^+ en fonction du temps de séjour pour différentes valeurs de la concentration initiale en atomes de chlore. Les pentes des droites obtenues par régression linéaire des moindres carrés (coefficients de corrélation compris entre -0,9976 et -0,9997) représentent les pseudo-constantes de vitesse k_{obs} égales à $k \times [\text{Cl}]_0$. L'étude de la variation de k_{obs} en fonction de $[\text{Cl}]_0$ permet de déduire la valeur de k . On trouve :

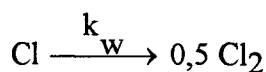
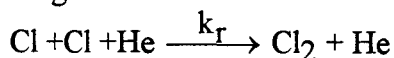
$$k (298 \text{ K}) = (8.2 \pm 1.0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comparée aux valeurs publiées antérieurement (Tableau IV.3), cette valeur est en excellent accord avec la valeur de Knox [Knox, 1962] obtenue par une méthode relative mais s'avère deux fois plus faible que celle mesurée par Clyne [Clyne *et al*, 1973] à l'aide d'une méthode du même type que la nôtre.

Deux revues récentes d'évaluation de constantes de vitesse [Atkinson *et al*, 1992] et [DeMore *et al*, 1992] recommandent une valeur de $(7,6 \pm 2) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en bon accord avec notre détermination compte tenu des marges d'incertitudes respectivement proposées pour ces deux valeurs.

Cependant, un examen attentif de la position des points expérimentaux par rapport à celle des droites moyennes obtenues sur la figure IV-1 en supposant quasi-constante la concentration des atomes de chlore le long du réacteur montre que cette hypothèse peut ne plus se justifier pour les temps de réaction les plus longs (courbes A,B et C).

Ces déviations nous ont conduit à prendre en compte dans le traitement des données expérimentales la variation de la concentration des atomes de chlore due à leurs recombinaisons homogène et hétérogène :



Dans ce but, nous avons mesuré les deux constantes de vitesse k_r et k_w à 298 K dans nos conditions expérimentales (chapitre II). Les valeurs déterminées sont :

$$k_r = (4,3 \pm 2,6) \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } k_w = (0,7 \pm 0,4) \text{ s}^{-1}.$$

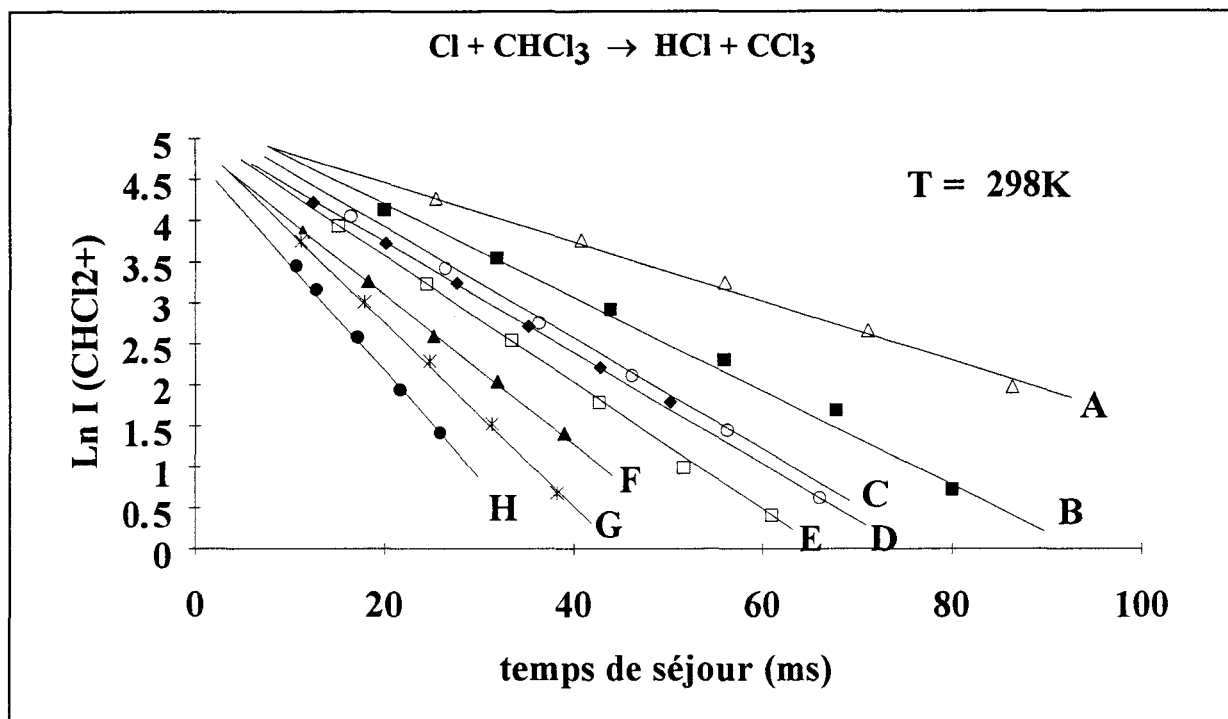


Figure IV-1 : Variation de $\text{Ln I(CHCl}_2^+)$ en fonction du temps de séjour
 $[\text{Cl}]_0$ (atomes/cm³) $\times 10^{-14}$: A = 5.16 ; B = 6.64 ; C = 8.34 ; D = 8.61 ; E = 9.83 ;
 F = 10.2 ; G = 13.2 ; H = 17.6 .

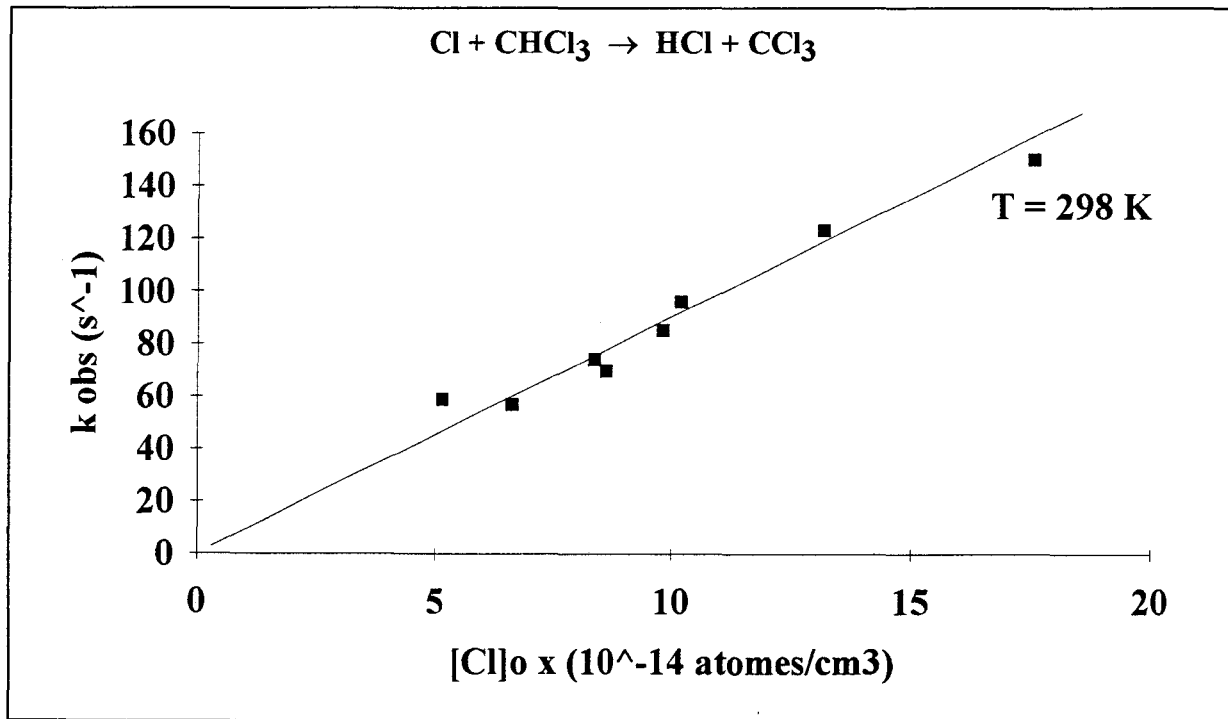


Figure IV-2 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore.

Afin de tenir compte des incertitudes expérimentales entâchant ces deux valeurs, nous avons cherché à déterminer k en utilisant les trois couples de valeurs suivantes correspondant respectivement aux valeurs minimales, médianes et maximales :

$$(k_r, k_w) = (1,7 \cdot 10^{-33}; 0,3) \quad , \quad (4,3 \cdot 10^{-33}; 0,7) \quad \text{et} \quad (6,9 \cdot 10^{-33}; 1,1)$$

En traçant $\text{Ln I}(\text{CHCl}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{LnQ}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$, nous obtenons des droites

dont les pentes représentent la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k corrigée de la variation de concentration des atomes de chlore le long du réacteur (fig IV-3, IV-4 et IV-5). Pour chaque couple de valeurs, nous proposons une valeur moyenne de k résultant de la moyenne arithmétique des différentes valeurs trouvées.

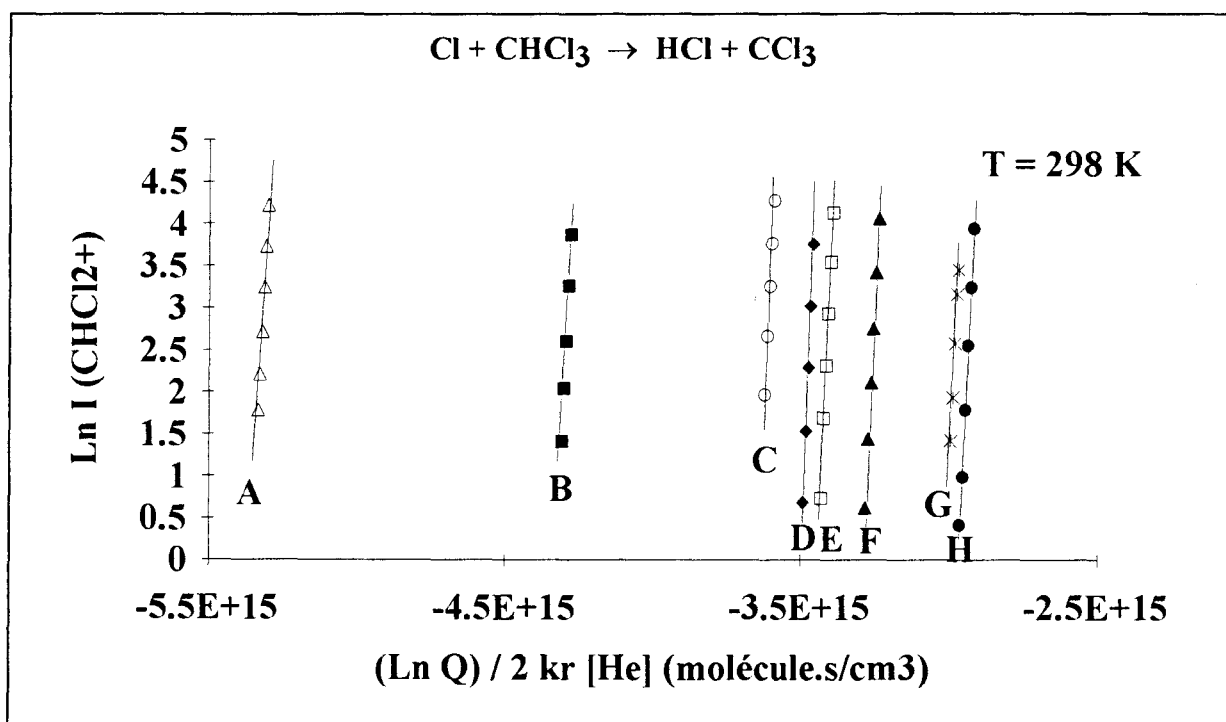


Figure IV-3 : Evolution de $\text{Ln I}(\text{CHCl}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{LnQ}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple

$$(k_r, k_w) = (1,7 \cdot 10^{-33}; 0,3)$$

Pour ce couple de valeurs, on a :

$$k (298 \text{ K}) = (7.8 \pm 1.0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

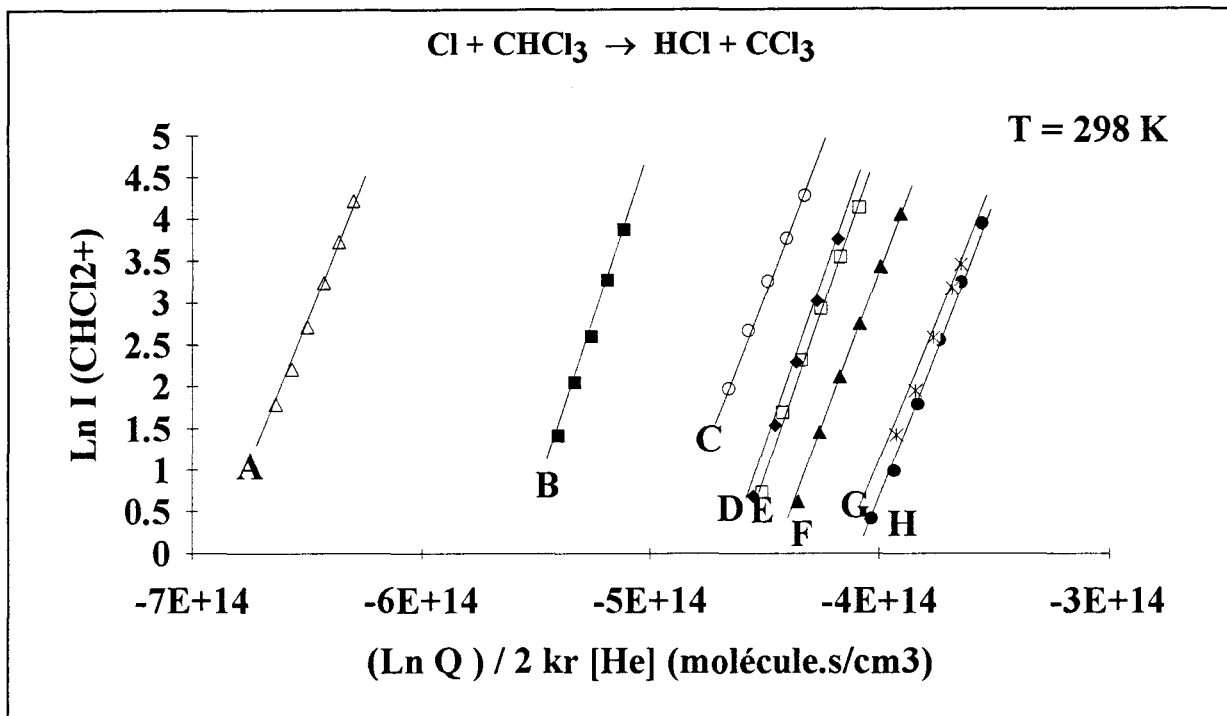


Figure IV-4 : Evolution de $\text{Ln I} (\text{CHCl}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple $(k_r, k_w) = (4, 3 \cdot 10^{-33}; 0, 7)$

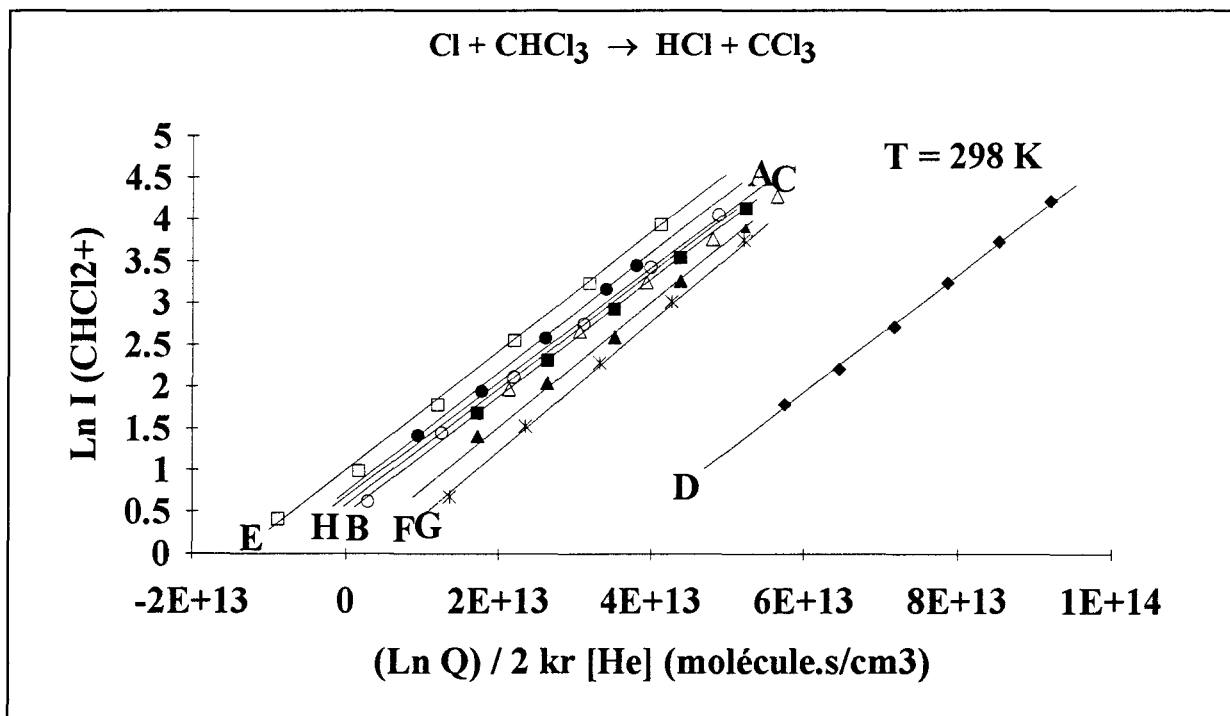


Figure IV-5 : Evolution de $\text{Ln I} (\text{CHCl}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple $(k_r, k_w) = (6, 9 \cdot 10^{-33}; 1, 1)$.

Pour les deux couples de valeurs (k_r et k_w) retenus pour tracer les figures IV-4 et IV-5, nous obtenons des valeurs de k respectivement égales $(7,6 \pm 1,2) \times 10^{-14}$ et $(7,3 \pm 1,0) \times 10^{-14}$ exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

En définitive, compte tenu des incertitudes affichées sur les trois valeurs de constantes de vitesse k corrigées de la variation de concentration des atomes de chlore due à leurs recombinaisons homogène et hétérogène, nous proposons pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$ la valeur de constante de vitesse suivante :

$$k (298 \text{ K}) = (7.6 \pm 1.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Afin que l'analyse du système $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$ soit aussi exhaustive que possible, il y a lieu également de s'interroger sur l'existence d'autres réactions secondaires susceptibles de contribuer de façon directe ou indirecte à la variation de la concentration des atomes de chlore le long du réacteur.

Le tableau IV-2 regroupe l'ensemble des réactions secondaires qui nous paraissent raisonnables d'envisager pour un tel système réactif. Nous y avons joint les valeurs de constantes de vitesse à 298 K tirées de la littérature.

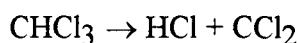
Réactions secondaires	k (298 K)	Référence
a) $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{He} \xrightarrow{k_r} \text{Cl}_2 + \text{He}$	$(4,3 \pm 2,6) \times 10^{-33}$ $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$	<i>ce travail</i>
b) $\text{Cl} \xrightarrow{k_w} 0,5 \text{Cl}_2$	$(0,7 \pm 0,4) \text{s}^{-1}$	<i>ce travail</i>
c) $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{Cl}$	$1,8 \times 10^{-16} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	<i>Weissman et al, 1980</i>
d) $\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + (\text{SF}_6)$	$6 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ (à 760 Torr)	<i>Ellermann 1992</i>
e) $\text{CCl}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{Cl}$	$8 \times 10^{-21} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	<i>Bell et al, 1977</i>
f) $\text{Cl} + \text{CCl}_3 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{CCl}_4 + (\text{SF}_6)$	$6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ (à 760 Torr)	<i>Ellermann 1992</i>

Tableau IV-2 : Résumé des réactions secondaires envisageables pour le système $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$ et valeurs des constantes de vitesse correspondantes à 298 K.

L'emploi du logiciel de simulation CHEMSIMUL [Pagsberg et Nielsen, 1985] permet d'évaluer l'impact de ces nouvelles réactions secondaires sur le profil de concentration du chlore atomique le long du réacteur. La figure IV-6 montre les trois profils de concentration des atomes de chlore calculés en tenant compte de la réaction primaire étudiée seule, puis des nouvelles réactions secondaires envisagées c,d,e et f et enfin les deux réactions a et b ; toutes ces réactions secondaires sont répertoriées dans le tableau IV-2. Les valeurs de concentration des atomes de chlore trouvées pour chaque simulation sont fournies dans l'annexe II.

L'examen de ces courbes montre que la contribution des réactions secondaires c,d,e et f à la variation de concentration des atomes de chlore est négligeable par rapport à celle des réactions de recombinaison a et b.

De même, si l'on accepte pour la réaction de décomposition thermique de CHCl_3 :



l'expression d'Arrhénius déterminée à très hautes températures par [Schug et al, 1979]:

$$k(1050-1380 \text{ K}) = 1,82 \times 10^{14} \exp(-27400/T) \text{ s}^{-1}$$

on peut également vérifier que la décomposition thermique du chloroforme est négligeable dans le domaine de température étudié.

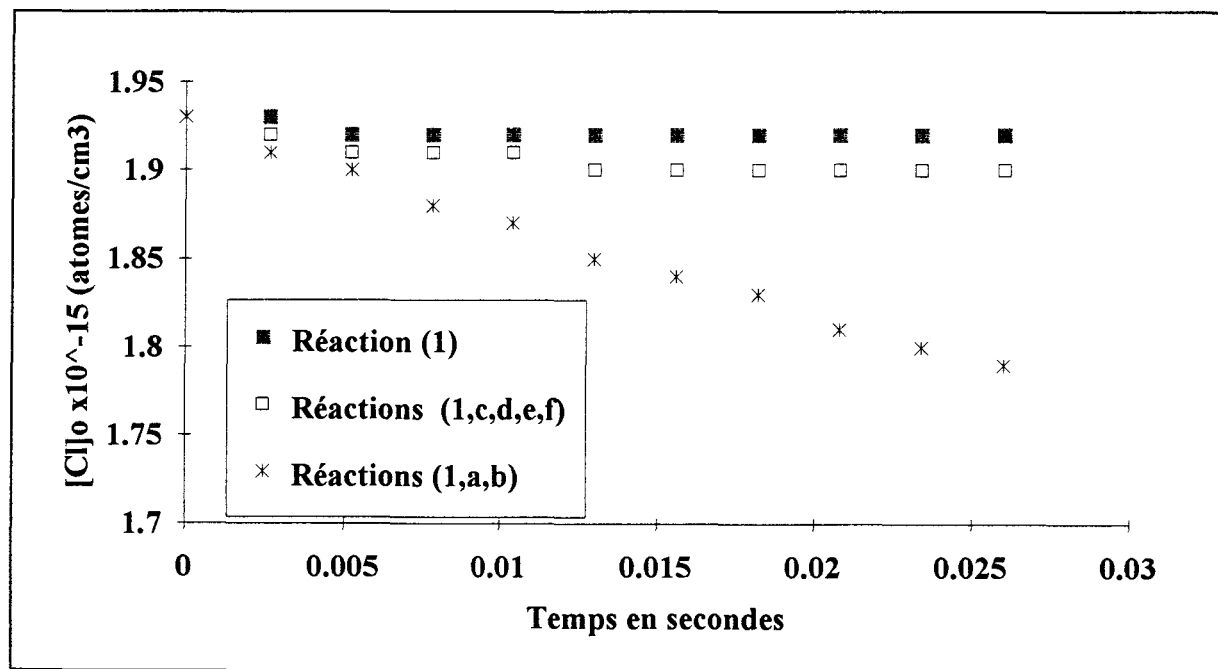


Figure IV-6 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du chlore atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe H de la figure IV-1

(1) : Réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$

Au terme de cet examen approfondi du rôle joué par les réactions secondaires sur la signification des données expérimentales, nous concluons que seules les réactions de recombinaison des atomes de chlore le long du réacteur ont un impact non négligeable. En conséquence, nous confirmons notre valeur proposée à 298 K en ne tenant compte que de ces deux réactions secondaires :

$$k(298 \text{ K}) = (7.6 \pm 1.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III.1.3. Influence de la température

Nous avons représenté sur la figure IV-7 les valeurs de la constante de vitesse bimoléculaire obtenues à chaque température en utilisant la valeur moyenne de k corrigée des réactions de recombinaison des atomes de chlore.

Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298-430 \text{ K}) = (8.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-12} \exp[-(1390 \pm 60) / T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les incertitudes affectant le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation de cette expression ne correspondent qu'aux erreurs statistiques définies pour un intervalle de confiance de 95 %.

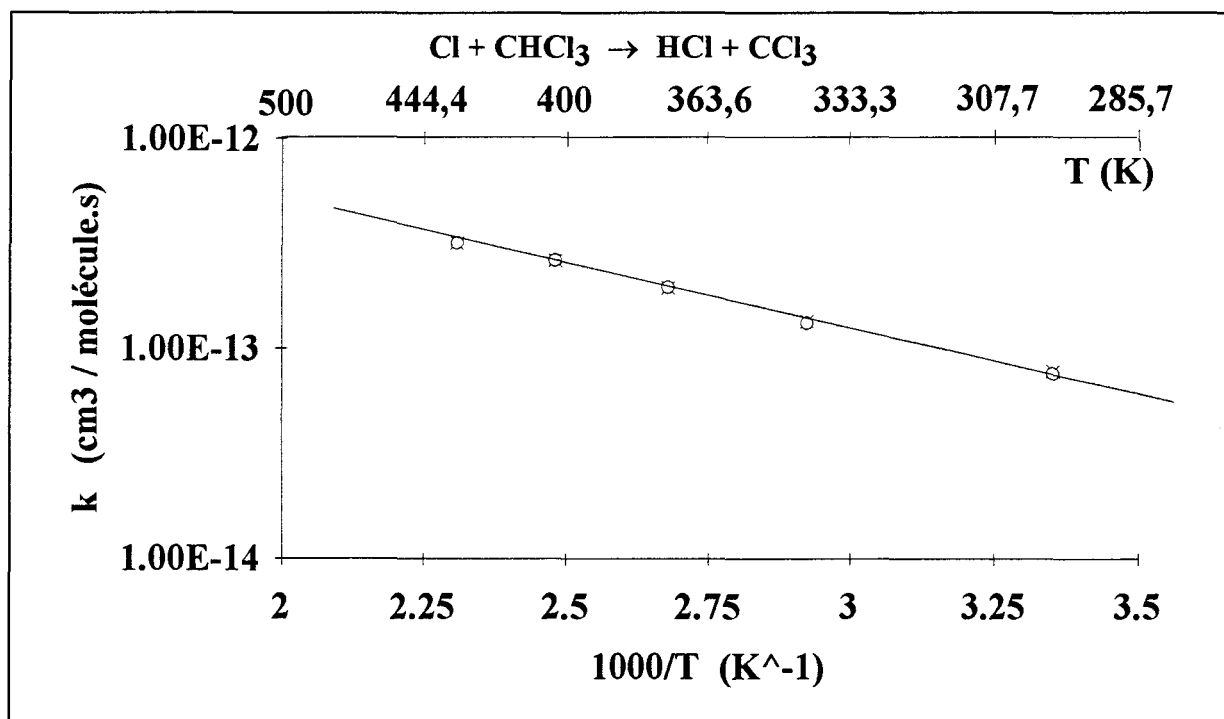


Figure IV-7 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298 - 430 K

Comparée aux trois expressions d'Arrhénius publiées antérieurement (Tableau IV-3 et figure IV-8), notre expression présente une énergie d'activation en excellent accord avec toutes les valeurs précédemment déterminées. Son facteur préexponentiel, également en excellent accord avec celui obtenu par Knox [Knox, 1962] à l'aide d'une méthode relative, confirme l'ordre de grandeur ($10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) recommandé dans les deux récentes revues d'évaluation de constantes de vitesse [Atkinson *et al*, 1992] et [DeMore *et al*, 1992]. La valeur du facteur préexponentiel diffère cependant d'un facteur 2 environ avec celle déterminée par Clyne [Clyne, 1973] au moyen d'une méthode similaire.

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Méthode	Référence
$8,6 \cdot 10^{-12} \exp(-1385/T)$	240 - 593	RR	<i>Knox, 1962</i>
$8,2 \cdot 10^{-14}$	298		
$1,45 \cdot 10^{-11} \exp[-(1379 \pm 44)/T]$	297 - 652	DF/MS	<i>Clyne et al,</i> <i>1973</i>
$(1,47 \pm 0,35) \cdot 10^{-13}$	297		
valeurs préférées			
$4,9 \cdot 10^{-12} \exp[-(1240 \pm 400)/T]$	240 - 330		<i>Atkinson et al,</i> <i>1992</i>
$(7,6 \pm 2) \cdot 10^{-14}$	298		<i>and</i> <i>DeMore et al,</i> <i>1992</i>
$(8,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-12} \exp[-(1390 \pm 60)/T]$	298 - 430	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(7,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-14}$	298		

Tableau IV-3.: Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$

RR (Relative Rate): Méthode relative

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement / Spectrométrie de masse

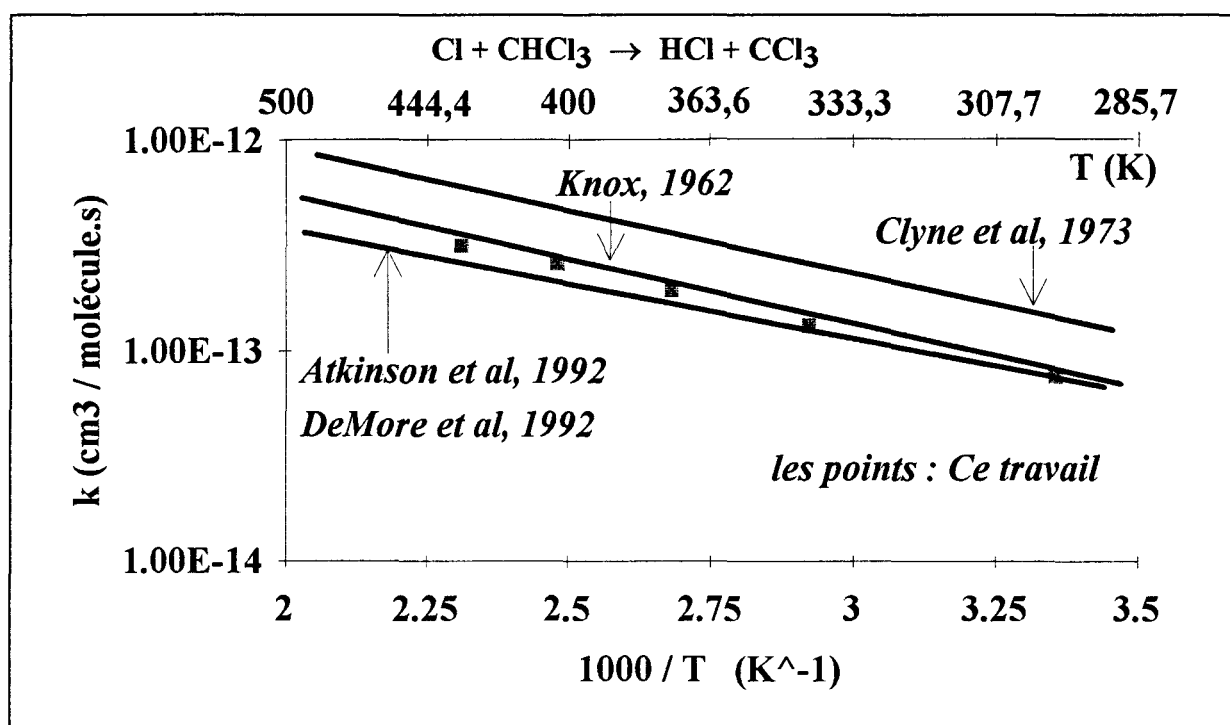
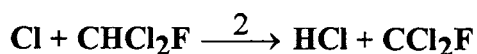


Figure IV-8 : Comparaison de notre détermination avec celles de la littérature

III.2. Réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ (HCFC-21)

III.2.1. Conditions paramétriques

Comme précédemment, la réaction bimoléculaire



a été étudiée dans des conditions de pseudo-premier ordre cinétique, en utilisant un grand excès d'atomes de chlore par rapport à CHCl_2F . Les concentrations utilisées en atomes de chlore étaient comprises entre 10^{14} et $9,5 \cdot 10^{14}$ atomes/cm³, celles de CHCl_2F entre $3 \cdot 10^{12}$ et $1,4 \cdot 10^{13}$ molécule/cm³. La loi de dépendance de la constante bimoléculaire k avec la température a été déterminée dans le domaine de température 298-430 K, la pression dans le réacteur était de l'ordre de 1,5 - 3 Torr et la vitesse d'écoulement des gaz était comprise entre 4 et 17 m/s.

III.2.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

Les figures IV-9 et IV-10 illustrent les courbes obtenues en appliquant le traitement classique pour déterminer une constante de vitesse bimoléculaire dans les conditions du pseudo-premier ordre cinétique. Ce traitement suppose que la concentration des atomes de chlore le long du réacteur demeure quasi-constante. La figure IV-9 montre à 298 K la variation du logarithme de l'intensité de l'ion spécifique CHClF^+ en fonction du temps de séjour pour différentes valeurs de concentrations initiales en atomes de chlore. Les pentes des droites obtenues par régression linéaire des moindres carrés représentent les pseudo-constantes de vitesse k_{obs} égales à $k \times [\text{Cl}]_0$. La pente de la droite obtenue en portant k_{obs} en fonction de $[\text{Cl}]_0$ permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k (fig.IV-10). On trouve :

$$k (298 \text{ K}) = (2,0 \pm 0,2) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans le cas présent, l'ensemble des points expérimentaux (fig.IV-9) vérifie l'approximation du pseudo-premier ordre cinétique. Aucune déviation systématique n'est observée par rapport aux droites moyennes définies par régression linéaire des moindres carrés dont les coefficients de corrélation sont compris entre -0,9953 et -0,9999. Cependant, selon les conditions opératoires utilisées, nous constatons que la concentration excédentaire du chlore atomique varie de 3,7 à 14,1 % au maximum en sortie du réacteur (soit en moyenne de $6,7 \pm 5,7$ %) en raison des réactions de recombinaisons homogène et hétérogène des atomes de chlore. La prise en compte de ces deux réactions dans le traitement en respectant les marges d'incertitudes de nos mesures de k_r et k_w conduit aux tracés des figures IV-11, IV-12 et IV-13. Ces figures montrent que cette variation induit une erreur systématique qui peut être négligée. En effet, quel que soit le couple de valeurs (k_r, k_w) utilisé pour le traitement, on obtient une valeur moyenne de k égale à :

$$k (298 \text{ K}) = (1,9 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

C'est cette valeur que nous proposons pour la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ à 298K. Notre valeur est en excellent accord (Tableau IV-5) avec la valeur obtenue à température ambiante par une méthode relative [Tuazon et al, 1992]. La valeur recommandée par Demore et al [DeMore et al, 1992] égale à $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est basée sur la mesure relative de Glavas et Heiklen [Glavas et Heiklen, 1985] normalisée à la valeur de la constante de vitesse recommandée pour la réaction $\text{Cl} + \text{NO} + \text{M}$ dans leur revue d'évaluation.

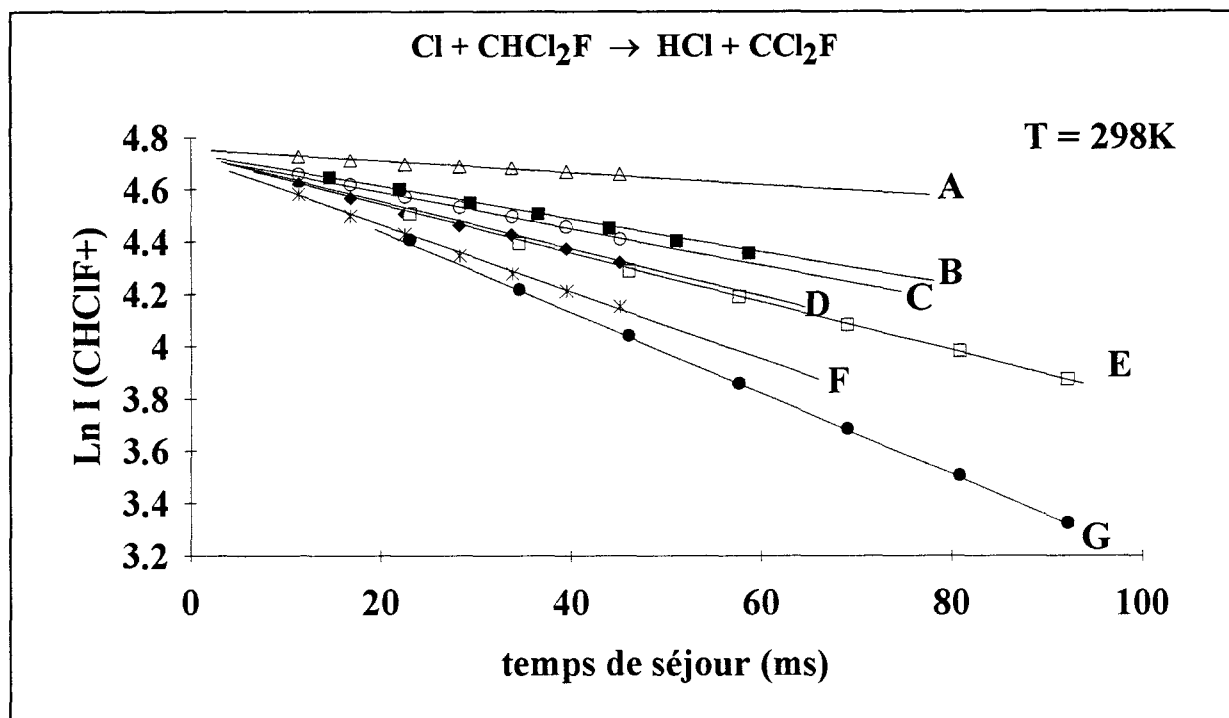


Figure IV-9 : Exemples de courbes donnant la variation de $\text{Ln I} (\text{CHClF}^+)$ en fonction du temps de séjour

$[\text{Cl}]_0$ (atomes/cm³) x 10⁻¹⁴: A = 1.03 ; B = 3.16 ; C = 3.50 ; D = 4.25 ; E = 4.97 ; F = 5.33 ; G = 7.52 .

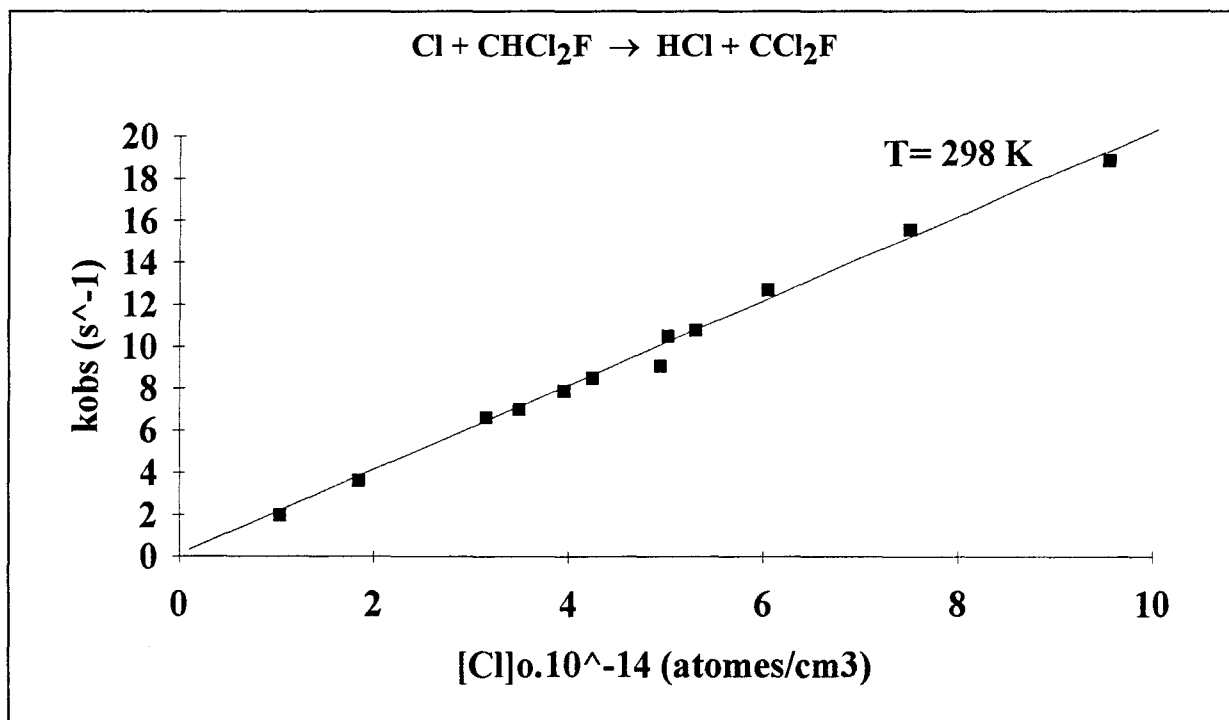


Figure IV-10 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore.

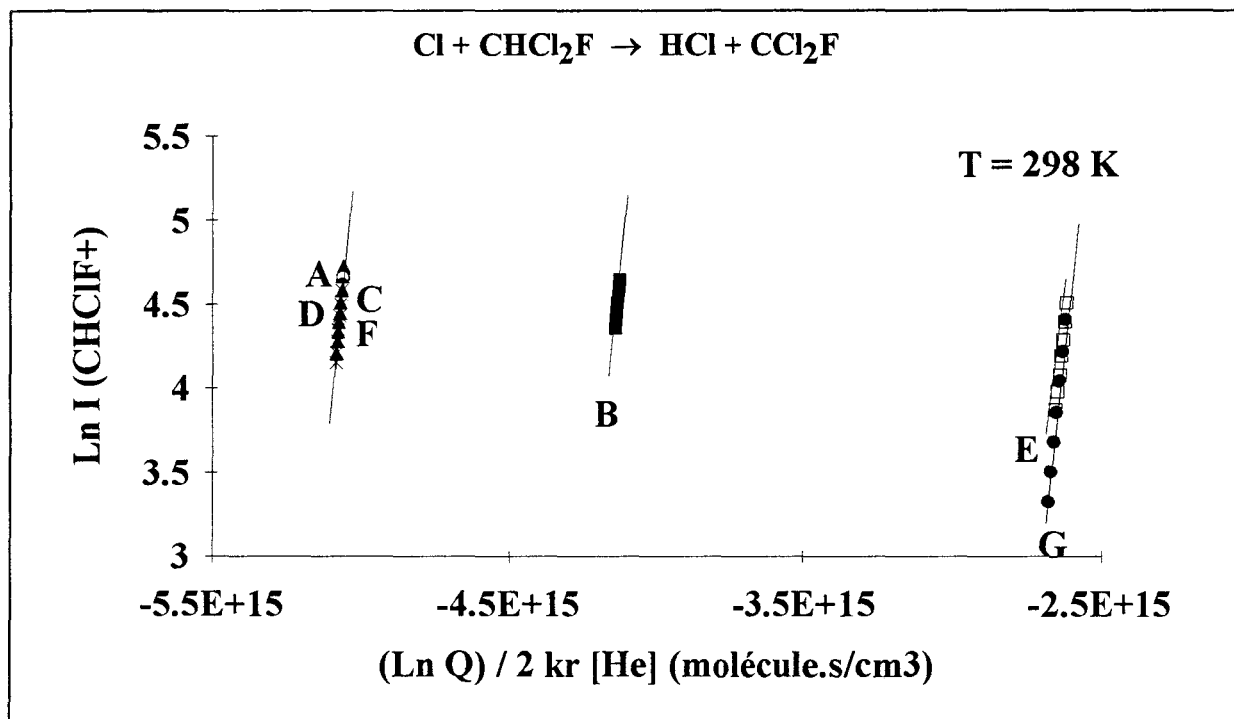


Figure IV-11 : Evolution de $\text{Ln I (CHClF}^+)$ en fonction de $\frac{\text{LnQ}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple $(k_r, k_w) = (1, 7 \cdot 10^{-33}, 0, 3)$

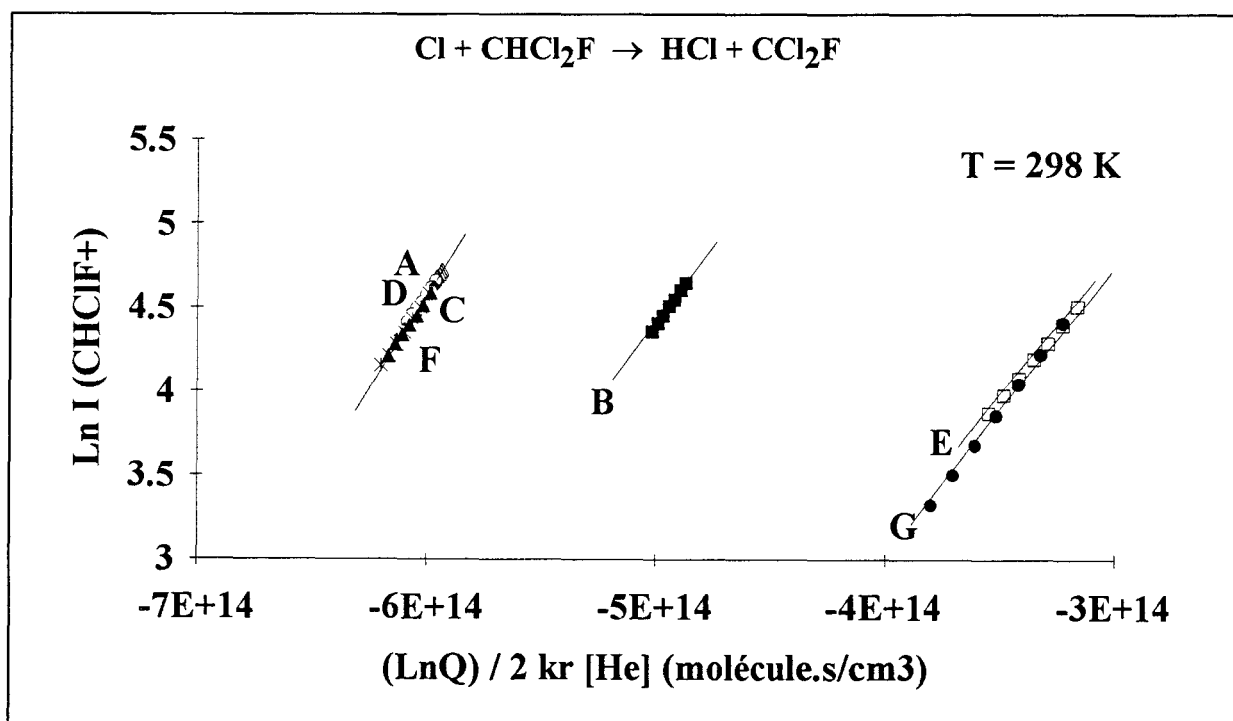


Figure IV-12 : Evolution de $\text{Ln I (CHClF}^+)$ en fonction de $\frac{\text{LnQ}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple $(k_r, k_w) = (4, 3 \cdot 10^{-33}, 0, 7)$

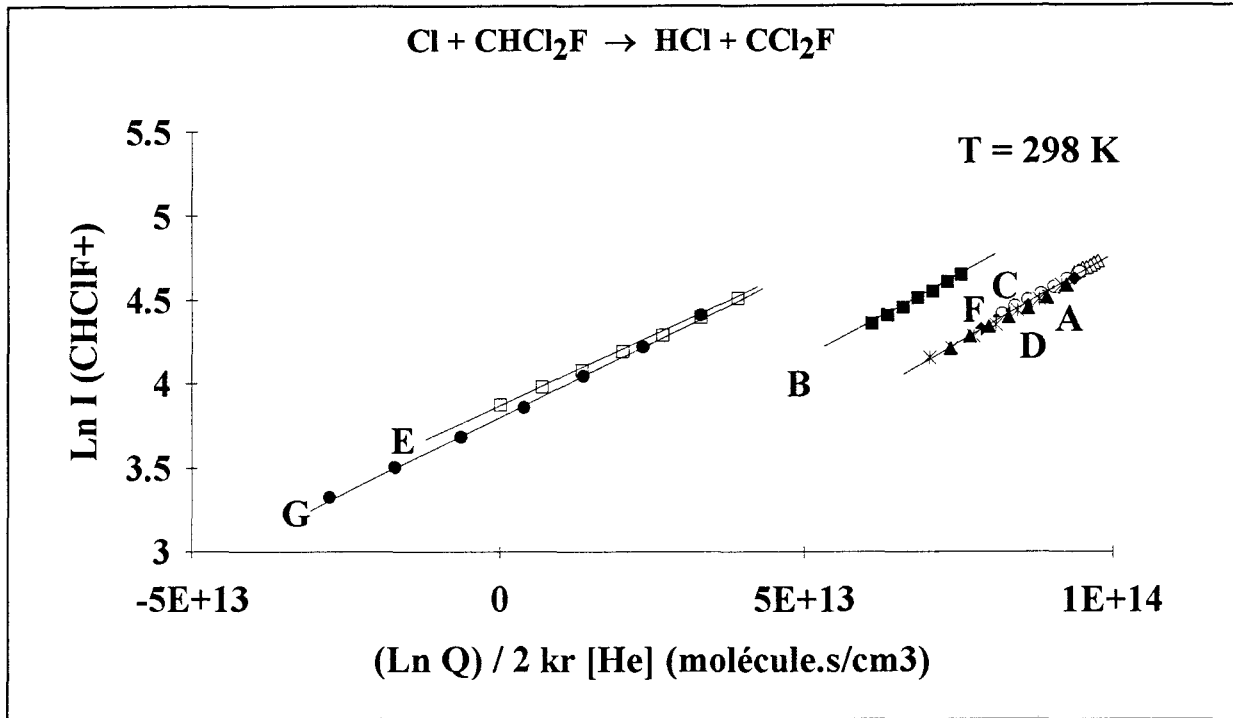


Figure IV-13 : Evolution de $\text{Ln I (CHClF}^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln Q}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple $(k_r, k_w) = (6,9 \cdot 10^{-33}, 1,1)$

Par ailleurs, comme dans l'étude de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$, nous avons également cherché à évaluer le rôle possible d'autres réactions secondaires sur la détermination de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$. Le tableau IV-4 rassemble les différentes réactions secondaires envisageables pour cette réaction et la valeur de leur constante de vitesse à 298 K.

L'étude de l'impact de cet ensemble de réactions secondaires sur le profil de consommation des atomes de chlore à l'aide du logiciel de simulation CHEMSIMUL [Pagsberg et Neilsen, 1985] confirme que seules les réactions de recombinaisons homogène et hétérogène des atomes de chlore peuvent modifier leur concentration le long du réacteur (fig.IV-14).

Réactions secondaires	k (298 K)	Référence
a) $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{He} \xrightarrow{k_r} \text{Cl}_2 + \text{He}$	$(4,3 \pm 2,6) \times 10^{-33}$ $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$	<i>ce travail</i>
b) $\text{Cl} \xrightarrow{k_w} 0,5 \text{Cl}_2$	$(0,7 \pm 0,4) \text{s}^{-1}$	<i>ce travail</i>
c) $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_2\text{F} \longrightarrow \text{CCl}_3\text{F} + \text{Cl}$	$5 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	<i>Timonen et al 1986</i>
d) $\text{CCl}_2\text{F} + \text{CCl}_2\text{F} + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2 + (\text{SF}_6)$	$6 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ (à 760 Torr)	*
e) $\text{CCl}_2\text{F} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHCl}_2\text{F} + \text{Cl}$	$1 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	**
f) $\text{Cl} + \text{CCl}_2\text{F} + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{CCl}_3\text{F} + (\text{SF}_6)$	$6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ (à 760 Torr)	***

Tableau IV-4 : Résumé des réactions secondaires envisageables pour le système $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ et valeurs des constantes de vitesse correspondantes à 298 K.

* : constante de vitesse assimilée à celle proposée par [Ellermann, 1992] pour la réaction de recombinaison des radicaux CCl_3 à 760 Torr (valeur limite supérieure)

** : constante de vitesse estimée à partir des grandeurs thermodynamiques et cinétiques à 298K de la réaction inverse

*** : constante de vitesse assimilée à celle proposée par [Ellermann, 1992] pour la réaction de recombinaison $\text{Cl} + \text{CCl}_3 + (\text{SF}_6)$ à 760 Torr (valeur limite supérieure).

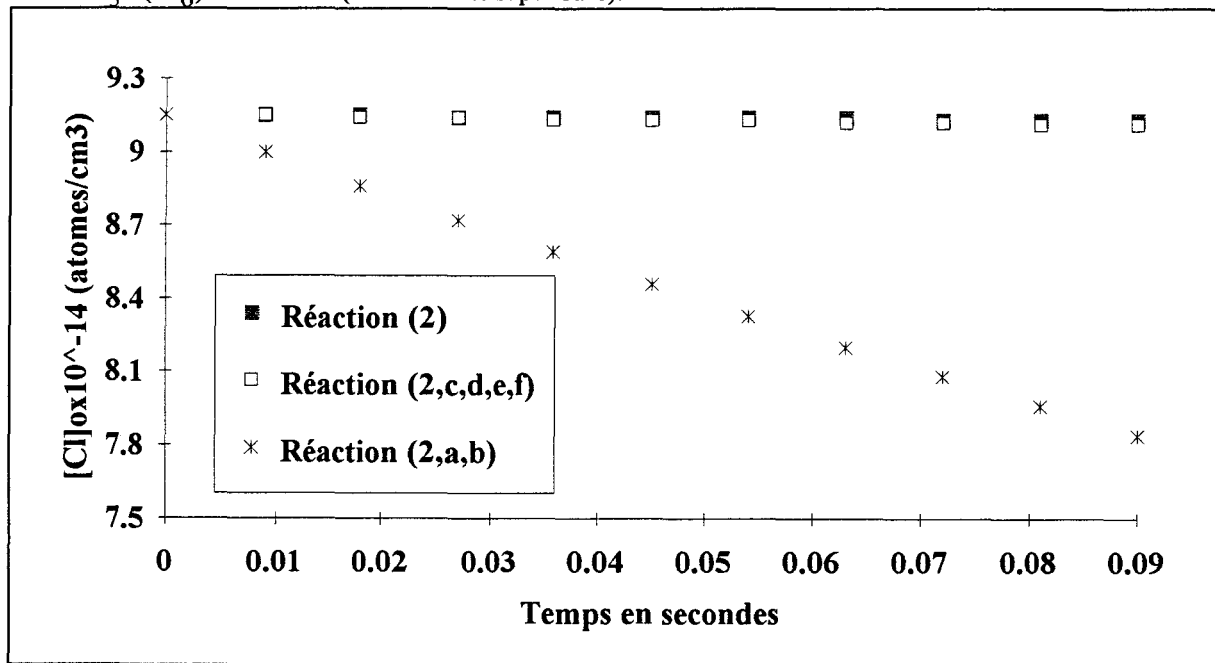
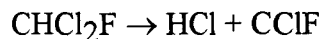


Figure IV-14: Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du chlore atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe H de la figure IV-9

(2) : Réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{F}$

De même, on peut vérifier que la réaction de décomposition thermique de CHCl_2F :



dont la loi de dépendance avec la température est donnée par l'expression d'Arrhénius suivante

$$k(823-943\text{K}) = 1,58 \cdot 10^{13} \exp(-26150/T) \text{ s}^{-1}$$

d'après Kushina [Kushina *et al*, 1972], s'avère négligeable dans notre domaine de température et par conséquent ne peut contribuer à la consommation de CHCl_2F .

III.3.3. Influence de la température

Sur la figure IV-15, ont été portées les valeurs de la constante de vitesse bimoléculaire déterminées à différentes températures pour les trois couples de valeurs (k_r, k_w). Nous constatons que les écarts observés à chaque température sont très faibles.

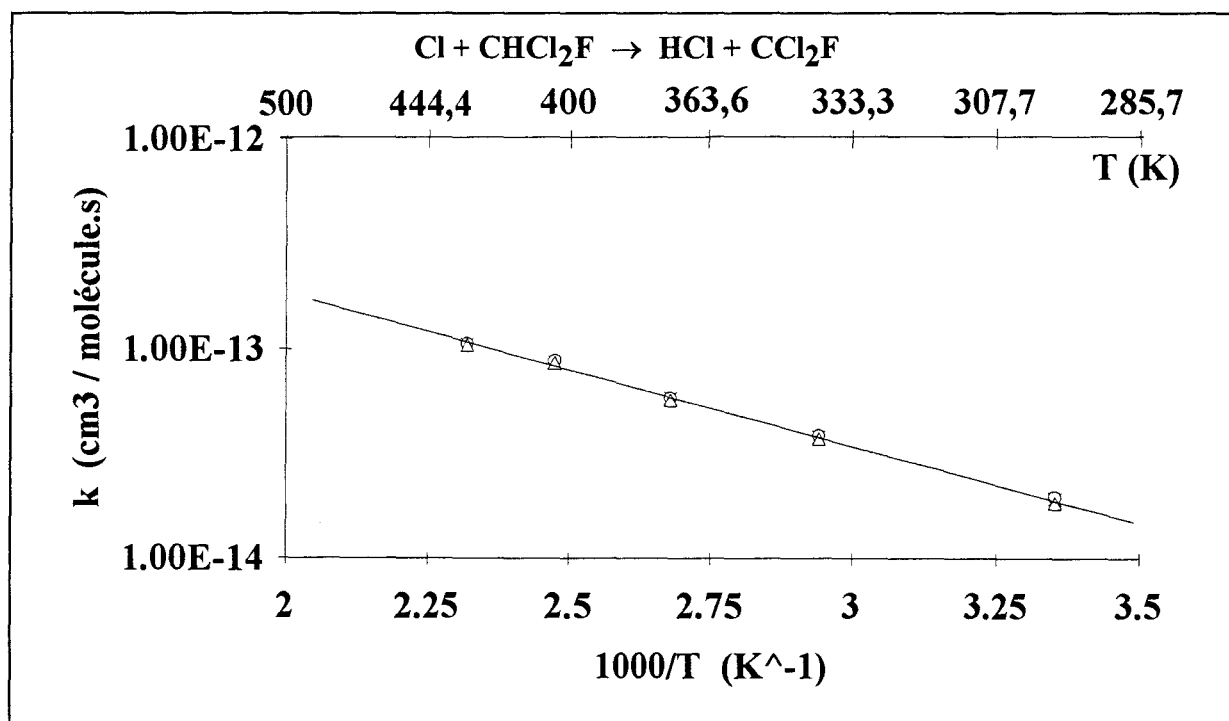


Figure.IV-15 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298-430 K

Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298-430 \text{ K}) = (5.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \exp [- (1660 \pm 70) / T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les incertitudes ne représentent que les erreurs statistiques du traitement définies à 95 % de confiance.

A titre de comparaison, le tableau IV-5 et la figure IV-16 présentent les données cinétiques proposées antérieurement. Outre l'excellent accord relevé avec la valeur déterminée à 298K par Tuazon et al. [Tuazon et al, 1992], il n'existe pas d'expression d'Arrhénius publiée dans la littérature pour cette réaction. A notre connaissance notre expression d'Arrhénius correspond à la première étude cinétique réalisée en fonction de la température pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$. Signalons cependant l'excellente prédiction réalisée par le calcul ab initio pour cette réaction par Rayez et al [Rayez et al, 1994].

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Méthode	Référence
$(3,1 \pm 0,5) \times 10^{-14}$	297	DF/MS	<i>Jourdain et al</i> 1977
$1,0 \times 10^{-14}$	298	Evaluation	<i>DeMore et al.</i> 1992
$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-14}$	298	RR	<i>Tuazon et al.</i> 1992
$(5,1 \pm 0,8) 10^{-12} \exp [- (1660 \pm 70)/T]$	297 - 430	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	298		

Tableau IV-5 : Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{F}$

RR(Relative Rate): Méthode relative ;

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement / Spectrométrie de masse

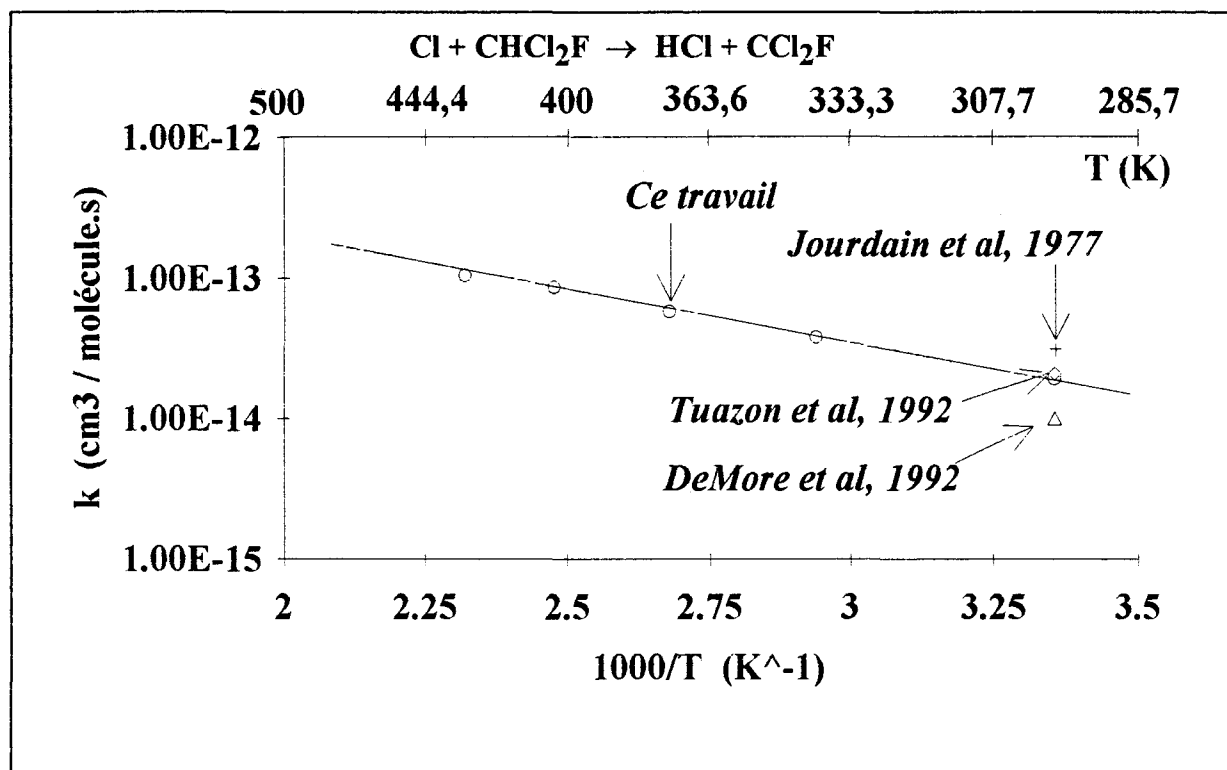
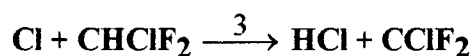


Figure IV-16 : Comparaison de notre détermination avec les données de la littérature

III.3. Réaction Cl + CHClF₂ (HCFC-22)

III.3.1. Conditions paramétriques

Comme les deux réactions précédentes, la réaction



a été étudiée dans les conditions de pseudo-premier ordre en utilisant un grand excès d'atomes de chlore par rapport à CHClF₂. Les concentrations des atomes de chlore étaient comprises entre $2 \cdot 10^{14}$ et $2,3 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³, celles de CHClF₂ entre $4 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{13}$ molécule/cm³. Le domaine de températures couvrait la gamme 296 - 411 K. Les pressions moyennes dans le réacteur étaient de l'ordre de 2-5 Torr et la vitesse linéaire de l'écoulement gazeux de 3 - 8,7 m/s.

III.3.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

Les figures IV-17 et IV-18 représentent les courbes obtenues par le traitement classique en supposant que la concentration des atomes de chlore demeure quasi-constante le long du réacteur. Ce traitement des données expérimentales conduit à la valeur de constante de vitesse bimoléculaire k à température ambiante suivante [Sawerysyn *et al*, 1992] :

$$k (296 \text{ K}) = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette réaction s'avère donc relativement lente à 296 K. L'examen attentif de la position des points expérimentaux par rapport aux droites moyennes obtenues par régression linéaire des moindres carrés (fig. IV-17) montre que ces points ont tendance à s'écarter des droites quand le temps de réaction devient long et pour les concentrations élevées en atomes de chlore. Cependant, il convient de remarquer que ces écarts demeurent très faibles dans nos conditions opératoires et que les coefficients de corrélation obtenus pour toutes les droites de la figure IV-17 restent compris entre -0,9953 et -0,9991.

Toutefois, si l'on examine l'ensemble des réactions secondaires susceptibles de modifier la concentration des atomes de chlore (Tableau IV-6), on constate par simulation du mécanisme correspondant que seules les réactions de recombinaison des atomes de chlore en phase homogène et hétérogène ont un impact significatif sur le profil des atomes de chlore le long du réacteur (fig. IV-19). Selon les conditions opératoires utilisées, le taux de consommation des atomes de chlore en sortie varie de 19,1 à 32 %, correspondant à une valeur moyenne de $25,8 \pm 12,2$ % à 95 % de confiance. Cette variation entraîne une erreur systématique significative dans le traitement classique dont l'amplitude n'est pas perceptible à la simple vue des coefficients de corrélation.

Ainsi, comme pour les deux réactions précédentes, nous avons pris en compte dans le traitement des données expérimentales la loi de variation de la concentration des atomes de chlore résultant de leurs recombinaisons homogène et hétérogène.

Les figures IV-20, IV-21 et IV-22 donnent les courbes obtenues par ce traitement plus rigoureux en utilisant les valeurs basse, médiane et supérieure des constantes de vitesse k_T et k_W déterminées dans ce travail.

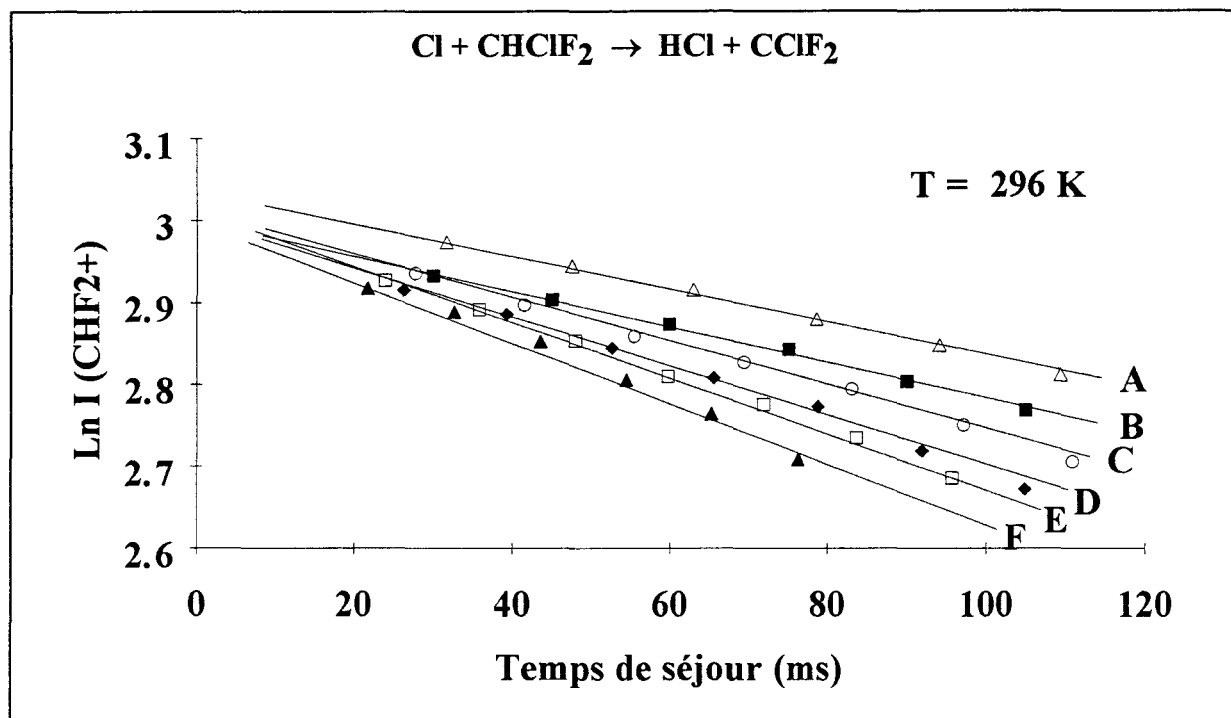


Figure IV-17 : Variation de $\text{Ln I}(\text{CHF}_2^+)$ en fonction du temps de séjour à 296K
 $[\text{Cl}]_0$ (atomes/cm³) $\times 10^{-15}$: A = 1,12 ; B = 1,30 ; C = 1,55 ; D = 1,78 ; E = 2,0 ; F = 2,28

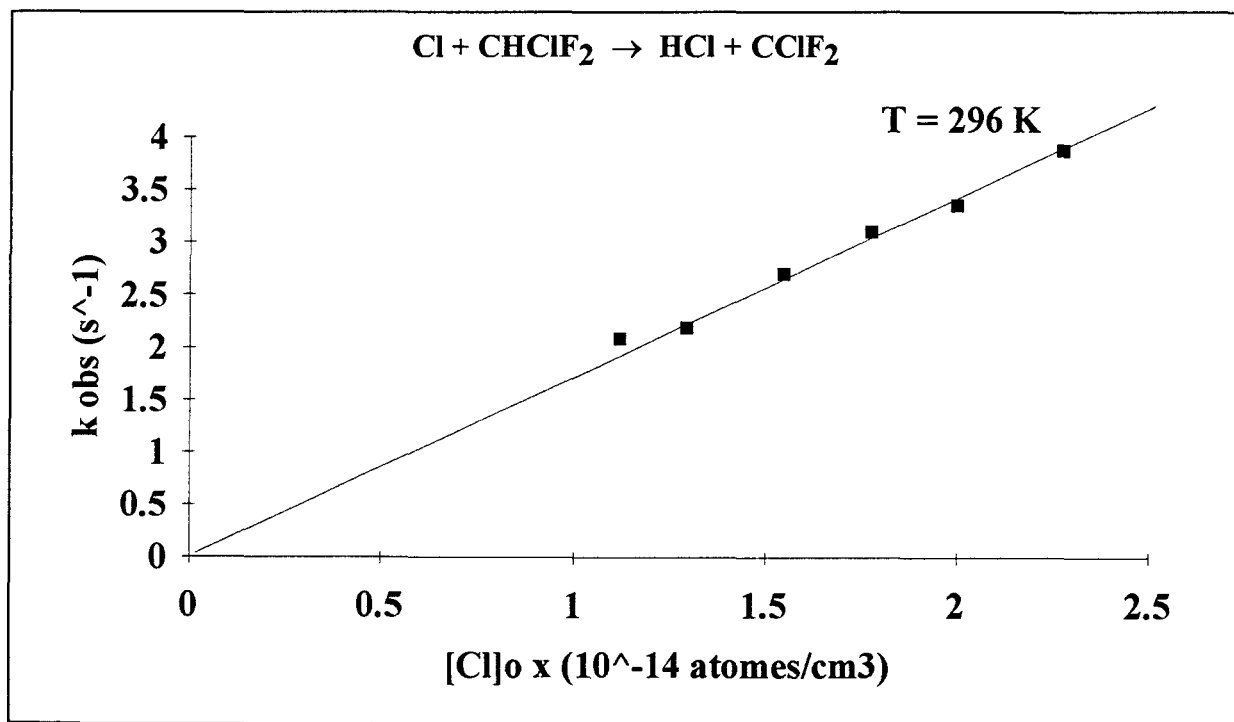


Figure IV-18 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore

Réactions secondaires	Constantes de vitesse à 298 K	Référence
a) $\text{Cl} + \text{Cl} + (\text{He}) \longrightarrow \text{Cl}_2 + (\text{He})$	$k = (4,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-33}$ $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$	<i>Ce travail</i>
b) $\text{Cl} + \text{Paroi} \longrightarrow 0,5\text{Cl}_2$	$k = (0,7 \pm 0,4) \text{s}^{-1}$	<i>Ce travail</i>
c) $\text{Cl}_2 + \text{CClF}_2 \longrightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{Cl}$	$k = 5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	<i>Timonen et al, 1986</i>
d) $\text{CClF}_2 + \text{CClF}_2 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4 + (\text{SF}_6)$	$k = 6 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 760 Torr	*
e) $\text{CClF}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CHClF}_2 + \text{Cl}$	$k = 1 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	**
f) $\text{Cl} + \text{CClF}_2 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + (\text{SF}_6)$	$k = 6 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 760 Torr	***

Tableau IV-6 : Constantes de vitesse des réactions secondaires à température ambiante

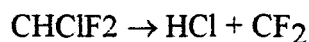
* : Constante de vitesse estimée à partir de celle proposée par Ellerman [Ellermann, 1992] pour la réaction $\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + (\text{SF}_6)$

** : Constante de vitesse estimée par la thermodynamique à partir de la réaction $\text{HCl} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{Cl} + \text{CHF}_3$

*** : Constante de vitesse estimée à partir de celle proposée par Ellerman [Ellermann, 1992] pour la réaction $\text{Cl} + \text{CCl}_3 + (\text{SF}_6) \longrightarrow \text{CCl}_4 + (\text{SF}_6)$.

Pour les valeurs des constantes de vitesse (*, **, ***) nous avons adopté pour la simulation les limites supérieures proposées à 760 Torr. En réalité, dans nos conditions opératoires, l'impact de ces réactions devrait être encore plus faible.

Par ailleurs, la réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$ étant suivie en mesurant la consommation de l'espèce minoritaire moléculaire CHClF_2 , il s'agit également de savoir si la décomposition thermique de CHClF_2 selon la réaction :



pourrait également contribuer à sa disparition dans la gamme de températures examinée. D'après Zhitnev et al [Zhitnev et al, 1991], l'expression d'Arrhénius de la réaction de décomposition s'écrit :

$$k (1000-1200 \text{ K}) = 2,5 \cdot 10^{12} \exp (-26400/T) \text{ s}^{-1}$$

Il est aisé de vérifier que cette réaction de décomposition thermique de CHClF_2 joue un rôle totalement négligeable dans la gamme de température étudiée.

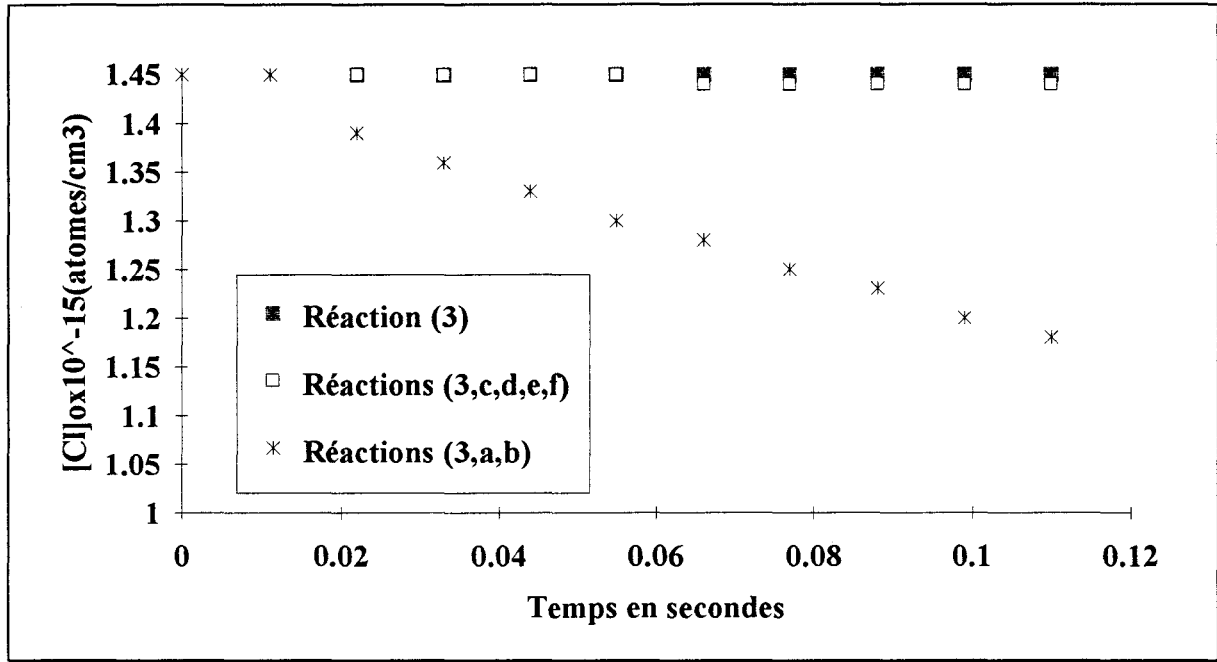


Figure IV-19 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration des atomes de chlore

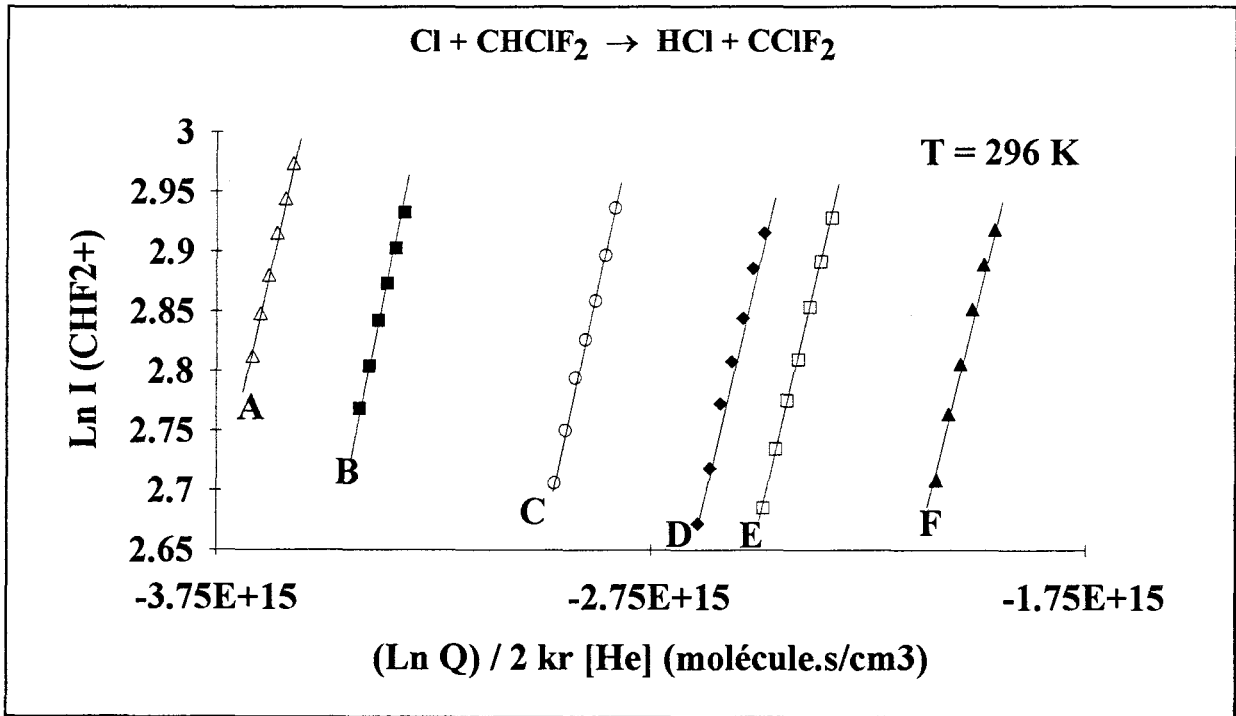


Figure IV-20 : Evolution de $\text{Ln } I(\text{CHF}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln } Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple

$(k_r; k_w) = (1,7 \cdot 10^{-33}; 0,3)$

La valeur moyenne de la constante de vitesse k obtenue est :

$$k (296 \text{ K}) = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

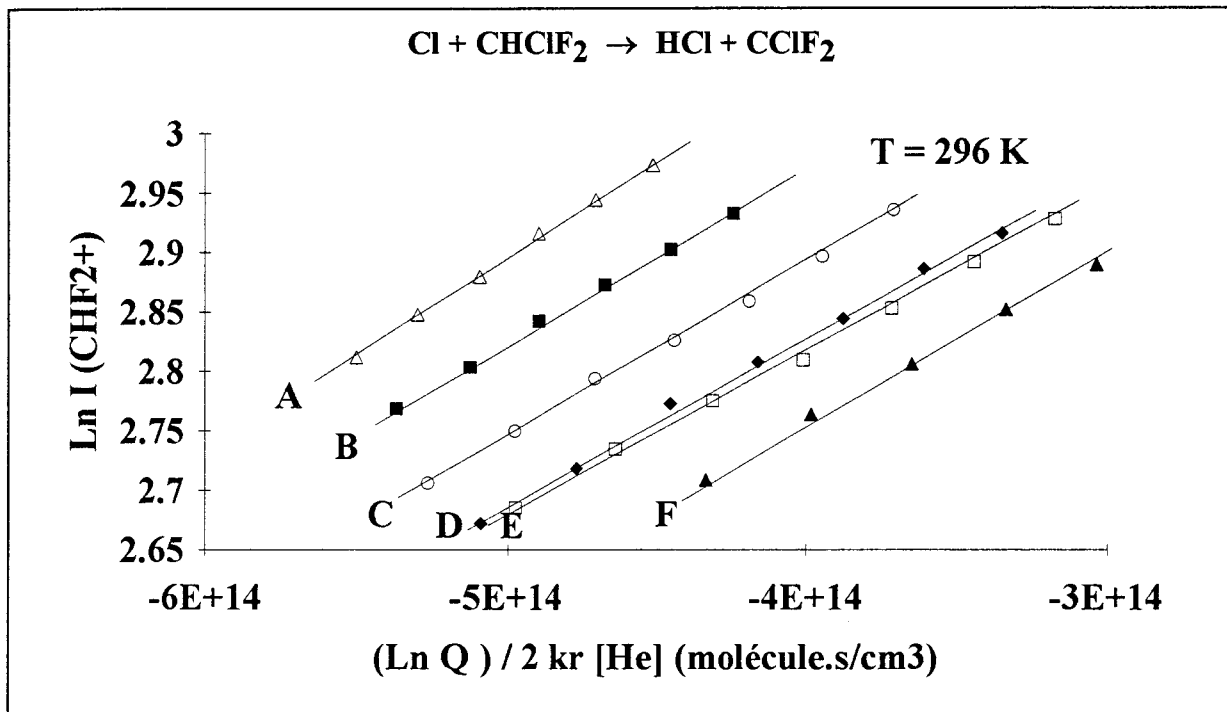


Figure IV-21. Evolution de $\text{Ln I}(\text{CHF}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple

$$(k_r; k_w) = (4, 3 \cdot 10^{-33}; 0, 7)$$

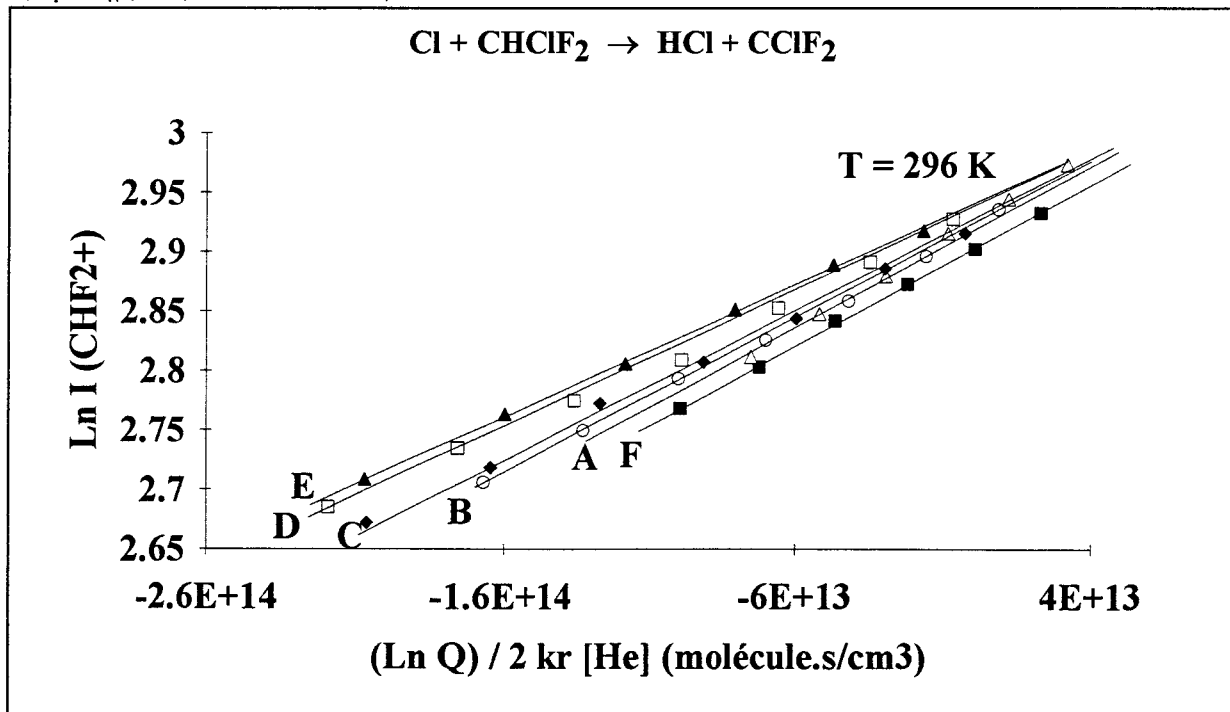


Figure IV-22. Evolution de $\text{Ln I}(\text{CHF}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple

$$(k_r; k_w) = (6, 9 \cdot 10^{-33}; 1, 1)$$

Les valeurs moyennes de la constante de vitesse k tirées des figures IV-21 et IV-22 sont respectivement :

$$k (296 \text{ K}) = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

et

$$k (296 \text{ K}) = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

En définitive, nous proposons pour la constante de vitesse de la réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$ à 296 K la valeur suivante :

$$k (296 \text{ K}) = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec les deux autres valeurs déterminées à température ambiante d'une part, par Jourdain et al. [Jourdain et al, 1977] à l'aide d'une méthode semblable à la nôtre et d'autre part, par Tuazon et al. [Tuazon et al, 1992] utilisant une méthode relative (Tableau IV-7 et figure IV-24).

III.3.3. Influence de la température

La figure IV-23 illustre le graphe d'Arrhénius obtenu pour les trois couples de valeurs ($k_r; k_w$) dans le domaine de température de 296-411K. Nous constatons que les écarts entre les valeurs de k déterminées à différentes températures sont relativement plus importants aux basses températures. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298-430 \text{ K}) = (5.0 \pm \begin{smallmatrix} 2.6 \\ 1.4 \end{smallmatrix}).10^{-12} \exp [- (2410 \pm 170) / T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

A notre connaissance, il s'agit de la première expression d'Arrhénius proposée pour cette réaction.

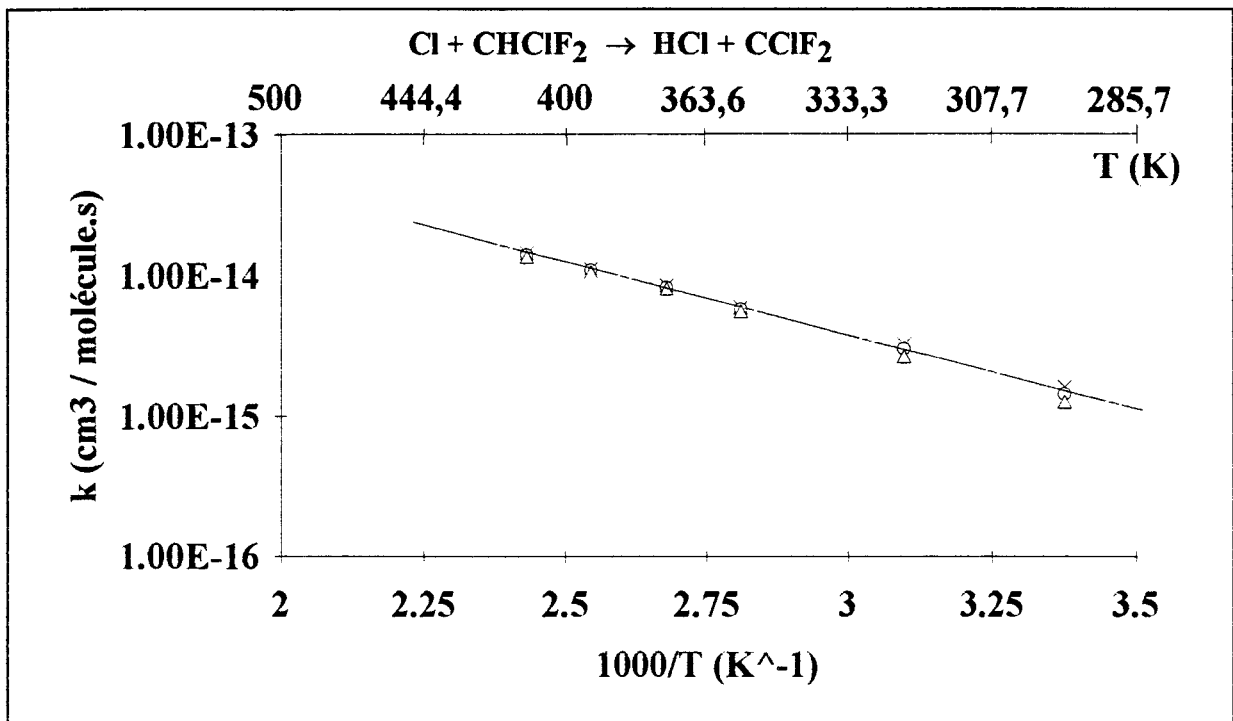


Figure IV-23 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 296-411 K

k (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	T (K)	Méthode	Référence
$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-15}$	297	DF/MS	<i>Jourdain et al.</i> 1977
$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-15}$	298	RR	<i>Tuazon et al.</i> 1992
$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-15}$	297	DF/MS	<i>Sawerysyn et al.</i> 1992
$(3,63 \pm 0,43) 10^{-12} \exp [-(2250 \pm 83)/T]$	296-411	DF/MS	<i>Talhaoui et al.</i> 1992
$(5,0 \pm \frac{2,6}{1,4}) \times 10^{-12} \exp [-(2410 \pm 170)/T]$	296-411		<i>Ce travail</i>
$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-15}$	296		

Tableau IV-7 : Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CClF}_2$

RR(Relative Rate) : Méthode relative

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement / Spectrométrie de masse

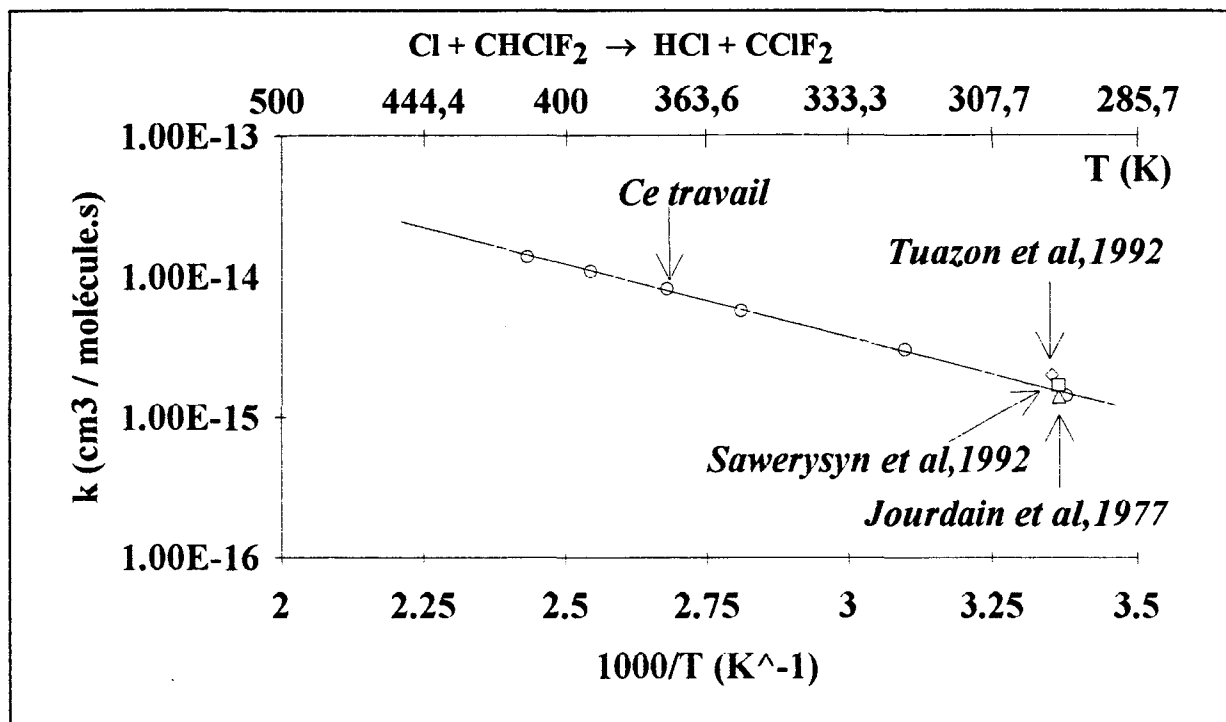


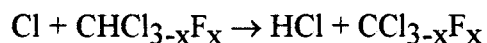
Figure IV-24 : Comparaison de notre travail avec ceux de la littérature

IV. DISCUSSION

IV.1. Evolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques

Le tableau IV-8 rassemble les paramètres d'Arrhénius déterminés dans ce mémoire pour les trois réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$, $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ et $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$ ainsi que ceux de la réaction $\text{Cl} + \text{CHF}_3$ mesurés par Jourdain et al [Jourdain et al, 1977]. L'examen de ce tableau montre que les valeurs expérimentales des facteurs préexponentiels A (A_{exp}) sont tous de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs expérimentales valident les valeurs correspondantes calculées à l'aide d'une méthode ab initio par Rayez et al [Rayez et al, 1994]. Ces auteurs ont montré que les valeurs calculées de A (A_{calc}) pour les neuf hydrohalogénométhanés substitués par le chlore et/ou le fluor étaient également tous du même ordre de grandeur, suggérant une configuration de l'état de transition ayant des propriétés très voisines pour cet ensemble de composés. Par contre, les énergies d'activation calculées évoluaient de façon significative le long des séries correspondant respectivement aux hydrochlorométhanés, hydrofluorométhanés et hydrochlorofluorométhanés ($\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$). Aussi, les différences de réactivité observées le long de chaque série doivent être

essentiellement attribuées à celles des énergies d'activation. En ce qui concerne les réactions du type :



l'expérience comme la théorie montre que l'énergie d'activation augmente de façon significative quand on remplace les atomes de chlore par du fluor. Cette évolution de l'énergie d'activation le long de la série se traduit par un ralentissement important de la réaction puisqu'à température ambiante la constante de vitesse k de la réaction $\text{Cl} + \text{CHF}_3$ est environ 175 fois plus faible que celle mesurée pour $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$ (Tableau IV-9).

	$A_{\text{calc}} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$A_{\text{exp}} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{calc} (kcal/mol)	E_{exp} (kcal/mol)
CHCl_3	1,8	8,0	2,1	2,8
CHCl_2F	2,4	5,1	3,3	3,3
CHClF_2	3,4	5,0	5,8	4,8
CHF_3	3,8	1,1*	9,4	7,6*

Tableau IV-8 : Comparaison des paramètres d'Arrhénius déterminés dans ce travail (sauf pour CHF_3) et ceux calculés par méthode ab initio par Rayez et al [Rayez et al. 1994]).

* : Valeurs mesurées par Jourdain et al [Jourdain et al, 1977].

	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Energie de dissociation de la liaison D (C-H) (kcal/mol)	Enthalpie $\Delta H_r(298\text{K})$ (kcal/mol)
CHCl_3	$7,6 \cdot 10^{-14}$	94,1	-9,1
CHCl_2F	$1,9 \cdot 10^{-14}$	97,9	-5,3
CHClF_2	$1,4 \cdot 10^{-15}$	101,6	-1,6
CHF_3	$4,3 \cdot 10^{-16}$	106,0	2,8

Tableau IV-9 : Constantes de vitesse bimoléculaires mesurées , énergies de dissociation de la liaison C-H et enthalpies des réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ calculées à 298 K par Rayez et al [Rayez et al, 1994].

Le rôle des atomes de chlore et de fluor dans les composés organiques a été largement étudié sur le plan énergétique. On sait que ces deux éléments - en tant qu'halogènes- sont de puissants accepteurs σ (effet inductif) et de faibles donneurs π (effet conjugué). Comme élément appartenant à la première période de la classification, le fluor est à la fois meilleur accepteur σ et meilleur donneur π que le chlore qui appartient à la seconde période. De plus, des interactions géminales entre deux ou trois atomes de fluor stabilisent fortement la structure des fluorométhanés alors que l'interaction entre un atome de fluor et un atome de chlore est faiblement stabilisante et celle entre deux atomes de chlore négligeable [Rodriquez et al, 1992]. Ces différentes interactions au sein de la structure des halogénométhanés substitués par les atomes de chlore et/ou fluor expliquent qualitativement le fait que l'énergie de dissociation de la liaison C-H se trouve renforcée quand le chlore est remplacé par le fluor (Tableau IV-9). Cette tendance se traduit évidemment sur l'enthalpie de la réaction puisque

cette grandeur thermodynamique peut être également définie à partir de la différence entre l'énergie de dissociation de la liaison C-H rompue et celle de la liaison H-Cl formée, soit :

$$\Delta H_T = D(\text{C-H}) - D(\text{H-Cl})$$

où le terme $D(\text{H-Cl})$ est commun à toutes les réactions de la série étudiée. L'examen de l'évolution de l'enthalpie de la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore à partir d'un halogénométhane substitué par Cl et/ou F montre que la substitution progressive des atomes d'hydrogène du méthane par un atome de fluor renforce l'endothermicité de la réaction, alors que la substitution par un atome de chlore augmente l'exothermicité. Dans la série des composés de type $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, la substitution d'un atome de chlore par un atome de fluor se traduit par une augmentation de l'endothermicité de la réaction (Tableau IV-9).

Pour les réactions de métathèse (échange d'un atome monovalent), une corrélation linéaire (de type Evans-Polanyi) entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de la réaction est généralement vérifiée. Cependant, Rayez et al [Rayez *et al*, 1994] ont montré récemment qu'une corrélation légèrement quadratique était plus appropriée pour rendre compte de la dépendance de l'énergie d'activation avec l'enthalpie pour la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore dans le cas des neuf hydrohalogénométhane substitués par Cl et/ou F. Les figures IV-25 et IV-26 illustrent respectivement cette corrélation quadratique observée entre les valeurs calculées de l'énergie d'activation et l'enthalpie et les valeurs expérimentales correspondantes. Si l'existence de cette corrélation quadratique paraît bien établie pour les valeurs calculées de E et ΔH_T les incertitudes entâchant les valeurs "expérimentales" des enthalpies sont difficiles à estimer et ne permettent donc pas de confirmer définitivement cette tendance.

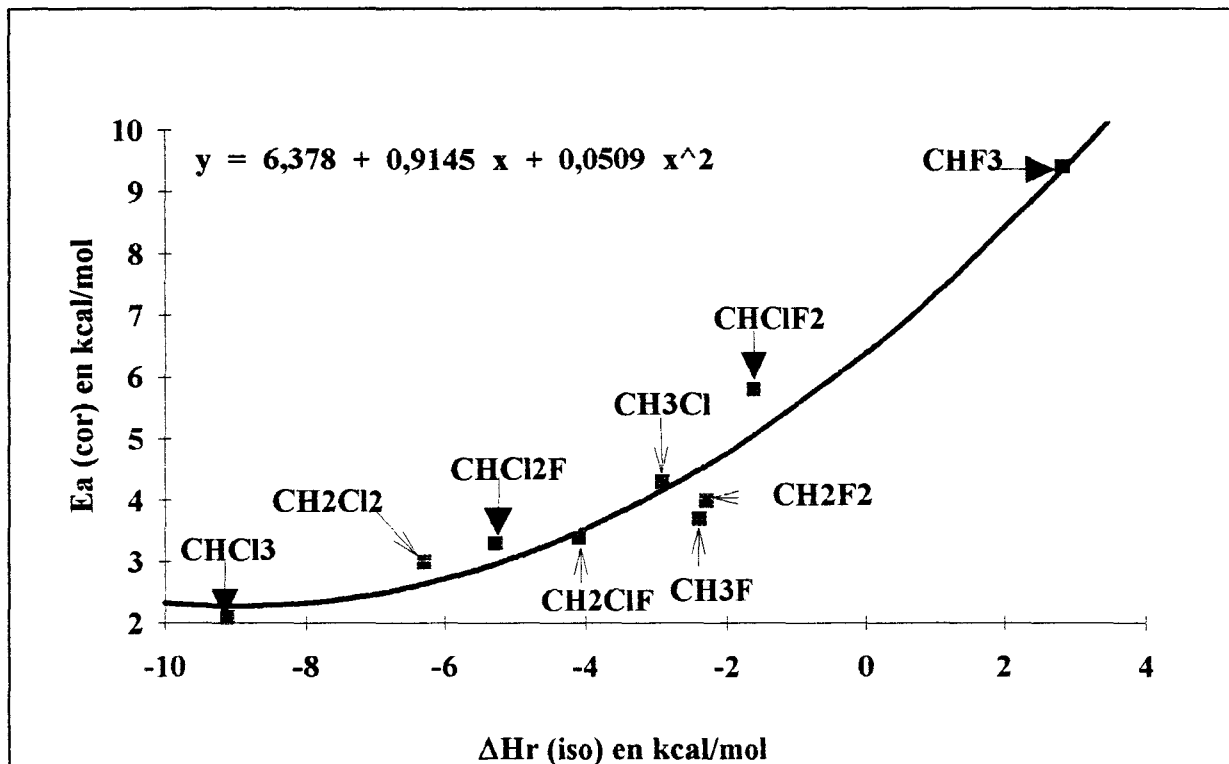


Figure IV-25 : Corrélation quadratique observée entre les valeurs calculées de l'énergie d'activation et l'enthalpie

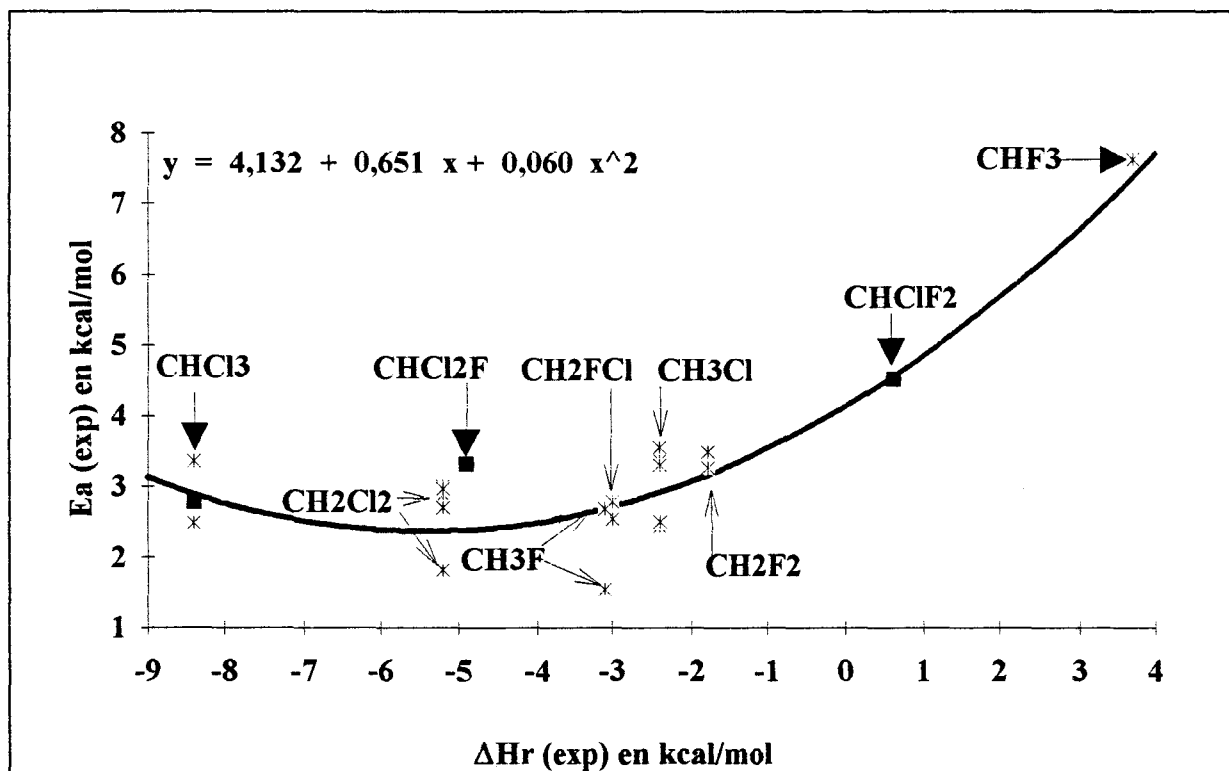
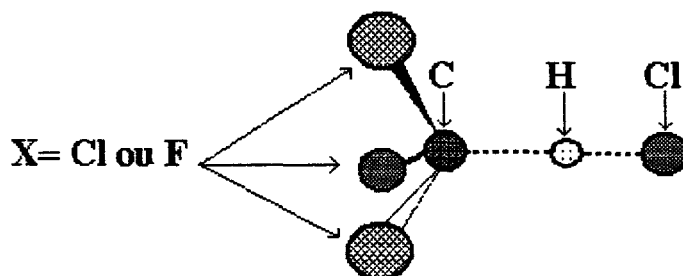


Figure IV-26 : Corrélation quadratique observée entre les valeurs expérimentales de l'énergie d'activation et l'enthalpie

IV.2. Eléments d'interprétation théorique du processus élémentaire

L'étude théorique entreprise récemment par Rayez et al [Rayez et al, 1994] à l'aide des programmes GAUSSIAN 88 et 92 [Frisch et al, 1988 et 1992] a permis de déterminer les propriétés géométriques et structurales de l'état de transition caractérisant la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore à partir des neuf hydrohalogénométhanés substitués par les atomes Cl et/ou F. Comme c'est le cas de l'état de transition défini pour la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_4$ [Truong et al, 1989], l'état de transition de la réaction des atomes de chlore avec tous les halogénométhanés substitués par Cl et/ou F se caractérise par une colinéarité entre la liaison C---H en train de se rompre et la liaison H---Cl en train de se former :

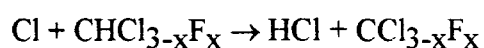


Le tableau IV-10 rassemble les propriétés géométriques des quatre halogénométhanés de la série $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ et celles des états de transition correspondants. La variation de la géométrie de l'état de transition peut être définie par le paramètre L égal au rapport de l'allongement de la longueur de la liaison qui se rompt $\delta(\text{C} \cdots \text{H})$ sur celui de la liaison qui se forme $\delta(\text{H} \cdots \text{Cl})$. On constate que le paramètre L augmente de façon significative quand le chlore est remplacé par le fluor. Cette augmentation résulte aussi bien de l'allongement croissant de la liaison C---H que de l'allongement décroissant de la liaison H---Cl. Quelle que soit la méthode de calcul ab initio utilisée (BAC-MP4 et PMP2) pour estimer l'énergie d'activation, une corrélation linéaire positive peut être établie entre l'énergie d'activation et la variation de la géométrie de l'état de transition définie par le facteur L (Fig IV-27).

Le tableau IV-11 indique les distributions de charge électronique sur les atomes constituant les réactifs et ceux de l'état de transition obtenues à partir d'une analyse de répartition selon Mulliken. L'examen de ce tableau montre qu'un transfert de charge a lieu du groupe CX_3 vers l'atome d'hydrogène qui migre et vers l'atome de chlore responsable de l'abstraction. Si p_{CH} désigne la polarité de la liaison C---H qui se rompt, on a :

$$p_{\text{CH}} = q_{\text{C}} - q_{\text{H}}$$

où q_{C} et q_{H} représentent les charges attribuées respectivement aux atomes de carbone et d'hydrogène. Rayez et al [Rayez et al, 1994] ont également mis en évidence une corrélation linéaire entre la variation de polarité Δp_{CH} ($= \Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$) et le paramètre L caractérisant la variation de la géométrie de l'état de transition pour les hydrochlorométhanés, les hydrofluorométhanés et les composés de la série $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$. En ce qui concerne cette dernière série, ces auteurs observent une augmentation linéaire de la polarité en fonction du paramètre L quand les atomes de chlore sont remplacés par du fluor. En définitive, il est possible d'établir une corrélation linéaire entre la variation de polarité Δp_{CH} et l'énergie d'activation E. La figure IV-28 montre que pour les réactions du type :



la barrière énergétique à franchir est d'autant plus élevée que la formation de l'état de transition s'accompagne d'une variation importante de la polarité.

		CHX_3	$\text{X}_3\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$	$L=\delta r_{\text{CH}}/\delta r_{\text{HCl}}$
CHCl_3	r (CH)	1,0725 (<i>1,100</i>)	1,3249	1,019
	r (CCl)	1,7625 (<i>1,758</i>)	1,7346	
	θ (HCCl)	107,6 (<i>111,3</i>)	104,6	
	tor (ClCClH)	120	120	
	r (HCl)		1,5127	
CHCl_2F	r (CH)	1,0739 (<i>1,090</i>)	1,3384	1,153
	r (CCl)	1,3280 (<i>1,346</i>)	1,3101	
	r (CF)	1,7589	1,7287	
	θ (HCCl)	109,8	105,2	
	θ (HCF)	108,5	106,0	
	tor (FCHCl)	119,0	118,3	
	r (HCl)		1,4945	
CHClF_2	r (CH)	1,0749 (<i>1,090</i>)	1,3617	1,350
	r (CCl)	1,7588 (<i>1,747</i>)	1,7260	
	r (CF)	1,3207 (<i>1,350</i>)	1,3013	
	θ (HCCl)	109,2 (<i>107</i>)	107,3	
	θ (HCF)	110,2 (<i>109,9</i>)	106,5	
	tor (FCHCl)	120	121,1	
	r (HCl)		1,4775	
CHF_3	r (CH)	1,0766 (<i>1,098</i>)	1,3906	1,651
	r (CF)	1,3167 (<i>1,332</i>)	1,2957	
	θ (HCF)	110,5 (<i>110,8</i>)	107,5	
	tor (FCFH)	120	120	
	r (HCl)		1,4552	
HCl	r (HCl)	1,2650 (<i>1,2746</i>)		

Tableau IV-10 : Caractéristiques géométriques des halogénométhane $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ et celles de leur état de transition (d'après [Rayez et al, 1994]).

Les valeurs indiquées en italique dans les parenthèses correspondent aux valeurs expérimentales (d'après [Harmony et al, 1979])

Pour les états de transition, les longueurs de liaison en cours de rupture (CH) et en cours de formation (H-Cl) sont écrites en caractères gras.

composés	qC	qH	qF	qCl	qH*	qCl*
$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}$	-0,355	0,254		0,034		0,0
$\text{Cl}_3\text{C}\cdots\text{H}^*\cdots\text{Cl}^*$	-0,296			0,111	0,070	-0,105
Δq	0,059			0,077	-0,184	-0,105
$\text{CHCl}_2\text{F} + \text{Cl}$	0,125	0,205	-0,321	-0,034		0,0
$\text{Cl}_2\text{FC}\cdots\text{H}^*\cdots\text{Cl}^*$	0,198		-0,280	0,082	0,025	-0,106
Δq	0,073		0,041	0,078	-0,185	-0,106
$\text{CHClF}_2 + \text{Cl}$	0,556	0,155	-0,332	0,048		0,0
$\text{ClF}_2\text{C}\cdots\text{H}^*\cdots\text{Cl}^*$	0,646		-0,286	0,054	-0,023	-0,105
Δq	0,090		0,046	0,102	-0,171	-0,105
$\text{CHF}_3 + \text{Cl}$	0,944	0,106	-0,350			0,0
$\text{F}_3\text{C}\cdots\text{H}^*\cdots\text{Cl}^*$	1,058		-0,297		-0,066	-0,102
Δq	0,114		0,053		-0,172	-0,101

Tableau IV-11 : Distribution des charges électroniques (selon Mulliken) sur les réactifs et états de transition (d'après [Rayez *et al*, 1994])

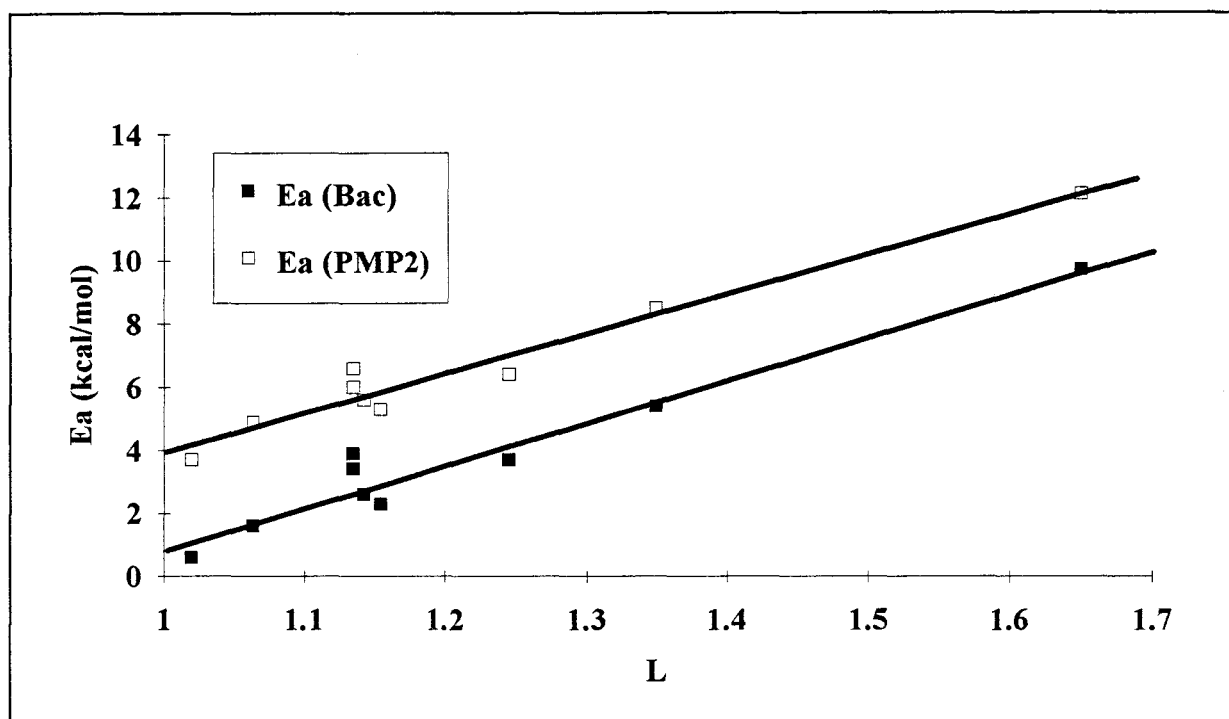


Figure IV-27 : Corrélation linéaire entre l'énergie d'activation et la variation de la géométrie de l'état de transition définie par le facteur L d'après [Rayez *et al*, 1994]

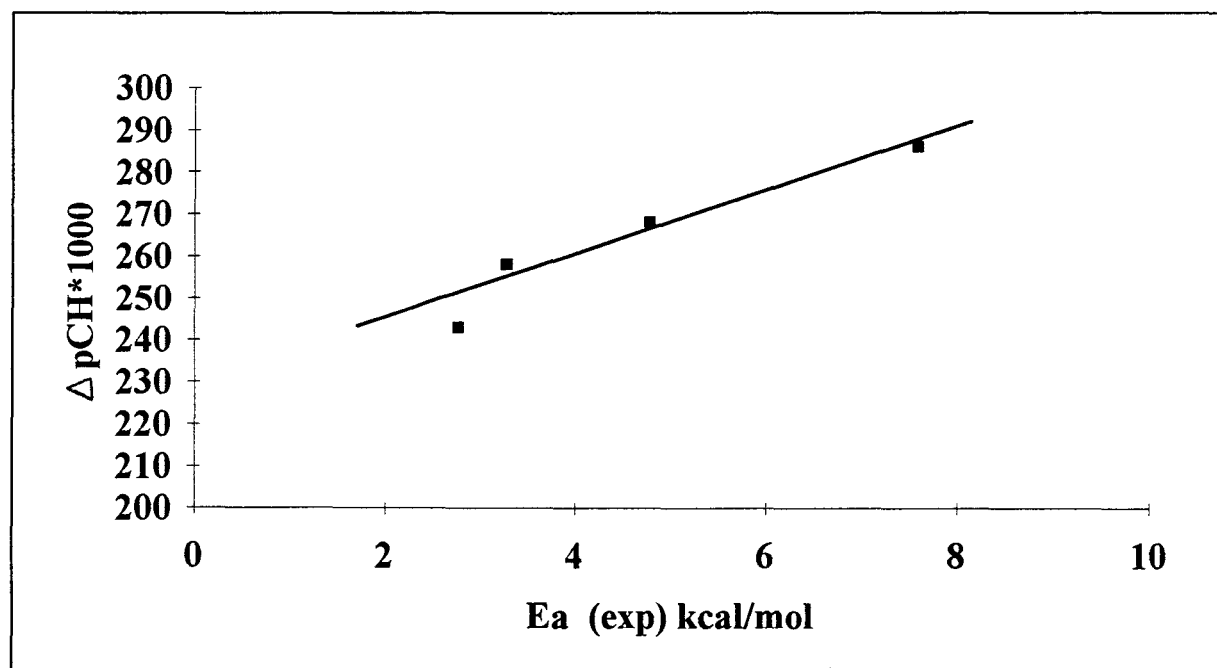
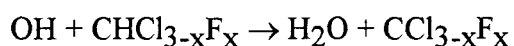


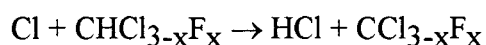
Figure IV-28 : Variation du changement de polarité de la liaison C---H qui se rompt par attaque d'un atome de chlore en fonction de l'énergie d'activation d'après [Rayez *et al*, 1994]

IV.3. Implication atmosphérique

Dans la troposphère, il est bien établi que c'est le radical hydroxyle OH qui joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants hydrocarbonés d'origine anthropogénique en initiant leurs processus de photooxydation par arrachement d'un atome d'hydrogène. Les atomes de chlore formés dans l'atmosphère peuvent-ils également jouer ce rôle? A titre comparatif, nous avons regroupé dans le tableau IV-12 les valeurs de constantes de vitesse à 298 K pour les deux réactions suivantes :



et



	CHCl_3	CHCl_2F	CHClF_2
$k_{\text{OH}} \times 10^{15}$ (*) $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$	100	30	4.6
$k_{\text{Cl}} \times 10^{15}$ (**) $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$	76	20	1.4
$\frac{k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]}{k_{\text{Cl}} \times [\text{Cl}]}$	1315	1500	3285

Tableau IV-12 : Comparaison de la réactivité de Cl et OH avec les halogénométhane de type $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$

(*) : d'après [Atkinson et al, 1992] ;(**) [ce travail].

$[\text{OH}] = 10^6$ radicaux/ cm^3 et $[\text{Cl}] = 10^3$ atomes/ cm^3

L'examen de ce tableau montre que les constantes de vitesse des deux réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène sont du même ordre de grandeur. Le rôle respectif de ces réactions ne dépend donc que de la concentration in situ des deux radicaux incriminés. Il est admis que la concentration moyenne des radicaux OH dans la troposphère est de l'ordre de 10^6 radicaux/cm³ alors que celle des atomes de chlore avoisinerait en moyenne 10^3 atomes/cm³. Le rapport de 10^3 environ existant entre la concentration de OH et celle de Cl rend donc largement prépondérant le rôle joué par OH comme initiateur des processus de dégradation troposphérique des halogénométhanés étudiés.

Cependant, dans l'hypothèse où de nouvelles sources d'atomes de chlore telles que $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaCl}$ par exemple, dans les aérosols marins [Finlayson et al, 1989 ; Warren et al, 1993], pourraient localement se développer et augmenter la concentration relative des atomes de chlore, alors les atomes de chlore pourraient entrer en compétition avec les radicaux hydroxyle pour amorcer la dégradation des polluants hydrocarbonés d'origine anthropogénique dans la troposphère.

Quant au niveau de la stratosphère, s'il est bien connu que les atomes de chlore libérés in situ par photolyse de composés chlorés tels que les fréons contribuent aux cycles catalytiques de destruction de l'ozone, ils ne peuvent potentiellement réagir avec les substitués des fréons puisque ces composés devraient être complètement détruits dans la troposphère.

CONCLUSION

Notre étude cinétique de la réaction des atomes de chlore avec les substitués de fréon de type $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ a montré dans un premier temps que les réactions de recombinaison homogène et hétérogène sont les seuls processus responsables de la variation de la concentration du chlore atomique excédentaire. C'est pourquoi nous avons élaboré un traitement global tenant compte de cette variation.

D'autre part, nous avons déterminé les expressions d'Arrhénius des réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ ($x=0,1$ et 2). Excepté CHCl_3 , les paramètres d'Arrhénius des deux réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ et $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$ sont déterminés pour la première fois, à notre connaissance.

En ce qui concerne l'évolution des paramètres cinétiques le long de la série, l'expérience comme la théorie confirme que l'énergie d'activation augmente de façon significative quand on remplace les atomes de chlore par le fluor. Quant au facteur préexponentiel, l'expérience et la théorie convergent vers une valeur du même ordre de grandeur $A=10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Concernant les implications atmosphériques, les résultats obtenus montrent que les réactions étudiées jouent un rôle mineur dans la chimie atmosphérique.

CHAPITRE V

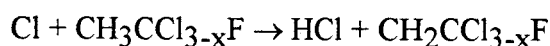
**ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DES ATOMES
DE CHLORE AVEC LES HALOGENOÉTHANES DU
TYPE $\text{CH}_3\text{CCl}_3\text{-xF}_x$ ($x = 0, 1$ OU 2) ET CH_2FCF_3**

CHAPITRE V

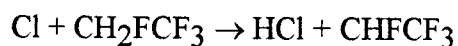
**ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DES ATOMES DE CHLORE AVEC LES
HALOGENOETHANES DU TYPE $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 1$ ou 2) ET CH_2FCF_3**

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique de la réaction des atomes de chlore avec les halogénoéthanés de type $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et CH_2FCF_3 . Ces réactions n'ont fait l'objet que d'un nombre relativement restreint de travaux, principalement à température ambiante. Comme dans le chapitre IV, la détermination des paramètres d'Arrhénius pour les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore avec les halogénoéthanés de type $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}$:



permet de mieux comprendre les changements de réactivité observés avec les modifications apportées à la structure du composé. Une étude théorique, en collaboration avec le groupe de Chimie Théorique de Bordeaux, est en cours. L'étude cinétique de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CF}_3$ n'a pas été réalisée en raison de son extrême lenteur. Nous avons complété ces trois études avec celle de l'hydrofluorocarbure CH_2FCF_3 (HFC-134a) :



Ce composé est déjà exploité industriellement comme fluide frigorigène en raison de son impact environnemental potentiellement négligeable.

Dans ce chapitre, nous présenterons les conditions expérimentales choisies, puis les résultats cinétiques obtenus pour les quatre réactions envisagées que nous discuterons à l'examen des données de la littérature.

I. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme pour les halogénométhanés, l'étude cinétique de la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore sur les halogénoéthanés a été réalisée en opérant avec un excès des atomes de chlore par rapport à l'espèce moléculaire. Dans ces conditions de dégénérescence d'ordre, l'avancement de la réaction est suivi en mesurant en spectrométrie de masse la variation de l'intensité d'un ion spécifique de l'halogénoéthane minoritaire étudié :

Halogénoéthane	Ion fragmentaire
$\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$	$\text{CH}_3\text{CCl}_{2-x}\text{F}_x^+$
CH_2FCF_3	CH_2F^+

Les réactions étudiées étant relativement lentes, il s'est également avéré nécessaire de tenir compte de la recombinaison des atomes de chlore en phase homogène et hétérogène dans le traitement des données cinétiques.

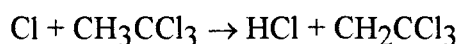
Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, le choix du chlore atomique comme espèce minoritaire aurait conduit à suivre l'évolution de l'ion Cl^+ au rapport $m/e = 35$ dont l'intensité peut résulter de plusieurs contributions. Outre celle du chlore atomique, l'intensité de ce pic en spectrométrie de masse peut également contenir les contributions des ions fragmentaires Cl^+ provenant du dichlore résiduel, du chlorure d'hydrogène formé et surtout celle du chloroéthane étudié ajouté en grand excès. Pour réduire ces diverses contributions, il aurait été nécessaire d'opérer à des énergies d'électrons comprises à nouveau entre 13 et 16 eV environ, ce qui aurait eu pour conséquence de limiter la sensibilité de notre méthode de détection.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3$ (140)

II.1.1. Conditions paramétriques

L'étude cinétique de la réaction :



a été entreprise dans le domaine de température de 298-416 K en utilisant des concentrations initiales excédentaires de chlore comprises entre $3,4 \cdot 10^{14}$ à $2,2 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³ alors que celles du trichloro 1,1,1-éthane étaient comprises entre $7,2 \cdot 10^{12}$ et $3,8 \cdot 10^{13}$ molécules/cm³. La pression moyenne dans le réacteur était de l'ordre de 2 à 5 Torr et la vitesse d'écoulement de 1 à 7 m/s.

L'avancement de la réaction en fonction du temps de séjour a été suivi en mesurant l'intensité de l'ion fragmentaire $\text{CH}_3\text{CCl}_2^+$ au rapport m/e égal à 97.

II.1.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

La figure V-1 donne quelques exemples de courbes $\ln I(\text{CH}_3\text{CCl}_2^+) = f(t)$ obtenues en appliquant le traitement usuel d'une réaction de pseudo-premier ordre. Il est clair que l'ensemble des points expérimentaux vérifie l'approximation du pseudo-premier ordre, les droites moyennes obtenues par régression linéaire des moindres carrés ayant des coefficients de corrélation compris entre -0,9964 et -0,9998. La figure V-2 illustre la variation de toutes les pseudo-constantes de vitesse k_{obs} déterminées à température ambiante en fonction de la concentration initiale de atomes de chlore $[\text{Cl}]_0$. On en déduit la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k :

$$k (298 \text{ K}) = (9,0 \pm 0,5) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

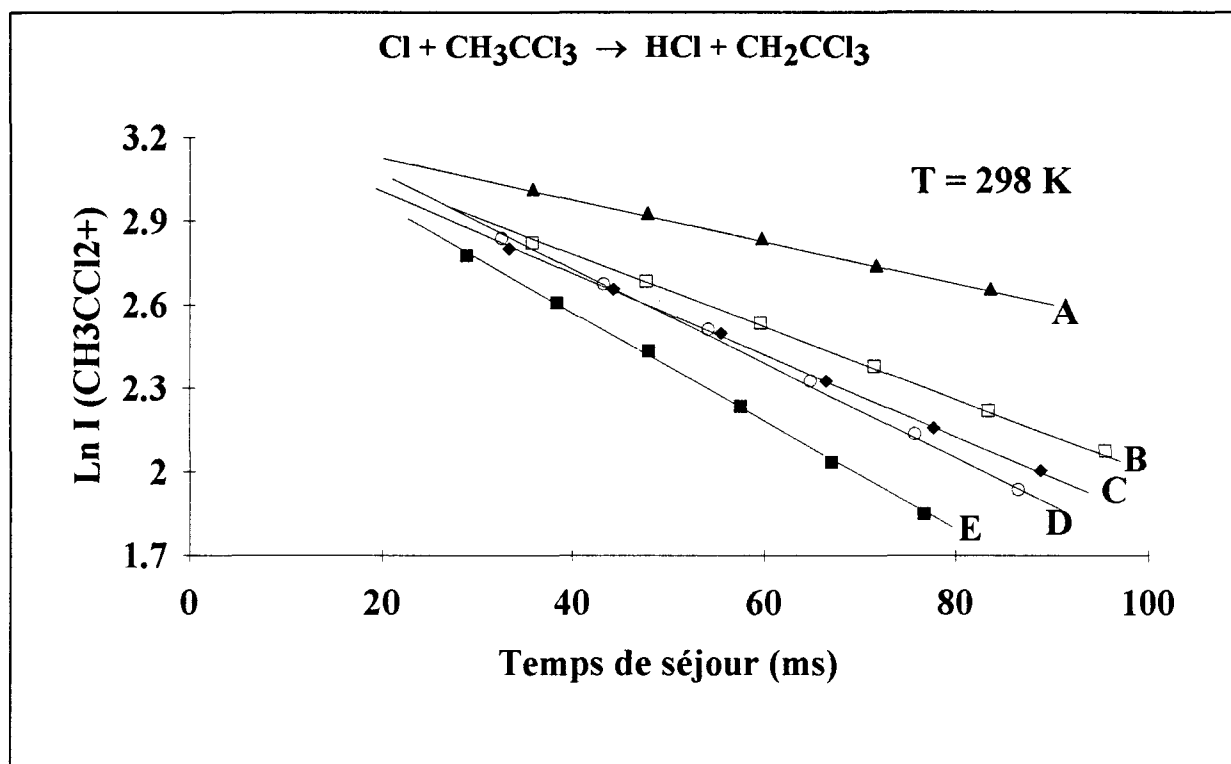


Figure V-1 : Exemples de courbes donnant la variation de $\text{Ln I}(\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$ en fonction du temps de séjour

$[\text{Cl}]_0$ (atomes/ cm^3) $\times 10^{-15}$: A=0.9 ; B=1.42 ; C=1.67 ; D=1.85 ; E=2,16

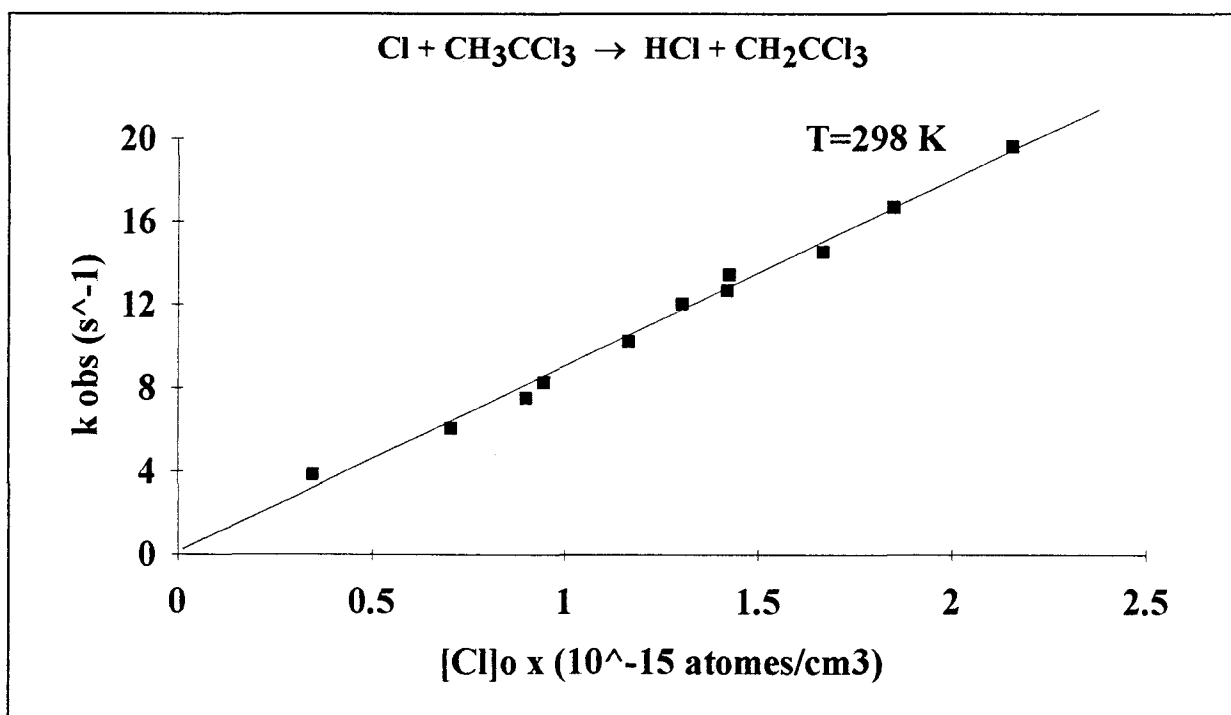


Figure V-2 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore.

Cependant, selon les conditions opératoires utilisées, on constate une consommation de 10 à 37 % des atomes de chlore en sortie de réacteur due à leurs réactions de recombinaison homogène et hétérogène. La prise en compte de ces deux réactions de recombinaison dans le traitement cinétique des données (fig.V-3) en utilisant les valeurs médianes du couple de constantes de vitesse ($k_r; k_w$) conduit de fait à un abaissement moyen de 20 % environ de la valeur de la constante de vitesse k .

$$k (298 \text{ K}) = (7,1 \pm 1,1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

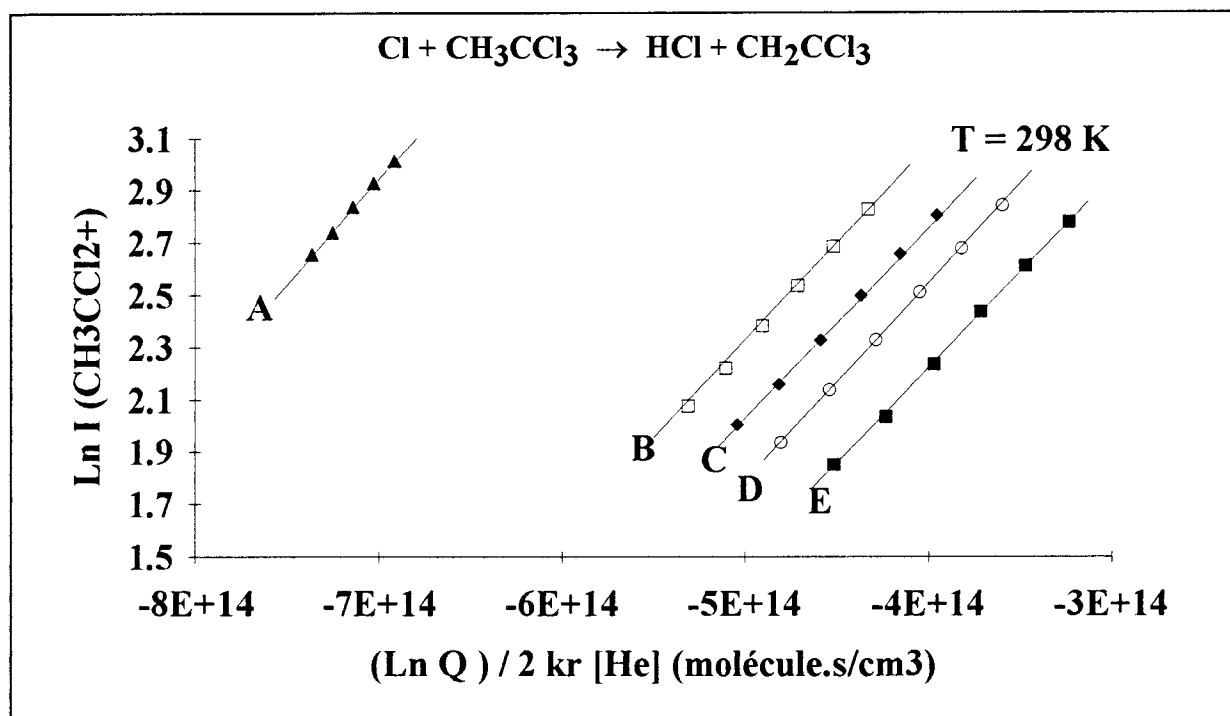


Figure V-3 : Exemples de courbes d'évolution de $\text{Ln I}(\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple de valeurs $(k_r; k_w) = (4,3 \cdot 10^{-33} ; 0,7)$.

II.1.3. Influence de la température

La figure V-4 montre la courbe moyenne d'Arrhénius obtenue en portant à chaque température étudiée les valeurs de constantes de vitesse k déterminées pour les trois couples de valeurs $(k_r; k_w)$. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298 - 416 \text{ K}) = (2,8_{-0,7}^{+0,9}) \cdot 10^{-12} \exp \left[- \left(\frac{1790 \pm 200}{T} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

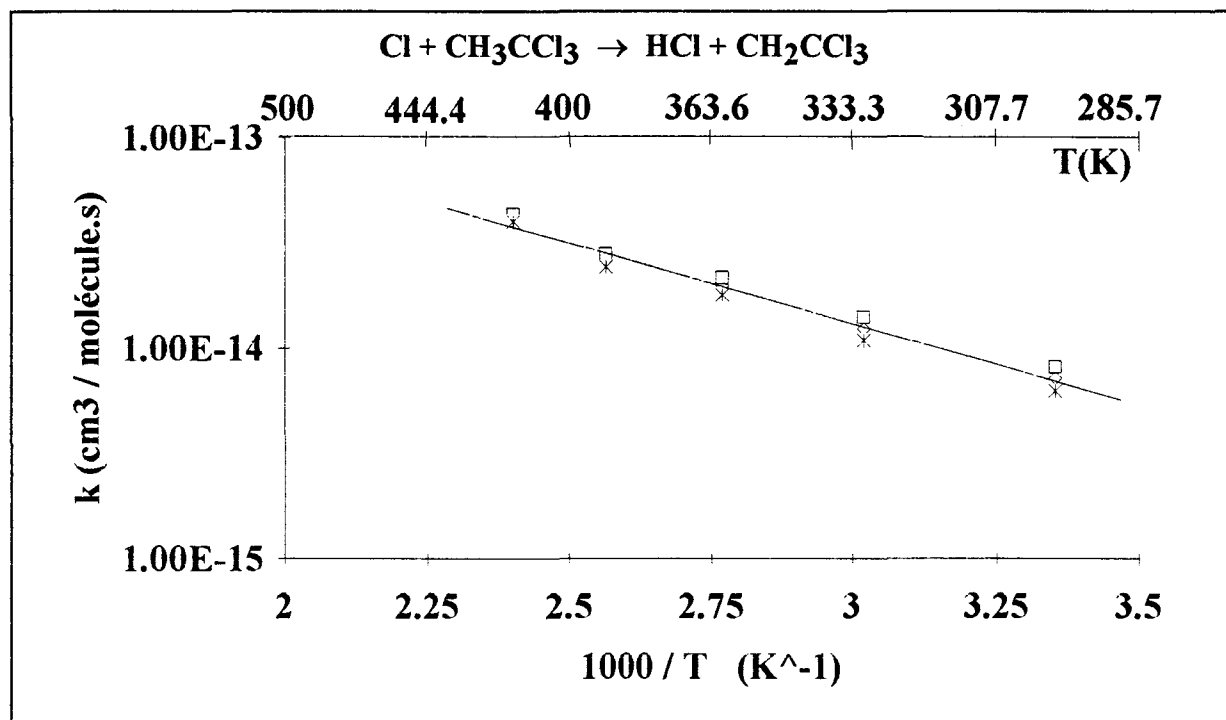


Figure V-4 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298 - 416 K

II.1.4. Etude comparative avec les données antérieures

Le tableau V-1 et la figure V-5 permettent de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature. A température ambiante, notre valeur de k est en désaccord avec toutes les valeurs publiées dans la littérature, exceptée celle recommandée par DeMore et al [DeMore et al, 1992] qui proposent en tenant compte de la présence d'impuretés dans CH_3CCl_3 utilisé une valeur limite supérieure de $4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en se basant sur la valeur déterminée par Wine et al [Wine et al, 1992].

Comme pour les halogénométhanés, nous avons déterminé un facteur préexponentiel de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en bon accord avec celui proposé par Wine et al, mais environ six fois plus petit que celui publié par Tschuikow et al [Tschuikow et al, 1985]. Par contre, notre valeur de l'énergie d'activation est en bon accord avec celles de [Wine et al, 1982] et [Tschuikow et al, 1985].

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Méthode	Références
$4 \cdot 10^{-14}$	298	Revue (littérature)	<i>Demore et al</i> 1987
$1,67 \cdot 10^{-11} \exp(-2060/T)$	280 - 360	FP-GC	<i>Tschuikow et al</i> 1985 ^a
$4 \cdot 10^{-14}$	298	Revue (littérature)	<i>Atkinson et al</i> 1989
$1,71 \cdot 10^{-12} \exp(-1110/T)$	259 - 356	FP-RF	<i>Wine et al</i> 1982
$< 4 \cdot 10^{-14}$	298	Revue (littérature)	<i>DeMore et al</i> 1992
$(2,8^{+0,9}_{-0,7}) \cdot 10^{-12} \exp-[(1790 \pm 200)/T]$	298 - 416	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(7,1 \pm 1,1) 10^{-15}$	298	-	-

Tableau V-1.: Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expression d'Arrhénius déterminées pour la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}_3$

FP/GC (Flash Photolysis / Gas Chromatography) : Photolyse par éclair / Chromatographie en phase gazeuse

FP/RF (Flash Photolysis / Resonance Fluorescence) : Photolyse par éclair / Fluorescence de résonance

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement et décharge micro-ondes / Spectrométrie de masse

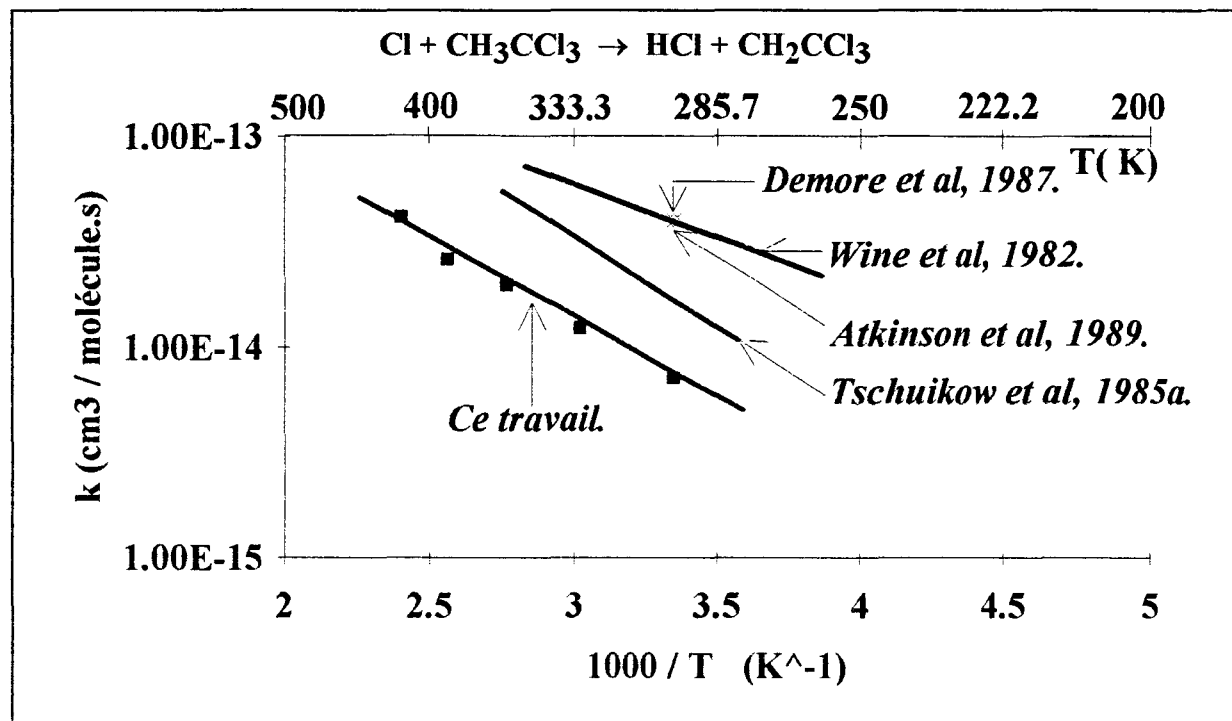
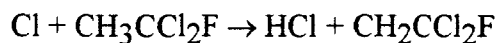


Figure V-5 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

II.2. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b)

II.2.1. Conditions paramétriques

L'étude cinétique de la réaction :



a été réalisée dans le domaine de température de 299-429 K en utilisant un grand excès d'atomes de chlore par rapport à $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$. Les concentrations initiales des atomes de chlore étaient comprises entre $9 \cdot 10^{14}$ et $2,2 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³, celles de $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ entre 10^{13} et $2,5 \cdot 10^{13}$ molécule/cm³. La pression moyenne régnant dans le réacteur était de l'ordre de 2 à 5,6 Torr et la vitesse d'écoulement de 2,8 à 6,8 m/s.

L'avancement de la réaction en fonction du temps de séjour a été suivi en mesurant la variation de l'intensité de l'ion fragmentaire CH_3CClF^+ au rapport m/e égal à 81.

II.2.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

Sur la figure V-6 sont représentées les courbes obtenues en appliquant le traitement usuel des données cinétiques pour une réaction de pseudo-premier ordre.

Ce traitement suppose que la concentration de l'espèce excédentaire (les atomes de chlore ici) demeure quasi-constante le long du réacteur. En portant $\ln I$ (CH_3CClF^+) en fonction du temps de séjour, on obtient des droites dont les pentes, déterminées par régression linéaire des moindres carrés, fournissent les valeurs des pseudo-constantes de vitesse correspondantes k_{obs} . Ces droites se caractérisent par des coefficients de corrélation compris entre -0,9973 et -0,9992, indiquant que l'approximation du pseudo-premier ordre est bien vérifiée. L'étude de la variation de la pseudo-constante de vitesse en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore (fig. V-7) permet de déterminer la valeur de la constante bimoléculaire k . On trouve [Sawerysyn et al, 1992] :

$$k (299 \text{ K}) = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cependant, selon les conditions opératoires utilisées, on relève en sortie de réacteur une consommation des atomes de chlore comprise entre 19 et 27 % environ. La prise en compte des réactions de recombinaisons homogène et hétérogène responsables de la consommation des atomes de chlore dans le traitement des données conduit aux droites de la figure V-8 dont la moyenne des pentes fournit la valeur corrigée de k . En utilisant les valeurs médianes du couple de constantes de vitesse de recombinaison k_r et k_w , on obtient :

$$k (299 \text{ K}) = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ce qui correspond à un abaissement de 15 % environ par rapport à la valeur de la constante non corrigée.

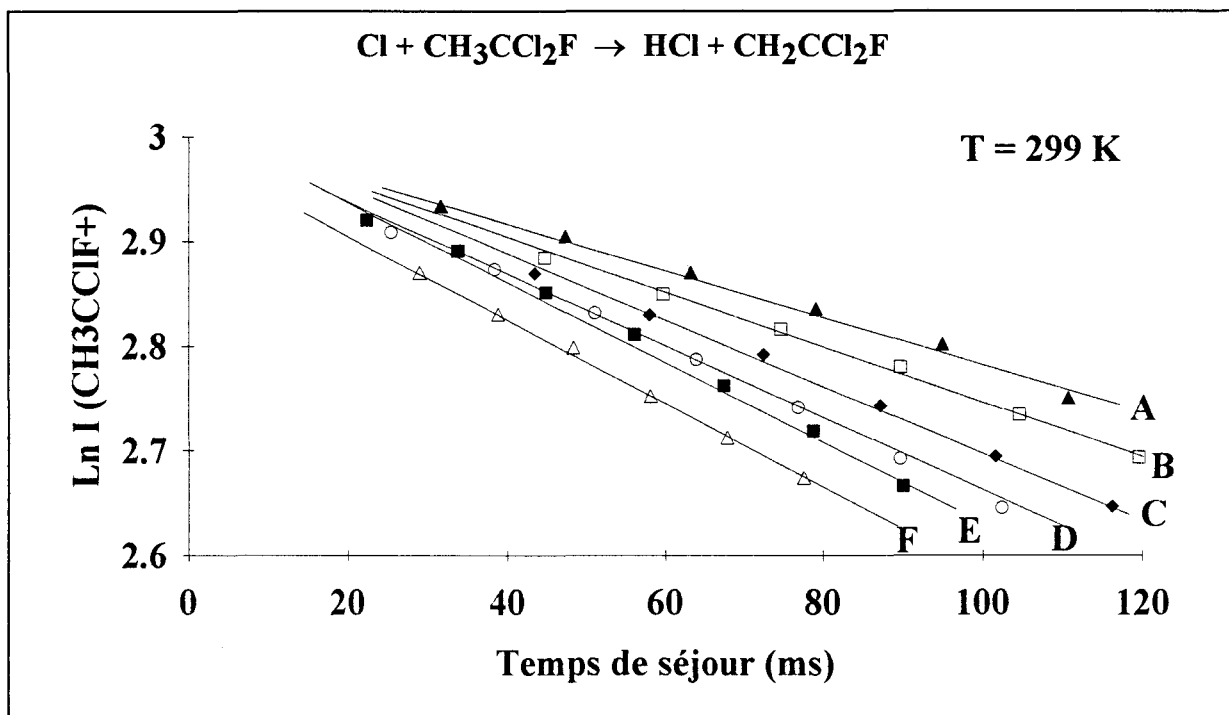


Figure V-6 : Variation de $\text{Ln I} (\text{CH}_3\text{CClF}^+)$ en fonction du temps de séjour

$[\text{Cl}]_0$ (atomes/cm³) $\times 10^{-15}$: A=1,05 ; B=1,24 ; C=1,43 ; D=1,85 ; E=1,86 ; F=1,95

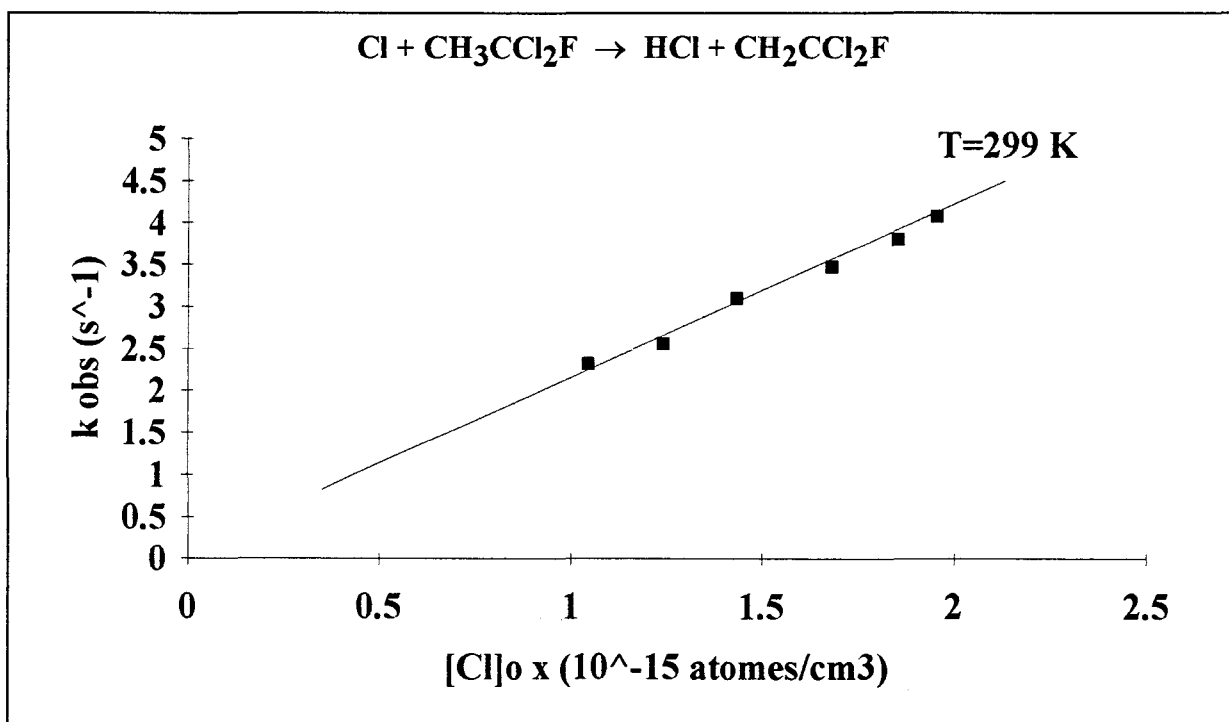


Figure V-7 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore.

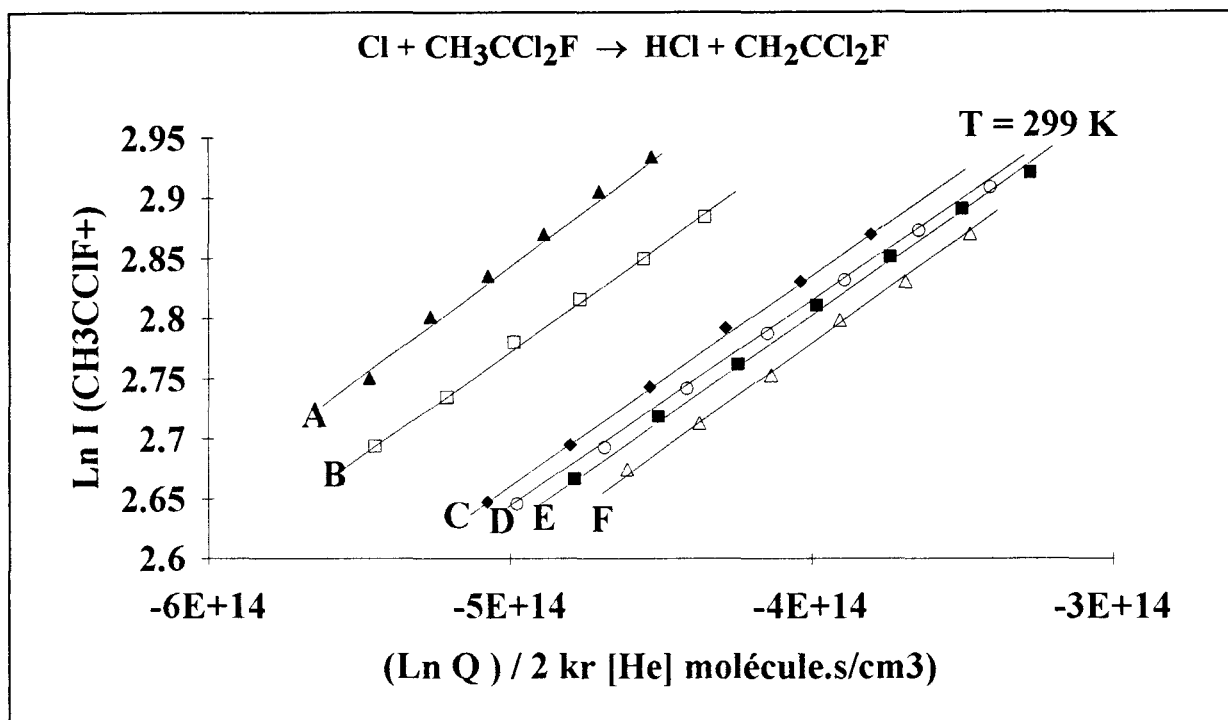


Figure V-8 : Evolution de $\text{Ln I} (\text{CH}_3\text{CClF}^+)$ en fonction $\frac{\text{LnQ}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple valeurs $(k_r; k_w) = (4,3 \cdot 10^{-33} ; 0,7)$.

II.2.3. Influence de la température

Pour chaque température étudiée, nous avons porté sur la figure V-9 les valeurs corrigées de la constante de vitesse bimoléculaire k en tenant compte des couples de valeurs $(k_r; k_w)$ retenus pour les réactions de recombinaison des atomes de chlore. Dans le domaine de températures 299-429 K, si l'on utilise les valeurs médianes du couple $(k_r; k_w)$, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(299 - 429 \text{ K}) = (3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \exp \left[- \left(\frac{2200 \pm 150}{T} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les incertitudes affectant le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation englobent les écarts observés entre les paramètres d'Arrhénius déterminés avec les deux autres couples de valeurs $(k_r; k_w)$. Cette expression est très voisine de celle que nous avons déterminée précédemment [Talhoui et al, 1992] sans tenir compte de la variation de la concentration des atomes de chlore le long du réacteur.

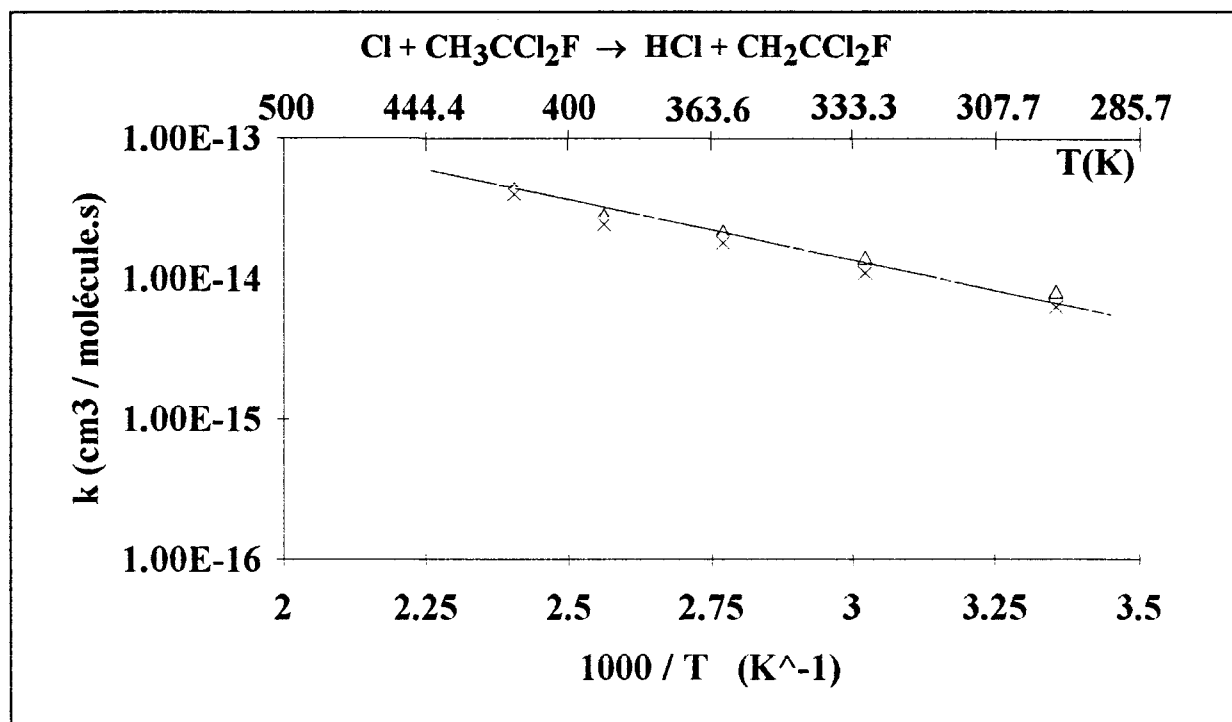


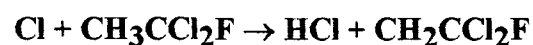
Figure V-9 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de températures 299 - 429 K pour la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$

II.2.4. Etude comparative avec les données antérieures

Dans le tableau V-2 sont regroupées les différentes expressions d'Arrhénius et valeurs de k à 298 K qui ont été publiées antérieurement. Ces différentes déterminations sont comparées avec la nôtre sur la figure V-10. L'examen du tableau V-2 et de la figure V-10 montre que notre valeur de constante de vitesse à température ambiante est en bon accord avec celles déterminées par Wallington et al [Wallington et al, 1992] et Tuazon et al [Tuazon et al, 1992] à l'aide d'une méthode relative. En ce qui concerne les paramètres d'Arrhénius, notre valeur d'énergie d'activation est également en bon accord avec celle proposée récemment par Warren et al [Warren et al, 1993] en utilisant une méthode de fluorescence de résonance-photolyse par éclair.

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Méthode	Références
$(2,95 \pm 0,72) \cdot 10^{-12} \exp[-(2159 \pm 173)/T]$	299-429	DF/MS	<i>Talhaoui et al.</i> 1992
$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$	298	RR	<i>Tuazon et al.</i> 1992
$(2,04 \pm 0,22) \cdot 10^{-15}$	295	RR	<i>Wallington et al.</i> 1992
$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	299	DF/MS	<i>Sawerysyn et al.</i> 1992
$(1,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \exp[-(1800 \pm 500)/T]$	298 - 376	RF/FP	<i>Warren et al.</i> 1993
$(2,35 \pm 0,22) \cdot 10^{-15}$	298		<i>idem</i>
Valeur recommandée : $2,2 \cdot 10^{-15}$	298		<i>DeMore et al.</i> 1992
$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \exp[-(2200 \pm 150)/T]$	299 - 429	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	299	idem	<i>idem</i>

Tableau V-2 : Récapitulation des différentes valeurs de constante de vitesse k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction



RR(Relative rate) : Méthode des vitesses relatives

RF/FP(Resonance fluorescence / Flash photolysis) : Résonance de fluorescence / Photolyse par éclair

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement / Spectrométrie de masse

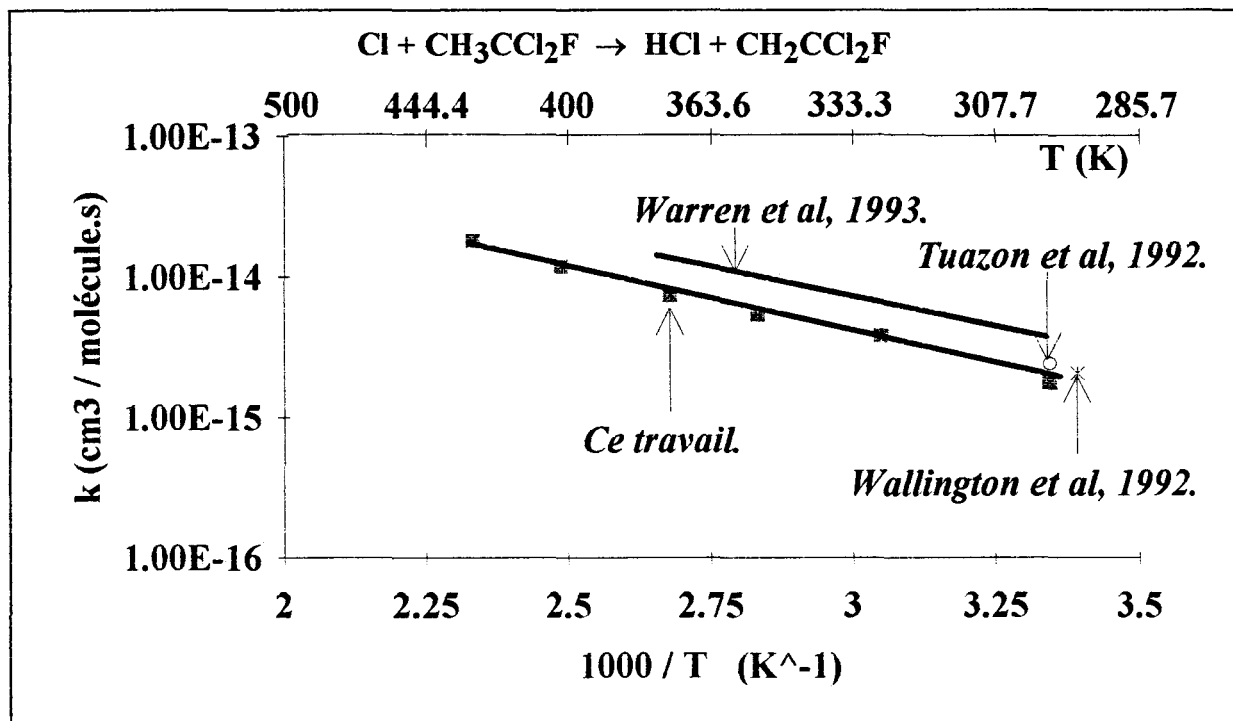
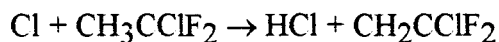


Figure V-10 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

II.3. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CClF}_2$ (HCFC-142b)

II.3.1. Conditions paramétriques

L'étude cinétique de la réaction :



a été effectuée dans le domaine de température 298-438 K en utilisant un grand excès d'atomes de chlore par rapport à CH_3CClF_2 . Les concentrations des atomes de chlore étaient comprises entre $8 \cdot 10^{14}$ et $2,3 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³, celles de CH_3CClF_2 entre $4 \cdot 10^{12}$ et $3,6 \cdot 10^{13}$ molécule/cm³. La pression moyenne régnant dans le réacteur était de l'ordre de 1,8 - 5 Torr et la vitesse de l'écoulement gazeux de 3 à 9 m/s.

L'avancement de la réaction en fonction du temps de séjour a été suivi en mesurant la variation de l'intensité de l'ion fragmentaire CH_3CF_2^+ au rapport m/e égal à 65.

II.3.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

La figure V-11 donne quelques exemples de courbes représentant la variation de $\text{LnI}(\text{CH}_3\text{CF}_2^+)$ en fonction du temps de séjour à température ambiante. Ce traitement de pseudo-premier ordre suppose que la concentration excédentaire des atomes de chlore reste quasi-constante le long du réacteur. Les pentes des droites moyennes obtenues par régression linéaire des moindres carrés (coefficients de corrélation variant de -0,97 à -0,99) fournissent les valeurs des pseudo-constantes de vitesse k_{obs} correspondantes. La valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k est tirée de la pente de la droite d'équation $k_{\text{obs}} = k \cdot [\text{Cl}]_0$. De nouvelles mesures de k_{obs} ont été réalisées pour compléter les valeurs de pseudo-constantes de vitesse obtenues antérieurement [Sawerysyn *et al*, 1992]. La figure V-12 reprend l'ensemble des valeurs de k_{obs} mesurées pour cette étude. De manière générale, les points expérimentaux s'avèrent relativement dispersés par rapport à la droite moyenne en raison de la lenteur de la réaction étudiée. On trouve :

$$k (298 \text{ K}) = (5,7 \pm 2,0) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comme pour les mesures précédentes, il nous a paru plus rigoureux de tenir compte des variations effectives de la concentration des atomes de chlore le long du réacteur. Dans les conditions opératoires utilisées pour cette étude, une consommation de 7 à 21 % des atomes de chlore due à leurs réactions de recombinaison peut être relevée en sortie de réacteur. La prise en compte de ces réactions de recombinaison dans le traitement des données conduit au tracé de droites telles que celles représentées sur la figure V-13. La moyenne des pentes de l'ensemble des droites obtenues fournit la valeur corrigée de k :

$$k (298 \text{ K}) = (4,7 \pm 1,3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'application du traitement correctif se traduit donc par un abaissement de la valeur non corrigée de 15% environ.

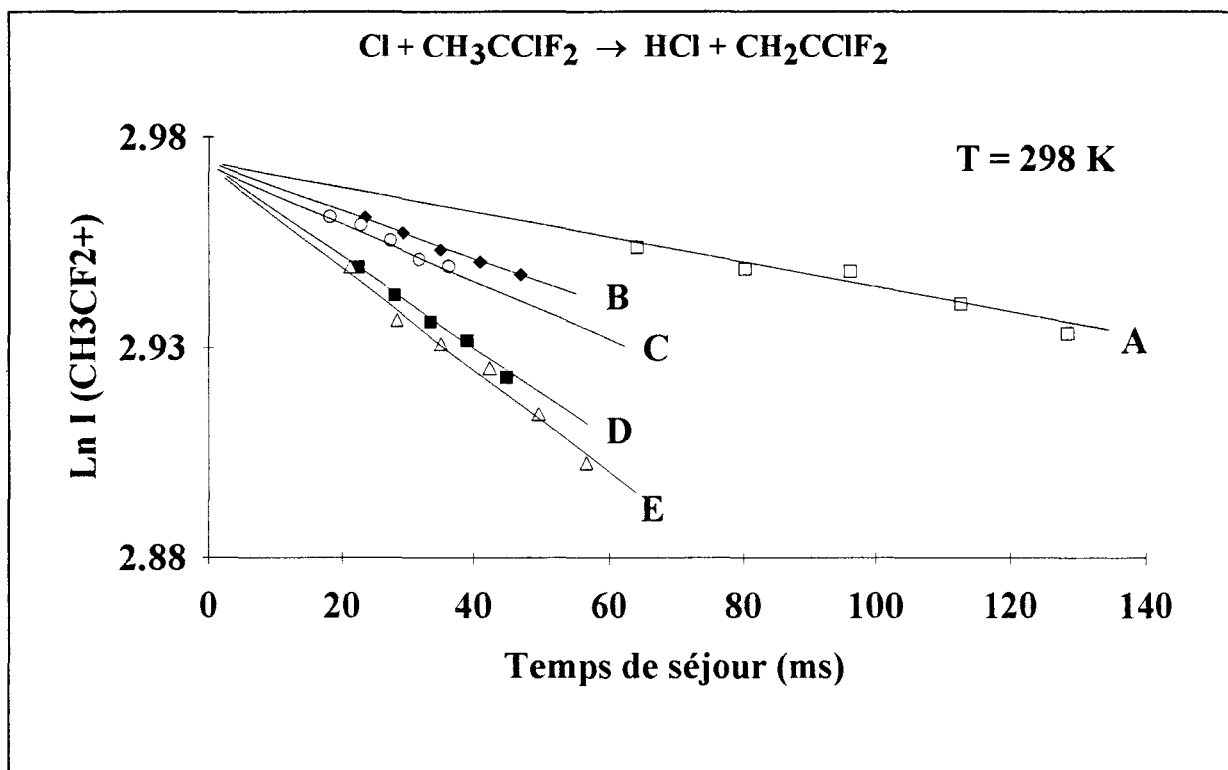


Figure V-11 : Exemples de courbes donnant la variation de $\text{Ln I}(\text{CH}_3\text{CF}_2^+)$ en fonction du temps de séjour

$[\text{Cl}]_0$ (atomes/cm³) x 10⁻¹⁵ : A=0.82 ; B=1.05 ; C=1.23 ; D=2.21 ; E=2.33 ;

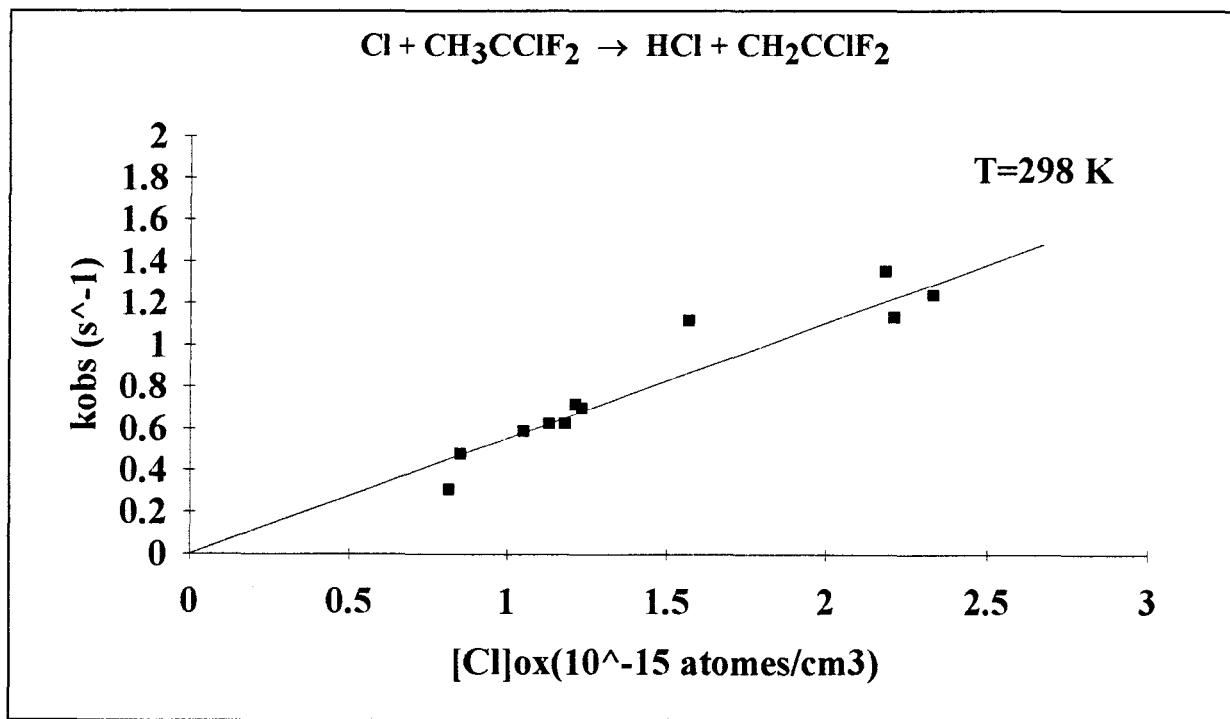


Figure V-12 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des atomes de chlore.

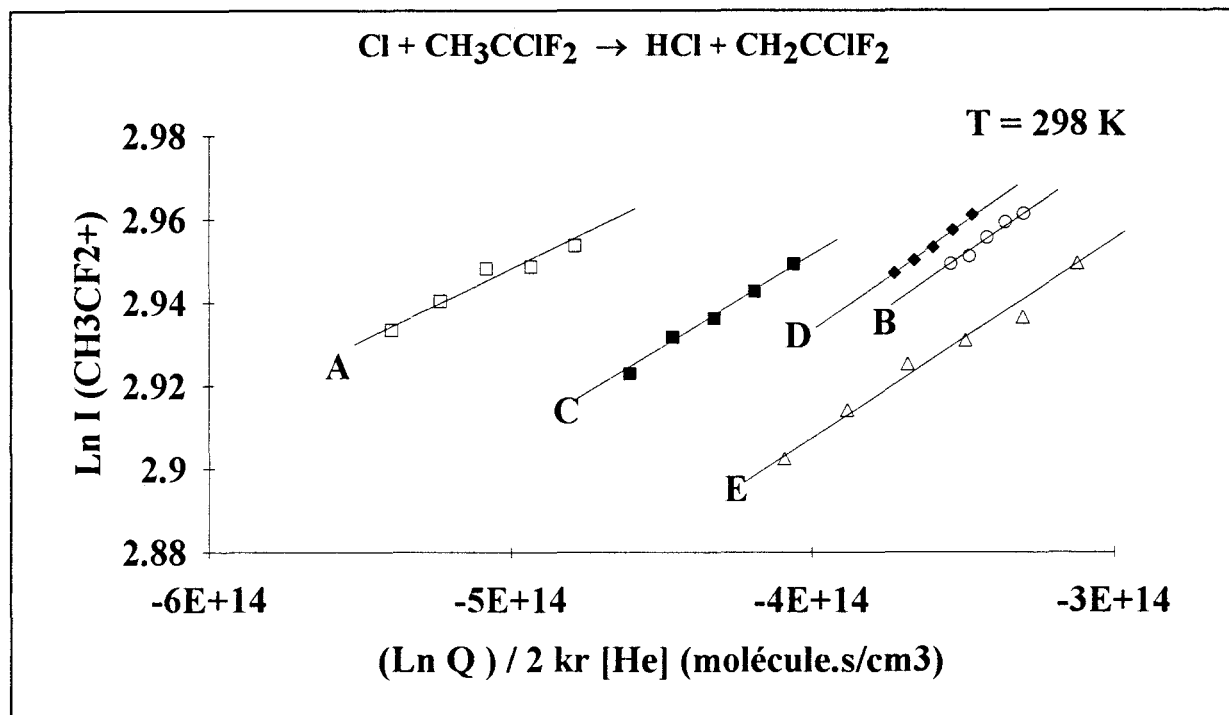


Figure V-13 : Exemples de courbes d'évolution de $\text{Ln I (CH}_3\text{CF}_2^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln Q}(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple de valeurs $(k_r; k_w) = (4,3 \cdot 10^{-33} ; 0,7)$

II.3.3. Influence de la température

Sur la figure V-14, nous avons reporté à chaque température étudiée les valeurs corrigées de la constante de vitesse bimoléculaire k avec les trois couples de valeurs $(k_r; k_w)$ retenus pour les réactions de recombinaison des atomes de chlore. En utilisant les valeurs médianes du couple $(k_r; k_w)$, nous obtenons par régression linéaire des moindres carrés l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298 - 438 \text{ K}) = (1,7_{-0,5}^{+0,7}) \cdot 10^{-12} \exp \left[- \left(\frac{2460 \pm 150}{T} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les incertitudes affichées pour chaque paramètre d'Arrhénius englobent les variations observées en traitant les données obtenues avec chaque couple de valeurs $(k_r; k_w)$. Cette expression reste en accord avec celle que nous avons proposée antérieurement [Talhaoui *et al.*, 1992] sans tenir compte de l'erreur systématique introduite par la recombinaison des atomes de chlore.

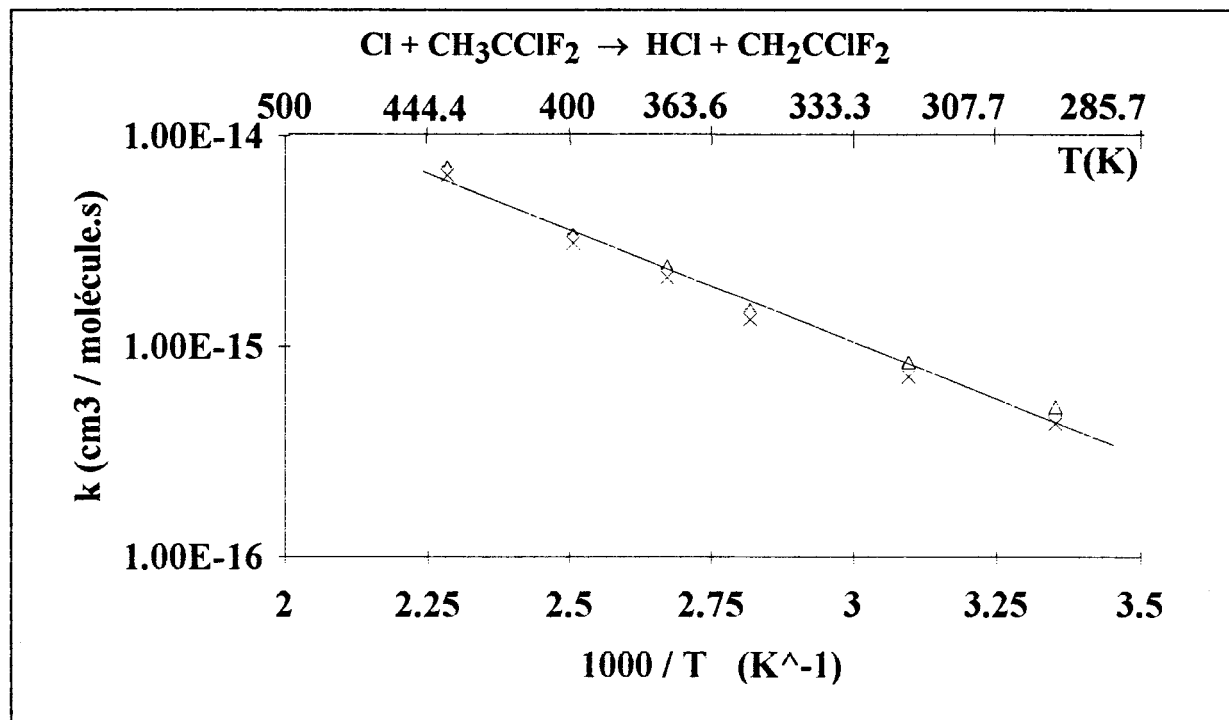


Figure V-14 : Graphe d'Arrhénus obtenu dans le domaine de températures 298 - 438 K

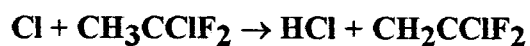
II.3.4. Etude comparative avec les données antérieures

Le tableau V-3 récapitule les différentes valeurs et expressions d'Arrhénus proposées dans la littérature pour la réaction étudiée. La figure V-15 permet de mieux comparer nos résultats avec ceux déterminés antérieurement. L'examen du tableau V-3 montre qu'en dehors de nos travaux, la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CClF}_2$ n'a fait l'objet que d'études cinétiques conduites à température ambiante. L'expression d'Arrhénus proposée par Dong et al [Dong et al, 1989] pour le domaine de température de 573 - 673 K est probablement contaminée par l'intervention de la décomposition thermique CH_3CClF_2 . L'extrapolation de cette expression à température ambiante fournit une valeur de $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ qui s'avère beaucoup plus faible que toutes les valeurs déterminées jusqu'à présent. En effet, on constate que l'ensemble des valeurs de constantes de vitesse déterminées à température ambiante se situe entre $3,9 \cdot 10^{-16}$ et $5,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Notons que les valeurs basses ont été obtenues par méthode relative alors que les valeurs hautes l'ont été par la méthode absolue du réacteur à écoulement et décharge micro-ondes couplée à un spectromètre de masse. La valeur recommandée actuellement de $3,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [DeMore et al, 1992] est basée sur les résultats fournis par la méthode relative. Dans ce travail, nous proposons une valeur légèrement supérieure qui, compte tenu des incertitudes de la mesure, est en bon accord avec la valeur recommandée. Quant à notre expression d'Arrhénus, c'est

actuellement la seule expression proposée dans le domaine de températures envisagées. Elle se caractérise par un facteur préexponentiel du même ordre de grandeur (10^{-12}) que celui déterminé pour toutes les réactions étudiées et une énergie d'activation qui paraît plus compatible avec la valeur observée pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$.

$k(\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	T (K)	Méthode	Références
$(5,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-16}$	298	DF/MS	<i>Jourdain et al</i> 1977
$(1,28 \pm 0,57) \cdot 10^{-12} \exp[-(2340 \pm 306)/T]$	298-438	DF/MS	<i>Talhaoui et al.</i> 1992
$(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$	295	RR	<i>Wallington et al</i> 1992
$(3,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-16}$	298	RR	<i>Tuazon et al</i> 1992
$(5,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-16}$	298	DF/MS	<i>Sawerysyn et al.</i> 1992
$6,61 \cdot 10^{-11} \exp(-4630/T)$	573 - 673	FP-GC	<i>Dong et al</i> 1989
Valeur recommandée : $(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$	295	RR	<i>DeMore et al</i> 1992
$(1,7^{+0,7}_{-0,5}) \cdot 10^{-12} \exp[-(2460 \pm 150)/T]$	298 - 438	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(4,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-16}$	298	-	-

Tableau V-3.: Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction



DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement et décharge micro-ondes / Spectrométrie de masse

RR (Relative Rate) : Méthode des vitesses relatives

FP/GC (Flash Photolysis / Gas Chromatography) : Photolyse par éclair / Chromatographie en phase gazeuse

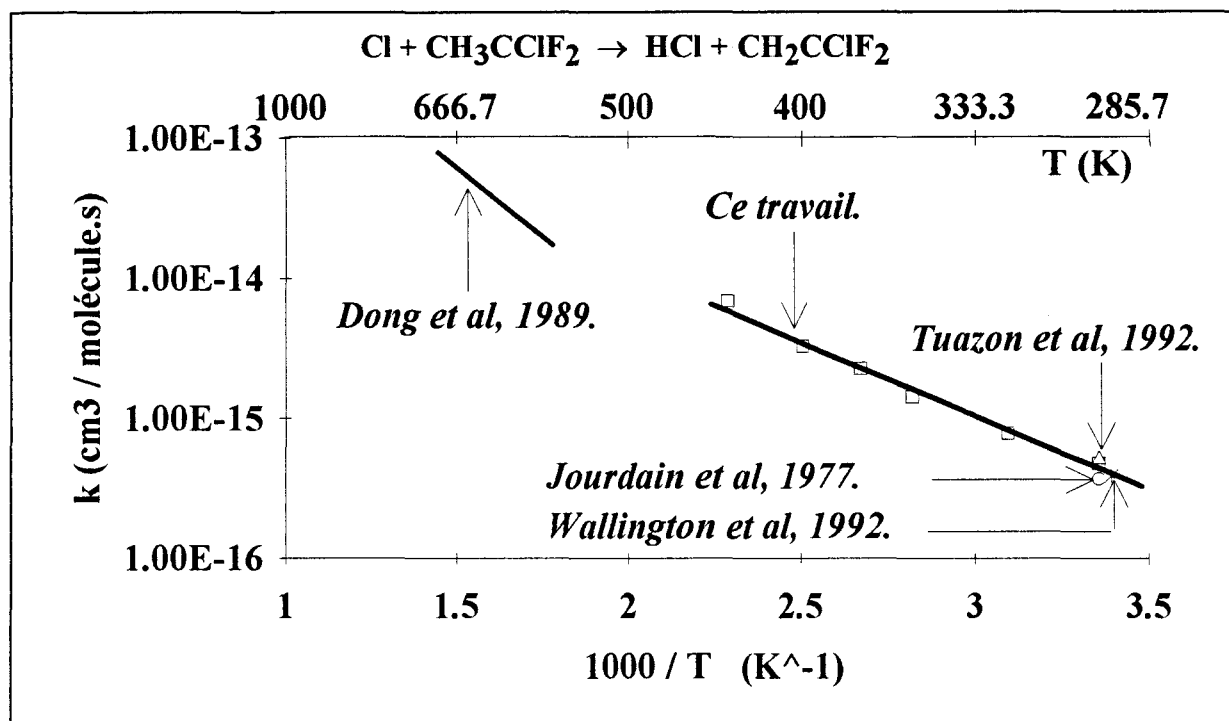
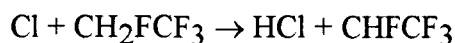


Figure V-15 : Comparaison de notre travail avec les données de la littérature

II.4. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3$ (HFC-134a)

II.4.1. Conditions paramétriques

La réaction :



a été étudiée dans le domaine de températures 298-423 K en opérant avec un grand excès d'atomes de chlore par rapport à CH_2FCF_3 . Les concentrations initiales en atomes de chlore utilisées dans cette étude se situent entre $1 \cdot 10^{15}$ et $2,2 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³, celles de CH_2FCF_3 entre $7 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{13}$ molécule/cm³. La pression moyenne régnant dans le réacteur était de l'ordre de 2-5 Torr. La vitesse de l'écoulement gazeux était comprise entre 3 et 8,2 m/s.

Pour suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps, nous nous sommes basé sur l'évolution de l'intensité de l'ion fragmentaire CH_2F^+ ($m/e = 33$) spécifique de CH_2FCF_3 .

II.4.2. Détermination de la constante de vitesse à température ambiante

Sur la figure V-16 sont représentées les courbes de variation de $\ln I(\text{CH}_2\text{F}^+)$ en fonction du temps de séjour. Ce traitement qui correspond à l'application du traitement usuel de pseudo-premier ordre, suppose quasi-constante la concentration des atomes de chlore le long du réacteur. Les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre k_{obs} sont tirées des pentes des droites moyennes obtenues par régression linéaire des moindres carrés. Ces droites se caractérisent par des coefficients de corrélation compris entre -0,9973 et -0,9998. L'étude de la variation de k_{obs} en fonction des concentrations initiales des atomes de chlore (fig.V-17) permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire k . On trouve [Sawerysyn *et al*, 1992] :

$$k(298 \text{ K}) = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

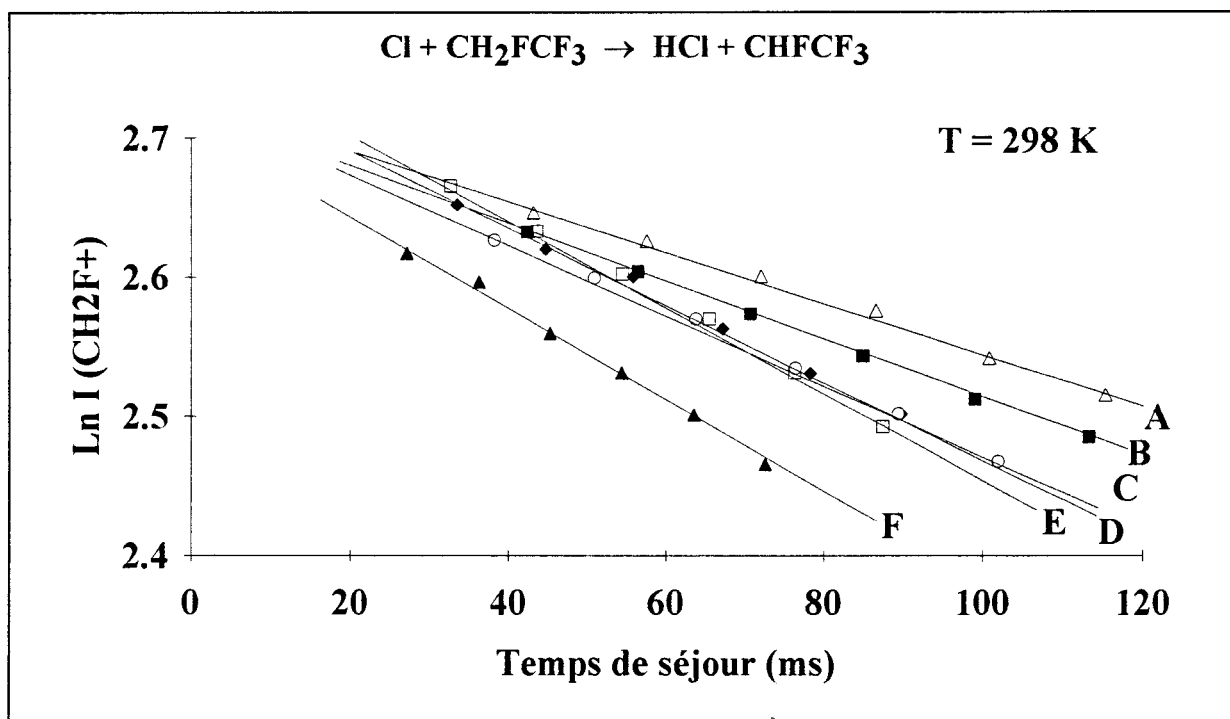


Figure V-16 : Variation de $\ln I(\text{CH}_2\text{F}^+)$ en fonction du temps de séjour

$[\text{Cl}]_0$ (atomes/ cm^3) $\times 10^{-15}$: A=1,07 ; B=1,24 ; C=1,52 ; D=1,72 ; E=1,91 ; F=2,25 .

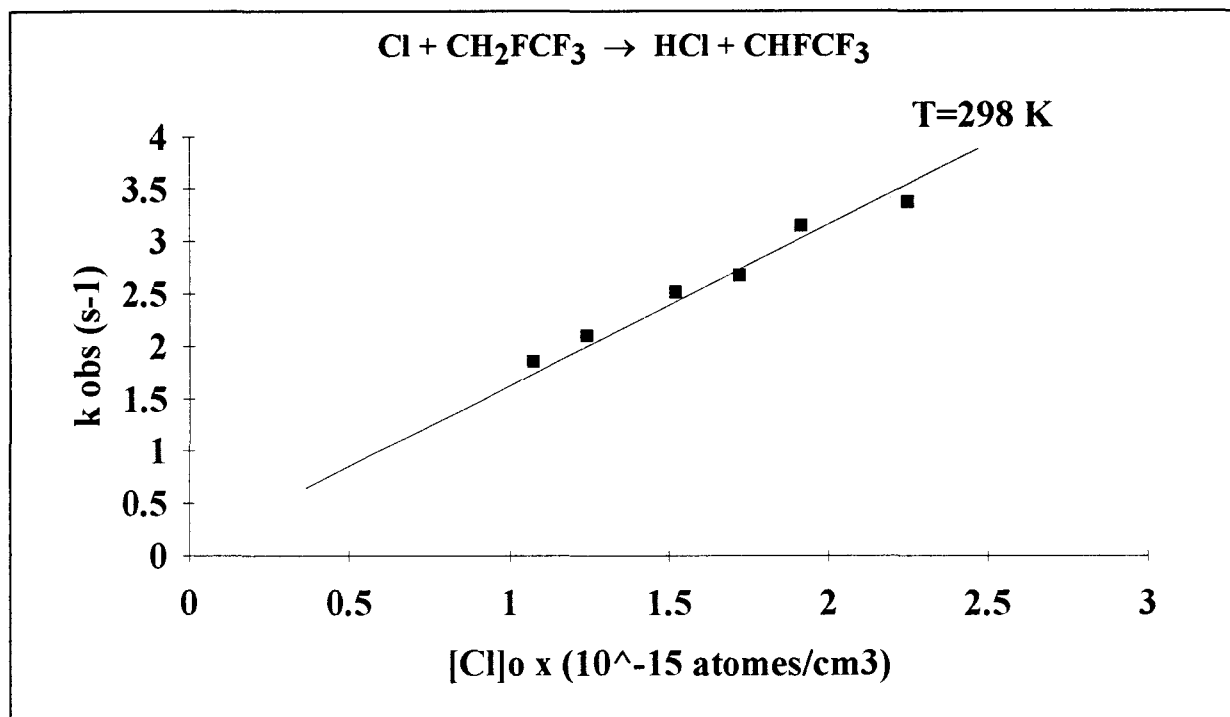


Figure V-17 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration des atomes de chlore.

Cependant, comme nous l'avons mentionné pour toutes les études précédentes, le niveau élevé des concentrations utilisées pour les atomes de chlore favorise leurs réactions de recombinaison le long du réacteur. Dans la présente étude, une consommation des atomes de chlore de 17 à 26 % peut être observée en sortie de réacteur. La prise en compte de ces réactions de recombinaison dans le traitement des données nous permet de corriger la constante de vitesse k de cette erreur systématique (fig.V-18). On obtient alors :

$$k(298 \text{ K}) = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'application de ce traitement correctif se traduit donc par un abaissement de la constante de vitesse non corrigée de 13 % environ.

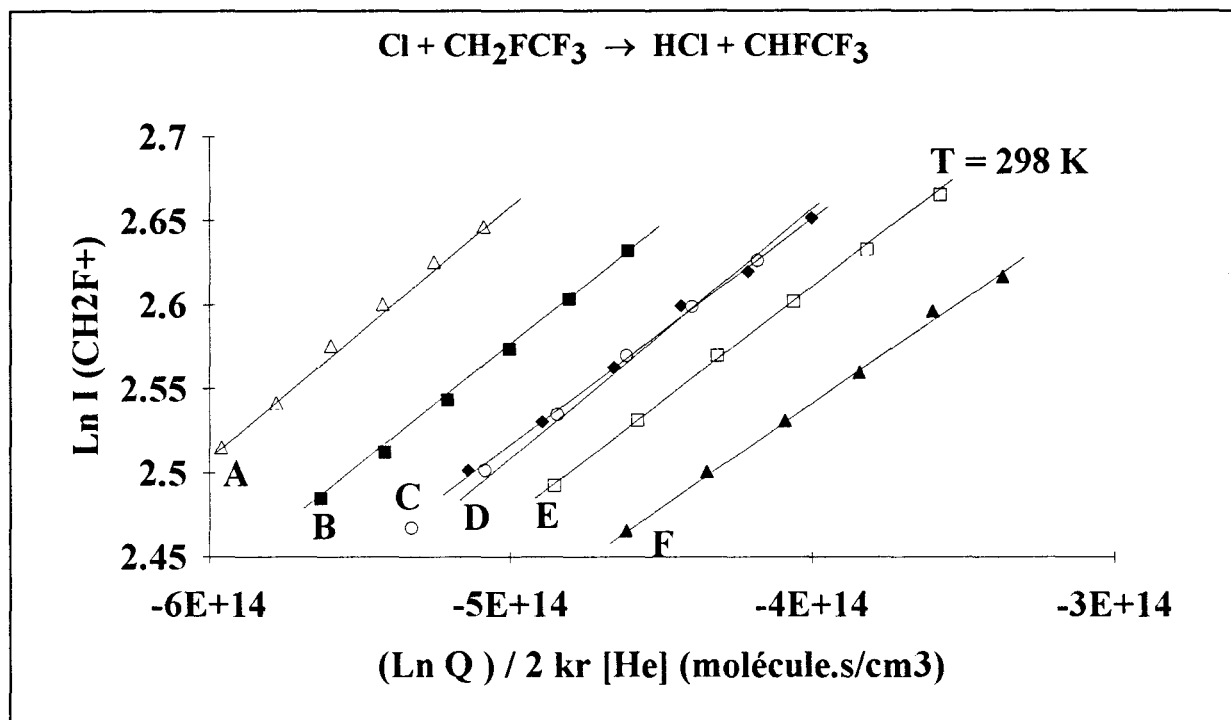


Figure V-18 : Exemples de courbes d'évolution de $\text{Ln I}(\text{CH}_2\text{F}^+)$ en fonction de $\frac{\text{Ln}Q(t)}{2 \cdot k_r \cdot [\text{He}]}$ pour le couple de valeurs $(k_r; k_w) = (4, 3 \cdot 10^{-33}; 0,7)$.

II.4.3. Influence de la température

Le graphe d'Arrhénius représenté sur la figure V-19 comporte pour chaque température étudiée les valeurs des constantes de vitesse corrigées des réactions de recombinaison des atomes de chlore en utilisant les trois couples de valeurs $(k_r; k_w)$ retenus. Pour le domaine de températures de 298-423 K, nous proposons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k(298 - 423 \text{ K}) = (3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \exp \left[- \left(\frac{2300 \pm 70}{T} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette expression a été déterminée par régression linéaire des moindres carrés à partir des valeurs de k corrigées à l'aide du couple de valeurs médianes $(k_r; k_w)$. Les incertitudes affectant les deux paramètres d'Arrhénius prennent en compte les écarts observés avec les deux autres couples de valeurs $(k_r; k_w)$.

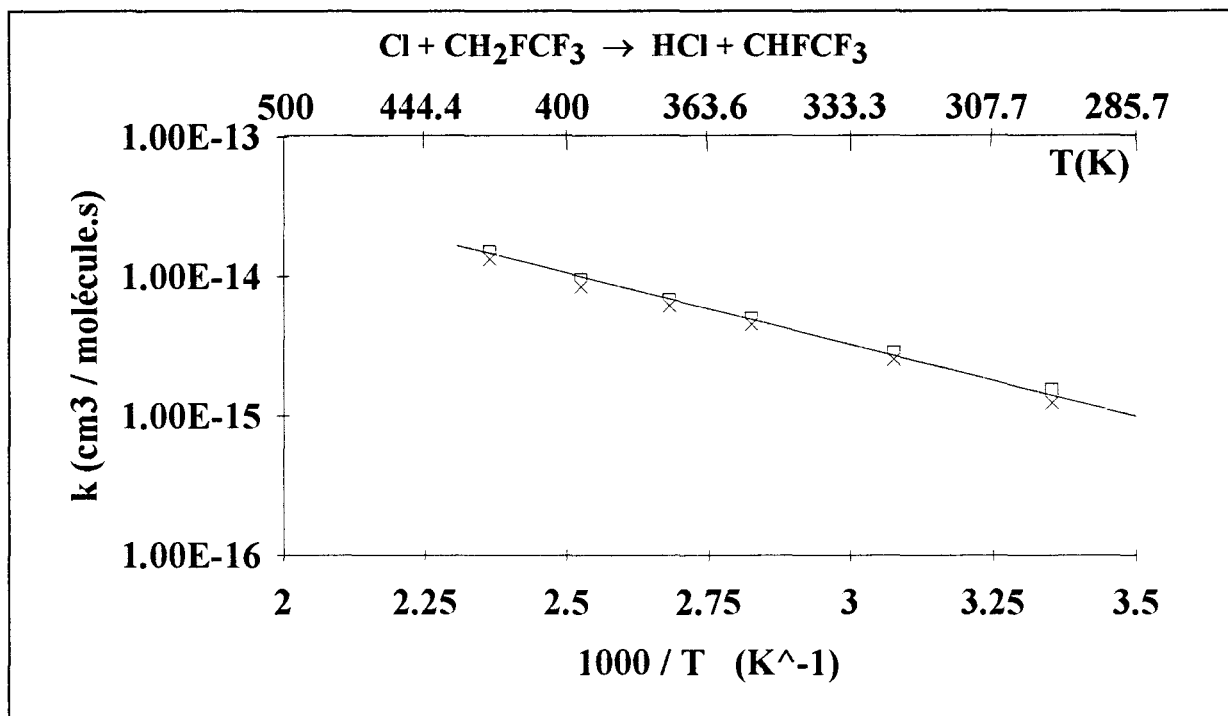


Figure V-19 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de températures 298-423 K

II.4.4. Etude comparative avec les données antérieures

Le tableau V-4 rassemble les différentes valeurs et expressions d'Arrhénius déterminées antérieurement. La figure V-20 permet de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature. Notons tout d'abord que l'expression d'Arrhénius permettant de paramétrer l'évolution des constantes de vitesse corrigées en fonction de la température est peu différente de celle que nous avons proposée en 1992 sans faire de correction. L'expression publiée par Kaiser [*Kaiser, 1993*] confirme notre expression. De même que toutes valeurs de constante de vitesse déterminées à température ambiante par méthode relative sont en excellent accord avec notre détermination.

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Méthode	Référence
$(3,07 \pm 0,37) \cdot 10^{-12} \exp[-(2263 \pm 84)/T]$	298 - 423	DF/MS	<i>Talhaoui et al.</i> 1992
$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$	298	RR	<i>Tuazon et al.</i> 1992
$(1,38 \pm 0,18) \cdot 10^{-15}$	295	RR	<i>Wallington et al.</i> 1992
$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$	297	DF/MS	<i>Sawerysyn et al.</i> 1992
$1,8 \cdot 10^{-12} \exp(-2100/T)$	262 - 348	RR	<i>Kaiser</i> 1993
Valeur recommandée : $1,4 \cdot 10^{-15}$	298	RR	<i>DeMore et al.</i> 1992
$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \exp[-(2300 \pm 70)/T]$	298 - 423	DF/MS	<i>Ce travail</i>
$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$	298	-	-

Tableau V-4.: Récapitulation des différentes valeurs de k à température ambiante et expressions d'Arrhénius déterminées pour la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CHF}_2\text{CF}_3$

DF/MS (Discharge Flow tube / Mass Spectrometry) : Réacteur à écoulement et décharge micro-ondes / Spectrométrie de masse

RR (Relative Rate) : Méthode des vitesses relatives

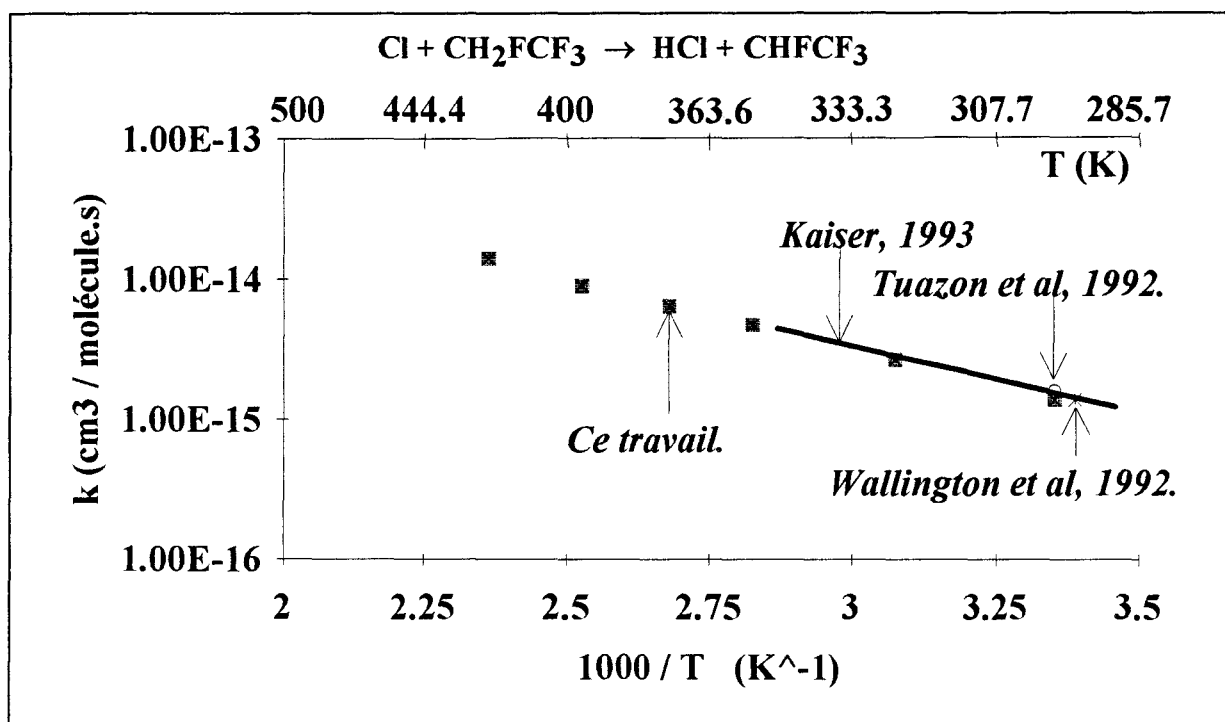
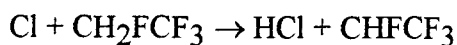
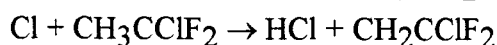
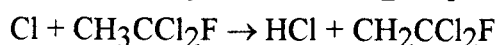
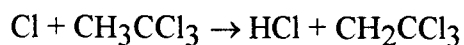


Figure V-20 : Comparaison de notre travail avec ceux de la littérature

III. DISCUSSION

III.1. Evolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques

Le tableau V-5 regroupe les valeurs des paramètres d'Arrhénius A et E que nous avons déterminées pour les quatre réactions de métathèse suivantes :



A titre comparatif, nous y avons ajouté les paramètres de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CF}_3$ que nous n'avons pas déterminés.

D'après ce tableau, on constate que les facteurs préexponentiels sont tous de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, comme dans le cas de tous les hydrohalogénométhanés substitués par le chlore et/ou le fluor. Cet ordre de grandeur déterminé expérimentalement a été retrouvé par M.T. Rayez en appliquant une méthode de calcul semi-empirique MNDO. Seule la valeur proposée par Tschuikow-Roux pour la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CF}_3$ est en

désaccord. En ce qui concerne les énergies d'activation, l'expérience montre qu'elles ont tendance à augmenter quand le chlore est substitué par le fluor le long de la série des composés $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$.

Bien que les valeurs absolues d'énergie d'activation estimées par MNDO ne soient pas réalistes, la tendance prévue par cette méthode semi-empirique est en accord avec celle observée expérimentalement. Comme dans le cas des halogénométhane, l'évolution de la réactivité des atomes de chlore avec les composés de type $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ paraît essentiellement imposée par l'énergétique de la réaction.

Le tableau V-6 montre qu'il existe une corrélation entre l'évolution de la valeur de la constante de vitesse k à 298 K et l'enthalpie de la réaction estimée à la même température. La réaction s'avère d'autant plus lente qu'elle devient endothermique. Cette corrélation entre k (ou E) avec ΔH_f n'a pas été déterminée en raison du manque de données thermodynamiques sur $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ et le radical $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$.

	$A_{\text{calc}} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$A_{\text{exp}} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{calc} (kcal/mol)	E_{exp} (kcal/mol)
CH_3CCl_3	5,1	2,8	10,2	3,6
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	2,4	3,0	10,8	4,4
CH_3CClF_2	2,7	1,7	12,6	4,8
CH_3CF_3	2,8	3,3* 17,3**	12,7	5,9* 8,0**
CH_2FCF_3	-	3,2	-	4,6

Tableau V-5 : Comparaison des paramètres d'Arrhénius déterminés dans ce travail et ceux calculés par méthode semi-empirique MNDO par M.T Rayez (communication privée)

* Détermination de Cadman et al, 1976 [Cadman et al, 1976]

** Déterminations de Tschuikow-Roux et al. [Tschuikow-Roux et al, 1985^b]

	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Energie de dissociation de la liaison* D (C-H) (kcal/mol)	Enthalpie** $\Delta H_r(298 \text{ K})$ (kcal/mol)
CH_3CCl_3	$(7,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-15}$	103,1	0,04
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	-	-
CH_3CClF_2	$(4,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-16}$	104,1	1.04
CH_3CF_3	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-17}$	107,1	4.04
CH_2FCF_3	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$	98,1	-4,96

Tableau V-6 : Constantes de vitesse bimoléculaires mesurées, énergies de dissociation des liaisons (C-H) et enthalpies à 298 K des réactions $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3$.

* : $D(\text{C-H}) = \Delta H_r + D(\text{H-Cl})$ avec $D(\text{H-Cl}) = 103,06$ kcal/mol. à 298 K

** : Les enthalpies de réaction ont été calculées à partir des enthalpies de formation de chaque composé tirée de la revue JPL-92 [DeMore et al, 1992]

III.2 Implication atmosphérique

A titre de comparaison le tableau V-7 rappelle les valeurs de constantes de vitesse déterminées à 298 K pour les réactions des halogénoéthanés étudiés dans ce travail avec les radicaux OH et les atomes de chlore. Comme dans le cas des composés en C1, les constantes de vitesse correspondantes sont du même ordre de grandeur. Par conséquent, au niveau de la troposphère, les vitesses d'initiation de leurs processus de photooxydation seront

dans un rapport $\frac{k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{Cl}} \cdot [\text{Cl}]}$ dont la valeur sera déterminée par le rapport des concentrations moyennes de OH et Cl. Si l'on accepte les valeurs de concentration moyenne de 10^6 radicaux/cm³ et 10^3 atomes/cm³ pour OH et Cl respectivement, alors il est clair que les atomes de chlore libérés dans la troposphère ne peuvent jouer qu'un rôle mineur par rapport à OH. Ces atomes pourraient toutefois devenir compétitifs si leur concentration moyenne devenait localement plus importante.

	CH_3CCl_3	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	CH_3CClF_2	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
$k_{\text{OH}} \times 10^{15}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	10*	6*	3,3*	4,8*
$k_{\text{Cl}} \times 10^{15}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	7,1**	1,8**	0,48**	1,4**
$\frac{k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{Cl}} \cdot [\text{Cl}]}$	1408	3333	7021	3428

Tableau V-7 : Comparaison de la réactivité de Cl et OH avec les halogénoéthanes de type $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et CH_2FCF_3

* : [DeMore et al, 1992]

** : [Ce travail]

$[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$

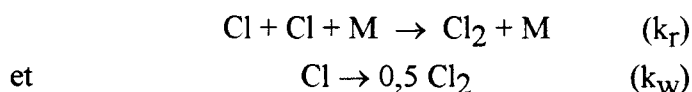
$[\text{Cl}] = 10^3 \text{ cm}^{-3}$

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail est de contribuer à une meilleure connaissance des paramètres d'Arrhénius régissant la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les atomes de chlore à partir des composés halogénés suivants : CHCl_3 (20), CHCl_2F (HCFC-21), CHClF_2 (HCFC-22), CH_3CCl_3 (140), $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b), CH_3CClF_2 (HCFC-142b) et CH_2FCF_3 (HFC-134a). Les expressions d'Arrhénius correspondantes sont rassemblées dans le tableau C.

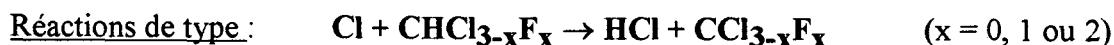
La détermination de ces paramètres a été réalisée au moyen de la technique du réacteur à écoulement et à décharge micro-ondes couplée à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectromètre de masse. L'emploi de la spectrométrie de masse comme méthode de détection permet d'opérer dans les conditions de pseudo-premier ordre cinétique par rapport à l'halogénoalcane en utilisant un excès de chlore atomique. Le choix de ces conditions expérimentales est motivé par la possibilité de suivre l'avancement de la réaction en mesurant la variation de l'intensité d'un ion fragmentaire qui soit réellement spécifique du réactif minoritaire étudié. Cependant, le niveau de concentration des atomes de chlore (de l'ordre de 10^{15} atomes/cm³) est suffisamment élevé pour favoriser leur recombinaison en phases homogène et hétérogène :



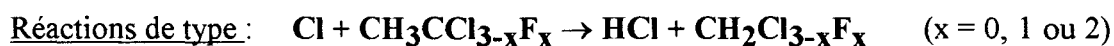
Afin d'évaluer le rôle de ces réactions de recombinaison dans nos conditions expérimentales, nous avons préalablement déterminé les valeurs des constantes de vitesse k_r et k_w à 298 K. On trouve :

$$\begin{array}{l} k_r = (4,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ \text{et} \quad k_w = (0,7 \pm 0,4) \text{ s}^{-1} \end{array}$$

Ces deux valeurs sont en bon accord avec les quelques valeurs publiées dans la littérature. Nous avons alors élaboré un modèle permettant de traiter les données cinétiques en tenant compte de l'évolution de la concentration excédentaire des atomes de chlore le long du réacteur. En appliquant ce modèle, nous avons déterminé les paramètres d'Arrhénius de la réaction des atomes de chlore avec les halogénométhanés ($\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$), les halogénoéthanés ($\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$) et CH_2FCF_3 .



Pour ces trois réactions, les valeurs de la constante de vitesse à température ambiante sont en très bon accord avec les valeurs récemment publiées. Comparées aux trois expressions d'Arrhénius proposées dans la littérature pour la réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3$, notre expression est en très bon accord. Quant aux réactions $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F}$ et $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$, à notre connaissance, les expressions d'Arrhénius que nous avons déterminées sont les premières de la littérature. Les paramètres d'Arrhénius obtenus pour ces trois réactions valident les prédictions effectués par calculs ab initio. L'évolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques le long de la série a été examinée de façon approfondie en faisant appel à des résultats de calculs ab initio récemment publiés sur ces réactions. Une augmentation significative de l'énergie d'activation est observée quand on remplace les atomes de chlore par le fluor, alors que les facteurs préexponentiels demeurent du même ordre de grandeur ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)



Pour ces trois réactions, les valeurs de la constante de vitesse à température ambiante sont en bon accord avec les valeurs précédemment proposées. Si un sérieux désaccord peut être observé pour l'expression d'Arrhénius obtenue pour $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3$, un bon accord existe entre nos expressions pour les réactions $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ et $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3$ avec celles de la littérature. Quant à la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CClF}_2$, notre expression est la seule déterminée dans la gamme de température étudiée.

Comme précédemment, on constate que ces facteurs préexponentiels sont tous de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Par contre, le remplacement des atomes de chlore par le fluor dans la série $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation. Une étude théorique ab initio est en cours de réalisation par le groupe de Bordeaux pour interpréter ces résultats.

Au terme de ce travail, on constate que les réactions des atomes de chlore avec les substitués de fréon sont relativement lentes à température ambiante, ce qui explique les difficultés rencontrées en Laboratoire lors de leur utilisation comme sources de radicaux halogénoalcoyle. Cependant, si on les compare avec les réactions mettant en jeu les radicaux OH, elles s'avèrent du même ordre de grandeur. Ainsi au niveau de la troposphère, l'importance relative des réactions d'amorçage des processus de photooxydation des HCFC et HFC pour les radicaux OH et les atomes Cl sera déterminée par la concentration moyenne relative de ces deux espèces. Compte-tenu des valeurs de concentrations généralement admises pour OH et Cl, il est clair que les réactions d'attaque des HCFC et HFC par ces atomes de chlore jouent un rôle mineur dans la troposphère.

REACTION	T (K)	EXPRESSION D'ARRHENIUS
$\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$	298 - 430	$(8,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1390 \pm 60}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{F}$	298 - 430	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1660 \pm 70}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CClF}_2$	296 - 430	$(5,0^{+2,6}_{-1,4}) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2410 \pm 170}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}_3$	298 - 416	$(2,8^{+0,9}_{-0,7}) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1790 \pm 200}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$	299 - 429	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2200 \pm 150}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CClF}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CClF}_2$	298 - 438	$(1,7^{+0,7}_{-0,5}) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2460 \pm 150}{T}\right)\right]$
$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{FCF}_3$	298 - 423	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2300 \pm 70}{T}\right)\right]$

Tableau C : Expressions d'Arrhénius déterminées dans ce travail

BIBLIOGRAPHIE

AFEAS. Production Sales and Atmospheric Release of Fluocarbons Through, 1992

Atkinson,R ; Baulch,D.L ; Cox,R.A ; Hampson,R.F ; Kerr,J.A ; Troe,J
J.Phys.Chem.Ref.Data, 18, p881, 1989

Atkinson,R ; Baulch,D.L ; Cox,R.A ; Hampson,R.F ; Keer,J.A and Troe,J
J.Phys.Chem.Ref.Data, 21(6), p1125, 1992

Bader,L.W and Ogryzlo,E.A
Recombination of chlorine atoms
Nature (London), Vol 201, p491, 1964

Bell,T.N ; Parkins,K.A ; Perking,P.G
The chlorination of paraffin hydrocarbons calculation of activation energy and a factor for reactions in the total chlorination of methane
J.Phys.Chem, Vol 81, p2610, 1977

Bemand,P.B and Clyne,M.A.A
Atomic resonance fluorescence spectrometry for rate constants of rapid bimolecular reactions. Part 4-chlorine atoms fluorescence 4S₂, 4P-3P⁵ 2P
J.Chem.Soc.Faraday.trans II, Vol 71, p1132, 1975

Brun,E.A ; Lagarde,A.M et Mathieu,J
Mécanique des fluides tome 1
Fascicule 2 : Ecoulements à une dimension-conduites, 1960

Clyne,M.A.A and Stedman,D.H
Recombination of ground-state halogen atoms : radiative recombination of chlorine atoms
J.Chem.Soc.Faraday.Trans, Vol 64, p1816, 1968 (a)

Clyne,M.A.A and Stedman,D.H
Recombination of ground state halogen atoms : kinetics of the overall recombination of chlorine atoms
J.Chem.Soc.Faraday.Trans, Vol 64, p2698, 1968 (b)

Clyne,M.A.A and Cruse,H.W
Atomic resonance fluorescence spectrometry of rate constants of rapid bimolecular reactions reactions : O+NO₂, Cl+CINO, Br+CINO
J.Chem.Soc.Faraday.trans II, Vol 68, p1281, 1972 (a)

Clyne, M.A.A and Cruse, H.W

Measurement of ground state $^3P_{3/2}$ bromine and chlorine atom concentration in discharge-flow systems

J.Chem.Soc.Faraday. Trans II, Vol 68, p153, 1972 (b)

Clyne, M.A.A ; Walker, R.F

Absolute rate constants for elementary reactions in the chlorination of CH_4 , CD_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $CDCl_3$ and $CBrCl_3$

J.Chem.Soc.Faraday. Trans. I, Vol 69, p1547, 1973

Constantin, E et Schnell, A

Spectrométrie de masse : principes et applications

Technique et documentation-Lavoisier, 1986

**DeMore, W.B ; Golden, D.M ; Hampson, R.F ; Howard, C.J ; Kurylo, M.J ;
Molina, M.J ; Ravishankara, A.R ; Sander, S.P**

JPL Publication 87-41, 1. 1987

DeMore, W.B ; Sander, S.P ; Golden, D.M ; Hampson, R.F ;

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

JPL Publication 92-20 ; Jet Propulsion Laboratory ; Pasadena, CA, 1992

Dong, Z.F ; Schneider, M ; Wolfrum, J

Kinetics of UV-laser induced dehydrochlorination of 1-chloro-1, 1-difluoroethane

Int.J.Chem.Kinet, Vol 21, p387, 1989

Ellermann, T

Fine structure of the CCl_3 UV absorption spectrum and CCl_3 kinetics

Chem.Phys.Lett, Vol 189, p175, 1992

Energie plus

A-t-elle l'air malade? pleins feux sur l'ozone et l'effet de serre

n° 81, p6, 1989

Farman, J.C ; Gardiner, B.G and Shanklin, J.D

Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction

Nature (London), Vol 315, p207, 1985

Finlayson-Pitts, B.J and Pitts, J.N

Atmospheric Chemistry : Fundamentals and experimental techniques

Edition Wiley Interscience, 1986

Finlayson-Pitts,B.J ; Ezell,M.J and Pitts Jr,J.N

Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particules with gaseous N_2O_5 and $ClONO_2$

Nature (London), Vol 337, p241, 1989

Fischer,S.K ; Hughes,P.J ; Fairchild,P.D ; Kusik,C.L ; Dieckmann,J.T ; McMahon,E.M ; Hobday,N

Energy; and Global Warming Impacts of CFC Alternative Technologies

Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS), and the U.S. Department of Energy (DOE), 1991

Frisch,M.J ; Hoard-Godron,M ; Schlegel,H.B ; Raghavachari,K ; Binkley,J.S ; Gonzalez,C ; Defrees,D.J ; Fox,D.J ; Whiteside,R.A ; Seeger,R ; Melius,C.F ; Baker,J ; Martin,R.L ; Kahn,L.R ; Stewart,J.J.P ; Fluder,E.M ; Topiol,S ; Pople,J.A

Gaussian 88, Eds, Gaussian, Inc : Pittsburgh, PA, 1988

Frisch,M.J ; Trucks,G.W ; Head-Gordon,M ; Gill,P.M.W ; Wong,M.W ; Foresman,J.B ; Johnson,B.G ; Schlegel,H.B ; Robb,M.A ; Replogle,E.S ; Gomperts,R ; Anders,J.L ; Raghavachari,K ; Binkley,J.S ; Gonzalez,R.L ; Martin,R.L ; Fox,D.J ; Defrees,D.J ; Baker,J ; Stewart,J.J.P ; Pople,J.A

Gaussian 92, Eds, Gaussian, Inc : Pittsburgh, PA, 1991

Galley, MM.R et Perrein, L

Rapport concernant les effets des chlorofluorocarbures sur l'environnement et les moyens de supprimer ou de limiter leurs émissions

Assemblée Nationale, n° 1573 ; Sénat, 462 , p325, 1990

Gidel,L.T ; Crutzen,P.J and Fishman,J

A two-dimensional photochemical model of the atmosphere : 1.chlorocarbon emission and their effect on stratospheric ozone

J.Geophys.Res, Vol 88, p6622, 1983

Glavas,S and Heicklen,J

Relative reactivity of chlorine atoms with NO, NO₂ and $HCCL_2F$ at room temperature and atmospheric pressure

J.Photochem, Vol 31, p21, 1985

Goumri,A ; Pauwels,J.F and Devolder,P

Rate of OH+C₆H₆ reaction in the fall-off range by discharge flow and OH resonance fluorescence

Can.J.Chem, Vol 69, p1057, 1991

Greiner,N.R

Hydroxyl radical kinetics by kinetics spectroscopy.V.reactions with H₂ and CO in the range 300-500 K

J.Chem.Phys, Vol 51, p5049, 1969

Handbook of heat transfert

Ed. Rohsenow,W.M. et Hartnett,J.M, 1973

Harmony,M.D ; Laurie,V.W ; Ramsay,R.L ; Lovas,F.J ; Lafferty,W.J ; Maki,A.G

J.Phys.Chem.Ref.Data, 8, 619, 1979

Hebrard,P ; Liousse,F et Cabret,P

Méthodes et moyens de mesure de débit de gaz

Editions Chiron, 1979

Hippler,H ; Troe,J

Study of the recombination of chlorine atoms by flash photolysis

Chem.Phys.Lett, Vol 19, p607, 1973

Hippler,H ; Troe,J

Flash photolysis study of the recombination of chlorine atoms in the presence of various inert gases and NO

Int.J.Chem.Kinet, Vol 8, p501, 1976

Hirschfelder,J.O ; Curtiss,C.F ; Bird,R.B

Molecular theory of gases and liquids

John Wiley et Sons Inc, 1954

Howard,C.J

Kinetics measurement using flow tubes

J.Phys.Chem, Vol 83, p3, 1979

Hutton,E and Wright,M

Photoemissive and recombination reactions of atomic chlorine

J.Chem.Soc.Faraday.Trans, Vol 61, p78, 1964

Jackman,C.H ; Stolarski,R.S and Kaye,J.A

Two-dimensional monthly overage ozone balance from limb infrared monitor of the stratosphere and stratospheric and mesospheric sounder data

J.Geophys.Res, Vol 91, p1103, 1986

Jourdain,G.L ; Poulet,G ; Barassin,J ; Le Bras,G et Combourieu,J

Mécanismes chimiques de la pollution atmosphérique par les composés halogènes : étude cinétique des réactions élémentaires possibles

Journal de pollution atmosphérique, Vol 75, 1977

Kaiser,E.W

Relative rate constants for reactions of HFC 152a, 143a, 134a and HCFC 124 with F or Cl atoms and for CF₂CH₃, CF₂HCH₂, and CF₃CFH radicals with F₂, Cl₂ and O₂

Int.J.Chem.Kinet, Vol 25, p667, 1993

Kantrowitz,A and Crey,J

A high intensity source for the molecular beam. Part I.theoretical

Rev.Sc.Inst, Vol 22, p328, 1951

Kaufman,F

Reactions of oxygen atoms

Prog React Kinet, Vol 1, p3, 1961

Kaufman,F

Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase

J.Phys.Chem, Vol 88, p4909, 1984

Keyser,L.F

High-pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 Torr

J.Phys.Chem, Vol 88, p4750, 1984

Knox,J.H

Competitive chlorinations. Part. 2-Chloromethanes

J.Chem.Faraday.Soc. Trans, Vol 58, p275, 1962

Kushina,I.D ; Russell,A.L ; Gutman,D

Kinetic regularities of the thermal transformation of dichlorofluoromethane

13, 758-764, Russ.Orig page 843, Int.Catal, 1972

Lafage,C

Technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire couplée à un réacteur à écoulement rapide et un spectromètre de masse : réalisation et application à l'étude cinétique de la réaction $H+iC_4H_{10} \rightarrow$ Produits

Thèse 3^{ème} cycle. Lille, 1985

Langhaar,H.C

Amer.Soc.Mech.Eng.Trans, 64, A55, 1942

Lédé,J et Villermaux,J

Mesure de constantes de vitesse cinétiques d'espèces très réactives dans les systèmes en écoulement : le réacteur tubulaire en régime laminaire permanent

J.Chim.Phys, Vol 74, p459, 1977

Leu,M.T and DeMore,W.B

Rate constants at 295 K for the reactions of atomic chlorine with H_2O_2 , HO_2 , O_3 , CH_4 and HNO_3

Chem.phys.Lett, Vol 41, p121, 1976

Lightfoot,P.D ; Lesclaux,R and Veyret,B

Flash photolysis study of the $CH_3O_2 + CH_3O_2$ reaction : rate constants and branching ratios from 248 to 573 K

J.Phys.Chem, Vol 94, n°2, p700, 1990

Lin,M.C and Mcdonald,J.R

Reactive intermediates in gas phase

ChapIV, p239, 1979

Lloyd, A.C

A critical review of the kinetics of the dissociation recombination reactions of fluorine and chlorine

Int.J.Chem.Kinet, Vol 3, p39, 1971

Midgley,T and Hemme,A.C

Organic fluorides as refrigerants

Ind.Eng.Chem, Vol 22, p542, 1930

Milstein,R and Rowland,F.S

Quantum yield for the photolysis of CF_2Cl_2 in O_2

J.Phys.Chem, Vol 79, p669, 1975

Miziolek,A.W and Molina,M.J

The rate constant for the reaction of oxygen (3P) atoms with dichlorine monoxide
J.Phys.Chem, Vol 82, p1769, 1978

Molina,M.G and Rowland,F.S

Stratospheric sink for Chloro-Fluoro-methanes : Chlorine atoms-catalysed destruction of ozone.
Nature (London), Vol 249, p810, 1974

Mulcahy,M.F.R

Heat and mass transfer in the reacting gas, potential errors in the linear flow method
Gas Kinetics Nelson London, p53, 1973

Ogren,P.J

Analytical results for first-order kinetics in flow tube reactions will wall reactions
J.Phys.Chem, Vol 79, p1749, 1975

Ogryzlo,E.A

Surface recombinations of chlorine and bromine atoms
J.Phys.Chem, Vol 65, p191, 1961

Ouziaux,R ; Perrier,J

Mécanique des fluides appliquée
Edition Dunod 3^{ème} édition, 1982

Pagsberg,P ; Nielsen,O.J

Chemsimul Version 1.2, Risoe National Laboratory Roskilde (Danemark), 1985

Park,J-Y ; Slagle,I.R and Gutman,D

Kinetics of the reaction of chlorine atoms with vinyl bromide and its use for measuring chlorine-atom concentration
J.Phys.Chem, Vol 87, p1812, 1983

Payne,W.A; Brunning,J ; Mitchell,M.B and Stief,L.J

Kinetics of the reactions of atomic chlorine with methanol and the hydroxymethyl radical with molecular oxygen at 298 K
Int.J.Chem.Kinet, Vol 20, p63, 1988

Plumb,I.C ; Ryan,K.R ; Barton,N.G

Method for the measurement of diffusion coefficients of labile gas-phase species : the diffusion coefficient of oxygen $O(^3P)$ in Helium at 294 K
Int.J.Chem.Kinet, Vol 15, p1081, 1983

Poirier,R.V and Carr,R.W

The use of tubular flow reactions for kinetics studies over extended pressure ranges

J.Phys.Chem, Vol 75, p1593, 1971

Poulet,G ; Barassin,J ; Le Bras,G et Combourieu,J

Etude cinétique de la réaction du chlore atomique avec l'acétylène

Bulletin de la société chimique de France, n°1, 1973

Prather,M.J and Watson,R.T

Stratospheric ozone depletion and future levels of atmospheric chlorine and bromine

Nature (London), Vol 344, p729, 1990

Pyle,J.A

A simple calculation of ozone depletion by chlorofluoromethanes using a two-dimensional model

Nature (London), Vol 271, p42, 1978

Ray,G.W ; Keyser,L.F and Waston,R.T

Kinetics study of the $Cl(^2P) + Cl_2O \rightarrow Cl_2 + ClO$ reaction at 298 K

J.Phys.Chem, Vol 84 , p1674, 1980

Rayez,M.T ; Rayez,J.C and Sawerysyn,J.P

Ab initio studies of the reactions of chlorine atoms with fluoro-and chloro-substituted methanes

J.Phys.Chem, Vol 98, p11342, 1994

Rebbert,R.E and Ausloos,P.J

Photodecomposition of $CFCl_3$ and CF_2Cl_2

J.Photochem, Vol 4, p419, 1975

Rodriquez,C.F ; Sirois,S ; Hopkinson,A.C

J.Org.Chem, Vol 57, p4869, 1992

Rogers,J.D and Stephens,R.D

Absolute infrared intensities for F-113 and F-114 and an assessment of their green house warming potential relative to other chlorofluorocarbons

J.Geophys.Res, Vol 93, p2423, 1988

Sawerysyn,J-P

Note interne du laboratoire

Sawerysyn,J-P

Technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse

Rapport de stage I.F.P, 1976

Sawerysyn,J-P ; Lafage,C ; Mériaux,B et Tighezza,A

Cinétique de la réaction des atomes de chlore avec le méthane à $294 \pm 1K$: une nouvelle étude par la technique du réacteur à écoulement rapide et à décharge micro-ondes couplée à un spectromètre de masse

J.Chim.Phys, Vol 84, p1197, 1987

Sawerysyn,J-P ; Talhaoui,A ; Mériaux,B and Devolder,P

Absolute rate constants for elementary reactions between chlorine atoms and CHF_2Cl , CH_3CFCl_2 , CH_3CF_2Cl and CH_2FCF_3 at $297 \pm 2K$

Chem.Phys.Lett, Vol 198, p197, 1992

Schug,K.P ; Wagner,H.Gg ; Zabel,F

Gas phase α, α elimination of hydrogen halides from halomethanes.I. Thermal decomposition of Chlorodifluoromethane, trifluoromethane behind shock waves

Ber.Bunsenges.Phys.Chem, Vol 83, p167, 1979

Scientific Assessment of Stratospheric Ozone : 1989^a

Volume I WMO Global Ozone Research and Monitoring Project-Report N°20, p162, 1990

Scientific Assessment of Stratospheric Ozone

Volume II AFEAS Report, p379, 1989^b

Scientific Assessment of Stratospheric Ozone

Volume II AFEAS, p180 Report, 1989^c

Scientific Assessment of Stratospheric Ozone

Volume II AFEAS, p52 Report, 1989^d

Scientific Assessment of Stratospheric Ozone

Volume II AFEAS Report, p120, 1989^e

Scientific Assessment of Stratospheric OzoneVolume II AFEAS Report, p297, 1989^f**Solomon,S and Albritton,A.L***Time-dependent ozone depletion potentials for short-and long-term forecasts*

Nature (London), Vol 357, p33, 1992

Solomon,S ; Mills,M ; Elheidt,L ; Pollock,W.H and Tuck,A.F*On the evaluation of ozone depletion potentials*

J.Geophys.Res, Vol 97, p825, 1992

Steed,J.M ; Owens,A.J ; Miller,C ; Filken,D.L and Jesson,J.P*Two-dimensional modelling of potential ozone perturbation by chlorofluorocarbons*

Nature (London), Vol 295, p308, 1982

Stuhl,F and Niki,H*Pulsed vacuum-UV photochemical study of reactions of OH with H₂, D₂ and CO using a resonance-fluorescence detection method*

J.Chem.Phys, Vol 57, p3671, 1972

Svehla,R.A

Technical Report R-132, NASA, D.C, 1962

Talhaoui,A ; Mériaux,B ; Devolder,P and Sawerysyn,J.P*Reactions of a few alternative fluorocarbons with chlorine atoms*

12th International Symposium on Gas Kinetics, Reading E42, 1992

Takacs,G.A and Howard,C.J*Room-temperature rate constant for the HO₂+HO₂ reaction at low pressures*

J.Phys.Chem, Vol 88, p2110, 1984

Taylor,G*Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*

Proc.R.Soc.London.Ser A, Vol 219, p186, 1953

Taylor,G*Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion*

Proc.R.Soc.London.Ser.A, Vol 225, p473, 1954

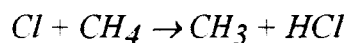
Timonen,R.S ; Russell,J.J ; Gutman,D

Kinetics of the reactions of halogenated methyl radicals (CF_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$ and CCl_3) with molecular chlorine

Int.J.Kinet, Vol 18, p1193, 1986

Truong,T.N ; Truhlar,D.G ; Baldrige,K.K ; Gordon,M.S ; Steckler,R

Transition state structure, barrier height, and vibrational frequencies for the reaction



J.Chem.Phys, Vol 90, p7137, 1989

Tschuikow-Roux,E ; Neidzielski,J ; Faraji,F

Competitive photochlorination and kinetics isotope effect for hydrogen/deuterium abstraction from the methyl group in C_2H_6 , C_2D_6 , CH_3CHCl_2 , CD_3CHCl_2 , CH_3CCl_3 and CD_3CCl_3

Can.J.Chem, Vol 63, p1093, 1985^a

Tschuikow-Roux,E ; Yano, T and Neidzielski,J

Reactions of ground state chlorine atoms with fluorinated methanes and ethanes

J.Chem.Phys, Vol 82 (1), p65, 1985^b

Tuazon,E.C ; Atkinson,R ; and Corchnoy,S.B

Rate constants for the gas-phase reactions of Cl atoms with a series of hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons at $298 \pm 2K$

Int.J.Chem.Kinet, Vol 24, p639, 1992

Tully,F.P ; Droege,A.T ; Koszykowski,M.L and Melius,C.F

Hydrogen-atoms abstraction from alkanes by OH-2.ethane

J.Phys.Chem, Vol 90, p691, 1986

Walker,R.E

Chemical reaction and diffusion in a catalytic tubular reactor

Phys of fluids, 4, 10, p1211, 1961

Wallington,T.J and Hurley,M.D

A kinetic study of the reaction of chlorine atoms with CF_3CHCl_2 , CF_3CH_2F , $CFCl_2CH_3$, CF_2ClCH_3 , CHF_2CH_3 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 and CD_3Cl at $295 \pm 2K$

Chem.Phys .Lett, Vol 189, n° 4, 5, 1992

Warren,R.F and Ravishankara,A.R

Kinetics of Cl (2P) reactions with CF_3CHCl_2 , CF_3CHFCl and CH_3CFCl_2

Int.J.Chem.Kinet, Vol 25, p833, 1993

Weissman, M ; Benson, S.W

Mecanism of pyrolysis of C₂Cl₆

Int.J.Chem.Kinet, Vol 12, p403, 1980

Weng, G.J ; Ho, T.I and Su, T.M

Laser photolysis study of recombination reactions of atomic chlorine in inert gases

J.Phys.Chem, Vol 91, p5235, 1987

Widman, R.P and DeGraff, B.A

On the gas-phase recombination of chlorine atoms

J.Phys.Chem, Vol 77, p1325, 1973

Wine, P.H ; Semmes, D.H ; Ravishankara, A.R

Upper limit for the rate of reaction of Cl (²P_j) with methyl chloroform

Chem.Phys.Lett, Vol 90, p128, 1982

WMO, World Meteorological Organization 1989

Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 20, Vol II, Appendix :

AFEAS Report, 1990

Wuebbles, D.J ; Luther, F.M and Penner, J.E

Effect of coupled anthropogenic perturbations on stratospheric ozone

J.Geophys.Res, Vol 88, p1444, 1983

Zagogianni, H

Etudes cinétiques de réactions élémentaires d'espèces chlorées d'intérêt atmosphérique

Thèse 3^{ème} cycle. Paris VII, 1987

Zhitnev, Yu.N ; Zakharchenko, A.V ; Nordkovich, N.Yu ; Nugaev, T.B.H

Tveritina, E.A ; Tmofeev, V.V

The pulsed homogeneous laser pyrolysis : determination of Arrhenius parameters of CHClF₂ destruction basing on the model of physical and chemical processes

Laser.Chem, Vol 11, p71, 1991

ANNEXE I

**REGLE DE CODIFICATION
DES HYDROCHLOROFLUOROCARBURES**

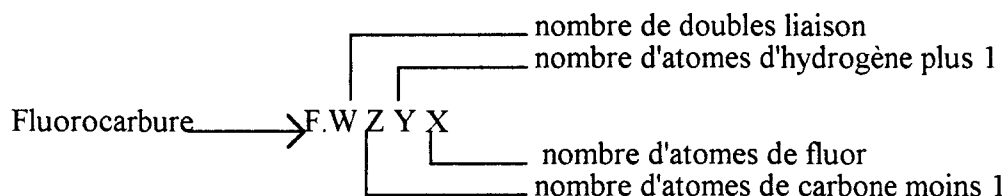
ANNEXE I

REGLES DE CODIFICATION DES HYDROCHLOROFLUOROCARBURES

Les règles de codification utilisées pour nommer de manière simple les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont également applicables aux chlorofluorocarbures (CFC) et aux hydrofluorocarbures (HFC).

De façon générale, ces composés sont des composés aliphatiques dont les atomes d'hydrogène ont été remplacés partiellement ou totalement par du chlore et/ou du fluor. Par ailleurs, chaque composé appartenant à la série des CFC est caractérisé par un nombre précédé de la lettre F (comme fluorocarbure) ou de la lettre R (comme réfrigération).

Les principales règles de codification sont les suivantes :



Dans le cas des CFC en C₁, Z étant égal à 0, ce chiffre 0 n'est pas indiqué. Les atomes de chlore ne sont pas pris en compte et sont ajoutés pour compléter les valences du carbone. A titre d'exemple, le composé CHClF₂ est désigné par F.22 et CF₂=CHF par F.1123

Pour des dérivés cycliques tels que C₄F₈, la lettre C précède les chiffres d'identification : C₄F₈ est désigné par F.C.318.

Dans le cas d'isomères de position possédant donc les mêmes chiffres d'identification, l'isomère le plus symétrique est désigné sans indication complémentaire puis, pour les autres isomères on utilise les lettres a, b, c,.....etc, selon l'asymétrie croissante du composé. La symétrie est caractérisée par la différence Δm entre la somme des masses atomiques m₁ et m₂ des atomes liés à chaque carbone. Plus Δm est faible, plus le composé est symétrique.

Le tableau A I-1 ci-dessous illustre le cas du composé F.142 (C₂H₅ClF₂) :

	m ₁	m ₂	Δm	désignation
CH ₂ Cl-CHF ₂	37,5	39,0	1,50	F.142
CHClF-CH ₂ F	55,5	21,0	34,5	F.142 a
CClF ₂ -CH ₃	73,5	3	70,5	F.142 b

Tableau AI-1 : Codification des CFC isomères appliquée au F.142

ANNEXE II

**IMPACT DES REACTIONS SECONDAIRES SUR
L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES
ATOMES DE CHLORE**

ANNEXE II

IMPACT DES REACTIONS SECONDAIRES SUR L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ATOMES DE CHLORE
--

Temps en ms	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réaction (1)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réactions (1,c,d,e,f)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réactions (1,a,b)
0	1,93	1,93	1,93
2,60	1,93	1,92	1,91
5,20	1,92	1,91	1,90
7,80	1,92	1,91	1,88
10,4	1,92	1,91	1,87
13,0	1,92	1,90	1,85
15,6	1,92	1,90	1,84
18,2	1,92	1,90	1,83
20,8	1,92	1,90	1,81
23,4	1,92	1,90	1,80
26,0	1,92	1,90	1,79

Tableau A-II.1 : Profils calculés de la concentration du chlore atomique obtenus en présence des réactions secondaires

(1) : Réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$

Temps en ms	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-14}$ (atomes/cm ³) réaction (2)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-14}$ (atomes/cm ³) réactions (2,c,d,e,f)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-14}$ (atomes/cm ³) réactions (2,a,b)
0	9,15	9,15	9,15
09	9,15	9,15	9,00
18	9,15	9,14	8,86
27	9,14	9,14	8,72
36	9,14	9,13	8,59
45	9,14	9,13	8,46
54	9,14	9,13	8,33
63	9,14	9,12	8,20
72	9,13	9,12	8,08
81	9,13	9,11	7,96
90	9,13	9,11	7,84

Tableau A-II.2 : Profils calculés de la concentration du chlore atomique obtenus en présence des réactions secondaires

(2) : Réaction $\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{F}$

Temps en ms	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réaction (3)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réactions (3,c,d,e,f)	$[\text{Cl}]_0 \cdot 10^{-15}$ (atomes/cm ³) réactions (3,a,b)
0	1,45	1,45	1,45
11	1,45	1,45	1,45
22	1,45	1,45	1,39
33	1,45	1,45	1,36
44	1,45	1,45	1,33
55	1,45	1,45	1,3
66	1,45	1,44	1,28
77	1,45	1,44	1,25
88	1,45	1,44	1,23
99	1,45	1,44	1,2
110	1,45	1,44	1,18

Tableau A-II.3 : Profils calculés de la concentration du chlore atomique obtenus en présence des réactions secondaires

(3) : Réaction $\text{Cl} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CClF}_2$

ANNEXE III

**CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION
ET CORRECTION DES CONSTANTES DE VITESSE**

ANNEXE III

Calcul des coefficients de diffusion et correction des constantes de vitesse

Le coefficient de diffusion binaire entre deux espèces i et j peut être estimé à partir de la formule préconisée par [Hirschfelder et al, 1954] :

$$D_{ij} = 0,002628 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot (M_i + M_j) / 2 \cdot M_i \cdot M_j}}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{ij}^{(1,1)*}}$$

où D_{ij} : Coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 P : Pression du mélange en atm
 T : Température en K
 M_i et M_j : masses moléculaires des espèces i et j
 σ_{ij} : Diamètre de collision entre i et j en Å
 $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$: Intégrale de collision réduite, elle est fonction de la température réduite $k_B \cdot T / \epsilon_{0,ij}$, k_B représente la constante de Boltzman et $\epsilon_{0,ij}$, l'énergie d'attraction entre i et j.

D'après [Svehla et al, 1962] σ_{ij} et $\epsilon_{0,ij}$ peuvent être calculés de façon approchée en faisant respectivement la moyenne arithmétique et géométrique des grandeurs σ et ϵ pour les espèces i et j :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\frac{\epsilon_{0,ij}}{k_B} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0,i}}{k_B} \frac{\epsilon_{0,j}}{k_B}}$$

De même l'inverse de la masse moléculaire moyenne peut être défini par :

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$

Les valeurs σ_i et $\epsilon_{0,i}$ pour les gaz purs, qui seront utiles pour le calcul du coefficient de diffusion, peuvent être trouvées dans la littérature [Handbook of heat transfert, 1973]. Nous avons dû employer pour la majorité des HCFC et HFC les formules approchées de [Hirschfelder et al, 1954] reliant σ et ϵ_0/k_B au volume et à la température du gaz au point critique :

$$\sigma = 0,841 \cdot V_C^{1/3} \quad \text{\AA}$$

$$\frac{\epsilon_0}{k_B} = 0,77 \cdot T_C \quad (\text{K})$$

Par ailleurs, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\frac{D_{ij} \cdot P}{RT} \cdot 10^6 = 32,03 \left(\frac{1}{\sigma_{ij}^2 \sqrt{M_{ij} k_B}} \right) \left(\frac{\sqrt{k_B T}}{\Omega^{(1,1)*}} \right)$$

qui sert de base à l'établissement d'un nomogramme à alignement (fig A-III-1) [*Handbook of heat transfert, 1973*]. Ce nomogramme, permet une estimation rapide du rapport $D_{ij}P/RT$ et par la suite de D_{ij} . Il est important, de remarquer que le rapport $D_{ij}P/RT$ ne dépend pas de la pression et varie peu avec la température.

Dans le cas de la réaction des atomes de chlore avec $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ et CH_2FCF_3 l'estimation du coefficient de diffusion D_{ij} des espèces $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x\text{-He}$, $\text{CH}_3\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x\text{-He}$ et $\text{CH}_2\text{FCF}_3\text{-He}$ donne les valeurs regroupées dans le tableau A-III-1 suivant :

Mélange binaire	σ_{ij} (Å)	$\epsilon_{0,ij}/k_B$ (K)	pression en Torr	D_{ij} (cm ² /sec)
CHCl₃-He	5,43	327,0	1,56	178,7
CHCl₂F-He	5,05	348,0	2,08	147,4
CHClF₂-He	4,77	284,4	3,06	111,4
CH₃CCl₃-He	5,71	419,6	2,88	122,6
CH₃CCl₂F-He	5,38	370,7	3,13	91,8
CH₃CClF₂-He	5,22	315,9	3,07	98,2
CH₂FCF₃-He	5,14	288,1	2,83	111,4

Tableau A-III-1 : Récapitulation des données utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion binaire des espèces à température ambiante

Il est bien établi que l'intervention des phénomènes de diffusion affecte la constante de vitesse déterminée expérimentalement d'un terme correctif que de nombreux auteurs ont cherché à définir [Kaufman, 1961 ; Kaufman, 1984 ; Howard, 1979 ; Keyser, 1984]. Il a été montré analytiquement [Taylor, 1954] et confirmé expérimentalement [Plumb et al, 1983] que la valeur de la véritable constante de vitesse peut être déduite de la valeur expérimentale k_{obs} en la corrigeant de la diffusion de la façon suivante :

$$k_{\text{corr}} = k_{\text{obs}} \left(1 + \frac{k_{\text{obs}} \cdot D_{ij}}{\bar{u}^2} + \frac{r_0^2 \cdot k_{\text{obs}}}{48 \cdot D_{ij}} \right)$$

Dans le cas où l'on suppose que la concentration des atomes de chlore est constante le long du réacteur nous pouvons calculer k_{corr} (Tableau A-III-2)

Réaction Cl + RHX	k (sans correction).10 ¹⁵ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹	k (avec correction).10 ¹⁵ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹	Variation en (%)
CHCl ₃	82	89	8
CHCl ₂ F	20,1	20,1	0
CHClF ₂	1,7	1,7	0
CH ₃ CCl ₃	8,75	9,13	2
CH ₃ CCl ₂ F	2,08	2,09	0,5
CH ₃ CClF ₂	0,57	0,57	0
CH ₂ FCF ₃	1,6	1,6	0

Tableau A-III-2 : Constantes de vitesse corrigées à température ambiante en faisant intervenir les phénomènes de diffusion

D'après le tableau A-2, nous remarquons que l'effet de la correction due au phénomènes de diffusion sur la constante de vitesse s'avère faible dans le cas du traitement classique ($[Cl]_0$ est constante le long du réacteur). Il est intéressant de signaler que cette méthode de correction ne peut pas être utilisée pour le nouveau traitement cinétique appliqué dans les chapitres IV et V.

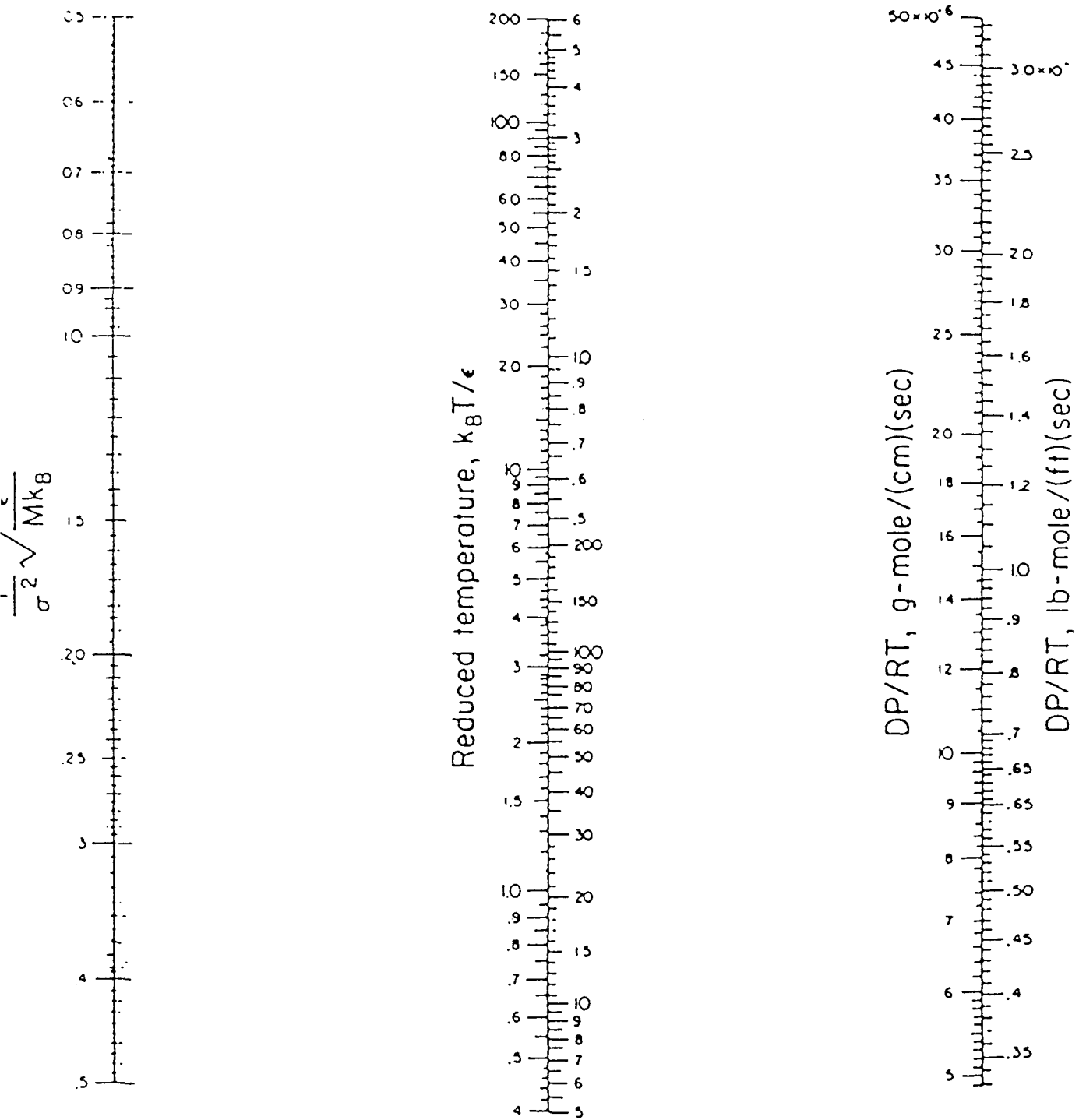


Figure A-III-1 : Nomogramme à alignement permettant la détermination des coefficients de diffusion binaire.